

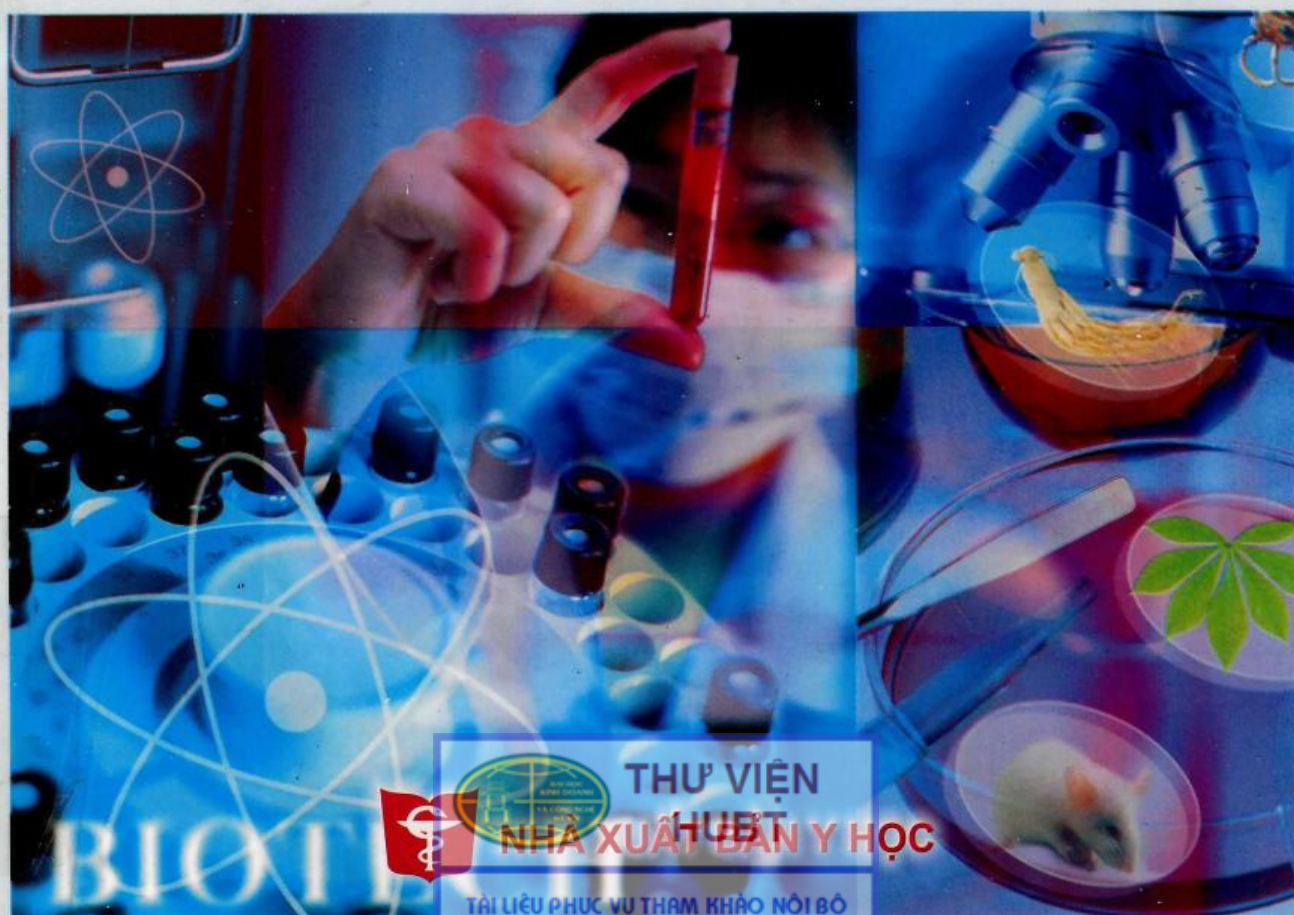
BỘ Y TẾ

HÓA ĐẠI CƯƠNG - VÔ CƠ

Tập 2

SÁCH ĐÀO TẠO DƯỢC SĨ ĐẠI HỌC

Chủ biên: PGS.TSKH. Lê Thành Phước



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

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

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)



**THƯ VIỆN
HUYT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

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



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

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.



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

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



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

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 Brønsted - Lowry (thuyết proton)	141
2.3. Thuyết Lewis (thuyết electron)	144
3. Sự điện ly của nước. Thang pH của Sørensen	146
3.1. Sự điện ly của nước	146
3.2. Thang pH	147



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

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 K_a và K_b 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



**THƯ VIỆN
HUBT**

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 VIA: 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 IIIB (các khí hiếm): He - Ne - Ar - Kr - Xe - Rn	400
2. Nhóm IIIB: Fe - Co - Ni / Ru - Rh - Pd / Os - Ir - Pt	403
Tài liệu tham khảo	421



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

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 $\Delta G_{\text{pt}} < 0$.



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

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:*

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

Ở đây, $\bar{V}$ 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 $\Delta t \rightarrow 0$, phương trình (7-1) cho tốc độ tức thời:

$$V = \pm \frac{dc}{dt} \quad (7-2)$$

Đối với một phản ứng bất kỳ, chẳng hạn:



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

$$V = -\frac{dc_A}{adt} = -\frac{dc_B}{bdt} = \frac{dc_E}{edt} = \frac{dc_F}{fdt} \quad (7-3)$$

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 lệ 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):*



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



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

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

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 $30^\circ C$ ($303K$) 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	$3,20 \cdot 10^{-5}$
10,0	$2,42 \cdot 10^{-5}$
20,0	$1,95 \cdot 10^{-5}$
30,0	$1,63 \cdot 10^{-5}$
40,0	$1,40 \cdot 10^{-5}$
50,0	$1,23 \cdot 10^{-5}$
60,0	$1,10 \cdot 10^{-5}$

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

$$\bar{V}_{60} = -\frac{(1,10 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}) - (3,20 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L})}{60,0 \text{ s} - 0,0 \text{ s}} = 3,50 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L.s}$$

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

$$\bar{V}_{10(\text{đầu})} = -\frac{(2,42 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}) - (3,20 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L})}{10,0 \text{ s} - 0,0 \text{ s}} = 7,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L.s}$$

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

$$\bar{V}_{10(\text{cuối})} = -\frac{(1,10 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}) - (1,23 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L})}{60,0 \text{ s} - 50,0 \text{ s}} = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L.s}$$

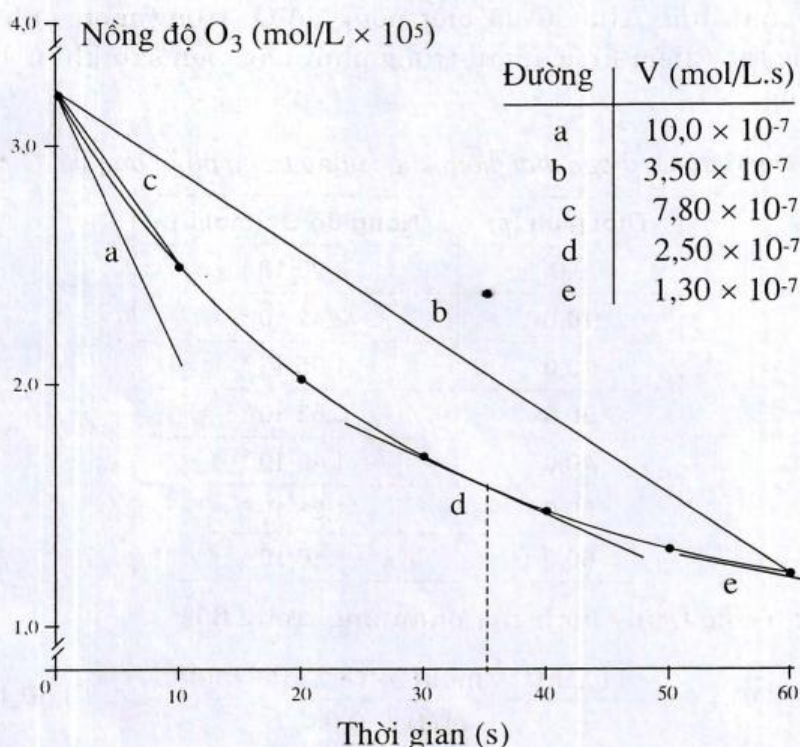
Từ các kết quả tính trên đây cho thấy: bản thân tốc độ phản ứng luôn biến đổi theo thời gian; tốc độ chậm dần trong quá trình phản ứng (tốc độ 10s đầu nhanh gấp 6 lần 10s cuối); tốc độ trung bình trong một khoảng thời gian không cho biết tốc độ tại một thời điểm. Nếu chọn khoảng thời gian càng ngắn,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



THƯ VIỆN
HUBT

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 $t = 35$ s.



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 $t = 0,0$ s, của d là **tốc độ tức thời** tại thời điểm $t = 35$ s

• 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.



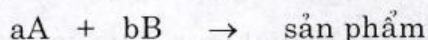
**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

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:



Phương trình tốc độ có dạng:

$$V = k.[A]^m.[B]^n \quad (7-4)$$

[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 $k = \text{const}$. 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.

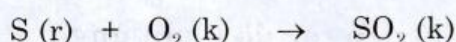
Để tìm được các thành phần của định luật tốc độ (gồm tốc độ, bậc phản ứng và hằng số tốc độ), người ta phải thực hiện nhiều thí nghiệm ở các nồng độ ban đầu khác nhau để xác định một loạt giá trị vận tốc ban đầu. Một khi đã biết phương trình tốc độ ở nhiệt độ nào đó, ta có thể dùng nó để xác định tốc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



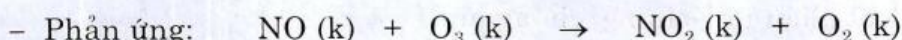
THƯ VIỆN
HUBT



$$V = k' \cdot \text{const.} [\text{O}_2] = k \cdot [\text{O}_2]$$

• Xác định bậc phản ứng

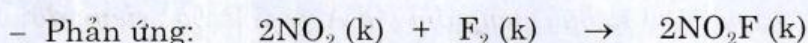
a/ Bậc chung của phản ứng, hay bậc riêng đối với từng chất, thường là số nguyên dương hay 0, nhưng cũng có thể là phân số hoặc âm. Điều này được thấy ở các ví dụ sau.



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

$$V = k \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3]$$

Vậy, phản ứng này là bậc 1 đối với NO (tốc độ phản ứng phụ thuộc nồng độ NO tăng theo bậc 1 $[\text{NO}]^1$). Nó cũng là bậc 1 đối với O_3 , là $[\text{O}_3]^1$. Tổng các bậc riêng sẽ là bậc của toàn bộ phản ứng. Vậy phản ứng này là bậc 2.

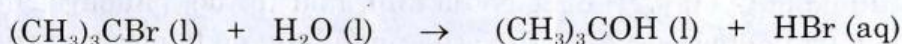


Phương trình tốc độ được xác định:

$$V = k \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{F}_2]$$

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:



Phương trình tốc độ:

$$V = k \cdot [(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

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 ($[\text{H}_2\text{O}]^0$). 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: $V = k \cdot [(\text{CH}_3)_3\text{CBr}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^0$, và bậc của toàn bộ phản ứng là bậc 1.

– Phản ứng phân huỷ 1 chất khí:



Phương trình tốc độ:

$$V = k \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

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:



Phương trình tốc độ:

$$V = k.[\text{O}_3]^2.[\text{O}_2]^{-1} = k.[\text{O}_3]^2/[\text{O}_2]$$

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:



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)	$[\text{NO}_2]$ ban đầu (mol/L)	$[\text{CO}]$ 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:

$$V = k.[\text{NO}_2]^m.[\text{CO}]^n$$

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:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{k.[\text{NO}_2]_2^m.[\text{CO}]_2^n}{k.[\text{NO}_2]_1^m.[\text{CO}]_1^n} = \left(\frac{[\text{NO}_2]_2}{[\text{NO}_2]_1} \right)^m$$

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



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 .

$$\frac{V_3}{V_1} = \frac{k \cdot [\text{NO}_2]_3^2 \cdot [\text{CO}]_3^n}{k \cdot [\text{NO}_2]_1^2 \cdot [\text{CO}]_1^n} = \left(\frac{[\text{CO}]_3}{[\text{CO}]_1} \right)^n$$

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

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:

$$V = k \cdot [\text{NO}_2]^2 \cdot [\text{CO}]^0 = k \cdot [\text{NO}_2]^2$$

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:

$$k = \frac{V_3}{[\text{NO}_2]_3^2} = \frac{0,0050 \text{ mol/L.s}}{(0,10 \text{ mol/L})^2} = 0,50 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

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 $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
1	$1/\text{s}$ (hoặc s^{-1})
2	L/mol.s (hoặc $\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
3	$\text{L}^2/\text{mol}^2.\text{s}$ (hoặc $\text{L}^2.\text{mol}^{-2}.\text{s}^{-1}$)



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

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

hoặc cho nồng độ khối 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:

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

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:

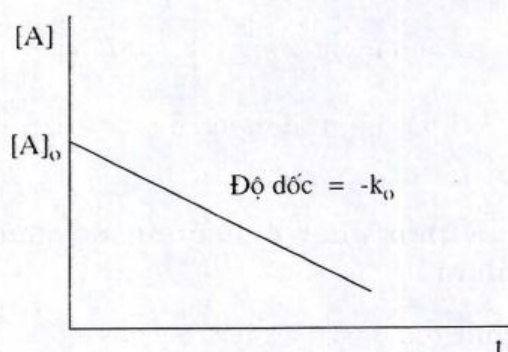
$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -k_0 \int_0^t dt \Rightarrow [A] - [A]_0 = -k_0 t$$

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

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.

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

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 = -k₀ (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 $\lambda = 500\text{nm}$) 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:

$$\begin{aligned} t_{1/2} &= \frac{A_0}{2k_0} = \frac{0,470 \text{ độ hấp thụ}}{2 \times (8,2 \cdot 10^{-4} \text{ độ hấp thụ/giờ})} \\ &= 2,9 \cdot 10^2 \text{ giờ } (\approx 12 \text{ ngày}) \end{aligned}$$

2/ Phản ứng bậc 1:

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

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

suy ra phương trình tốc độ tích phân:

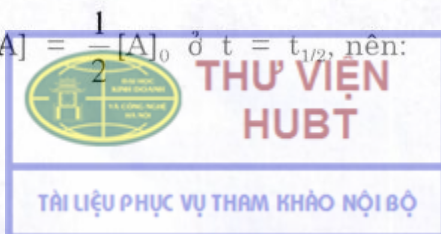
$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt \quad \text{hoặc} \quad \lg \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{kt}{2,303} \quad (7-10)$$

và các phương trình hệ quả:

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

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

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



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

Ở đây cần lưu ý:

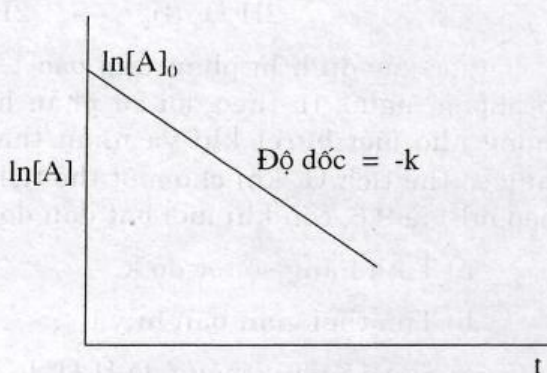
- Chu kỳ bán huỷ của chất ở phản ứng bậc 1 (tại nhiệt độ nhất định) là một hằng số không phụ thuộc vào nồng độ ban đầu.
- Nếu biểu thị phương trình (7-11) theo $y = \ln[A]$ và $x = t$:

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

$$y = mx + b$$

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

Nếu vẽ đồ thị $\ln[\text{chất phản ứng}]$ 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 $[\text{chất phản ứng}]$ 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.

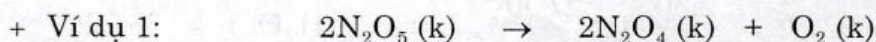


Hình 7.3. Đồ thị phương trình tốc độ tích phân bậc 1

- 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:

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

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



có phương trình tốc độ được xác định: $V = k.[\text{N}_2\text{O}_5]$, với $k = 0,0168 \text{ s}^{-1}$ 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 .



THƯ VIỆN
HUBT

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: $[N_2O_5]_0 = \frac{2,5 \text{ mol}}{5 \text{ L}} = 0,500 \text{ M}$

Vận dụng phương trình (7-11):

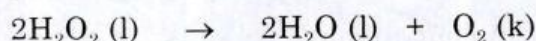
$$\ln[N_2O_5] = \ln[N_2O_5]_0 - kt = \ln 0,500 - 0,0168 \text{ s}^{-1} \times 60 \text{ s} = -1,701$$

$$\Rightarrow [N_2O_5] = 0,182 \text{ M}$$

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

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

+ Ví dụ 2: Sự phân huỷ hydrogen peroxyd:



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 nhờ 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:

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

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

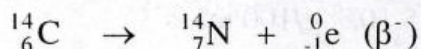
$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} = \frac{0,693}{0,0277 \text{ phút}^{-1}} = 25 \text{ phút}$$

c) Nồng độ H_2O_2 còn lại sau 15 phút:

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

(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:



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:

$$5730 \text{ năm} = \frac{0,693}{k} \Rightarrow k = 1,21 \cdot 10^{-4} \text{ năm}^{-1}$$

$$t = \frac{2,303}{1,21 \cdot 10^{-4} \text{ năm}^{-1}} \lg \frac{100}{71} = 2831 \text{ năm}$$

+ 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 $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

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:

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

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:

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

$$k_0 = (4,5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}) \times (0,33\text{g}/100 \text{ mL}) = 1,5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{g}}{100\text{mL}} \text{ s}^{-1}$$

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



$$t = \frac{0,10 [\text{Asp}]_0}{k_0} = \frac{(0,10) (6,5 \text{g}/100 \text{mL})}{1,5 \cdot 10^{-6} \text{g}/100 \text{mL} \cdot \text{s}^{-1}} = 4,3 \cdot 10^5 \text{s} = 5 \text{ ngày}$$

3/ Phản ứng bậc 2

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

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

- 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:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

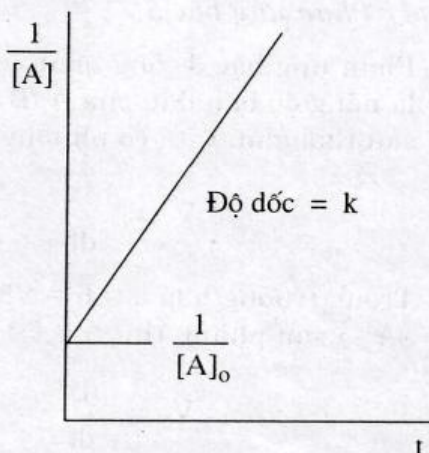
$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

$$y = mx + b$$

là một đường thẳng có độ dốc $m = k = \text{tg}\alpha$. Vậy, khi vẽ đồ thị $1/[\text{chất phản ứng}]$ 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 hủy 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 hủy ngắn, trong khi một nồng độ ban đầu thấp sẽ có một thời gian bán hủy 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:



Nồng độ ban đầu của $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ và NaOH đều bằng 0,01500 M. Sau 20 phút nồng độ kiềm giảm mất 0,00993 M. Tính:

- Hằng số tốc độ.
- Thời gian bán hủy của phản ứng.

Cho biết phương trình tốc độ $V = k \cdot [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot [\text{NaOH}]$.

Giải

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

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

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

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

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

Lưu ý: giả sử trong phản ứng trên mà ban đầu cho $[\text{NaOH}] \gg [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$, thì sau một thời gian $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$ thay đổi đáng kể so với nồng độ ban đầu, trong khi $[\text{NaOH}]$ 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: $V = k' \cdot [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$, trong đó $k' = k \cdot [\text{NaOH}]$ và phương trình được coi là bậc 1 giả.



**THƯ VIỆN
HUBT**

4/ Phản ứng bậc 3:

- Phản ứng bậc 3 tổng quát có dạng $A + B + C \rightarrow$ 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:

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

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

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

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

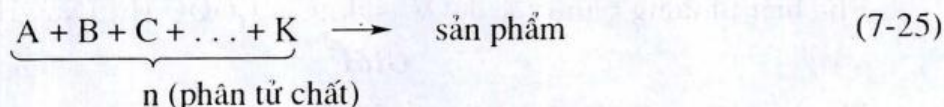
$$\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} = 2kt \quad (7-23)$$

Từ đó suy ra chu kỳ bán hủy:

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

5/ Phản ứng bậc n:

Dạng phản ứng là:



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:

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

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

Từ đó suy ra chu kỳ bán hủy:

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

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



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

1.4. 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:

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

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:

$$V_2 = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \cdot V_1 \quad (7-30)$$

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 $\gamma = 2$ được hoàn thành sau 2 ngày ở 0°C. Vậy cũng 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:

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

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:



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

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 $R = 8,314 \text{ J/K.mol}$ 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:

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

$$y = mx + b$$

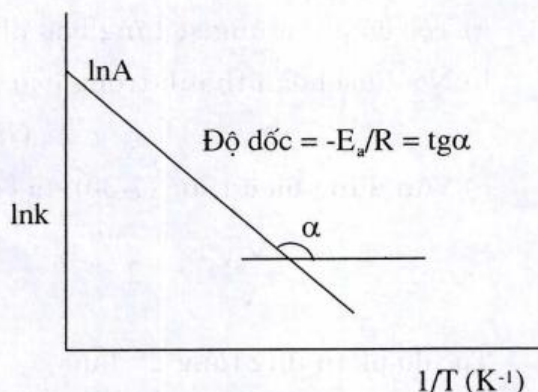
Đồ thị $\ln k$ theo $1/T$ cho một đường thẳng mà độ dốc của nó là $-E_a/R$ và cắt y ở $\ln A$ (hình 7.5). Bằng thực nghiệm, đo một số giá trị k ở các nhiệt độ khác nhau và lập đồ thị như hình 7.5, vì R đã biết, nên tính được $E_a = -R \cdot \text{tg}\alpha$. Cũng có thể xác định E_a bằng cách lấy đạo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

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

Nếu xem $E_a = \text{const}$, tích phân phương trình trên từ T_1 đến T_2 , thu được:

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

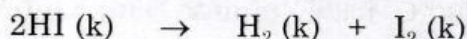
Thực tế rất đơn giản, chỉ cần xác định k_1, k_2 của phản ứng ở hai nhiệt độ T_1, T_2 rồi thay vào (7-34) ta sẽ tìm được giá trị E_a . Ngược lại, nếu đã biết E_a và hằng số tốc độ tại một nhiệt độ nào đó, ta có thể tính được hằng số tốc độ ở các nhiệt độ khác.



Hình 7.5. Xác định E_a bằng đồ thị biểu diễn $\ln k$ theo $1/T$



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



Biết k ở 500K là $9,51 \cdot 10^{-9} \text{ L/mol.s}$ và ở 600K là $1,10 \cdot 10^{-5} \text{ L/mol.s}$.

Giải

Áp dụng phương trình (7-34), ta có:

$$\begin{aligned} E_a &= -R \left(\ln \frac{k_2}{k_1} \right) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)^{-1} \\ &= -(8,314 \text{ J/mol.K}) \left(\ln \frac{1,10 \cdot 10^{-5} \text{ L/mol.s}}{9,51 \cdot 10^{-9} \text{ L/mol.s}} \right) \left(\frac{1}{600 \text{ K}} - \frac{1}{500 \text{ K}} \right)^{-1} \\ &= 1,76 \cdot 10^5 \text{ J/mol} = 1,76 \cdot 10^2 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

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

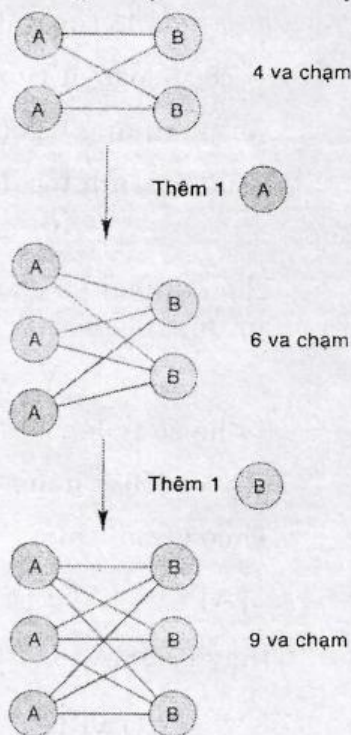
– Thuyết va chạm giải thích phương trình tốc độ:

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 để 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)



HUBT

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:

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

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 $8,314 \text{ J/mol.K}$.

T - nhiệt độ tuyệt đối.

e - cơ số logarit tự nhiên.

Xét phản ứng: $A(k) + B(k) \rightarrow \text{sản phẩm}$

Phương trình tốc độ:

$$V = k.[A].[B] \quad (7-36)$$

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

$$V = \beta.[A]^*.[B]^* \quad (7-37)$$

β - hệ số tỷ lệ.

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

Theo (7-35) thì:

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

thay (7-38) vào (7-37), ta có:

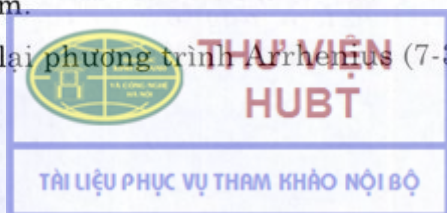
$$V = \beta \underbrace{[A]^*[B]^*}_{Z^*} = \beta.e^{\frac{E_A + E_B}{RT}} \underbrace{[A].[B]}_Z = \underbrace{\beta.e^{-E_a/RT}}_k . [A].[B] \quad (7-39)$$

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 $\beta = A$:



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

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:

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

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.

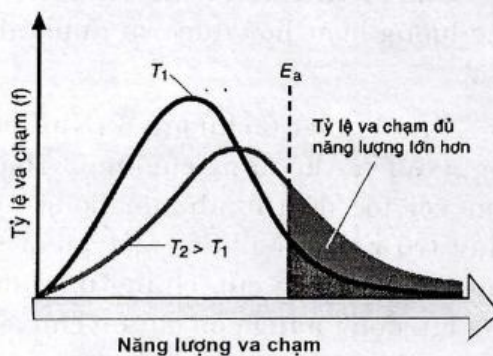
Bảng 7.4. Ảnh hưởng của E_a và T đến tỷ lệ (f) va chạm đủ năng lượng để có thể phản ứng

E_a (kJ/mol)	f (ở $T = 298K$)	T	f (ở $E_a = 50$ kJ/mol)
50	$1,72 \cdot 10^{-9}$	25°C (298K)	$1,72 \cdot 10^{-9}$
75	$7,13 \cdot 10^{-14}$	35°C (308K)	$3,31 \cdot 10^{-9}$
100	$2,96 \cdot 10^{-18}$	45°C (318K)	$6,12 \cdot 10^{-9}$

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.

- 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 $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$, thừa số A hàm chứa yếu tố không gian. Người ta gọi A là thừa số tần số với $A = p \cdot Z$, 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



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



**THƯ VIỆN
HUBT**

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):

$$k = p.f.Z \quad (7-42)$$

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: $\text{NO}(k) + \text{NO}_3(k) \rightarrow 2\text{NO}(k)$ 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

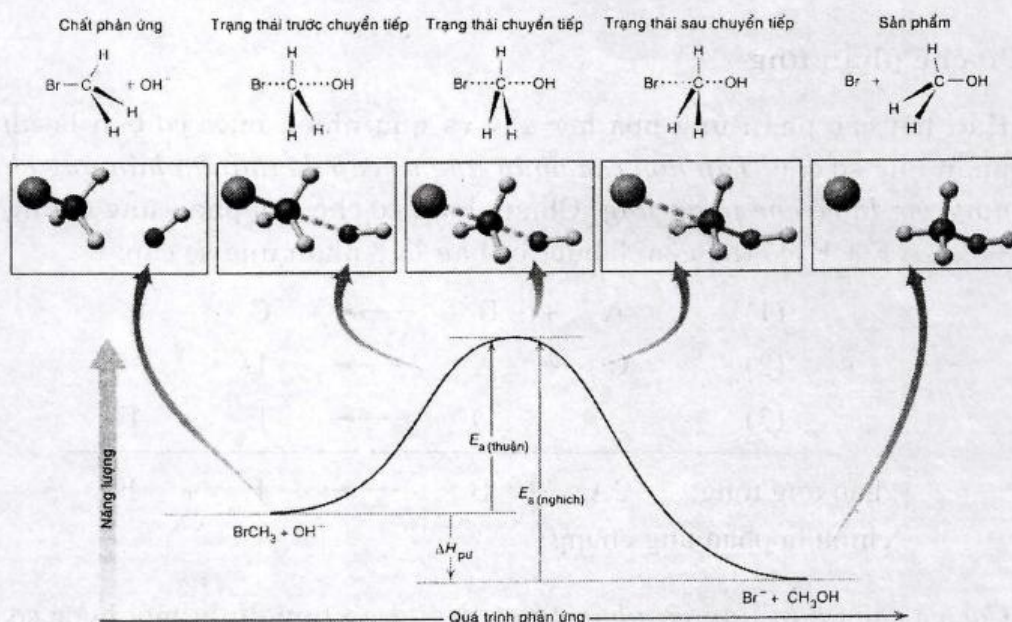
vậy, năng lượng hoạt hoá được dùng cho việc kéo dài và làm biến dạng các liên kết để đạt tới trạng thái chuyển tiếp (chúng ta nhận biết được trạng thái chuyển tiếp nhờ phép phân tích quang phổ, bởi vì hầu như không thể phân lập được những tiểu phân này).

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



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 $\text{C}^{\delta(+)}$ tiếp cận được $\text{O}^{\delta(-)}$ (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:



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

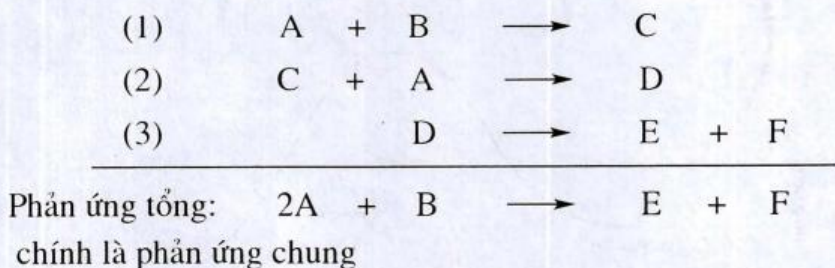
Giải

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 $\Delta H_{\text{pư}} + E_a$, nên $E_a' = -\Delta H_{\text{pư}} + E_a = -(-392) + 19 = 411 \text{ kJ}$.

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

1.6. Cơ chế phản ứng

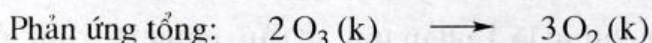
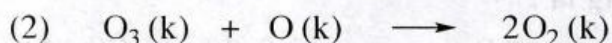
- Hầu hết các phản ứng hoá học xảy ra qua nhiều bước cơ bản là những phản ứng sơ cấp. *Tập hợp các phản ứng sơ cấp để thành phản ứng chung được gọi là cơ chế phản ứng.* Chẳng hạn, cơ chế cho phản ứng chung $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{E} + \text{F}$ có thể gồm 3 bước cơ bản là 3 phản ứng sơ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



- 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.

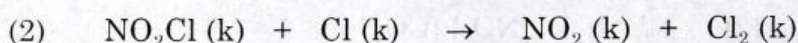
Mỗi bước cơ bản được đặc trưng bởi các *phân tử số*, là số các tiểu phân phản ứng trong mỗi bước. Ví dụ xét phản ứng phân huỷ ozon ở thượng tầng khí quyển. Phản ứng chung là: $2\text{O}_3(\text{k}) \rightarrow 3\text{O}_2(\text{k})$

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



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:

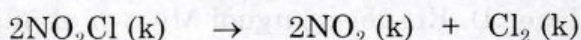


Cho biết:

- Phương trình phản ứng chung (đã cân bằng).
- Phân tử số của mỗi bước.
- 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:



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:

$$(1) \quad V_1 = k_1 \cdot [\text{NO}_2\text{Cl}], \text{ phản ứng bậc 1}$$

$$(2) \quad V_2 = k_2 \cdot [\text{NO}_2\text{Cl}] \cdot [\text{Cl}], \text{ phản ứng bậc 2}$$

– 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.



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

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



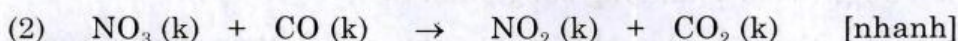
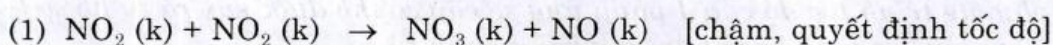
Nếu phản ứng chung là 1 phản ứng sơ cấp, phương trình tốc độ được viết:

$$V = k. [\text{NO}_2]. [\text{CO}]$$

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

$$V = k. [\text{NO}_2]^2$$

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



Phương trình tốc độ cho 2 bước cơ bản là:

$$(1) V_1 = k_1. [\text{NO}_2]. [\text{NO}_2] = k_1. [\text{NO}_2]^2$$

$$(2) V_2 = k_2. [\text{NO}_3]. [\text{CO}]$$

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 $[\text{CO}]$.

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 gen 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.

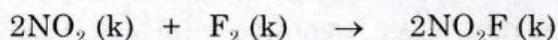
2/ Các phản ứng sơ cấp phải có khả năng xảy ra, nghĩa là chỉ gồm phản ứng 1 phân tử hoặc 2 phân tử. Phản ứng 3 phân tử được xem là rất ít hy vọng xảy ra.

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

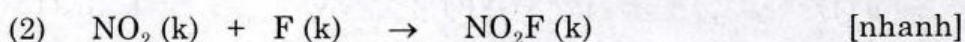
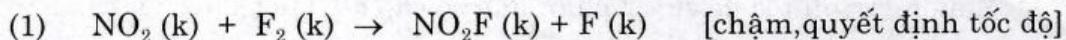
Có 2 loại cơ chế: bước đầu chậm và bước đầu nhanh.



a) *Cơ chế với bước đầu chậm.* Phản ứng $\text{NO}_2 + \text{CO}$ ở phần trên đã là một ví dụ cho trường hợp này. Xét thêm phản ứng chung:



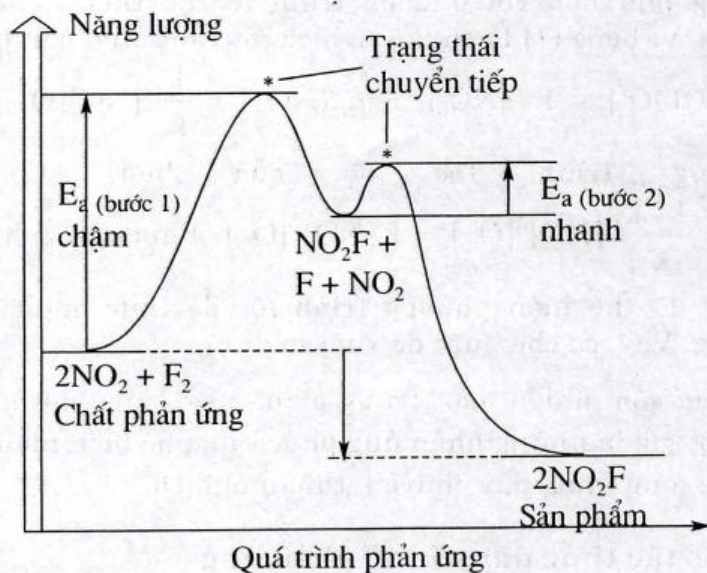
Phương trình tốc độ thực nghiệm: $V = k.[\text{NO}_2].[F_2]$ và cơ chế hiện nay được chấp nhận là:



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) $V_1 = k_1.[\text{NO}_2].[F_2]$ 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 $\text{NO}_2 - \text{F}_2$.

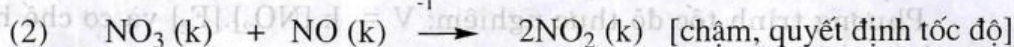
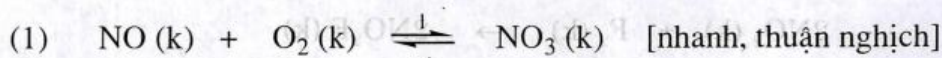


Hình 7.9. Sơ đồ năng lượng cho cơ chế 2 bước của phản ứng $\text{NO}_2 - \text{F}_2$. Mỗi bước trong cơ chế có phức chất hoạt động riêng của nó (ký hiệu *). Bước (1) chậm, giới hạn tốc độ phản ứng do E_a của nó lớn hơn bước (2)

b) *Cơ chế với bước đầu nhanh.* Xét ví dụ phản ứng $\text{NO} - \text{O}_2$. Phương trình phản ứng chung là:



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



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

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

$$\text{ở (2)} \quad V_2 = k_2.[NO_3].[NO]$$

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

$$k_1.[NO].[O_2] = k_{-1}.[NO_3], \text{ nên } [NO_3] = \frac{k_1}{k_{-1}}[NO][O_2]. \text{ Thế } [NO_3] \text{ vào}$$

phương trình tốc độ của bước (2), thu được:

$$V_2 = \frac{k_2.k_1}{k_{-1}}[NO]^2[O_2] = k.[NO]^2[O_2]. \text{ Phương trình tốc độ ở bước (2)}$$

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

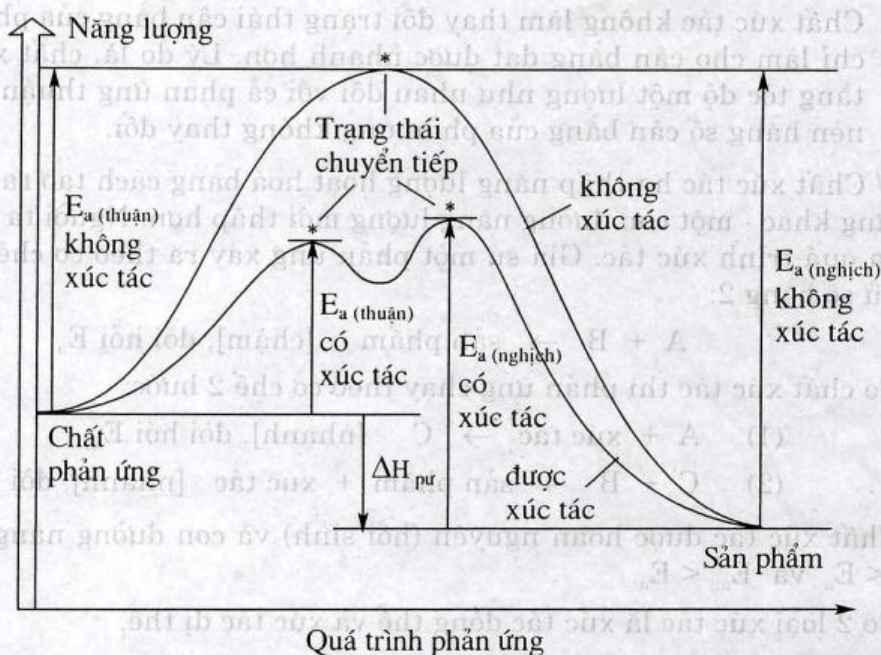
- *Chất xúc tác là chất làm tăng tốc độ phản ứng và được hoàn nguyên sau quá trình phản ứng.*

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).



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ



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 enzyme 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 tăng 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:

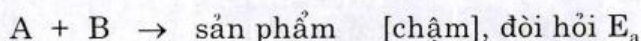
+ Một phản ứng có $\Delta G > 0$ thì chất xúc tác cũng không thể làm cho nó xảy ra được. Bởi chất xúc tác còn nguyên vẹn sau phản ứng thì cũng không góp ích gì cho thay đổi ΔG .



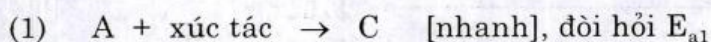
**THƯ VIỆN
HUBT**

- + 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:



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



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 m²/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 MnO₂)... 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.



THƯ VIỆN
HUBT

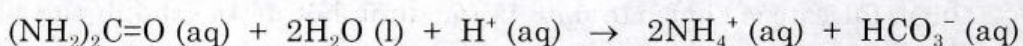
TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

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 đào 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 đáp 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.

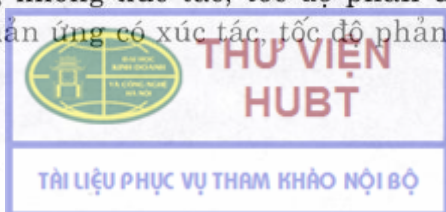
Chỉ cần lấy 1 ví dụ về thủy phân ure:



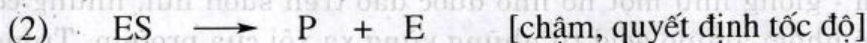
Trong môi trường nước, ở nhiệt độ phòng, khi không có xúc tác, hằng số tốc độ của phản ứng là $3 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ (phản ứng bậc 1). Cũng trong điều kiện ấy, khi có mặt enzym urease, hằng số tốc độ là $3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$, tăng một trăm ngàn tỷ (10^{14}) lần. Nói chung, các enzym 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 thủy 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 gắn 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):



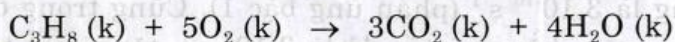
Enzym sử dụng nhiều cơ chế để tác động đến liên kết giữa các nguyên tử nhằm biến đổi cơ chất thành sản phẩm (ví dụ như làm các liên kết ngắn lại để bền hơn; hoặc dài ra để yếu đi và đứt; bẻ cong liên kết trong cơ chất để tiếp xúc hoàn hảo "tay - găng" do đó phức hợp trung gian ES ổn định và hạ thấp năng 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

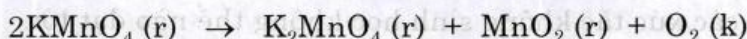
2.1. Đại cương

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

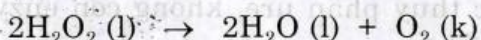
- + *Phản ứng một chiều* là phản ứng tiến hành đến cùng, đến khi mà một hoặc tất cả các chất ban đầu đã tác dụng hết để tạo thành sản phẩm. Vì thế, người ta còn gọi là phản ứng hoàn toàn hoặc phản ứng không thuận nghịch. Ví dụ, phản ứng cháy của propan:



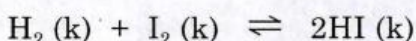
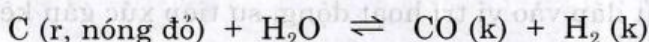
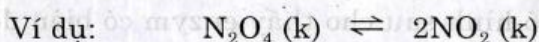
Phản ứng phân huỷ kali permanganat ở nhiệt độ cao:



Phản ứng phân huỷ hydro peroxyd ở nhiệt độ thường:



- + *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.



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



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

- 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 CH₃COOH 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:

$$dG \leq \sum \mu_i dn_i \quad (7-43)$$

μ_i : thế hoá của cấu tử i.

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

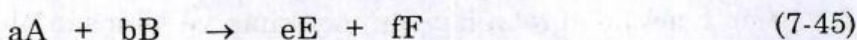
Từ đó, có thể tính $\Delta G = \sum \mu_i n_i \quad (7-44)$



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

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



thì:

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

rút ra:

$$\Delta G = \sum \mu_i[SP] - \sum \mu_i[CD] \quad (7-46)$$

và ở điều kiện chuẩn:

$$\Delta G^0 = \sum \mu_i^0[SP] - \sum \mu_i^0[CD] \quad (7-47)$$

Vậy ở điều kiện đẳng nhiệt đẳng áp:

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

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

- Thay $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i$ [phương trình (6-64) vào (7-46)], thu được:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \left[e(\mu_E^0 + RT \ln P_E) + f(\mu_F^0 + RT \ln P_F) \right] \\ &\quad - \left[a(\mu_A^0 + RT \ln P_A) + b(\mu_B^0 + RT \ln P_B) \right] \\ &= \underbrace{(e\mu_E^0 + f\mu_F^0)}_{G_{SP}^0} - \underbrace{(a\mu_A^0 + b\mu_B^0)}_{G_{CD}^0} + RT \ln \left(\frac{P_E^e \cdot P_F^f}{P_A^a \cdot P_B^b} \right) \\ \Delta G &= \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{P_E^e \cdot P_F^f}{P_A^a \cdot P_B^b} \right)_{bd} = \Delta G^0 + RT \ln Q_P \quad (7-48) \end{aligned}$$

Ở đây P_A, P_B, P_E, P_F là *áp suất riêng phần ban đầu* (= *bd*) 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; $Q_P = \left(\frac{P_E^e \cdot P_F^f}{P_A^a \cdot P_B^b} \right)_{bd}$ 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:



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

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:



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

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

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

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

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

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

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:

$$\begin{aligned} K_p &= \left(\frac{C_E^e C_F^f}{C_A^a C_B^b} \right) (RT)^{\Delta n} \\ &= K_C (RT)^{\Delta n} \end{aligned} \quad (7-53)$$

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



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

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

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

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

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

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

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

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).

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

P_i - áp suất của khí i lúc cân bằng.

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

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

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



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

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 $P_{\text{tổng}}$ của hệ khí cân bằng, nên nếu $P_{\text{tổng}}$ (ở TTCB) = 1 atm, thì $K_P = K_N$.

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

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

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

$$K_P = K_C = K_N = K_N \quad (7-60)$$

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* (= BTDDKL) 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):

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

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. Nhó

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 .

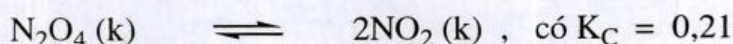
- So sánh các giá trị Q và K . Ngược với giá trị K là hằng số ở mỗi nhiệt độ, giá trị Q biến thiên, có thể nhỏ hơn hay lớn hơn K và khi hệ đạt tới TTCB thì bằng K . Có thể xảy ra 3 trường hợp khi so sánh Q và K .

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 $\rightarrow$ 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 $\leftarrow$ 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:



ở 60°C , tại một thời điểm trong quá trình phản ứng. Kết quả phân tích cho biết: $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0,12\text{M}$ và $[\text{NO}_2] = 0,55\text{M}$.

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

Giải

Viết BTĐKL Q_C và tính:

$$Q_C = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{0,55^2}{0,12} = 2,5$$

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:

$$\Delta G = RT(\ln Q - \ln K) = RT\ln(Q/K) \quad (7-62)$$

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:

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

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

(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, $\Delta G^0 = +10 \text{ kJ}$, $K = 0,02$, điều đó có nghĩa là số hạng sản phẩm nhỏ hơn 50 lần số hạng chất ban đầu. Ngược lại, nếu $\Delta G^0 = -10 \text{ kJ}$, số hạng sản phẩm lớn hơn 50 lần số hạng chất ban đầu.



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

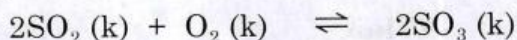
Bảng 7.5. Tương quan giữa ΔG^0 và K ở $298^\circ K$

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	----- {	Phản ứng thuận coi là hoàn toàn; cơ bản không có phản ứng nghịch
-10..... 50		
-50..... 5×10^8		
-100..... 5×10^{17}		
-200..... 1×10^{35}		

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:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad (7-64)$$

- 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):



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

- Tính K_p ở $298^\circ K$ và ở $973^\circ K$?

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

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

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

Giải:

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

+ Ở $298^\circ K$, số mũ là:



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

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

$$\text{Vậy, } K_p = e^{57,2} = 7.10^{24}$$

+ Ở 973°K, số mũ là:

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

$$\text{Vậy, } K_p = e^{1,5} = 4,5$$

b) Tính giá trị của Q_p :

$$+ Q_p = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 \times P_{\text{O}_2}} = \frac{0,10^2}{0,50^2 \times 0,010} = 4,0$$

+ 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:

$$\begin{aligned} \Delta G_{298} &= \Delta G_{298}^0 + RT \ln Q_p \\ &= -141,6 \text{ kJ/mol} + (8,31 \text{ J/mol} \cdot ^\circ\text{K} \times 1 \text{ kJ/} 1000 \text{ J} \times 298 ^\circ\text{K} \times \ln 4,0) \\ &= -138,2 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

+ Ở 973°K là:

$$\begin{aligned} \Delta G_{973} &= \Delta G_{973}^0 + RT \ln Q_p \\ &= -12,12 \text{ kJ/mol} + (8,31 \text{ J/mol} \cdot ^\circ\text{K} \times 1 \text{ kJ/} 1000 \text{ J} \times 973 ^\circ\text{K} \times \ln 4,0) \\ &= -0,91 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Thảo luận kết quả: đối với các áp suất khí ban đầu ở 973°K, quá trình chỉ vừa đủ xảy ra tự phát ($\Delta G = -0,91 \text{ kJ/mol}$). 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

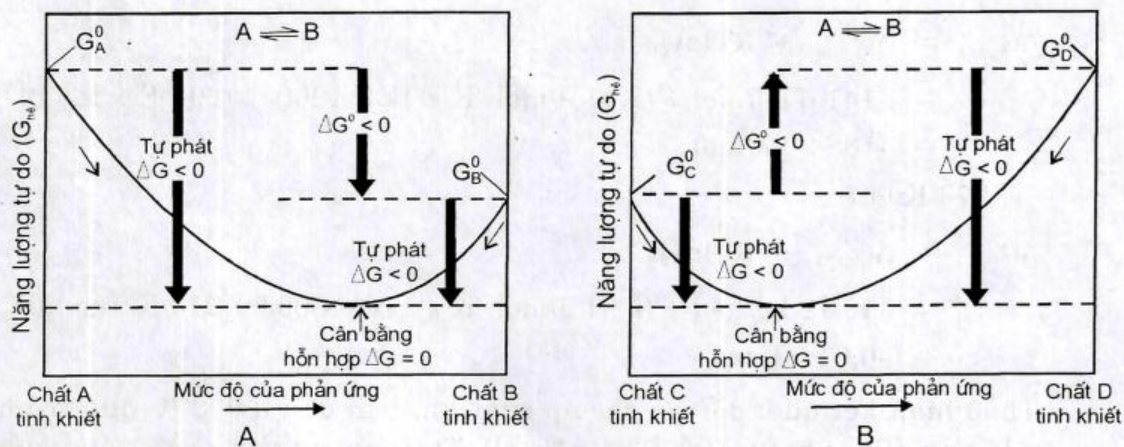


THƯ VIỆN
HUBT

phát ($\Delta G < 0$). Từ đó trở đi, phản ứng là không tự phát ($\Delta G > 0$). Giả sử 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 $A \rightarrow B$ 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 thỏa mãn trạng thái cân bằng, ta nói rằng phản ứng nghịch từ $B \rightarrow A$ là không tự phát vì nó tiến triển rất ít về hướng này. Đối với phản ứng tổng $A \rightleftharpoons B$ (bắt đầu với tất cả các thành phần ở trạng thái chuẩn), $G_B^0 < G_A^0$, 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 $C \rightleftharpoons D$, 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 ($D \rightarrow C$) tiến triển nhiều hơn về phía ngược và là tự phát, trong khi phản ứng thuận ($C \rightarrow D$) không tiến triển nhiều và là không tự phát. Vì vậy, *thuật ngữ phản ứng tự phát đề 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 họa cho hai phản ứng tổng quát có giá trị của hằng số K rất khác nhau. Ở A là phản ứng $A \rightleftharpoons B$, $G_A^0 > G_B^0$, vậy $K > 1$ và

$\Delta G^0 < 0$. Ở B là phản ứng $C \rightleftharpoons D$, $G_C^0 < G_D^0$, 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 ($\Delta G = 0$)



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

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

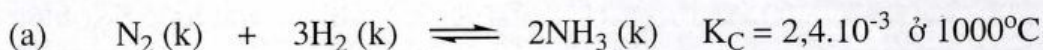
1/ Như đã biết, cân bằng thế hoá μ_i của các cấu tử trong hệ phản ứng dẫn đến cân bằng hoá học. Vì thế, không giống như định luật tốc độ (phương trình tốc độ) phải được xác định bằng thực nghiệm, BTĐDKL chỉ dựa trên phương trình đã cân bằng. Biểu thức này là tỷ lệ các số hạng nhân với nhau, mỗi số hạng được lũy 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 BTĐDKL 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:



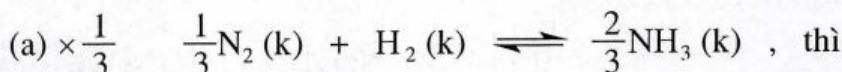
$$Q' = \left(\frac{[E]^e [F]^f}{[A]^a [B]^b} \right)^n , \text{ và } K' = (K)^n \quad (7-65)$$

Ví dụ:



$$\text{viết: } Q_C = \left(\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} \right)_{bd} \text{ và } K_C = \left(\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} \right)_{cb} = 2,4 \cdot 10^{-3}$$

Nếu:



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

$$\text{và } K'_C = (K_C)^{1/3} = \left(\frac{[NH_3]^{2/3}}{[N_2]^{1/3} [H_2]} \right)_{cb} = (2,4 \cdot 10^{-3})^{1/3} = 0,13$$

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].



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

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

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

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

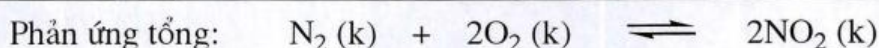


$$\text{thì } K_{C(ng)} = \left(\frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2} \right)_{cb} = \frac{1}{K_C} = \frac{1}{2,4 \cdot 10^{-3}} = 416,7 \text{ ở } 1000^\circ\text{C}.$$

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:

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

Ví dụ: trong động cơ của xe cộ, $t^\circ \sim 100^\circ\text{C}$, 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:



$$Q_{C\text{tổng}} = Q_{C(1)} \cdot Q_{C(2)} = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} \cdot \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]^2}$$

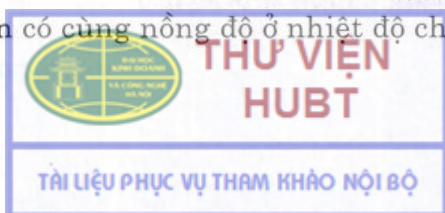
$$K_{C\text{tổng}} = K_{C_1} \cdot K_{C_2} = (4,3 \cdot 10^{-25}) \cdot (6,4 \cdot 10^9) = 2,8 \cdot 10^{-15}$$

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 $\sim 900^\circ\text{C}$:



theo quy tắc viết BTTDKL, ta có: $Q_C = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$. 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 BTĐKL và BTHSCB.

Chẳng hạn đối với phản ứng trên thì:

$$Q'_c = Q_c \cdot \frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} = [\text{CO}_2]$$

Dù lượng CaCO_3 , CaO có mặt là bao nhiêu thì BTĐKL 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 BTĐKL (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 $\frac{1,50\text{M}}{1,00\text{M}} = 1,5$. 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:

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

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:



THƯ VIỆN
HUBT



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:

$[\text{H}_2] = 1,80 \text{ mol}/1,50 \text{ L} = 1,20 \text{ M}$. Tương tự, $[\text{I}_2] = 1,20 \text{ M}$ và $[\text{HI}] = 0,347 \text{ M}$. Đây là nồng độ các chất ở TTCB nên khi thay vào BTĐDKL ta có K_c , và tính được:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{0,347^2}{1,20 \cdot 1,20} = 8,36 \cdot 10^{-2}$$

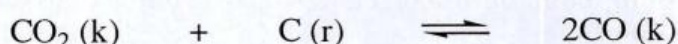
- Nếu một số giá trị ở TTCB chưa được biết thì phải xác định các giá trị ấy trước, sau đó tìm K.

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:



- + Viết BTĐDKL ở TTCB để tìm K:

$$Q_p = \left(\frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} \right)_{\text{cb}} = K_p. \text{ Các số liệu đều cho ở dạng atm nên K cần}$$

xác định là K_p . $\text{C}(\text{r})$ 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)	$\text{CO}_2(\text{k})$	+	$\text{C}(\text{r})$	$\rightleftharpoons$	$2\text{CO}(\text{k})$
Ban đầu	0,458		-		0
Biến đổi	-x		-		+2x
Ở TTCB	0,458 - x				2x



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

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

$$P_{\text{tổng}} = 0,757 \text{ atm} = P_{\text{CO}_2(\text{cb})} + P_{\text{CO}(\text{cb})} = (0,458 \text{ atm} - x) + 2x$$

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

$$P_{\text{CO}_2(\text{cb})} = 0,458 - x = 0,458 - 0,299 = 0,159 \text{ atm}$$

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

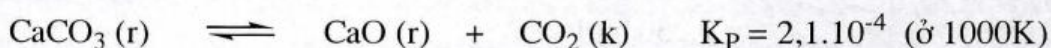
Thay các giá trị này vào Q_p tìm được K_p :

$$Q_p = \left(\frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} \right)_{\text{cb}} = \frac{0,598^2}{0,159} = 2,25 = K_p$$

[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 $P_{\text{tổng}}$ sẽ gấp đôi áp suất ban đầu ($\sim 0,5 \text{ atm} \times 2 \approx 1 \text{ atm}$). Ngược lại, nếu K_p rất nhỏ, hầu như không có CO được tạo thành, nên áp suất cuối cùng của hệ ($P_{\text{tổng}}$) gần với áp suất ban đầu ($\sim 0,5 \text{ atm}$). Bởi vì, áp suất cuối cùng của hệ nằm trong khoảng các cực trị này ($P_{\text{tổng}}$ 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:



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):

$$K_p = K_C \cdot (RT)^1 \Rightarrow K_C = K_p \cdot (RT)^{-1}$$

$$K_C = (2,1 \cdot 10^{-4}) \cdot (0,0821 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 1000\text{K})^{-1} = 2,6 \cdot 10^{-6}$$

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

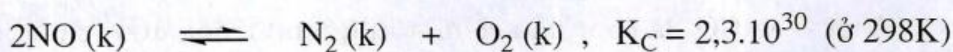
- Xác định nồng độ ở TTCB từ K_C



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

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



Trong khí quyển: $P_{\text{O}_2} = 0,209 \text{ atm}$ và $P_{\text{N}_2} = 0,781 \text{ atm}$.

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

$$K_P = K_C = 2,3 \cdot 10^{30} = \frac{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{NO}}^2} = \frac{0,781 \times 0,209}{P_{\text{NO}}^2}$$

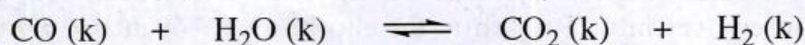
$$P_{\text{NO}} = 2,7 \cdot 10^{-16} \text{ atm}$$

– 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:



$$\text{BTĐKL: } Q_C = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}$$

Tính nồng độ ban đầu của các chất đầu:

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

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{0,125 \text{ mol}}{0,125 \text{ L}} = 1,00 \text{ M}$$

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

Nồng độ (M)	CO (k)	+	H ₂ O (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



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

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

$$K_C = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{x \cdot x}{(2,00 - x) \cdot (1,00 - x)} = \frac{x^2}{x^2 - 3,00x + 2,00} = 1,56$$

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

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

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

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

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

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{cb}} = 1,00 \text{ M} - x = 0,27 \text{ M}$$

$$[\text{CO}_2]_{\text{cb}} = [\text{H}_2]_{\text{cb}} = x = 0,73 \text{ M}$$

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:



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 $[\text{H}_2] = 1,76 \text{ M}$ ở TTCB. Vậy, nồng độ của các chất khác là bao nhiêu?



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

Giải

a) Tính nồng độ ban đầu:

$$[\text{CH}_4] = \frac{1,00 \text{ mol}}{0,250 \text{ L}} = 4,00 \text{ M}$$

Tương tự, $[\text{H}_2\text{S}] = 8,00 \text{ M}$; $[\text{CS}_2] = 4,00 \text{ M}$ và $[\text{H}_2] = 8,00 \text{ M}$.

Tính BTDDKL:

$$Q_c = \frac{[\text{CS}_2][\text{H}_2]^4}{[\text{CH}_4][\text{H}_2\text{S}]^2} = \frac{4,00 \times 8,00^4}{4,00 \times 8,00^2} = 64,0$$

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 $x = [\text{CS}_2]$ đã giảm do phản ứng (ghi -x) hay $[\text{CH}_4]$ được tạo thành (ghi +x).

Nồng độ M	$\text{CH}_4 (\text{k})$	$+ 2\text{H}_2\text{S} (\text{k})$	$\rightleftharpoons$	$\text{CS}_2 (\text{k})$	$+ 4\text{H}_2 (\text{k})$
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 $[\text{H}_2]_{\text{cb}} = 1,76 = 8,00 - 4x \Rightarrow x = 1,56 \text{ M}$

$$[\text{CS}_2]_{\text{cb}} = 4,00 - x = 4,00 - 1,56 = 2,44 \text{ M}$$

$$[\text{CH}_4]_{\text{cb}} = 4,00 + x = 4,00 + 1,56 = 5,56 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{S}]_{\text{cb}} = 8,00 + 2x = 8,00 + 2 \times 1,56 = 11,12 \text{ M}$$

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

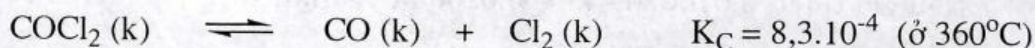
Trong nhiều trường hợp, căn cứ vào dấu hiệu hoá học, ta có thể đưa thêm giả thiết nhằm tránh phải giải phương trình bậc 2 hoặc bậc cao hơn.

Nói chung, nếu phản ứng có hằng số cân bằng khá nhỏ (thường $\ll 1$) 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:

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

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 $\leq 5\%$ 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:



Tính $[\text{CO}]$, $[\text{Cl}_2]$ và $[\text{COCl}_2]$ 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) BTĐDKL: $Q_C = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]}$

tính $[\text{COCl}_2]_{\text{bd}} = 5,00 \text{ mol} / 10,0 \text{ L} = 0,500 \text{ M}$

Lập bảng phản ứng với $x = [\text{COCl}_2]$ đã phản ứng:

Nồng độ M	$\text{COCl}_2 (\text{k})$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO} (\text{k})$	+	$\text{Cl}_2 (\text{k})$
Ban đầu	0,500		0		0
Biến đổi	-x		+x		+x
Ở TTCB	0,500 - x		x		x

$$Q_C = \left(\frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} \right)_{\text{cb}} = \frac{x \cdot x}{0,500 - x} = K_C = 8,3 \cdot 10^{-4}$$

Vì K nhỏ, phản ứng không tiến triển mạnh sang phải, nên giả thiết $x \ll 0,500 \text{ M} \Rightarrow 0,500 - x \approx 0,500 \text{ M}$, theo đó $\frac{x^2}{0,500} = 8,3 \cdot 10^{-4} \Rightarrow x = 2,0 \cdot 10^{-2}$.

Kiểm tra giả thiết: $\frac{2,0 \cdot 10^{-2}}{0,500} \times 100 = 4\%$, nhỏ hơn 5%. Vì vậy, giả thiết đúng (hay thoả mãn giả thiết 5%).



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

Tính tiếp: $[\text{CO}]_{\text{cb}} = [\text{Cl}_2]_{\text{cb}} = x = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

$$[\text{COCl}_2]_{\text{cb}} = 0,500 - x = 0,480 \text{ M}$$

b) Đối với trường hợp 0,100 mol COCl_2 . Tính tương tự, với $[\text{COCl}_2]_{\text{bd}} = 0,100 \text{ mol}/10,0 \text{ L} = 0,0100 \text{ M}$. Theo đó, ở TTCB ta có:

$$Q_c = \left(\frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} \right)_{\text{cb}} = \frac{x^2}{0,0100 - x} = K_c = 8,3 \cdot 10^{-4}$$

Nếu giả thiết $0,0100 \text{ M} - x \approx 0,0100 \text{ M}$ và giải:

$$\frac{x^2}{0,0100} = 8,3 \cdot 10^{-4} \Rightarrow x = 2,9 \cdot 10^{-3}$$

Kiểm tra giả thiết 5%: $\frac{2,9 \cdot 10^{-3}}{0,0100} \times 100 = 29\% > 5\%$, vậy giả thiết sai.

Phải giải phương trình bậc 2: $x^2 + 8,3 \cdot 10^{-4}x - 8,3 \cdot 10^{-6} = 0$, tìm được 1 giá trị có nghĩa: $x = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, và xác định:

$$[\text{CO}]_{\text{cb}} = [\text{Cl}_2]_{\text{cb}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{COCl}_2]_{\text{cb}} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ M} - x = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

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.



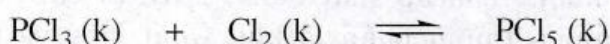
THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

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:



$$Q_c = \frac{[\text{PCl}_5]}{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]} = K_c = 24,0$$

Vì K_c chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ nên ở $T = \text{const}$ ($= 523\text{K}$):

- + 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 $K_c = \text{const}$.
- + 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:

$[\text{PCl}_3] = 0,200 \text{ M}$; $[\text{Cl}_2] = 0,125 \text{ M}$; và $[\text{PCl}_5] = 0,600 \text{ M}$, vì thế:

$$K_{c \text{ (TTCB ban đầu)}} = \frac{[\text{PCl}_5]}{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]} = \frac{0,600}{0,200 \times 0,125} = 24,0$$

Nếu thêm $0,075 \text{ M Cl}_2$, cân bằng sẽ chuyển dịch sang phải để tiêu thụ (làm giảm) nồng độ Cl_2 , tăng thêm $[\text{PCl}_5]$, và một TTCB mới được thiết lập. Thực nghiệm cho biết, ở TTCB mới $[\text{PCl}_5] = 0,637 \text{ M}$; $[\text{Cl}_2] = 0,163 \text{ M}$ và $[\text{PCl}_3] = 0,163 \text{ M}$, nên:

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

Giá trị K_c không thay đổi, nhưng $[\text{Cl}_2]$ thêm vào ($0,075 \text{ M}$) cũng chỉ tiêu thụ được:

$$\begin{aligned}
 [\text{Cl}_2]_{\text{tiêu thụ}} &= ([\text{Cl}_2]_{\text{TTCB ban đầu}} + [\text{Cl}_2]_{\text{thêm vào}}) - [\text{Cl}_2]_{\text{TTCB mới}} \\
 &= (0,125 \text{ M} + 0,075 \text{ M}) - 0,163 \text{ M} \\
 &= 0,037 \text{ M} (< 0,075 \text{ M}), \text{ nghĩa là không loại trừ được}
 \end{aligned}$$

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 phân 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):

$$K_P = K_N \cdot (P_{\text{tổng}})_{\text{cb}}^{\Delta n}$$

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 $P = \text{const}$ thì:

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

Thay (7-69) vào (6-52), thu được:

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

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

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

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

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

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:

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

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:

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

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 $T = 298 \text{ K}$), 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 $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

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.*

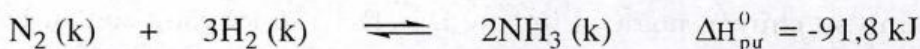
4/ Sự thiếu vắng ảnh hưởng của chất xúc tác.

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:





[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 $[\text{NH}_3]$ 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.

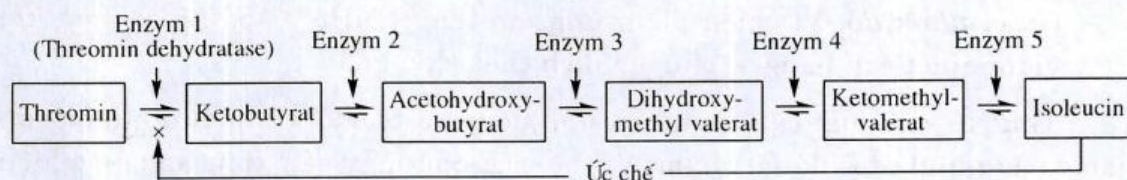
Thực tế sản xuất cần tối ưu cả sản lượng và tốc độ. Ở nhiệt độ thấp, sản lượng cao nhưng tốc độ lại chậm. Vì thế, các nhà máy sản xuất amoniac hiện đại hoạt động ở áp suất $\sim 200\text{-}300 \text{ atm}$, nhiệt độ khoảng 673 K (400°C), chất xúc tác gồm các khoáng sắt tinh thể $5\text{-}10 \text{ mm}$ 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 ($\text{N}_2/\text{H}_2 = 1/3$ 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 ($t_s^0 \text{NH}_3 = -33,4^\circ\text{C}$) 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 bề 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 ketobutytrat nhờ xúc tác của enzym 1 (phản ứng 1). Vị trí phản ứng 1 liên tục chuyển sang phải bởi vì ketobutytrat 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 ketobutytrat, mọi phân tử ketobutytrat 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 nhãn 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; thủy 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 tùy 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 thấm tích qua màng bán thấm; không khuếch tán	Các hạt khoáng; phù sa; các nhũ tương và huyền phù được 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 _i	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 dùng. Ví dụ, HCl 36% có $D = 1,179 \text{ g/mL}$ (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 $6,022 \cdot 10^{23}$. 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 $2 \text{ mol} \times 40 \text{ g/mol} = 80 \text{ g NaOH}$.

Dung dịch chứa phenobarbital 0,001M và NaCl 0,1M, nghĩa là trong 1 lít dung dịch như thế có $0,001 \text{ mol} \times 232,32 \text{ g/mol} = 0,2323 \text{ g}$ phenobarbital ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3 = 232,32$) và $0,1 \text{ mol} \times 58,45 \text{ g/mol} = 5,8450 \text{ g NaCl}$ ($M = 58,45$).

Trong 1 lít dung dịch NaCl 1M có $1 \text{ mol} \times 58,45 \text{ g/mol} = 58,45 \text{ g NaCl}$. 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^+ ($2 \text{ mol} \times 23 \text{ g/mol} = 46 \text{ g Na}^+$), 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^+ .



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

– 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 cộng thức tính E trong các phản ứng trao đổi và oxy hoá khử như sau:

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

$$\text{Ví dụ: } E_{\text{oxy}} = \frac{16}{2} = 8$$

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

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

$$E_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{96}{2} = 48$$

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

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

$$E_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{98}{2} = 49$$

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

$$\text{Ví dụ: } E_{\text{NaOH}} = \frac{40}{1} = 40$$

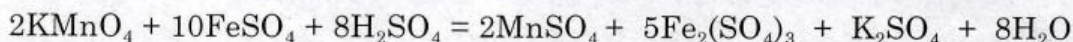
$$E_{\text{muối}} = \frac{\text{Khối lượng phân tử muối}}{|\text{Điện tích ion (dương hoặc âm)}| \times \text{Số ion (dương hoặc âm)}}$$

$$\text{Ví dụ: } E_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{342}{3 \times 2} = 57$$

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

Ở đây, $E_{\text{OX(Kh)}}$ 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:



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:

$$E_{\text{KMnO}_4} = \frac{158}{5} = 31,6$$

và đương lượng của chất khử là:

$$E_{\text{FeSO}_4} = \frac{151,8}{1} = 151,8$$

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 tùy 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:

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



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

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

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 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ để pha 750ml dung dịch có nồng độ ion Ca^{2+} tương đương trong huyết tương?

Giải:

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

ta có:

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

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

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

$$\text{b. } E_{\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{147}{1 \times 2} = 73,5 \text{ g/E hoặc } 73,5 \text{ mg/mE}$$

ta có:

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

Nên, số miligam chất ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)/lít = $73,5 \text{ mg/mE} \times 5 \text{ mE/lít} = 367,5 \text{ mg/lít}$

Để pha 750ml dung dịch cần:

$$= \frac{750 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} \times 367,5 \text{ mg} = 275 \text{ mg CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

– 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:



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

và nồng độ phần mol của dung môi A là:

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

Dương 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.



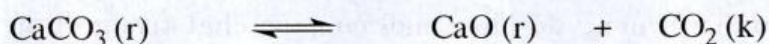
**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

Số pha trong hệ được kí hiệu bằng chữ Φ .

Hệ chỉ có một pha ($\Phi = 1$) là hệ đồng thể. Hệ chứa 2 pha trở lên ($\Phi > 1$) là hệ dị thể.

Ví dụ: Nước trong cốc là một hệ đồng thể, chỉ có một pha lỏng ($\Phi = 1$). Thêm các cục nước đá vào cốc nước thì được hệ dị thể gồm 2 pha ($\Phi = 2$): pha lỏng là nước và pha rắn là các cục nước đá. Hoặc ở sự phân huỷ calci carbonat có cân bằng:



tồn tại 3 pha ($\Phi = 3$) 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 $\leftrightarrow$ 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:

$$C = \text{Số cấu tử} - \text{Số phương trình liên hệ giữa các cấu tử} \quad (8-1)$$

Ví dụ, có cân bằng sau:



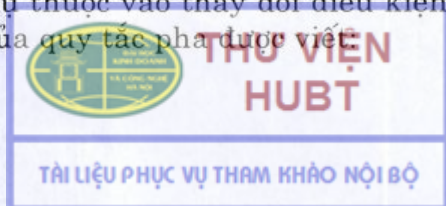
thì $C = 3 - 1 = 2$ cấu tử độc lập, vì hệ gồm 3 cấu tử nhưng có 1 phương trình liên hệ giữa chúng. Sở dĩ như vậy vì chỉ cần biết nồng độ của 2 cấu tử là có thể suy ra nồng độ của cấu tử thứ 3 nhờ vào hằng số cân bằng của hệ. Theo đó, thành phần của cả hệ được xác định.

Trường hợp giữa các cấu tử không có phương trình liên hệ nào thì số cấu tử độc lập $C = \text{số cấu tử trong hệ}$.

- + *Số bậc tự do*, kí hiệu bằng chữ F , là số thông số cường độ của hệ có thể thay đổi tùy 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:



$$F = C - \Phi + 2 \quad (8-2)$$

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 ($\Phi = 1$) thì:

$$F = 1 - 1 + 2 = 2$$

Hệ có 2 bậc tự do, nghĩa là ta có thể thay đổi tùy ý nhiệt độ (trong khoảng từ 0°C đến 100°C) 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 ($\Phi = 2$) 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 hòa 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 hòa của nước. Đó là hệ nhất biến.

+ Nếu hệ cân bằng có 3 pha ($\Phi = 3$)



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 $T = 273,16^\circ\text{K}$ và áp suất hơi nước $P = 0,006 \text{ atm}$). Người ta không thể duy trì cân bằng này nếu thay đổi dù chỉ một thông số nhiệt độ hoặc áp suất hơi. Gọi đây 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 ($F = C - \Phi + 2$) cho các hệ một cấu tử (số cấu tử độc lập $C = 1$)

Hệ	Số pha (Φ)	Số bậc tự do ($F = 1 - \Phi + 2$)	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 tùy ý
Khí $\rightleftharpoons$ Lỏng Lỏng $\rightleftharpoons$ Rắn hoặc Khí $\rightleftharpoons$ 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 $\swarrow$ $\searrow$ Rắn $\rightleftharpoons$ 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 $(n - 1)\Phi$, tức là có $(n - 1)\Phi$ 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 $(n - 1)\Phi + 2$.

Mặt khác, ở trạng thái cân bằng, mỗi chất có $(\Phi - 1)$ 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 $(\Phi - 1)n$ phương trình liên hệ. Khi giữa nồng độ các chất còn có k phương trình liên hệ (ví dụ, giữa các nồng độ phân mol có một phương trình liên hệ, vì $X_1 + X_2 + \dots + X_i = 1$) thì tổng số phương trình liên hệ giữa các biến số độc lập sẽ là $(\Phi - 1)n + k$.

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:

$$\begin{aligned}
 F &= [(n - 1)\Phi + 2] - [(\Phi - 1)n + k] \\
 &= (n - k) - \Phi + 2
 \end{aligned}$$

Theo hệ thức (8-1), $(n - k) = \text{Số cấu tử (số chất)} - \text{Số phương trình liên hệ giữa các cấu tử} = C$ 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 $T = \text{const}$ hoặc $P = \text{const}$ thì phương trình (8-2) trở thành:

$$F = C - \Phi + 1 \quad (8-2')$$

Nếu hệ vừa đẳng nhiệt ($T = \text{const}$) vừa đẳng áp ($P = \text{const}$) thì:

$$F = C - \Phi \quad (8-2'')$$

– 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.

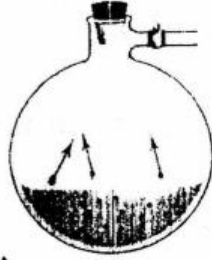
Nếu chất lỏng được đựng trong bình kín ở nhiệt độ hằng định, và giả thiết ban đầu bình là chân không, các phân tử chất lỏng trên bề mặt có động năng lớn sẽ bay hơi (hình 8.1A). Số phân tử trong pha hơi tăng, áp suất của hơi trong bình cũng tăng dần. Ở một thời điểm nào đó, số phân tử bay hơi từ pha lỏng 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:



Hình 8.1C biểu diễn quá trình vừa mô tả.

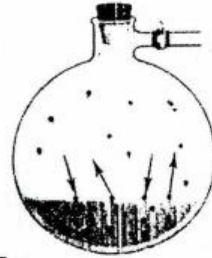
Áp suất hơi trong bình kín ở trạng thái cân bằng gọi là *áp suất hơi bão hoà*, hoặc *áp suất hơi cân bằng*, đơn giản người ta cũng chỉ gọi là *áp suất hơi*. Giả sử, nếu có thể làm bình mở rộng hoặc co lại (như thay đổi thể tích trong hệ xilanh - pittông) mà vẫn còn tồn tại hai pha lỏng - hơi, thì áp suất hơi trong bình cuối cùng vẫn không thay đổi.

Hình 8.1.



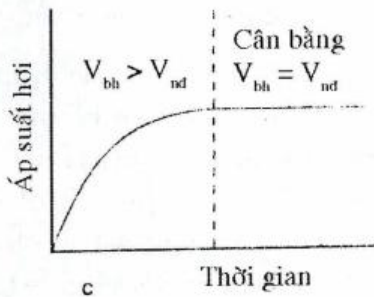
A

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

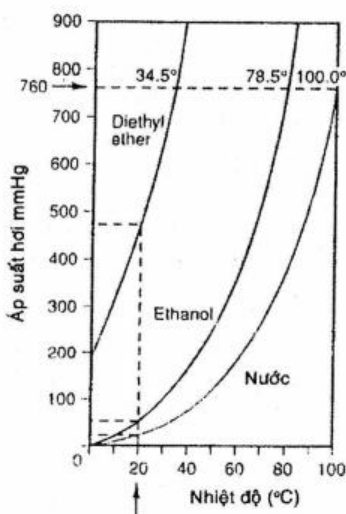
B. Khi số phân tử bay hơi bằng số phân tử ngưng đọng trở lại bề mặt lỏng, quá trình bay hơi đạt trạng thái cân bằng, áp suất hơi đạt giá trị hằng định.



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:

$$\ln P = \frac{-\Delta H_{hh}}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + C \quad (8-3)$$

Ở đây, P là áp suất hơi (mmHg, torr)

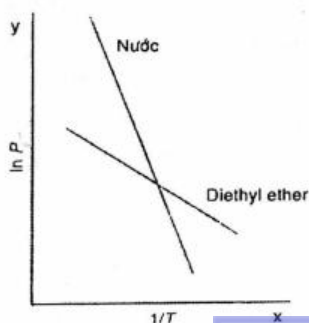
T là nhiệt độ tuyệt đối (K)

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 $\ln P$ và $1/T$ theo phương trình $y = mx + b$, ở đây $y = \ln P$, $x = 1/T$, 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 $\ln P$ 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 (dạng đứng) đối với nước vì ΔH_{hh} của nước lớn hơn nhiều.



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

Phương trình (8-3) và đồ thị (8-3) cho phép xác định ΔH_{hh} của một chất. Tuy nhiên, khi xét một cặp điểm và lấy hiệu số giữa chúng, ta có thể xác định ΔH_{hh} mà không cần dùng đến đồ thị, vì khi ấy phương trình (8-3) được viết:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{-\Delta H_{hh}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta H_{hh} (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \quad (8-4)$$

Với phương trình (8-4), khi đã biết ΔH_{hh} , 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 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$) ở $34,9^\circ\text{C}$ là 115 mmHg và ΔH_{hh} của nó là 40,5 kJ/mol, tính nhiệt độ ($^\circ\text{C}$) 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 đúng các đơn vị đo phù hợp với các đại lượng trong phương trình:

$$\ln \frac{760 \text{ mmHg}}{115 \text{ mmHg}} = \left(-\frac{40,5 \times 10^3 \text{ J/mol}}{8,31 \text{ J/mol.K}} \right) \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{(34,9^\circ\text{C} + 273,16) \text{ K}} \right]$$

$$1,89 = (-4,87 \times 10^3 \cdot \text{K}^{-1}) \left[\frac{1}{T_2} - (3,247 \times 10^{-3}) \text{ K} \right]$$

$$T_2 = 350 \text{ K}$$

Chuyển T_2 thành $^\circ\text{C}$:

$$T_2 = 350 \text{ K} - 273,16 = 77^\circ\text{C}$$

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_s (ethanol) = $78,5^\circ\text{C}$, không khác nhiều so với kết quả đã tính theo phương trình của Clausius - Clapeyron ở trên ($= 77^\circ\text{C}$).

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 bong 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 một 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.

– Giảm 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). Giảm 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). Giảm 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).

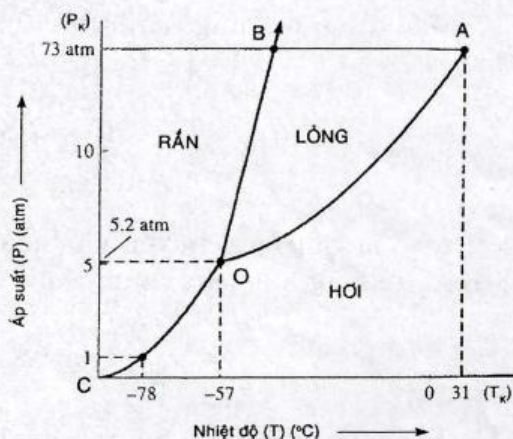
Đường OB gọi là đường nóng chảy (hoặc đông đặc, hoá rắn).

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*:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{CP}}{T \Delta V} \quad (8-5)$$

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 thể hoá, tức là thể 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:

$$V_A dP - S_A dT = V_B dP - S_B dT$$

$$\text{hoặc} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{S_A - S_B}{V_A - V_B} = \frac{\Delta S_{CP}}{\Delta V}$$

ΔS_{CP} là Entropy chuyển pha của hệ. Vận dụng phương trình [(6-50), chương 6] trong trường hợp cân bằng, thì:

$$\Delta S_{CP(\text{Hệ})} = -\Delta S_{(\text{Môi trường})} = \frac{\Delta H_{CP}}{T}$$

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 $V_{\text{Hơi}}$:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{CP}}{T V_{\text{Hơi}}} = \frac{\Delta H_{CP} \times P}{T R T} = \frac{P \Delta H_{CP}}{R T^2}$$

$$\text{hoặc:} \quad \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{CP}}{R} \frac{dT}{T^2} \quad (8-6)$$

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, $V_{\text{Rắn}}$ và $V_{\text{Lỏng}}$ không khác nhau nhiều, phương trình (8-5) khi đó được viết dưới dạng thuận tiện cho vận dụng:

$$\left[\frac{\Delta T}{\Delta P} = T \frac{V_{\text{Lỏng}} - V_{\text{Rắn}}}{\Delta H_{CP}} \right] \quad (8-7)$$

Sơ đồ pha của nước khác một chút so với dạng chung, phản ánh tính chất đặc biệt của nó (hình 8.5).



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

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 0°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 ($T = 273,16^{\circ}\text{K}$) $\Delta H_{CP} (= \Delta H_{dd} = \Delta H_{nc}) = 1440 \text{ cal/mol}$, thể tích mol của nước = 18,018 và của nước đá = 19,651 cm^3/mol .

Giải:

Để thu được sự thay đổi độ/atm theo phương trình (8-7), trước hết chuyển các đại lượng về đơn vị đo thống nhất:

$$\Delta V = V_{\text{lỏng}} - V_{\text{rắn}} = (18,018 - 19,651) \text{ cm}^3/\text{mol} = -1,633 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\Delta H_{dd} = 1440 \text{ cal/mol} \times 4,184 \times 10^7 \text{ ec/cal}$$

$$= 6025 \times 10^7 \text{ ec/mol} = 6025 \times 10^7 \text{ dyn.cm/mol}$$

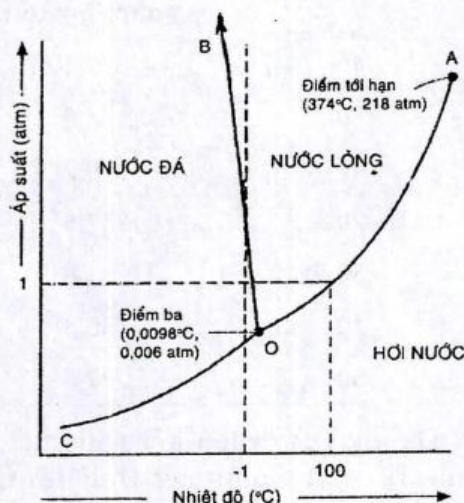
Đưa các giá trị vào phương trình (8-7) với lưu ý: phải nhân cả phương trình đó với giá trị tương đương $1,013 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ cho mỗi atm:

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{273,16 \text{ độ} \times (-1,633 \text{ cm}^3/\text{mol})}{6025 \times 10^7 \text{ dyn.cm/mol}} \times 1,013 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2.\text{atm}$$

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = -0,0075 \text{ độ/atm}$$

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,



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)

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 v_{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 v_{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 $v_{ht} > v_{kt}$, 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 $v_{ht} = v_{kt}$, 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 $v_{ht} < v_{kt}$, 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 sẽ dễ dàng 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 cạo khuấy 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 khơi 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 $1 \cdot 10^{-3}$ 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 H₂O, ở 20°C)

Chất	Độ tan	Chất	Độ tan
Glucose	200,0	CaSO ₄	0,2
CsCl	186,5	CaCO ₃	$1,3 \cdot 10^{-3}$
LiCl	78,5	AgCl	$1,5 \cdot 10^{-4}$
KBr	65,0	AgI	$1,7 \cdot 10^{-7}$
NaCl	36,0		
KCl	23,8		
H ₃ BO 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 ₂ O)	113,60
Rượu metylic (CH ₃ OH)	17,65
Aceton (CH ₃ COCH ₃)	1,32
Nitrometyl (CH ₃ NO ₂)	0,31
Nitrobenzen (C ₆ H ₅ NO ₂)	$1,80 \cdot 10^{-4}$
Etylacetat (CH ₃ COOC ₂ H ₅)	$1,30 \cdot 10^{-4}$

1.4.2. Những lực tương tác khi hoà tan

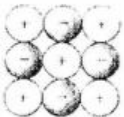
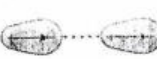
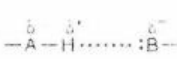
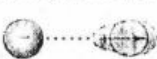
– Có ba biến cố xảy ra khi một chất hoà tan vào một chất khác:

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 ⁺ ...O(H) ₂
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 ₂ O...H ₂ O
Ion - Lưỡng cực cảm ứng		Điện tích ion - Mây e ⁻ phân cực	3-15	Fe ²⁺ ...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



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

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):

$$F \sim \frac{q^+ q^-}{d^2} \quad (8-8)$$

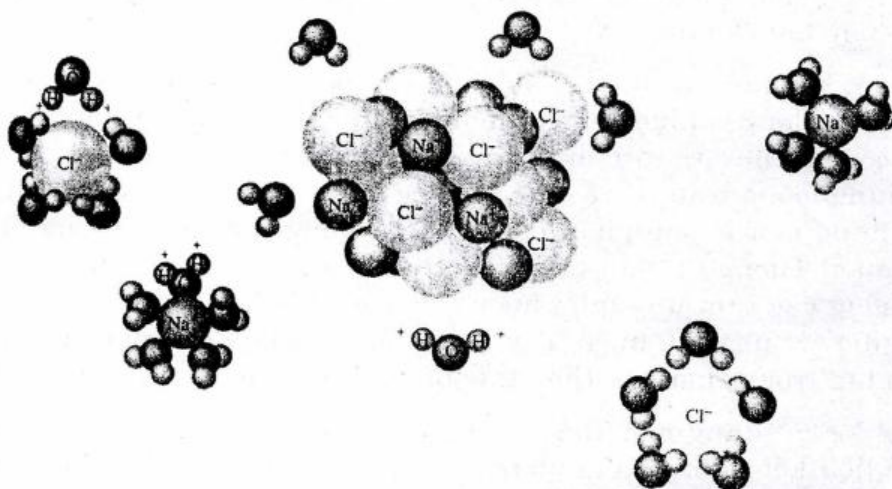
Năng lượng (E) là lực nhân khoảng cách ($F \times d$), do đó năng lượng hút tỷ lệ trực tiếp với các điện tích và tỷ lệ nghịch với khoảng cách giữa chúng:

$$E \sim \frac{q^+ q^-}{d} \quad (8-9)$$

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 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ v.v...



Hình 8.6. Quá trình hoà tan NaCl trong nước và sự hình thành các ion hydrat $\text{Na}^+(\text{aq})$ và $\text{Cl}^-(\text{aq})$

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:



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.



**THƯ VIỆN
HUBT**

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 mỡ 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, "lấn" 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 đề 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 nên 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 rã 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 ₂ O)	Trong hexan ở 20°C (mol/100g C ₆ H ₁₄)
CH ₃ OH (methanol)	∞	0,12
CH ₃ CH ₂ OH (ethanol)	∞	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH (propanol)	∞	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH (butanol)	0,11	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH (pentanol)	0,030	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH (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 (CH₃OH) và hexan không thể thay thế cho lực tương tác mạnh giữa các phân tử CH₃OH, 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 (CH₃OH) hay trong propanol (CH₃CH₂CH₂OH)?

b. Ethylenglycol (HOCH₂CH₂OH) trong nước hay trong hexan (CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)?

c. Diethyl ether (CH₃CH₂OCH₂CH₃) trong ethanol (CH₃CH₂OH) hay trong nước?

+ Chất tan nào hoà tan nhiều hơn vào một dung môi đã cho? Vì sao?

d. 1,4-butandiol (HOCH₂CH₂CH₂CH₂OH) hay butanol (CH₃CH₂CH₂CH₂OH) trong nước?

e. Chloroform (CHCl₃) hay carbon tetrachlorid (CCl₄) 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 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-\text{Na}^+$. 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 ($-\text{COO}^-\text{Na}^+$) 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.



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

[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:

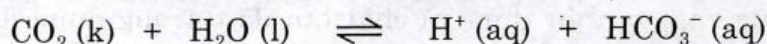
Các khí có điểm sôi thấp vì lực tương tác giữa các phân tử nhỏ. Mặt khác, các khí đều hoà tan rất ít trong nước với cùng lý do: lực liên kết giữa các phân tử chất tan (khí) - dung môi (nước) rất yếu. Thực tế có mối tương quan giữa nhiệt độ sôi của khí và độ tan của nó trong nước (bảng 8.10).

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	$4,2 \cdot 10^{-4}$	-271,9
Ne	$6,6 \cdot 10^{-4}$	-246,1
N ₂	$10,4 \cdot 10^{-4}$	-195,8
CO	$15,6 \cdot 10^{-4}$	-191,6
O ₂	$21,8 \cdot 10^{-4}$	-182,9
NO	$32,7 \cdot 10^{-4}$	-151,8

Một lượng nhỏ khí O₂ hoà tan trong nước (0,64 mL O₂/100 ml H₂O 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, CO₂ có độ tan trong nước lớn (~ 81 mL CO₂/100 mL H₂O ở 1 atm và 25°C) vì tồn tại phản ứng làm tăng độ hoà tan:



Hoặc như O₂ hoà tan trong máu nhiều hơn là trong nước, vì O₂ 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:

$$\Delta G_{ht} = \Delta H_{ht} - T \Delta S_{ht} \quad (8-10)$$

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:

$$\Delta H_{ht} = \Delta H_{ct} + \Delta H_{hydrat} \text{ (hoặc solvat)} \quad (8-11)$$

$$\Delta S_{ht} = \Delta S_{ct} + \Delta S_{hydrat} \text{ (hoặc solvat)} \quad (8-12)$$

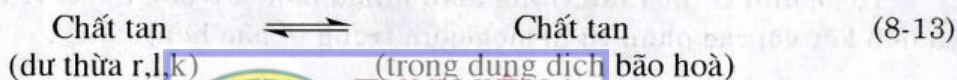
ΔS_{ct} : biến thiên Entropy chuyển pha của chất tan.

$\Delta S_{hydrat} \text{ (hoặc solvat)}$: biến thiên Entropy hydrat hoá hoặc solvat hoá.

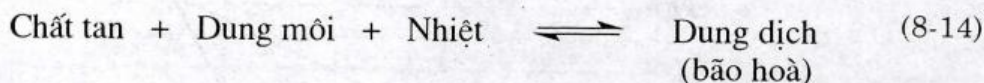
Dựa vào các phương trình nhiệt động học trên, ta có thể xét sự thay đổi độ tan của các chất theo nhiệt độ và áp suất.

Mặt khác, cần lưu ý ở những dung dịch bão hoà tồn tại các cân bằng:

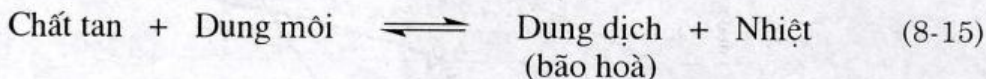
- + Giữa chất tan dư thừa và chất tan đã ở trong dung dịch bão hoà tại nhiệt độ nhất định:



+ Giữa nhiệt hoà tan cân hấp thu và sự tạo thành dung dịch:



+ Giữa nhiệt hoà tan toả ra và sự tạo thành dung dịch:

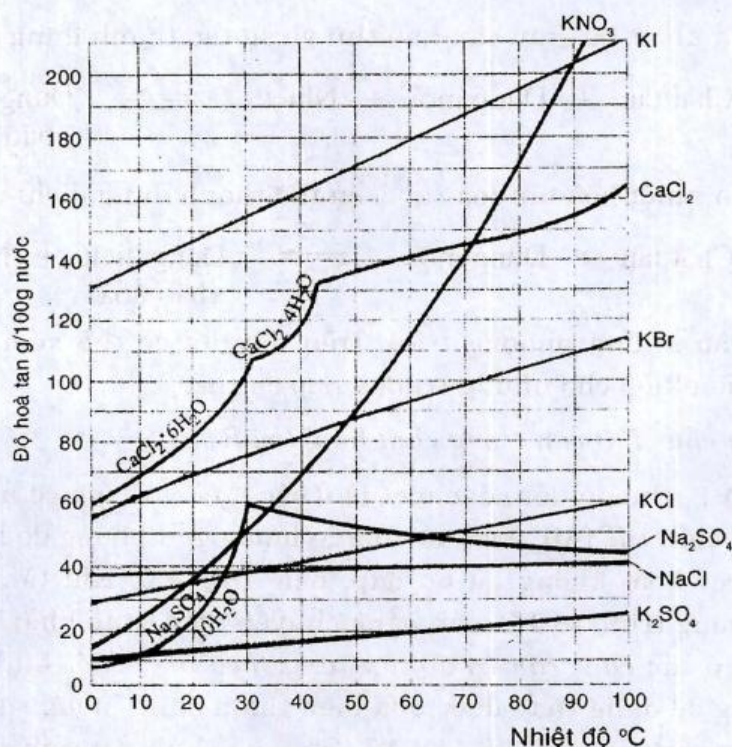


Dựa vào những phương trình trên đây, ta có thể xem xét độ tan phụ thuộc các điều kiện cho những trường hợp cụ thể.

– *Độ tan của chất rắn trong chất lỏng (hệ R/L):*

+ Vì ΔH_{ct} 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 $\Delta H_{ht} > 0$. 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_{ht}): theo phương trình (8-11), $\Delta S_{ct} \gg 0$ (vì chất rắn tinh thể có trật tự rất cao chuyển thành chất tan hỗn độn trong dung dịch), trong khi ΔS_{hydrat} (hoặc solvat) < 0 nhưng không đáng kể (vì trật tự do hydrat hoá hoặc solvat đưa lại thấp và không ổn định), nên $\Delta S_{ht} > 0$ (luôn luôn). Nếu tăng nhiệt độ (T), số hạng $(-T \cdot \Delta S_{ht})$ càng âm hơn và vượt qua $\Delta H_{ht} > 0$, dẫn đến ΔG_{ht} 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, ΔH_{hydrat} (hoặc solvat) $\ll 0$, và nếu năng lượng mạng lưới (ΔH_{ml}) của chất tan lại nhỏ, thì $\Delta H_{ht} < 0$, 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 , $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, 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 ΔS_{hydrat} (hoặc solvat) $\ll 0$, dẫn đến $\Delta S_{ht} < 0$. Nếu tăng T, số hạng $(-T \cdot \Delta S_{ht})$ càng dương hơn và vượt qua $\Delta H_{ht} < 0$, dẫn đến ΔG_{ht} 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 chúng 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 CaCl₂ và Na₂SO₄ 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 Na₂SO₄·10H₂O 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 Na₂SO₄ 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 Cl₂ trong nước tinh khiết là 3 L(Cl₂)/L(H₂O), nhưng trong nước đã bão

hoà NaCl là 0,3 L(Cl₂)/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_{ct} của chất tan lỏng nhỏ (ít dương) và ΔH_{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, $\Delta G_{ht} \ll 0$, 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 atm.

– Định luật phân bố:

Nếu một chất X có khả năng tan trong hai dung môi không trộn lẫn L₁ và L₂, 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:

$$F = \frac{C_{X/L_1}}{C_{X/L_2}} \quad (8-16)$$

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 tetraclohid (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 $\Delta H_{\text{hydrat}} \text{ (hoặc solvat)} < 0$, nên $\Delta H_{ht} < 0$ (luôn luôn). Vậy, *sự hoà tan chất khí trong chất lỏng là quá trình tỏa 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_{ct} rõ ràng bằng 0, chỉ $\Delta H_{\text{hydrat}} \text{ (hoặc solvat)} < 0$ 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, $\Delta S_{ht} \ll 0$ (luôn luôn) vì ΔS_{ct} và $\Delta H_{\text{hydrat}} \text{ (hoặc solvat)}$ 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:



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:

$$S_k = k_H \times P_k \quad (8-18)$$

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 $T = \text{const}$, 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 $n_1 = P_1 V_1 / RT$. 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 $n_2 = P_2 V_2 / RT$. 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:

$$n_2 = n \times n_1 \Rightarrow P_2 V_2 / RT = n \times (P_1 V_1 / RT)$$

$$\Rightarrow P_2 V_2 = n P_1 V_1$$

vì $P_2 = n P_1$, nên



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 $k_H = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L.atm}$.

Giải:

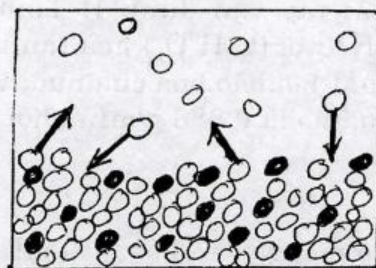
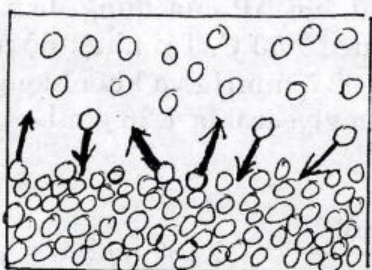
Áp dụng phương trình (8-18) với $P_{\text{CO}_2} = 4 \text{ atm}$ và k_H đã cho, ta có:

$$S_{\text{CO}_2} = (3 \times 10^{-2} \text{ mol/L.atm}) \times 4 \text{ atm} = 0,1 \text{ mol/L.}$$

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 $\rightleftharpoons$ 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:

$$P_{dd} = X_{dm} \times P_{dm}^0 \quad (8-19)$$

Ở đây, P_{dd} là áp suất hơi (bão hòa) của dung môi trên dung dịch.

P_{dm}^0 là áp suất hơi (bão hòa) 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:

$$P_{dd} = (1 - X_{ct}) \times P_{dm}^0 \quad (8-20)$$

$$\Delta P = P_{dm}^0 - P_{dd} = X_{ct} \times P_{dm}^0 \quad (8-21)$$

$$\frac{P_{dm}^0 - P_{dd}}{P_{dm}^0} = \frac{\Delta P}{P_{dm}^0} \quad (8-22)$$

Với ΔP là độ hạ áp suất hơi của dung dịch.

$\frac{\Delta P}{P_{dm}^0}$ 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 $50^\circ C$. 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):

$$\Delta P = X_{\text{ct (glycerol)}} \times P_{\text{dm}(H_2O)}^0 = 0,00498 \times 92,5 \text{ mmHg} = 0,461 \text{ mmHg}$$

(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 ($M = 180,16 \text{ g/mol}$) trong 50g methanol ($CH_3OH = 32$) ở $21,2^\circ C$. Methanol nguyên chất ở nhiệt độ này có áp suất hơi bão hoà là 101 mmHg.

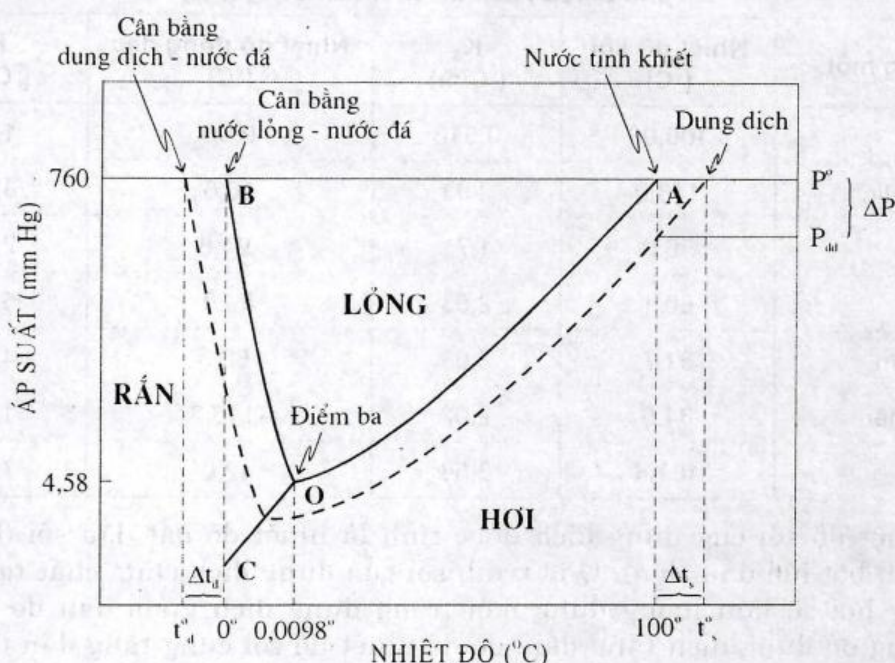
Giải:

$$\begin{aligned} \Delta P &= X_{\text{ct (aspirin)}} \times P_{\text{dm (methanol)}}^0 \\ &= \frac{\frac{2,00 \text{ g}}{180,16 \text{ g/mol}}}{\frac{2,00 \text{ g}}{180,16 \text{ g/mol}} + \frac{50,0 \text{ g}}{32,0 \text{ g/mol}}} \times 101 \text{ mmHg} \\ &= 0,713 \text{ mmHg} \end{aligned}$$

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:

$$\Delta t_s = K_s \times m \quad (8-23)$$

Ở đây, $\Delta t_s = t_{s(dd)}^o - t_{s(dm)}^o$ gọi là độ tăng nhiệt độ sôi của dung dịch.

với $t_{s(dd)}^o$ là nhiệt độ bắt đầu sôi của dung dịch.

$t_{s(dm)}^o$ 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)].



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

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)

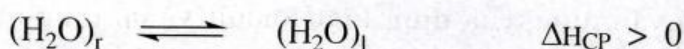
Dung môi	Nhiệt độ sôi (°C)	K_s (°C/m)	Nhiệt độ đông đặc (°C)	K_d (°C/m)
Nước	100,00	0,512	0,00	1,86
Acid acetic	118,0	2,93	16,6	3,90
Aceton	56,0	1,71	-94,8	2,40
Benzen	80,1	2,53	5,20	5,12
Cloroform	61,7	3,63	-63,5	4,70
Ethyl ether	34,6	2,02	-116,3	1,79
Phenol	181,4	3,56	42,0	7,27

- 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:





Như vậy, quá trình chuyển pha từ Rắn $\rightarrow$ 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:

$$\Delta t_d = K_d \times m \quad (8-24)$$

Ở đây, $\Delta t_d = t_{d(dm)}^0 - t_{d(dd)}^0$ gọi là độ hạ nhiệt độ đông đặc của dung dịch.

với $t_{d(dm)}^0$ là nhiệt độ đông đặc của dung môi nguyên chất.

$t_{d(dd)}^0$ 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 $-1,86^\circ C$ (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.



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

- 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:

$$\text{Số mol } C_2H_6O_2 = \frac{1\text{kg } C_2H_6O_2 (10^3 \text{ g/kg})}{62,07\text{g } C_2H_6O_2 / 1\text{mol } C_2H_6O_2} = 16,1 \text{ mol } C_2H_6O_2$$

$$\begin{aligned} \text{Nồng độ molan} &= \frac{\text{mol chất tan}}{\text{kg dung môi}} = \frac{16,1\text{mol } C_2H_6O_2}{4450\text{g } H_2O \times 1\text{kg}/10^3 \text{ g}} \\ &= 3,62 \text{ mol } C_2H_6O_2 / 1\text{kg } H_2O = 3,62 \text{ m} \end{aligned}$$

Áp dụng phương trình (8-23) với $K_s(H_2O) = 0,512$ (bảng 8.12):

$$\Delta t_s = 0,512 (^\circ\text{C/m}) \times 3,62 \text{ m} = 1,85^\circ\text{C}$$

$$t_{s(\text{dd})}^0 = t_{s(\text{dm})}^0 + \Delta t_s = 100^\circ\text{C} + 1,85^\circ\text{C} = 101,85^\circ\text{C}$$

Áp dụng phương trình (8-24) với $K_d(H_2O) = 1,86 (^\circ\text{C/m})$:

$$\Delta t_d = 1,86 (^\circ\text{C/m}) \times 3,62 \text{ m} = 6,73^\circ\text{C}$$

$$t_{d(\text{dd})}^0 = t_{d(\text{dm})}^0 - \Delta t_d = 0^\circ\text{C} - 6,73^\circ\text{C} = -6,73^\circ\text{C}$$

(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 saccharose trong 100g nước có nhiệt độ sôi là $100,149^\circ\text{C}$. Tính khối lượng phân tử saccharose?

Giải:

Phương trình (8-23) có thể viết dưới dạng khác:

$$\Delta t_s = K_s \times m = K_s \times \frac{W_2 / M_2}{W_1 / 1000} = K_s \times \frac{1000 \times W_2}{M_2 \times W_1} \quad (8-25)$$

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:

$$\begin{aligned} M_2 &= K_s \times \frac{1000 \times W_2}{W_1 \times \Delta t_s} = 0,51 \times \frac{1000 \times 10}{100 \times (100,149 - 100)} \\ &= 342 \text{ g/mol} \end{aligned}$$



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

- + Bài tập vận dụng 3: Độ hạ nhiệt độ đông đặc của dung dịch 2g 1,3-dinitrobenzen hoà tan trong 100g benzen là $0,6095^{\circ}\text{C}$. Tính khối lượng phân tử của 1,3-dinitrobenzen?

Giải:

Phương trình (8-24) có thể viết ở dạng khác:

$$\Delta t_d = K_d \times m = K_d \times \frac{W_2 / M_2}{W_1 / 1000} = K_d \times \frac{1000 \times W}{M_2 \times W_1} \quad (8-26)$$

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 ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) 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 $\Delta H_{\text{ht}} < 0$ 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:

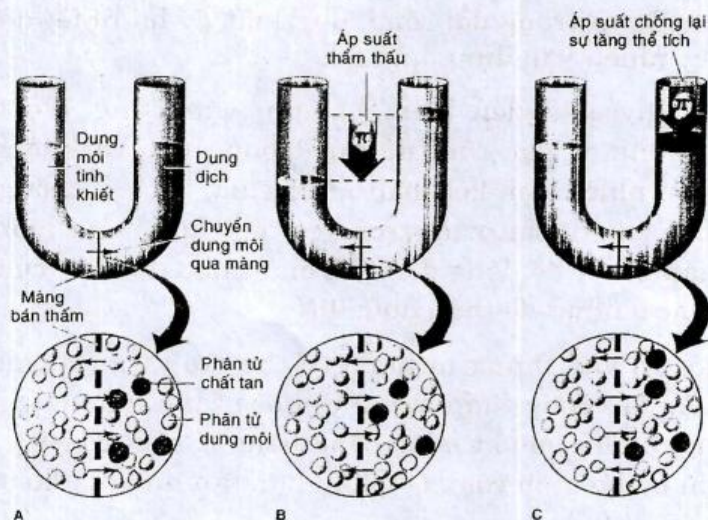
Theo quy luật tăng Entropy, các phân tử khí không ngừng chuyển động và có khuynh hướng tự nhiên chiếm toàn bộ không gian chứa nó. Chuyển động này gọi là *sự khuếch tán*. Hiện tượng cũng tương tự khi hình thành dung dịch: chất tan khuếch tán vào toàn bộ dung môi để tạo ra một hệ đồng nhất.

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 sulfate (CuSO_4), sau đó nhúng vào dung dịch kali hexacyanoferrat (II) ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) thì tại các lỗ của bình có kết tủa đồng hexacyanoferrat (II) ($\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$); 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 (π).

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:

$$\pi = \frac{n}{V}RT = MRT \quad (8-27)$$

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 $= 0,082 \frac{\text{L.atm}}{\text{mol} \cdot ^\circ \text{K}}$, 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 $M \approx m$ (vì khối lượng riêng của dung dịch nước lúc đó $d \approx 1 \text{ kg/L}$), nên:

$$\pi = mRT \quad (8-28)$$

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:

$$V(L) = \frac{nRT}{\pi} = \frac{1 \text{ mol} \times 0,082 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot ^\circ \text{K}} \times 273^\circ \text{K}}{1 \text{ atm}} = 22,4 \text{ L}$$

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 $\pi \approx 22,4 \text{ atm}$.

- + 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:

$$1 \text{ Osm} = 1000 \text{ mOsm}$$

- 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 $7,3 \pm 0,1 \text{ atm}$ hoặc 275 - 295 mOsm, trung bình là $286 \pm 4 \text{ mOsm}$.



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 thẩm 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 sirô 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 $\approx$ 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 $d = 1,0 \text{ g/mL}$ 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:

$$\pi = \frac{5 \text{ g } C_6H_{12}O_6}{180 \text{ g } C_6H_{12}O_6/\text{mol}} \times \frac{1000 \text{ mL } H_2O/L}{100 \text{ mL } H_2O} \times 0,082 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}} \times (273 + 37)^\circ\text{K}$$

$$= 7,06 \text{ atm}$$

Vậy, dung dịch glucose dùng tiêm truyền lượng lớn phải có nồng độ là 5% vì áp suất thẩm thấu của nó bằng tương đương với máu người.

Bài tập vận dụng 2: Pepsin là một enzym phân giải protein có mặt trong ống tiêu hóa. 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 $27,0^\circ\text{C}$. Tính phân tử lượng của pepsin.

Giải:

Áp dụng phương trình (8-27):

$$\pi = MRT = \frac{n}{V}RT \quad \text{hoặc} \quad \pi = \frac{\pi V}{RT}$$

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:



**THƯ VIỆN
HUBT**

$$\frac{\pi V}{RT} = \left(\frac{8,92 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \right) (0,0300 \text{ L})$$

$$= 1,43 \times 10^{-5} \text{ mol pepsin}$$

Như vậy, 0,500 g pepsin là $1,43 \times 10^{-5} \text{ mol}$. Tính khối lượng mol của nó:

$$? \text{ g/mol} = \frac{0,500 \text{ g}}{1,43 \times 10^{-5} \text{ mol}} = 3,5 \times 10^4 \text{ g/mol}$$

Phân tử lượng của pepsin gần đúng là 35000 đv¹²C, 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.

Giá trị đo được cho dung dịch chất điện ly

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: $\Delta P = i X_{\text{ct}} P_{\text{dm}}^0$

Đối với độ tăng nhiệt độ sôi: $\Delta t_s = i K_s m$

Đối với độ hạ nhiệt độ đông đặc: $\Delta t_d = i K_d m$

Đối với áp suất thẩm thấu:



THƯ VIỆN
HUBT

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 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; $i = 4$ cho FeCl_3 ... 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 $\Delta t_s = 0,049^\circ\text{C}$, còn dung dịch glucose 0,050 m không điện ly ($i = 1$) tính theo phương trình (8-23) cho $0,026^\circ\text{C}$, ta tính được:

$$i = \frac{\Delta t_s \text{ của dung dịch NaCl 0,050 m}}{\Delta t_s \text{ của dung dịch glucose 0,050 m}} = \frac{0,049^\circ\text{C}}{0,026^\circ\text{C}} = 1,9$$

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 $0,349^\circ\text{C}$ và $3,29^\circ\text{C}$, 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 $0,186^\circ\text{C}$ và $1,86^\circ\text{C}$, vậy:

$$\text{Đối với dung dịch KBr 0,10 m: } i = \frac{0,349^\circ\text{C}}{0,186^\circ\text{C}} = 1,88$$

$$\text{Đối với dung dịch KBr 1,0 m: } i = \frac{3,29^\circ\text{C}}{1,86^\circ\text{C}} = 1,77$$

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 $[\text{Na}^+\text{Cl}^-]$, bộ ba ion $[\text{Na}^+\text{Cl}^-\text{Na}^+]$ 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 $-0,0206^\circ C$. Hãy:

- Tính hệ số i của dung dịch acid ở nồng độ đã cho.
- Tính % số phân tử acid đã ion hoá trong dung dịch này.

Giải:

- Trước hết tính $m_{(\text{hiệu dụng})}$ tức nồng độ hoạt động thực tế:

$$\Delta t_d (\text{thực tế đo}) = K_d (H_2O) \times m_{(\text{hiệu dụng})}$$

$$m_{(\text{hiệu dụng})} = \frac{\Delta t_d (\text{thực tế đo})}{K_d (H_2O)} = \frac{0^\circ C - (-0,0206^\circ C)}{1,86^\circ C/m} = 0,0111m$$



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 Brønsted - 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.

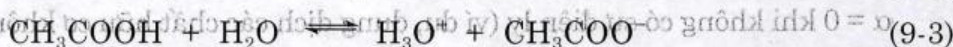
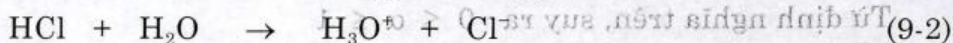
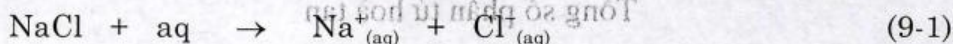
1. TRẠNG THÁI CỦA CHẤT ĐIỆN LY TRONG DUNG DỊCH

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:



(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).



THƯ VIỆN
HUBT

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:

$$\alpha = \frac{\text{Số phân tử điện ly}}{\text{Tổng số phân tử hoà tan}} \quad (9-4)$$

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 dẫn 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 tetracolorid	2,23
1-Pentanol	14,0	Pentan	1,84
Phenol	9,8		

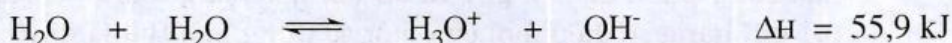


THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

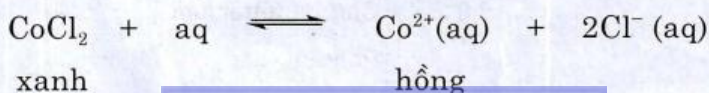
Nước ở điều kiện thường có $\epsilon = 78,5$ nên trong dung dịch nước, lực hút giữa các ion sẽ ~ 79 lần bé hơn so với trong tinh thể. Nước có hằng số điện môi lớn nhất trong số các dung môi thông dụng, nên nước là dung môi rất tốt hoà tan rất nhiều chất khác nhau [mặt khác cần chú ý, nếu có sự hình thành 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 ($\epsilon = 24,3$) hơn là trong hydro cyanid ($\epsilon = 110,0$) 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 $T \uparrow$, $\alpha \uparrow$ và ngược lại. Nếu quá trình điện ly phát nhiệt ($\Delta H < 0$) thì $T \uparrow$, $\alpha \downarrow$ và ngược lại. Như đã biết, quá trình hydrat hoá là phát nhiệt, nên nhìn chung $T \uparrow$ làm cản trở quá trình đó, $\alpha \downarrow$. 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 $T \uparrow$, $\alpha \uparrow$.
- Ví dụ 9.1: Nước khi phân ly hấp thu nhiệt đáng kể:



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:



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 %
<u>Acid</u>			<u>Base</u>		
HCl, HNO_3	0,90	90	KOH, NaOH	0,90-0,95	90-95
H_2SO_4	0,60	60	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	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	<u>Muối</u>		
HCN	0,0001	0,01	KCl	0,86	86
H_2O	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	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:

$m\alpha$ là số phân tử phân ly, sẽ tạo thành $m\alpha\gamma$ ion.

$m(1-\alpha)$ 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: $\alpha = \frac{i-1}{\gamma-1} \quad (9-5)$



THƯ VIỆN
HUBT

γ của mỗi chất đã biết (ví dụ, NaCl có $\gamma = 2$; Na_2SO_4 có $\gamma = 3$; Na_3PO_4 có $\gamma = 4$; ...), i có thể xác định được bằng cách đo ΔP , Δt_d , 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:

$$\lambda = \frac{1000 \chi}{C} = \chi \cdot V \quad \text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} / E \quad (9-6)$$

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 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Còn V (cm^3) là thể tích dung dịch chứa 1 đương lượng gam (E) chất tan, gọi là độ pha loãng:

$$V = \frac{1000 \text{ cm}^3 / \text{lít}}{C \text{ E/lít}}$$

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 $0,0293 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Tính độ dẫn điện đương lượng λ của dung dịch ở nồng độ đó.

Giải

Áp dụng phương trình (9-6):

$$\lambda = \frac{1000}{0,1} \times 0,0293 = 293 \quad \text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} / E$$

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 $\chi = 0,8 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Nước tinh khiết thông thường $\chi = 1 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Còn nước rất tinh khiết $\chi = 0,05 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$].

- 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:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} \quad (9-7)$$

- Nhờ định luật của Kohlrausch về sự chuyển động độc lập của các ion ở độ loãng vô cùng, ta tính được:

$$\lambda_{\infty} = I_{\text{c}}^{\circ} + I_{\text{a}}^{\circ} \quad (9-8)$$

I_{c}° là độ dẫn điện đương lượng của cation và I_{a}° là độ dẫn điện đương lượng của anion ở độ loãng vô cùng. I° 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 I° 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 = $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$, một thuốc an thần, gây ngủ và giãn cơ vân) ở dung dịch loãng vô tận là bao nhiêu? Biết rằng $\lambda_{\infty}(\text{HCl}) = 426,2$; $\lambda_{\infty}(\text{NaP} - \text{muối của HP}) = 73,5$ và $\lambda_{\infty}(\text{NaCl}) = 126,5 \text{ cm}^2.\Omega^{-1}/\text{E}$.

Giải

Theo định luật của Kohlrausch [phương trình (9-8)], ta có:

$$\lambda_{\infty}(\text{HP}) = I_{\text{H}^+}^{\circ} + I_{\text{P}^-}^{\circ} \quad (a)$$

$$\begin{aligned} \text{và} \quad \lambda_{\infty}(\text{HCl}) + \lambda_{\infty}(\text{NaP}) - \lambda_{\infty}(\text{NaCl}) &= \\ &= I_{\text{H}^+}^{\circ} + I_{\text{Cl}^-}^{\circ} + I_{\text{Na}^+}^{\circ} + I_{\text{P}^-}^{\circ} - I_{\text{Na}^+}^{\circ} - I_{\text{Cl}^-}^{\circ} = \\ &= I_{\text{H}^+}^{\circ} + I_{\text{P}^-}^{\circ} = \lambda_{\infty}(\text{HP}) \end{aligned} \quad (b)$$

Vậy (a) = (b), thay các trị số vào thu được:

$$\begin{aligned} \lambda_{\infty}(\text{HP}) &= \lambda_{\infty}(\text{HCl}) + \lambda_{\infty}(\text{NaP}) - \lambda_{\infty}(\text{NaCl}) \\ &= 426,2 + 73,5 - 126,5 = 373,2 \text{ cm}^2.\Omega^{-1}/\text{E} \end{aligned}$$



- 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 $\lambda_{\infty} = 390,2 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} / \text{E}$; còn độ dẫn điện của dung dịch acid acetic $6,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ là $\lambda = 21,1 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} / \text{E}$. Tính độ điện ly α của acid acetic ở nồng độ đó.

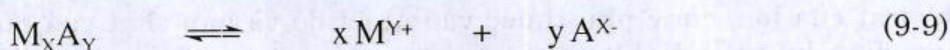
Giải

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 biểu diễn bằng phương trình:



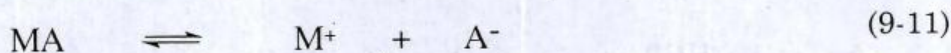
Theo định luật tác dụng khối lượng của Guldberg - Waage áp dụng cho hệ cân bằng thì:

$$K = \frac{[M^{y+}]^x [A^{x-}]^y}{[M_xA_y]} \quad (9-10)$$

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:



Gọi C là nồng độ mol/L lúc ban đầu, thì lúc cân bằng:

$$\begin{aligned} [M^+] &= [A^-] = \alpha C \\ [MA] &= (1 - \alpha) C \end{aligned}$$

$$\text{Vậy,} \quad K = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{(1 - \alpha) C} \quad (9-12)$$



$$\text{Rút ra: } K = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C \quad (9-13)$$

Vì $K = \text{const}$, 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 $1 - \alpha \approx \alpha$, lúc đó:

$$K = \alpha^2 C \quad \text{và} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} \quad (9-14)$$

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 $\alpha = 0,054$ của acid acetic ở nồng độ $6,0 \cdot 10^{-3}$ 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 :

$$K = \frac{0,054^2}{1 - 0,054} \times 6 \cdot 10^{-3} = 1,85 \cdot 10^{-5}$$

- *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.*

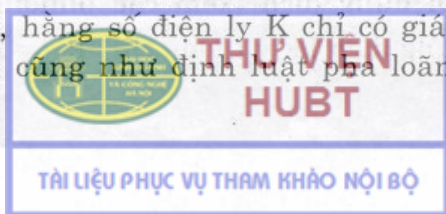
Vì K chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, không phụ thuộc vào nồng độ nên nó đặc trưng cho một chất điện ly khách quan hơn là độ điện ly α . Chẳng hạn, ở 25°C người ta tìm thấy các giá trị α và K của CH_3COOH như sau:

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
$K \cdot 10^{-5}$	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: $K \sim 10^{-5} \div 10^{-9}$ (ví dụ, CH_3COOH , NH_4OH)
- + Chất điện ly trung bình: $K \sim 10^{-2} \div 10^{-4}$ (ví dụ, H_3PO_4 , CHCl_2COOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$)
- + 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



dung 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:

$$\begin{aligned}
 K &= \frac{a_{M^{Y+}}^X \cdot a_{A^{X-}}^Y}{a_{M_X A_Y}} = \frac{([M^{Y+}] f_{M^{Y+}}^X) \cdot ([A^{X-}] f_{A^{X-}}^Y)}{([M_X A_Y] f_{M_X A_Y})} \\
 &= \frac{[M^{Y+}]^X [A^{X-}]^Y}{[M_X A_Y]} \cdot \frac{f_{M^{Y+}}^X f_{A^{X-}}^Y}{f_{M_X A_Y}} \quad (9-15)
 \end{aligned}$$

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:

$$a = f C \quad \text{và} \quad f = \frac{a}{C} \quad (9-16)$$

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: $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i / P_i^0$, 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 $P_i = X_i P_i^0$, 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 $P_i \neq X_i P_i^0$ 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:

$$P_i = (f_i X_i) P_i^0 \quad (9-17)$$

Tích số $f_i X_i$ gọi là hoạt độ, ký hiệu bằng chữ a, và thế hoá của cấu tử i trong dung dịch là:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i / P_i^0 = \mu_i^0 + RT \ln f_i X_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (9-18)$$

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^0 là thế hoá khi chất ở trạng thái chuẩn hoạt độ bằng đơn vị a^0 , 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 ($a^0 = 1$). 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, $a^0 = P_i^0 = 1 \text{ atm}$, vì thế $a_i = P_i / P_i^0 = P_i / 1 = P_i$. 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) $a^0 = X = 1$.
- + Đối với các chất tan $a^0 = 1$ 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 $a^0 = a_i = 1$.

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 (để 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 (Δt_d), 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:

$$I = \frac{1}{2} (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_i Z_i^2) = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 \quad (9-19)$$

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:

$$\text{a) } I_{\text{KCl}} = \frac{1}{2} [(0,01 \times 1^2) + (0,01 \times 1^2)] = 0,010$$

$$\text{b) } I_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{1}{2} [(0,02 \times 1^2) + (0,01 \times 2^2)] = 0,030$$

$$\text{c) } I_{\text{MgSO}_4} = \frac{1}{2} [(0,01 \times 2^2) + (0,01 \times 2^2)] = 0,040$$

d) $I_{\text{salicylic}} = 0,003$ (là lực ion của dung dịch acid salicylic 0,010M.

Cách tính cụ thể phải dùng công thức $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{KC}$ 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:

$$\begin{aligned} I_{\text{tổng}} &= I_{\text{KCl}} + I_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + I_{\text{MgSO}_4} + I_{\text{salicylic}} \\ &= 0,010 + 0,030 + 0,040 + 0,003 = 0,083 \end{aligned}$$

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



THƯ VIỆN
HUBT

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 $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

- + 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:

$$\lg f_i = -A Z_i^2 \sqrt{I} \quad (9-20)$$

A là một hệ số chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ và hằng số điện môi ϵ của dung môi:

$$A = \frac{1,824 \cdot 10^6}{(\epsilon \cdot T)^{3/2}} \quad (9-21)$$

Nếu dung môi là nước ($\epsilon = 78,5$) ở 25°C thì:

$$A = \frac{1,824 \cdot 10^6}{(78,5 \cdot 298)^{3/2}} = 0,51$$

và phương trình (9-20) viết lại cho dung dịch nước là:

$$\lg f_i = -0,51 Z_i^2 \sqrt{I} \quad (9-22)$$

[Tính tương tự cho các dung môi khác, ví dụ $A_{\text{acetone}} = 3,76$ (với $\epsilon = 20,70$), $A_{\text{ethanol}} = 2,96$ (với $\epsilon = 24,3$). 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:

$$\lg f_{\pm} = -A Z_{(+)} Z_{(-)} \sqrt{I} \quad (9-23)$$



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:

$$\lg f_{\pm} = -0,51 Z_{(+)} Z_{(-)} \sqrt{I} \quad (9-24)$$

- + 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 ($\text{At} = \text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = 694,8$, 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 $Z_{(+)} \cdot Z_{(-)} = 1 \times 2 = 2$,

$$I_{\text{At}} = \frac{1}{2} [(0,005 \times 2 \times 1^2) + (0,005 \times 2^2)] = 0,015$$

$$I_{\text{NaCl}} = \frac{1}{2} [(0,01 \times 1^2) + (0,01 \times 1^2)] = 0,01$$

$$I_{\text{tổng}} = 0,025$$

Áp dụng công thức (9-24):

$$\lg f_{\pm} = -0,51 \times 2 \times \sqrt{0,025}$$

$$f_{\pm} = 0,690$$

và $a_{\text{At}} = 0,690 \times 0,005 = 0,0035$. Đây chính là nồng độ hoạt động có hiệu lực của thuốc.

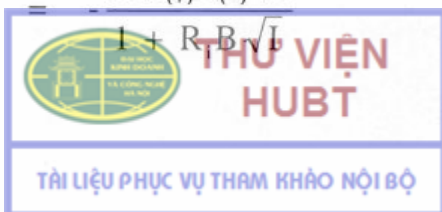
Chú ý rằng, mặc dù lực ion là tổng lực của tất cả các ion có mặt trong dung dịch, nhưng $Z_{(+)} \cdot Z_{(-)}$ là của thuốc cần xác định hệ số hoạt độ nên phải đưa tích số đó vào phương trình (9-24).

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:

$$\lg f_i = -\frac{A Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + R_i B \sqrt{I}} \quad (9-25)$$

hoặc hệ số hoạt độ ion trung bình của phân tử chất điện ly:

$$\lg f_{\pm} = -\frac{A Z_{(+)} Z_{(-)} \sqrt{I}}{1 + R B \sqrt{I}} \quad (9-26)$$



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 $R_i B \approx 1$, nên:

$$\lg f_i = - \frac{0,51 Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (9-27)$$

$$\lg f_{\pm} = - \frac{0,51 Z_{(+)} Z_{(-)} \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (9-28)$$

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:

$$\lg f_{\pm} = - \frac{A Z_{(+)} Z_{(-)} \sqrt{I}}{1 + R_i B \sqrt{I}} + C_1 \quad (9-29)$$

C_1 là hằng số kinh nghiệm chưa rõ bản chất và cách tính. C_1 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 ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3 = 254,24$, 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 $Z_{(+)} \cdot Z_{(-)} = 1 \times 1 = 1$, vậy:

$$\lg f_{\pm} = - \frac{0,51 \times 1 \times 1 \times \sqrt{0,09}}{1 + \sqrt{0,09}} = -0,76$$

$$a_{\text{thuốc}} = 0,76 \times 0,004 = 0,003$$

– 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 ($1\pm$)	Ion 2 điện tích ($2\pm$)	Ion 3 điện tích ($3\pm$)
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 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,007M.

Giải

Nhôm sulfat là chất điện ly mạnh điện ly hoàn toàn ($\alpha = 1$), nên:

$$C_{\text{Al}^{3+}} = 0,007 \times 2 = 0,0140 \text{ mol/L}$$

$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,007 \times 3 = 0,0210 \text{ mol/L}$$

Theo phương trình (9-19) thì:

$$I = \frac{1}{2} [(0,014 \times 3^2) + (0,021 \times 2^2)] \approx 0,1$$

Tra bảng 9.3 ở lực ion 0,1, được $f_{\text{Al}^{3+}} = 0,08$ và $f_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,33$, vậy hoạt độ:

$$a_{\text{Al}^{3+}} = 0,08 \times 0,0140 = 0,0011$$

$$a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,33 \times 0,0210 = 0,0069$$



Kết quả cho thấy, hoạt độ của Al^{3+} nhỏ hơn nồng độ ~ 13 lần, còn của SO_4^{2-} là ~ 3 lần.

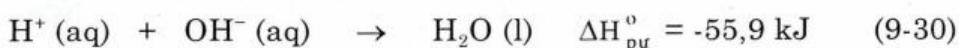
2. THUYẾT ACID - BASE

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

Năm 1884 nhà hoá học Thụy 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:



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:

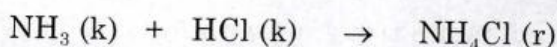
- Phản ứng với acid tạo thành muối;
- Làm biến đổi màu các chất chỉ thị, khác với màu do acid làm biến đổi (ví dụ, làm cho quỳ có màu xanh);
- Có vị "xà phòng" đặc trưng, bởi vì trong nước, các base đều điện ly ra ion chung là OH^- .

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 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 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:



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ



Rõ ràng, khái niệm về acid - base cần có một lý thuyết tổng quát hơn.

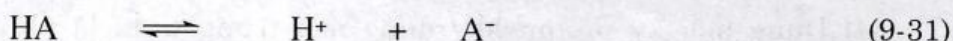
2.2. Thuyết Brønsted - Lowry (thuyết proton)

- Năm 1923, nhà hoá học Đan Mạch J.N. Brønsted (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 Brønsted - Lowry:

Acid là một phân tử (phân tử, ion) có thể cho một proton H^+ . Base là một phân tử (phân tử, ion) có thể nhận một proton H^+ .

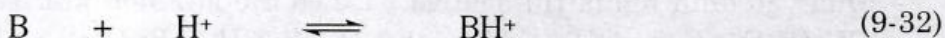
Base phải có một cặp electron tự do để liên kết với một ion H^+ .

Ký hiệu HA là một acid, nó cho một proton theo phản ứng:



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*.

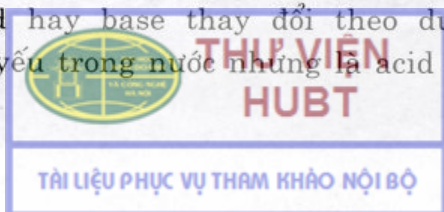
Ký hiệu B là một base, nó nhận một proton theo phản ứng:



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 Brønsted - Lowry, vì trong nước chúng vẫn điện ly (cho) ion H^+ (proton). Nhưng base Brønsted - 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 Brønsted - 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:

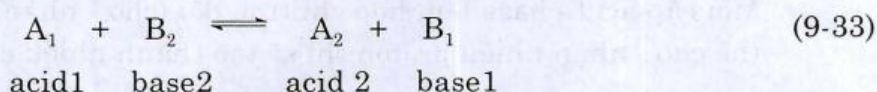
1) Dung môi ưa proton: là dung môi có khả năng nhận proton từ chất tan. Ví dụ, amoniac lỏng, aceton, ether.

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_3 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:



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.

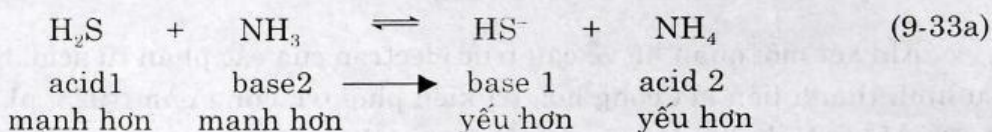
Bảng 9.4. Độ mạnh của một số cặp acid - base liên hợp
(acid mạnh nhất xếp trên cùng bên trái, base mạnh nhất xếp dưới cùng bên phải)

	ACID		BASE	
Mạnh	HCl	→	H ⁺ + Cl ⁻	Không đáng kể
	H ₂ SO ₄	→	H ⁺ + HSO ₄ ⁻	
	HNO ₃	→	H ⁺ + NO ₃ ⁻	
	H ₃ O ⁺	→	H ⁺ + H ₂ O	
Trung bình	HSO ₄ ⁻	⇌	H ⁺ + SO ₄ ²⁻	Rất yếu
	H ₂ SO ₃	⇌	H ⁺ + HSO ₃ ⁻	
	H ₂ PO ₄ ⁻	⇌	H ⁺ + H ₂ PO ₄ ⁻	
	HF	⇌	H ⁺ + F ⁻	
Yếu	CH ₃ COOH	⇌	H ⁺ + CH ₃ COO ⁻	Yếu
	H ₂ CO ₃	⇌	H ⁺ + HCO ₃ ⁻	
	H ₂ S	⇌	H ⁺ + HS ⁻	
	HSO ₃ ⁻	⇌	H ⁺ + SO ₃ ²⁻	
	H ₂ PO ₄ ⁻	⇌	H ⁺ + HPO ₄ ²⁻	
	NH ₄ ⁺	⇌	H ⁺ + NH ₃	
Rất yếu	HCO ₃ ⁻	⇌	H ⁺ + CO ₃ ²⁻	Trung bình
	HPO ₄ ²⁻	⇌	H ⁺ + PO ₄ ³⁻	
	H ₂ O	⇌	H ⁺ + OH ⁻	
Không đáng kể	HS ⁻	←	H ⁺ + S ²⁻	Mạnh
	OH ⁻	←	H ⁺ + O ²⁻	

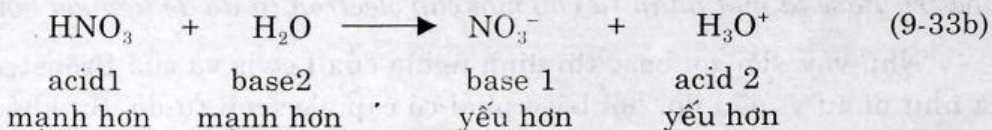
Từ bảng 9.4 có thể nhận xét:

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:



Có thể xem là phản ứng tranh chấp proton giữa NH₃ và SH⁻, trong đó NH₃ là base mạnh hơn nên đã thắng, phản ứng chuyển mạnh sang bên phải.

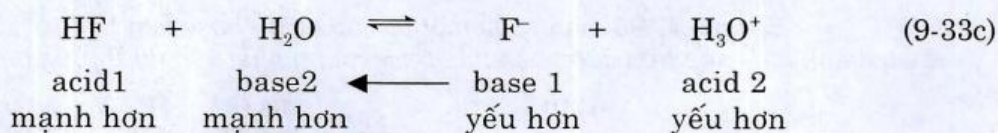


HNO₃ là một acid mạnh hơn H₃O⁺, nó điện ly hoàn toàn trong nước; NO₃⁻ là một base rất yếu không thể tranh chấp proton. Phản ứng (9-33b) là một chiều.



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ



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^-	$\rightleftharpoons$	H_2O	$+$ H_2O
Trung hoà	NH_4^+	$+$ OH^-	$\rightleftharpoons$	H_2O	$+$ NH_3
Trung hoà	HCl	$+$ NH_3	$\rightleftharpoons$	NH_4^+	$+$ Cl^-
Thuỷ phân	H_2O	$+$ CH_3COO^-	$\rightleftharpoons$	CH_3COOH	$+$ OH^-
Thuỷ phân	NH_4^+	$+$ H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	$+$ NH_3
Trao đổi	HCl	$+$ CN^-	$\rightleftharpoons$	HCN	$+$ Cl^-

Thuyết proton của Brønsted - 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 Brønsted - 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 Brønsted - Lowry, do đó khái quát hơn. Thực chất thì acid là những chất có orbital hoá trị trống để nhận cặp electron tự do.

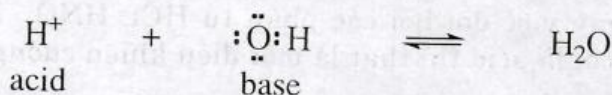


**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

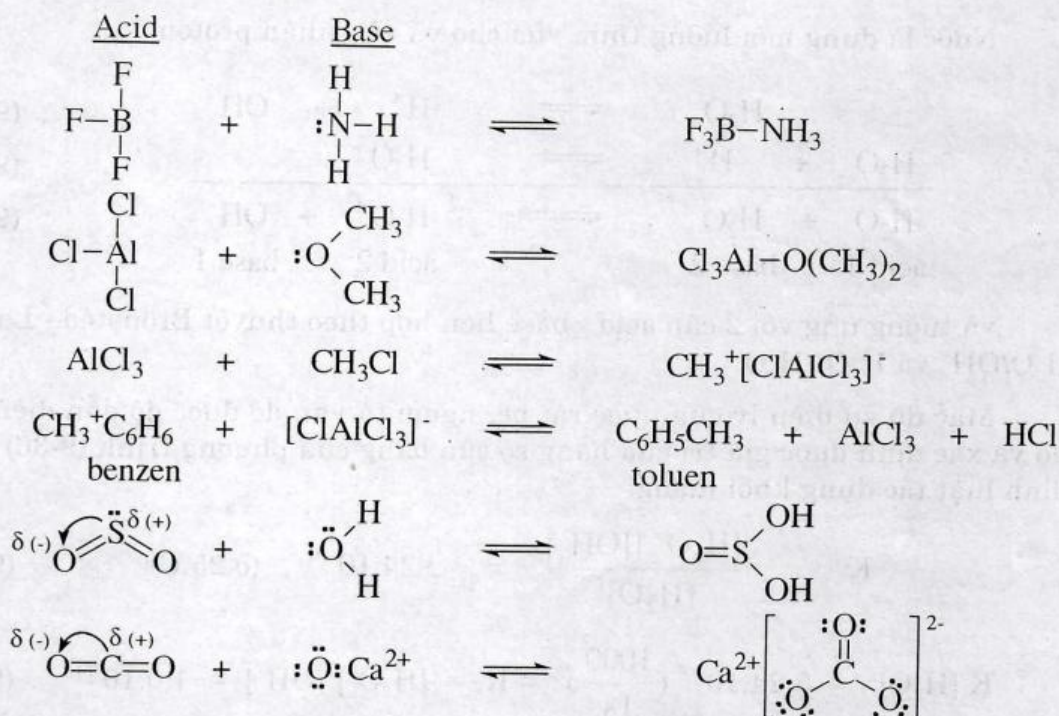
+ Ví dụ 9.11: Các phản ứng dưới đây là minh họa cho thuyết Lewis.

- Phản ứng trung hòa:

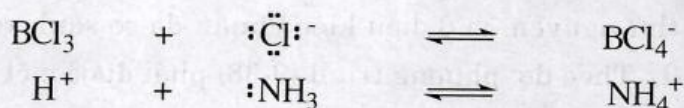


Vậy, proton (H^+) là một acid.

- Phản ứng giữa các phân tử:



- Phản ứng kết hợp:



- Phản ứng tạo phức trong dung dịch nước:



- Phản ứng thủy phân:



THƯ VIỆN
HUBT

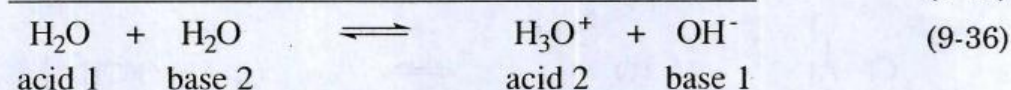
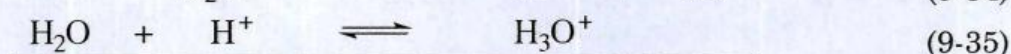
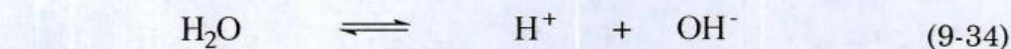
TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

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, HNO₃, H₂SO₄... 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:



và tương ứng với 2 cặp acid - base liên hợp theo thuyết Brønsted - Lowry: H₂O/OH⁻ và H₃O⁺/H₂O.

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:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 3,24 \cdot 10^{-18} \quad (\text{ở } 25^\circ\text{C}) \quad (9-37)$$

$$K [\text{H}_2\text{O}]^2 = 3,24 \cdot 10^{-18} \left(\frac{1000}{18} \right)^2 = K_n = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \quad (9-38)$$

(một cách chặt chẽ thì phải viết các nồng độ [] thành các hoạt độ a_{H^+} , a_{OH^-} , $a_{\text{H}_2\text{O}}$ không thứ nguyên, vì ở điều kiện chuẩn đã so sánh với các hoạt độ chuẩn $a^\circ = 1 \text{ mol/L}$. Theo đó, phương trình (9-38) phải được viết là:

$$a_{\text{H}^+} \times a_{\text{OH}^-} = 1,0 \times 10^{-14} \quad (9-39)$$

Hằng số K_n gọi là tích số ion của nước. Tích số này thay đổi theo nhiệt độ.

Vì một ion H₃O⁺ và một ion OH⁻ được phân ly từ một phân tử H₂O, do đó trong nước nguyên chất:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol/L} \quad (9-40)$$

(Nồng độ nước nguyên chất = $\frac{1000}{18,02} \approx 55,5\text{M}$, 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 tùy 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 $3,0 \cdot 10^{-4} M$. Tính $[OH^-]$ và cho biết dung dịch là acid, trung tính hay base?

Giải

$$[OH^-] = \frac{K_n}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{3,0 \times 10^{-4}} = 3,3 \times 10^{-11} M$$

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:

$$pH = -\lg [H_3O^+] \text{ hoặc } [H_3O^+] = 10^{-pH} \quad (9-41)$$

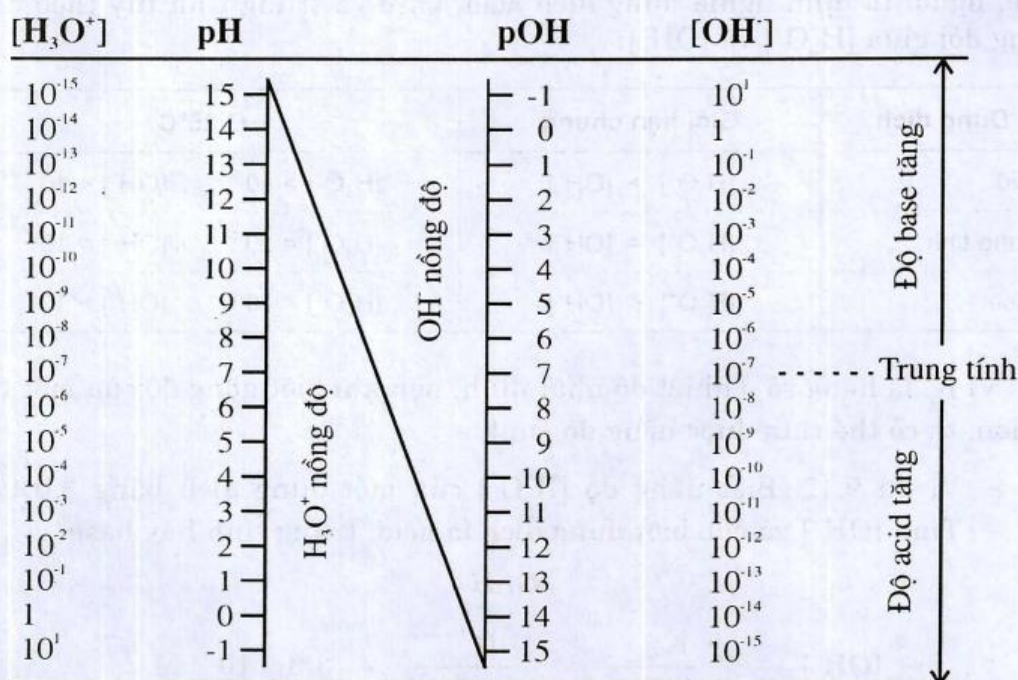
$$\text{và } pOH = -\lg [OH^-] \text{ hoặc } [OH^-] = 10^{-pOH} \quad (9-42)$$

Vì $K_n = [H_3O^+][OH^-] = 1,0 \times 10^{-14}$ nên người ta cũng hay dùng đại lượng:

$$pK_n = -\lg K_n = -\lg [H_3O^+][OH^-] = -\lg [H_3O^+] - \lg [OH^-] = pH + pOH = 14 \quad (9-43) \text{ (ở } 25^\circ C)$$

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

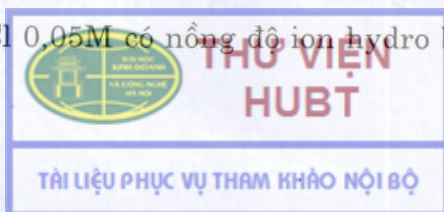
- b) Muốn định nghĩa chính xác hơn về pH thì cần phải thay thế $[H_3O^+]$ bằng hoạt độ ion hydro a_{H^+} để có:

$$pH = -\lg a_{H^+} \quad (9-44)$$

$$a_{H^+} = f_{\pm} C_{H_3O^+} = f_{\pm} [H_3O^+] = \text{Hệ số hoạt độ} \times \text{Nồng độ ion hydro}$$

+ 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.

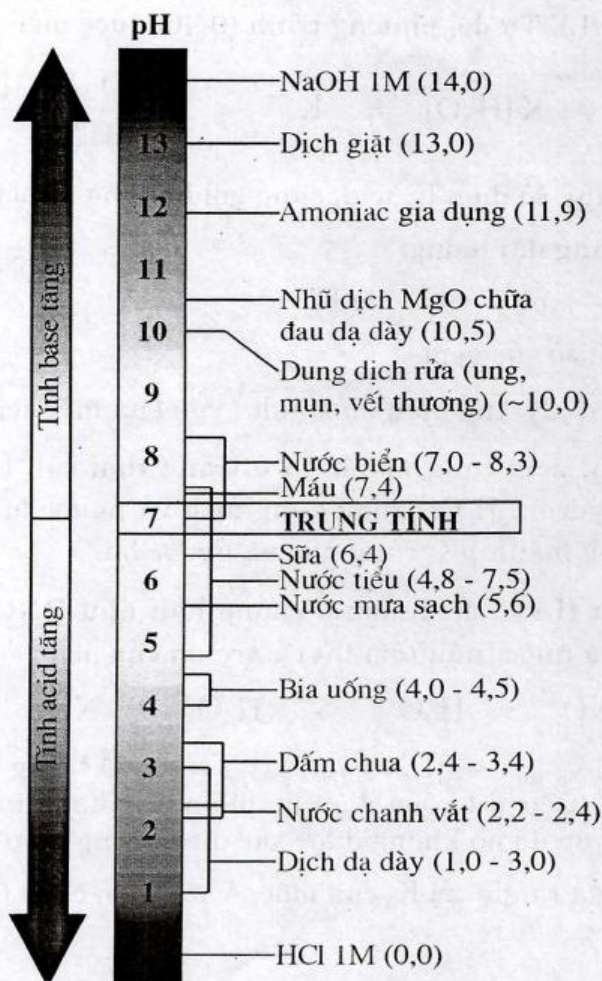
Giải

a) $\text{pH} = -\lg(5 \cdot 10^{-2}) = 1,30$

b) $\text{pH} = -\lg(0,83 \times 0,05) = 1,38$

c) $\text{pH} = -\lg(0,77 \times 0,05) = 1,41$

– 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



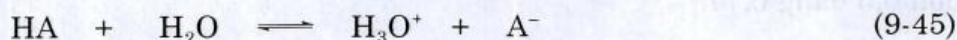
**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

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 :



Theo định luật tác dụng khối lượng, hằng số cân bằng của phản ứng được viết:

$$K = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]} \quad (9-46)$$

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 $25^\circ C$ vào khoảng $55,5 \text{ mol/L}$). Từ đó, phương trình (9-46) được biến đổi:

$$K[H_2O] = K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad (9-47)$$

K_a gọi là hằng số điện ly acid, cũng gọi là hằng số acid.

Người ta dùng đại lượng:

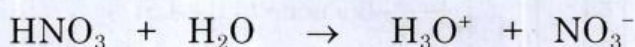
$$pK_a = -\lg K_a \quad (9-48)$$

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 tiêu thụ tất cả proton của acid:



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.

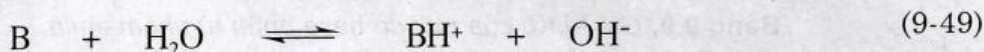
- Bảng 9.8 đưa ra giá trị K_a của một số acid đơn chức (một phân tử cho một proton).

Bảng 9.8. Giá trị K_a của một số acid đơn chức ở 25°C

Tên	Công thức	K_a	 Độ mạnh acid tăng
Acid iodic	HIO_3	$1,6 \times 10^{-1}$	
Acid clorơ	HClO_2	$1,1 \times 10^{-2}$	
Acid nitơ	HNO_2	$7,1 \times 10^{-4}$	
Acid hydrofluoric	HF	$6,8 \times 10^{-4}$	
Acid acetyl salicylic (aspirin)	$\text{CH}_3\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$3,27 \times 10^{-4}$	
Acid benzoic	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,3 \times 10^{-5}$	
Acid acetic	CH_3COOH	$1,8 \times 10^{-5}$	
Acid propanoic	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,3 \times 10^{-5}$	
Sulfacetamid	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$	$1,35 \times 10^{-6}$	
Sulfadiazin	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$	$3,3 \times 10^{-7}$	
Acid hypoclorơ	HClO	$2,9 \times 10^{-8}$	
Pentobarbital	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$	$1,0 \times 10^{-8}$	
Acid hypobromơ	HBrO	$2,3 \times 10^{-9}$	
Acid hydrocyanic	HCN	$6,2 \times 10^{-10}$	
Phenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,0 \times 10^{-10}$	
Acetaminophen (paracetamol)	$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$	$1,1 \times 10^{-10}$	
Acid iodor	HIO	$2,3 \times 10^{-11}$	

4.2. Sự điện ly của các base yếu

– Base yếu B trong dung dịch nước có phản ứng:



Ở đây, thuyết Brønsted - 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 Brønsted - Lowry không nhất thiết phải chứa sẵn nhóm OH trong cấu tạo của nó.

Phản ứng (9-49) có hằng số cân bằng:

$$K = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}][\text{H}_2\text{O}]}, \text{ xem } [\text{H}_2\text{O}] = \text{const thì:}$$

$$K[\text{H}_2\text{O}] = K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad (9-50)$$

K_b gọi là hằng số điện ly base, cũng gọi là hằng số base.

Người ta cũng dùng đại lượng:

$$pK_b = -\lg K_b \quad (9-51)$$

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 thu tóm proton của nước:



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:



$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1,76 \times 10^{-5} \quad (\text{ở } 25^\circ C)$$

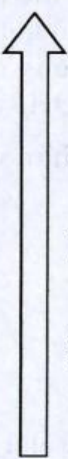
Do K_b nhỏ nên trong nước tồn tại chủ yếu các phân tử NH_3 (mặc dù trên nhãn lọ hoá chất vẫn ghi là “amoni hydroxyd”).

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.

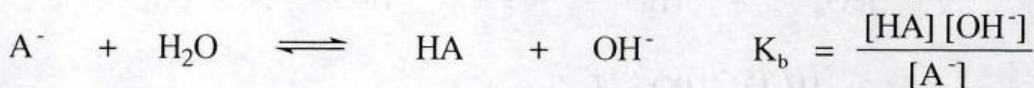
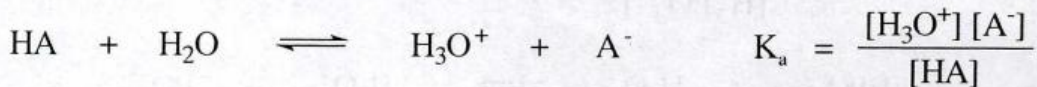
Bảng 9.9 ghi giá trị K_b của một số base phân tử trung hòa (nhóm amin).

Bảng 9.9. Giá trị K_b của một số base phân tử nhóm amin

Tên	Công thức	K_b	 Độ mạnh base tăng
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:



$$K_a \times K_b = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \times \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = [H_3O^+][OH^-] = K_n \quad (9-52)$$

$$\text{ở } 25^\circ\text{C}, K_a \times K_b = K_n = 1,0 \times 10^{-14} \quad (9-53)$$

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 $K_a(\text{HCN}) = 6,2 \times 10^{-10}$ 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:



$$K_{a_1} = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7,5 \times 10^{-3} \quad \text{và} \quad pK_{a_1} = -\lg K_{a_1} = 2,1$$



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

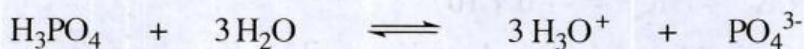


$$K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,2 \times 10^{-8} \quad \text{và} \quad \text{p}K_{a_2} = -\lg K_{a_2} = 7,2$$



$$K_{a_3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 3,6 \times 10^{-13} \quad \text{và} \quad \text{p}K_{a_3} = -\lg K_{a_3} = 12,4$$

Phản ứng điện ly tổng cộng:



$$K_{a_{\text{tổng}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot K_{a_3} = 1,7 \times 10^{-22}$$

$$\text{và} \quad \text{p}K_{a_{\text{tổng}}} = -\lg K_{a_{\text{tổng}}} = \text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2} + \text{p}K_{a_3} = 21,7$$

K_{a_1} , K_{a_2} , K_{a_3} gọi là các hằng số điện ly nấc.

$\text{p}K_{a_1}$, $\text{p}K_{a_2}$, $\text{p}K_{a_3}$ là các chỉ số sức acid nấc.

$K_{a_{\text{tổng}}}$, $\text{p}K_{a_{\text{tổng}}}$ 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 $K_{a_1} \gg K_{a_2}$ 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. $\text{p}K$ tổng cộng bằng tổng các $\text{p}K$ 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:



$$K_{b_1} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{K_n}{K_{a_3}} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{3,6 \times 10^{-13}} = 2,8 \times 10^{-2}$$

$$\text{p}K_{b_1} = -\lg K_{b_1} = 1,6$$

Ở đây là thể hiện mối quan hệ của cặp acid - base liên hợp $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$.



$$K_{b_2} = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{K_n}{K_{a_2}} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{6,2 \times 10^{-8}} = 1,6 \times 10^{-7}$$

$$\text{p}K_{b_2} = -\lg K_{b_2} = 6,8$$

Ở đây là thể hiện mối quan hệ của cặp acid-base liên hợp $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$.



$$K_{b_3} = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{K_n}{K_{a_1}} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{7,5 \times 10^{-3}} = 1,3 \times 10^{-12}$$

$$\text{p}K_{b_3} = -\lg K_{b_3} = 11,9$$

Ở đây là thể hiện mối quan hệ của cặp acid- base liên hợp $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$.

Và phản ứng điện ly base tổng cộng:



$$K_{b_{\text{tổng}}} = \frac{[\text{OH}^-]^3 [\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = K_{b_1} \cdot K_{b_2} \cdot K_{b_3} = 5,8 \times 10^{-21}$$

$$\text{và} \quad \text{p}K_{b_{\text{tổng}}} = -\lg K_{b_{\text{tổng}}} = \text{p}K_{b_1} + \text{p}K_{b_2} + \text{p}K_{b_3} = 20,3$$

- 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:

$$K_{a_1} \times K_{b_3} = K_{a_2} \times K_{b_2} = K_{a_3} \times K_{b_1} = K_n = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$K_{a_{\text{tổng}}} \times K_{b_{\text{tổng}}} = K_{a_1} \times K_{a_2} \times K_{a_3} \times K_{b_1} \times K_{b_2} \times K_{b_3} = K_n^3 = 10^{-42}$$

$$\text{p}K_{a_{\text{tổng}}} + \text{p}K_{b_{\text{tổng}}} = -\lg K_n^3 = 42$$

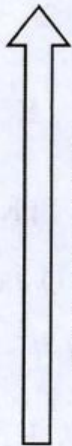


THƯ VIỆN
HUBT

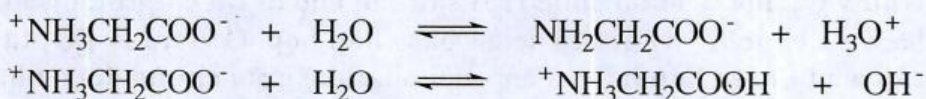
TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

– Bảng 9.10 cho biết hằng số điện ly của một số acid đa chức.

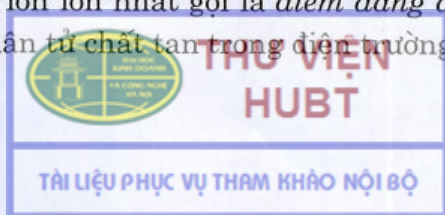
Bảng 9.10. Hằng số điện ly của một số acid đa chức

Tên	Công thức	K_{a_1}	K_{a_2}	K_{a_3}	
Acid oxalic	$H_2C_2O_4$	$5,6 \times 10^{-2}$	$5,4 \times 10^{-5}$		 Độ mạnh acid tăng
Acid phosphord	H_3PO_3	$3,0 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-7}$		
Acid sulfurd	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	$9,0 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-17}$		

– *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, glycine (H_2NCH_2COOH), là một acid amin có trong thành phần các dung dịch đậm để tiêm truyền, hoặc pha dung dịch để rửa trong phẫu thuật. Glycine hoạt động như một acid hoặc một base:



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). Tùy theo môi trường mà glycine 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.



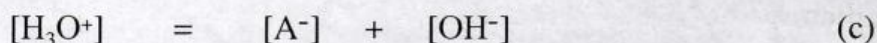
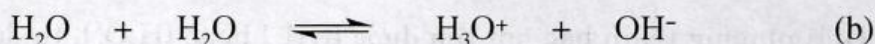
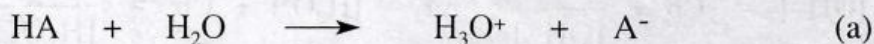
4.5. Cách tính pH một số dung dịch

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:



Căn cứ phương trình bảo toàn điện tích (c) và tích số nồng độ ion của nước theo (b) ta tính được:

$$[H_3O^+] = Ca + \frac{K_n}{[H_3O^+]} \quad (9-54)$$

Giải phương trình bậc 2: $[H_3O^+]^2 - Ca[H_3O^+] - K_n = 0$ 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 tùy ý. Nếu $Ca \geq 1,12 \cdot 10^{-7} M$ (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:

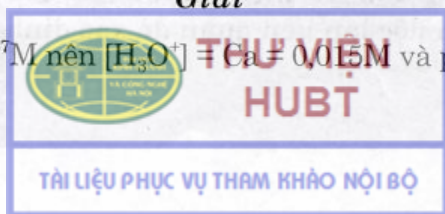
$$pH = -\lg Ca \quad (9-55)$$

Chú ý: Nếu dung dịch gồm chứa nhiều acid mạnh đơn chức HA_1 nồng độ Ca_1 , HA_2 nồng độ $Ca_2 \dots$ thì Ca trong (9-54) là tổng nồng độ các acid có mặt: $Ca = Ca_1 + Ca_2 + \dots$

+ 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) $[HNO_3] \gg 1,12 \cdot 10^{-7} M$ nên $[H_3O^+] = Ca = 0,015 M$ và $pH = -\lg(0,015) = 1,82$.

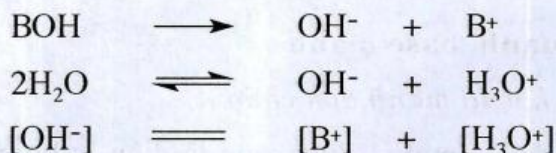


b) $[HCl] < 1,12 \cdot 10^{-7} M$ nên phải áp dụng (9-54), tìm được $[H_3O^+] = 1,6 \cdot 10^{-7} M$ và $pH = -\lg(1,6 \cdot 10^{-7}) = 6,80$.

c) Vì $Ca = 0,0100 + 0,0015 = 0,0115 M \gg 1,12 \cdot 10^{-7} M$ nên $[H_3O^+] = Ca = 0,0115 M$ và $pH = -\lg(0,0115) = 1,94$.

– *Tính pH của dung dịch base mạnh đơn chức:*

Base mạnh BOH, nồng độ C_b mol/L, điện ly hoàn toàn trong dung dịch nước. Bằng cách giống như đối với acid mạnh, xét 3 phương trình độc lập:



Rút ra:

$$[OH^-] = C_b + \frac{K_n}{[OH^-]} \quad \text{hay} \quad [H_3O^+] + C_b = \frac{K_n}{[H_3O^+]} \quad (9-56)$$

Giải phương trình bậc hai tìm được $[OH^-]$ hoặc $[H_3O^+]$, từ đó tính pH của dung dịch.

Nếu $C_b \geq 1,12 \cdot 10^{-7} M$ thì bỏ qua $[OH^-]$ do nước điện ly ra (nghĩa là chấp nhận dung dịch base có $pH \geq 7,05$, cách biệt 5% đơn vị pH so với giới hạn trung tính), do đó $[OH^-] = C_b$ và:

$$pH = 14 + \lg C_b \quad (9-57)$$

Nếu dung dịch gồm chứa nhiều base mạnh thì C_b 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 $C_b \gg 1,12 \cdot 10^{-7} M$ nên $pH = 14 + \lg 0,5 = 13,70$

b) Vì $C_b < 1,12 \cdot 10^{-7} M$ nên phải áp dụng (9-56), tìm được $[OH^-] = 1,6 \cdot 10^{-7} M \Rightarrow pOH = 6,80$ nên $pH = 14 - 6,80 = 7,20$.

c) Vì $C_b = 0,5 + 0,3 = 0,80 \gg 1,12 \cdot 10^{-7} M$, nên $pH = 14 + \lg 0,80 = 13,90$.

B. Dung dịch chứa một cặp acid - base liên hợp

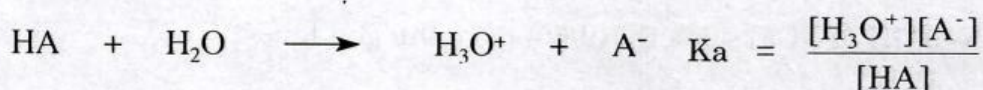
Một cặp acid - base liên hợp trong dung dịch tạo ra 4 nồng độ chưa biết (xem mục 4.3 phía trên) là $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, $[A^-]$ và $[HA]$ ở trạng thái cân bằng. Vậy cần 4 phương trình độc lập liên quan để xác định chúng, gồm:



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

- + Phương trình điện ly của acid yếu HA có nồng độ ban đầu Ca và hằng số cân bằng Ka:



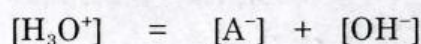
- + Phương trình điện ly của nước:



- + Phương trình bảo toàn nồng độ, với Cb là nồng độ ban đầu của base yếu liên hợp A⁻:



- + Phương trình bảo toàn điện tích:



Sau khi tổ hợp 4 phương trình trên và sắp xếp lại, thu được:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{(\text{Ca} - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-])}{(\text{Cb} + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])} \quad (9-58)$$

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 $[\text{OH}^-] = \frac{K_n}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ và sắp xếp lại, phương trình (9-58) trở thành:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_n}{\text{Ca} - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_n}{[\text{H}_3\text{O}^+]}} \quad (9-59)$$

Phương trình (9-59) cho phép tính $[\text{H}_3\text{O}^+]$, 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 $(K_n/[\text{H}_3\text{O}^+]^2) < 5\%$, nghĩa là khi $[\text{H}_3\text{O}^+] > 4,47 \cdot 10^{-7} \text{M}$ thì bỏ qua $[\text{H}_3\text{O}^+]$ do nước điện ly ra, do đó phương trình (9-59) trở thành:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{Ca - [H_3O^+]} \quad (9-60)$$

Nếu $([H_3O^+]/Ca) < 5\%$ thì (9-60) được thu gọn lại:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{Ca} \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_a Ca} \quad (9-61)$$

Ở đây cần hiểu, đòi hỏi Ca đủ lớn nhưng K_a 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 $\frac{Ca}{K_a} > 400$.

+ Ví dụ 9.16: Tính pH của các dung dịch: a) CH_3COOH 0,05M, $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$; b) acid orthohydroxybenzoic (HOC_6H_4COOH) 0,01M, $K_a = 1,06 \cdot 10^{-3}$ và c) HCN 1,0.10⁻⁴M, $K_a = 6,2 \cdot 10^{-10}$.

Giải

a) Áp dụng công thức (9-61) tìm được: $[H_3O^+] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,05} = 9,49 \cdot 10^{-4} M$. Kiểm tra giả thiết 5%: $\frac{9,49 \cdot 10^{-4}}{0,05} \times 100 = 1,9\% \ll 5\%$, hoặc $(Ca/K_a) = 2777 \gg 400$, vậy giả thiết đúng, nên $pH = -\lg(9,49 \cdot 10^{-4}) = 3,02$.

b) Áp dụng (9-61) tìm được: $[H_3O^+] = \sqrt{1,06 \cdot 10^{-3} \cdot 0,01} = 3,26 \cdot 10^{-3} M$. Kiểm tra giả thiết 5%: $\frac{3,26 \cdot 10^{-3}}{0,01} \times 100 \gg 5\%$ hoặc $(Ca/K_a) \ll 400$. Vậy, giả thiết sai. Phải áp dụng (9-60) bằng cách giải phương trình bậc hai, tìm thấy: $[H_3O^+] = 2,77 \cdot 10^{-3} M$. Vì giá trị này $\gg 4,47 \cdot 10^{-7} M$ nên có thể sử dụng và tìm được: $pH = -\lg(2,77 \cdot 10^{-3}) = 2,56$.

c) Áp dụng (9-61) và (9-60) đều cho $[H_3O^+] = 2,49 \cdot 10^{-7} M$, giá trị này $< 4,47 \cdot 10^{-7} M$. 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 $\left(\frac{[H_3O^+]^2 - K_n}{[H_3O^+]} \right) / Ca \leq 5\%$ thì (9-59) trở thành:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2 - K_n}{Ca}, \text{ do đó } [H_3O^+] = \sqrt{K_a Ca + K_n} \quad (9-62)$$

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

$$Ca \geq \frac{(4,47 \cdot 10^{-7})^2 - 10^{-14}}{4,47 \cdot 10^{-7} \cdot 0,05} = 8,49 \cdot 10^{-6} M.$$

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 $Ca = 1,0 \cdot 10^{-4} M > 8,49 \cdot 10^{-6} M$ nên áp dụng được (9-62), tìm thấy:

$$[H_3O^+] = \sqrt{6,2 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-4} + 10^{-14}} = 2,68 \cdot 10^{-7} M$$

và $pH = -\lg(2,68 \cdot 10^{-7}) = 6,57.$

– *Tính pH của dung dịch một base yếu đơn chức:*

Dung dịch chỉ chứa một base yếu nên trong (9-58) $Ca = 0$; thay $[H_3O^+] = \frac{K_n}{[OH^-]}$, thay $K_a = \frac{K_n}{K_b}$ và sắp xếp lại thì (9-58) trở thành:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2 - K_n}{C_b - \frac{[OH^-]^2 - K_n}{[OH^-]}} \quad (9-63)$$

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 $[OH^-] > 4,47 \cdot 10^{-7} M$ thì bỏ qua $[OH^-]$ do nước điện ly ra, (9-63) trở thành:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_b - [OH^-]} \quad (9-64)$$

Nếu $([OH^-]/C_b) < 5\%$ hay $\frac{C_b}{K_b} > 400$ thì sử dụng công thức:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_b} \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{K_b C_b} \quad (9-65)$$

Nói chung, nếu $C_b \geq 8,49 \cdot 10^{-6} M$ đều có thể áp dụng:

$$[OH^-] = \sqrt{K_b C_b + K_n} \quad (9-66)$$

- + 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 $K_b = 2,6 \cdot 10^{-6}$.

Giải

Áp dụng công thức (9-66) vì $C_b = 0,0025M > 8,49 \cdot 10^{-6}M$, tìm được:

$$[OH^-] = \sqrt{2,6 \cdot 10^{-6} \cdot 0,0025 + 10^{-14}} = 8,06 \cdot 10^{-5}M$$

$$pH = 14 + \lg(8,06 \cdot 10^{-5}) = 9,91$$

– 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 C_a , C_b được thêm vào nên nhìn chung lớn hơn nhiều $[H_3O^+]$ và $[OH^-]$. Vậy phương trình (9-58) trở thành:

$$[H_3O^+] = \frac{K_a C_a}{C_b} \quad (9-67)$$

- + 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):

$$[H_3O^+] = \frac{(1,8 \cdot 10^{-5}) \cdot 0,12}{0,16} = 1,35 \cdot 10^{-5}M$$

$$\text{và } pH = -\lg(1,35 \cdot 10^{-5}) = 4,87$$

$$b) K_a_{(NH_4^+)} = \frac{K_n}{K_b_{(NH_3)}} = \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}}, \text{ tính ngay pH theo (9-67):}$$

$$pH = -\lg\left(\frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} \times \frac{0,2}{0,3}\right) = 9,42$$

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 ($K_{a1}/K_{a_{i-1}} \approx 10^4$). Do đó, khi $K_{a1}/K_{a_2} \approx 10^3 \div 10^4$ 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.



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

Giải

Vì $K_{a1}/K_{a2} = (7,5 \cdot 10^{-3})/(6,2 \cdot 10^{-8}) = 1,2 \cdot 10^5$ nên áp dụng theo công thức (9-61) để tìm: $pH = -\lg \sqrt{7,5 \cdot 10^{-3} \cdot 5} = 0,71$

– Tính pH của dung dịch một base đa chức:

Giống như đối với acid yếu đa chức ở trên, khi $K_{b1}/K_{b2} \approx 10^3 \div 10^4$ 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 $K_{b1}(PO_4^{3-})/K_{b2}(H_2PO_4^{2-}) = (2,8 \cdot 10^{-2})/(1,6 \cdot 10^{-7}) = 1,75 \cdot 10^5$ nên áp dụng (9-65) và tính:

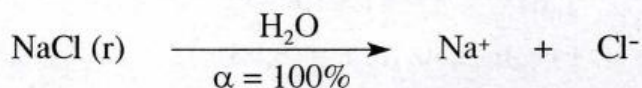
$$pH = 14 + \lg \sqrt{2,8 \cdot 10^{-2} \cdot 0,55} = 13,09$$

Chú ý: trường hợp các hằng số điện ly $K_{a1}, K_{a2} \dots$ hoặc $K_{b1}, K_{b2} \dots$ 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 ($pH \approx 7$) vì các ion không phản ứng với nước. Chẳng hạn:



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 $K_{a_{Al(H_2O)_6^{3+}}} = 1,2 \cdot 10^{-5}$.



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

Giải

Cation Al^{3+} trong dung dịch là một acid yếu phản ứng với nước:



pH của dung dịch được tính như đối với một acid yếu. Áp dụng công thức (9-61), tìm được: $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{1,2 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01} = 3,46 \cdot 10^{-4} \text{M}$ thoả mãn giả thiết 5% nên

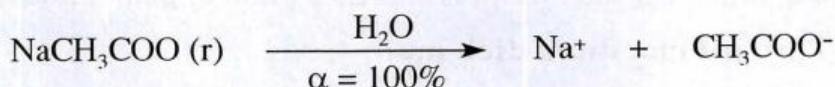
$$\text{pH} = -\lg(3,46 \cdot 10^{-4}) = 3,46$$

Ví dụ muối thuộc loại này như: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$...

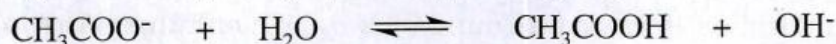
- Muối của acid yếu và base mạnh tạo ra dung dịch có tính base ($\text{pH} > 7$) vì anion phản ứng như một base yếu, còn cation thì không.

+ Ví dụ 9.22: Tính pH của dung dịch NaCH_3COO 0,13M.

Giải



Anion CH_3COO^- trong dung dịch là một base yếu phản ứng với nước:



Áp dụng (9-65):

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_n}{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})} \cdot \text{Cb}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} \cdot 0,13} = 8,50 \cdot 10^{-6} \text{M} \text{ thoả mãn}$$

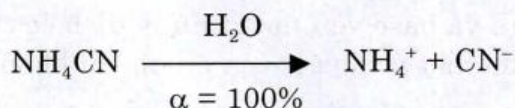
giả thiết 5% nên $\text{pH} = 14 + \lg(8,50 \cdot 10^{-6}) = 8,93$

Ví dụ muối thuộc loại này như: KCN , Na_2CO_3 , K_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{CN})_2$, 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



Những thành phần chính trong dung dịch là NH_4^+ , CN^- , H_2O có các phản ứng:

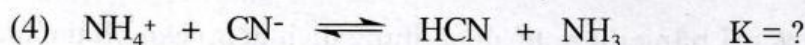


THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

- (1) $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_{a(1)} = 5,7 \cdot 10^{-10}$
 (2) $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^- \quad K_{b(2)} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ do } K_{a(2)} = 6,2 \cdot 10^{-10}$
 (3) $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \quad K_n = 1,0 \cdot 10^{-14}$

và phản ứng trung hoà giữa acid NH_4^+ và base CN^- :



Trước hết tìm các công thức lý thuyết chung cho loại muối này. Từ cân bằng (4), cho:

$$K = \frac{[\text{HCN}][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+][\text{CN}^-]} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \times \frac{[\text{HCN}]}{[\text{CN}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_{a(1)}}{K_{a(2)}} \quad (9-68)$$

Lập bảng phản ứng:

	NH_4^+	$+$	CN^-	$\rightleftharpoons$	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 $K_{a(1)}C_m \gg 10^{-14}$ và $K_{a(2)}C_m \gg 10^{-14}$).

Từ bảng phản ứng cho thấy $[\text{NH}_4^+] = [\text{CN}^-]$ và $[\text{HCN}] = [\text{NH}_3]$, đưa các nồng độ này vào tích số sau để thu được:

$$K_{a(1)} \cdot K_{a(2)} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \times \frac{[\text{CN}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a(1)}K_{a(2)}} \Rightarrow \text{pH} = -\lg \sqrt{K_{a(1)}K_{a(2)}} \quad (9-69)$$

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:

$$\text{pH} = -\lg \sqrt{(5,7 \cdot 10^{-10}) \cdot (6,2 \cdot 10^{-10})} = 9,23$$

5. DUNG DỊCH ĐỆM. CHẤT CHỈ THỊ pH

5.1. Dung dịch đệm

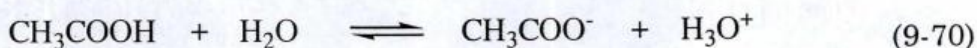
- Dung dịch đệm là dung dịch có giá trị pH hầu như không thay đổi khi pha loãng hoặc khi thêm một lượng nhỏ acid mạnh hay base mạnh vào nó.



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 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCH}_3\text{COO}$ 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 Brønsted - Lowry, ví dụ như cặp $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ (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 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCH}_3\text{COO}$ trong dung dịch thiết lập cân bằng:



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \times 10^{-5} \quad (9-71a)$$

$$\text{Rút ra: } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (9-71b)$$

Muối NaCH_3COO điện ly hoàn toàn:



$$\text{nên } [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{từ muối}} = [\text{Muối}]$$

Vậy:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{dung dịch}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{từ muối}} + [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{từ acid}} \quad (9-73)$$

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 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{từ acid}}$, nên:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{dung dịch}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{từ muối}} = [\text{Muối}]_{\text{toàn phần ban đầu}}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{dung dịch}} = [\text{Acid}]_{\text{toàn phần ban đầu}}$$



Thay các nồng độ trên vào phương trình (9-71b), ta có:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{Acid}]}{[\text{Muối}]} \quad (9-74)$$

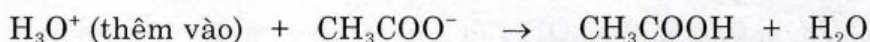
[đây chính là phương trình (9-67) đã biết].

Từ (9-74) tính pH của hệ đệm $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{Muối}]}{[\text{Acid}]} \quad (9-75)$$

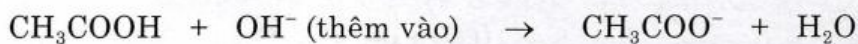
Hệ đệm đang xét giữ được pH hằng định, vì:

- + 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:



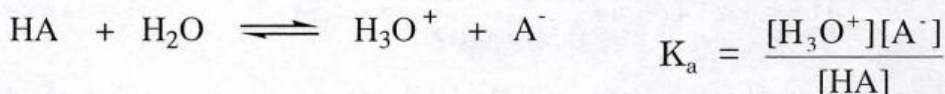
Nhờ đó, pH của hệ hầu như không thay đổi.

- + 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:



Nhờ đó, pH của hệ gần như được hằng định.

- + Vì $\text{p}K_a$ là hằng số, do đó pH của dung dịch đệm chỉ phụ thuộc tỷ số $[\text{Muối}]/[\text{Acid}]$. 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:



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = K_a \frac{[\text{Acid}]}{[\text{Base}]} \quad (9-76)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (9-77)$$

Rút ra chung cho mọi cặp acid – base:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acid}]} \quad (9-78)$$



THƯ VIỆN
HUBT

Phương trình sau cùng 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 $\text{p}K_a = -\lg K_a = 4,74$.

Dùng phương trình (9-78), tìm được:

$$\text{pH} = 4,74 + \lg \frac{0,50}{0,50} = 4,74$$

b) Thêm 0,02 mol NaOH vào 1 lít dung dịch đệm, do phản ứng trung hoà:



mà nồng độ acid (CH_3COOH) của hệ giảm còn $(0,50 - 0,02)\text{M}$ và nồng độ base (CH_3COO^- , dạng muối) của hệ tăng thêm thành $(0,50 + 0,02)\text{M}$. Vậy:

$$\text{pH} = 4,74 + \lg \frac{0,50 + 0,02}{0,50 - 0,02} = 4,77$$

c) Thêm 0,02 mol HCl vào 1 lít dung dịch đệm, do phản ứng trung hoà:



mà nồng độ base (CH_3COO^-) của hệ giảm còn $(0,50 - 0,02)\text{M}$ và nồng độ acid (CH_3COOH) của hệ tăng thêm thành $(0,50 + 0,02)\text{M}$. Vậy:

$$\text{pH} = 4,74 + \lg \frac{0,50 - 0,02}{0,50 + 0,02} = 4,71$$

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 $\pm 0,03$ đơn vị pH, tương ứng với sự thay đổi $\sim 0,6\%$ 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 $\text{CH}_3\text{COOH}/(\text{Na}^+)\text{CH}_3\text{COO}^-$; $\text{H}_2\text{CO}_3/(\text{Na}^+)\text{HCO}_3^-$; $\text{H}_3\text{PO}_4/(\text{Na}^+)\text{H}_2\text{PO}_4^-$.

- 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

$$a) \quad pH = 3,74 + \lg \frac{0,10}{0,05} = 4,04$$

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:

$$\begin{aligned} pH &= pK_a + \lg \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} + \lg f_{HCOO^-} \\ &= 3,74 + \lg \frac{0,10}{0,05} - \frac{0,51 \sqrt{0,10}}{1,0 + \sqrt{0,10}} = 3,92 \end{aligned}$$

- *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



THƯ VIỆN
HUBT

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:

$$\beta = \frac{\Delta B}{\Delta pH} = - \frac{\Delta A}{\Delta pH} \quad (9-79)$$

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 $\Delta pH < 0$ 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 $[\text{Base}]/[\text{Acid}]$. Dung lượng đệm sẽ lớn khi $[\text{Base}] \approx [\text{Acid}]$. Ngược lại, khi 2 nồng độ đó khác nhau nhiều thì dung lượng đệm càng nhỏ, hiệu lực đệm yếu dần. Để minh họa, ta trở lại ví dụ 9.33: tỷ số $[\text{Base}]/[\text{Acid}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,50/0,50 = 1$ đã cho kết quả là pH chỉ thay đổi 0,03 đơn vị ($= \Delta pH$) khi thêm 0,02 mol NaOH ($= \Delta B$) vào 1 lít dung dịch đệm, dung lượng đệm tính theo công thức (9-79) cho $\beta_1 = 0,02/0,03 \approx 0,67$. Giả sử bây giờ thay đổi tỷ số thành phần của dung dịch đệm khác 1, chẳng hạn $[\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,40/0,60$, dung dịch lúc này có:

$$\text{pH} = 4,74 + \lg \frac{0,40}{0,60} = 4,56$$

Nếu vẫn thêm 0,02 mol NaOH vào 1 lít dung dịch đệm này thì:

$$\text{pH} = 4,74 + \lg \frac{0,40 + 0,02}{0,60 - 0,02} = 4,60$$

Vậy pH đã thay đổi 0,04 đơn vị và $\beta_2 = 0,02/0,04 = 0,50$ nhỏ hơn β_1 đã xét ở trên.

Tóm lại, ở nồng độ nhất định, một dung dịch đệm có $\text{pH} = \text{pK}_a$ (nghĩa là khi $[\text{Base}] = [\text{Acid}]$) 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

$$[\text{Acid}] + [\text{Base}] = C_a + C_b = C$$

- 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:



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

$$\beta = \frac{dC_b}{dpH} = \frac{dC_b}{-d \lg[H_3O^+]} = -2,303 \frac{dC_b}{d \ln[H_3O^+]} \quad (9-80)$$

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:

$$\beta = 2,303 C \frac{K_a [H_3O^+]}{(K_a + [H_3O^+])^2} \quad (9-81)$$

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:

$$\beta_{\max} = 2,303 C \times \frac{[H_3O^+]^2}{(2[H_3O^+])^2} = 2,303 \frac{0,5C \times 0,5C}{C} = 0,576 C \quad (9-82)$$

Ta thấy, cả β và $\beta_{\max}$ 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 $[\text{Base}]/[\text{Acid}]$ 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 $0,1 < [\text{Base}]/[\text{Acid}] < 10$, và theo phương trình Henderson (9-78) thì:

$$pH = pK_a + \lg \frac{10}{1} = pK_a + 1$$

$$\text{và } pH = pK_a + \lg \frac{1}{10} = pK_a - 1$$

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 $[\text{Base}]/[\text{Acid}]$, 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 $[\text{Base}]$ và $[\text{Acid}]$ đều lớn.



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

b) Ở mỗi giá trị xác định của nồng độ tổng C, dung lượng đệm là cực đại khi $\text{pH} = \text{pK}_a$.

c) Vùng đệm tốt nhất được sử dụng là trong giới hạn $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$.

+ Ví dụ 9.26: Tính dung lượng đệm của dung dịch gồm $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCH}_3\text{COO}$ có nồng độ đồng mol 0,50M.

Giải

Dùng phương trình (9-81) với $C_a = C_b = 0,50\text{M}$ được:

$$\beta = 2,303 \times \frac{0,50 \times 0,50}{(0,50 + 0,50)} = 0,576$$

Đây cũng là giá trị $\beta_{\max}$ đối với các dung dịch có $C = C_a + C_b = 1\text{M}$.

+ Ví dụ 9.27: Hãy điều chế một dung dịch đệm $\text{pH} = 5,00$ 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 $\text{pK}_a = 4,74$ là phù hợp trong trường hợp này.

2) Tỷ lệ $[\text{Base}]/[\text{Acid}] = [\text{Muối}]/[\text{Acid}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}]$ tìm được từ phương trình Henderson (9-78):

$$5 = 4,74 + \lg \frac{[\text{Muối}]}{[\text{Acid}]}, \text{ nên } [\text{Muối}]/[\text{Acid}] = 1,82/1$$

3) Sử dụng phương trình (9-81) để tính $C = [\text{Muối}] + [\text{Acid}]$, với K_a , nồng độ $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 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 $[\text{Muối}] = 1,82 [\text{Acid}]$

từ 3) có $C = [\text{Muối}] + [\text{Acid}] = 0,379$

do đó $[\text{Acid}] = 0,134 \text{ mol/L}$

$$[\text{Muối}] = 1,82 \times [\text{Acid}] = 0,244 \text{ mol/L}$$

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 dọa.



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 $\text{H}_2\text{CO}_3/(\text{Na}^+)\text{HCO}_3^-$; $(\text{Na}^+)\text{H}_2\text{PO}_4^-/(\text{Na}^+)\text{HPO}_4^{2-}$ và các protein trong huyết tương; hemoglobin/oxyhemoglobin trong tế bào hồng cầu.

+ Ví dụ 9.28:

a) Tính tỷ số $[\text{NaHCO}_3]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$ tồn tại trong huyết tương của máu người bình thường. Lực ion của máu $\sim 0,20$.

b) Tính dung lượng đệm β của hệ đệm $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$.

c) Biết dung lượng đệm của máu toàn phần $\sim 0,039$ và của các thành phần khác trong huyết tương $\sim 0,004$, tính dung lượng đệm của các tế bào hồng cầu.

Giải

a) Áp dụng phương trình Henderson (9-78) với $\text{pK}_{a_1(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 6,3$, máu người bình thường có $\text{pH} = 7,4$ và lực ion $I \approx 0,20$, thì:

$$7,4 = 6,3 + \lg \frac{[\text{NaHCO}_3]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} - \frac{0,51 \sqrt{0,20}}{1,0 + \sqrt{0,20}}$$

Tìm thấy:

$$\lg \frac{[\text{NaHCO}_3]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \approx 1,3 \quad \text{và} \quad \frac{[\text{NaHCO}_3]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \approx 20/1$$

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 $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ ở trên khi cuối mục a) đã biết:

$$C = [\text{NaHCO}_3] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = 0,025 + 0,00125 = 0,02625\text{M}$$

$$\text{và } K_{a_1(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 4,5 \times 10^{-7}, \text{ pH sinh lý là } 7,4 \text{ tương ứng } [\text{H}_3\text{O}^+] = 4,0 \times 10^{-8}$$

M thì phương trình (9-81) cho kết quả:

$$\begin{aligned} \beta_{\text{H}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3} &= 2,303 \times 0,02625 \times \frac{(4,5 \times 10^{-7})(4,0 \times 10^{-8})}{(4,5 \times 10^{-7} + 4,0 \times 10^{-8})^2} \\ &= 0,005 \end{aligned}$$



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

c) Vì biết rằng dung lượng đệm toàn phần bằng tổng dung lượng đệm của các thành phần, ta có:

$$\begin{aligned}\beta_{\text{toàn phần của máu}} &= \beta_{\text{huyết tương}} + \beta_{\text{hồng cầu}} \\ &= (\beta_{\text{H}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3} + \beta_{\text{khác}}) + \beta_{\text{hồng cầu}}\end{aligned}$$

$$0,039 = 0,005 + 0,004 + \beta_{\text{hồng cầu}}$$

$$\text{kết quả } \beta_{\text{hồng cầu}} = 0,03$$

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 ướt) 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.

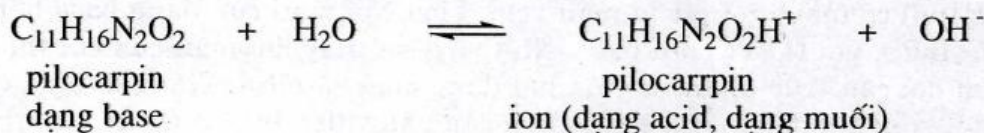
Cần biết rằng, *dạng không điện ly của một thuốc acid yếu hay base yếu thường có hoạt tính điều trị cao hơn dạng muối điện ly*. Bởi vì, dạng không điện ly tan trong lipid và có thể thẩm thấu vào các màng của cơ thể nhanh hơn, trong khi đó dạng ion của thuốc không tan trong lipid, khó thẩm thấu qua các 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 $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (thuốc co đồng tử dùng cho mắt, điều trị tăng nhãn áp, glôcôm góc mở) là một alcaloid, có $\text{pK}_b = 7,15$ 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:



Theo phương trình Henderson (9-78), ta có:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acid}]} = (14 - \text{pK}_b) + \lg \frac{[\text{Base}]}{[\text{Muối}]}$$

$$7,4 = (14 - 7,15) + \lg \frac{[\text{Base}]}{[\text{Muối}]}$$

$$\lg \frac{[\text{Base}]}{[\text{Muối}]} = 0,55$$

$$\begin{aligned} \% \text{ mol base} &= \frac{[\text{Base}]}{[\text{Muối}] + [\text{Base}]} \times 100 \\ &= \frac{3,55}{1 + 3,55} \times 100 = 78\% \end{aligned}$$

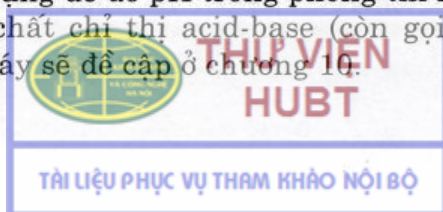
Trong thực tế, để tăng độ tan của một base alcaloid, người ta pha chế thuốc ở pH thấp (vùng acid), hoặc sử dụng dạng muối dễ tan (chẳng hạn, pilocarpin hydroclorid), vì dạng base tự do ở pH cao thường bị kết tủa từ từ trong dung dịch. Như vậy, dung dịch phải được đệm ở pH đủ thấp để bảo quản (ngăn ngừa thuốc bị kết tủa do thủy 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.

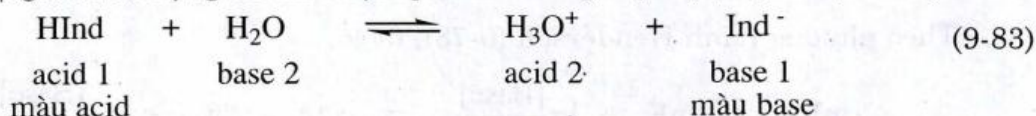
Có một đệm thường được sử dụng trong nghiên cứu sinh học là Tris - (hydroxymethyl) aminomethan ($(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$) gọi tắt là đệm Tris hay Tham.

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 đề cập ở chương 16.



Chất chỉ thị acid-base là những thuốc thử đặc biệt có màu sắc thay đổi tùy theo nồng độ ion H_3O^+ trong dung dịch, tức là tùy 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:



Hằng số cân bằng, cũng gọi là hằng số chỉ thị, theo (9-83) là:

$$K_{HInd} = \frac{[H_3O^+][Ind^-]}{[HInd]} \quad (9-84)$$

$$\text{Do đó, } \frac{[Ind^-]}{[HInd]} = \frac{K_{HInd}}{[H_3O^+]} \quad (9-85)$$

Hoặc rút ra:

$$pH = pK_{HInd} + \lg \frac{[Ind^-]}{[HInd]} = pK_{HInd} + \lg \frac{[Base]}{[Acid]} \quad (9-86)$$

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:

$$pH = pK_{HInd} \pm 1 \quad (9-87)$$

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.



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

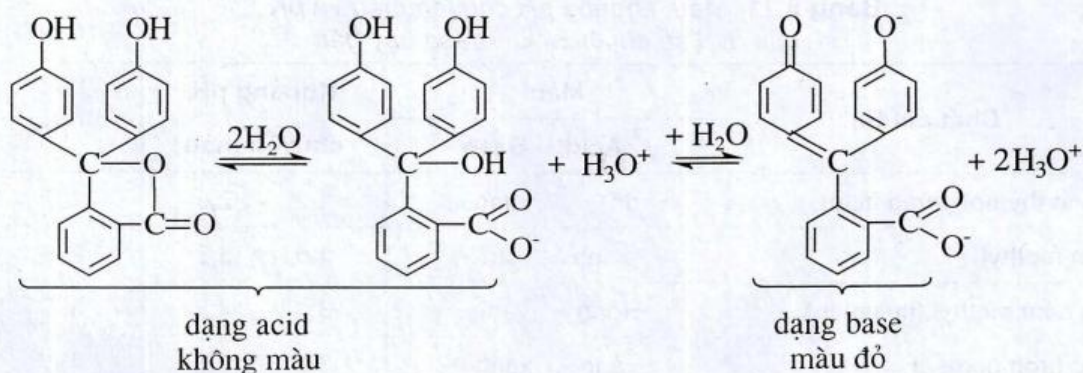
Bảng 9.11. Màu, khoảng pH chuyển màu và pK_{HInd} của một số chỉ thị acid - base hay gặp

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
Phenolphthalein	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 phenolphthalein 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 phenolphthalein phụ thuộc pH môi trường thể hiện qua sự chuyển dịch của cân bằng sau:

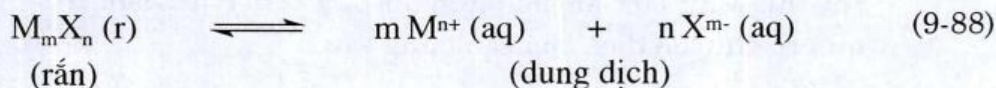


- Để xác định gần đúng pH của các dung dịch người ta kết hợp một số chỉ thị màu với nhau để tạo ra cái gọi là *chỉ thị màu vạn năng*. Chẳng hạn hỗn hợp của 5 chỉ thị màu: methyl da cam, methyl đỏ, bromothymol xanh, thymol xanh và phenolphthalein được tẩm lên giấy là một trong những giấy chỉ thị vạn năng 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 $\pm 0,1$ 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:



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:



$$K = \frac{[M^{n+}]^m [X^{m-}]^n}{[M_m X_n]_{(r)}}$$

Nồng độ pha rắn là hằng số, nên:

$$[M^{n+}]^m [X^{m-}]^n = K [M_m X_n]_{(r)} = T_{M_m X_n} \quad (9-89)$$

Ký hiệu sau cùng gọi là tích số tan của $M_m X_n$. Như vậy, tích số nồng độ các ion của chất điện ly ít tan trong dung dịch bão hoà, mỗi nồng độ được lũy 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 $M_m X_n$ 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:

$$T_{M_m X_n} = [mS]^m [nS]^n = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n} \quad (9-90)$$

$$\text{và} \quad S = \sqrt[m+n]{\frac{T_{M_m X_n}}{m^m \cdot n^n}} \quad (\text{mol/L}) \quad (9-91)$$

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 $H_2O \approx 100\text{mL}$ 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.

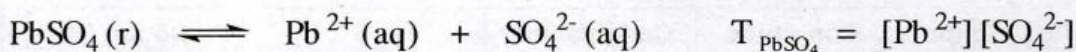
+ Ví dụ 9.31: Tính:

a) T_{PbSO_4} , biết độ tan của $PbSO_4$ trong nước ở $25^\circ C$ là $4,25 \times 10^{-3}$ g/100g nước.

b) T_{PbF_2} , biết độ tan của PbF_2 trong nước ở $25^\circ C$ là 0,64 g/L.

Giải

a) Cân bằng dị thể và biểu thức T của $PbSO_4$:



Xem 100g nước $\approx 100\text{mL}$ dung dịch, độ tan S (mol/L) của $PbSO_4$ là:

$$\begin{aligned} S &= \frac{0,00425\text{g } PbSO_4}{100\text{ mL}} \times \frac{1000\text{ mL}}{1\text{ L}} \times \frac{1\text{ mol } PbSO_4}{303,3\text{g } PbSO_4} \\ &= 1,40 \times 10^{-4}\text{ M } PbSO_4 \end{aligned}$$

Sử dụng phương trình (9-90) cho cân bằng đã viết, đối với $PbSO_4$ thì $m = n = 1$, nên:

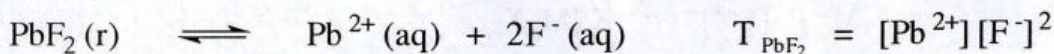


THƯ VIỆN
HUBT

$$T_{\text{PbSO}_4} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = S^2$$

$$= (1,40 \times 10^{-4})^2 = 1,96 \times 10^{-8}$$

b) Đối với PbF_2 ta có:



$$S = \frac{0,64\text{g PbF}_2}{1\text{ L}} \times \frac{1\text{ mol PbF}_2}{245,2\text{g PbF}_2} = 2,6 \times 10^{-3} \text{ M PbF}_2$$

Theo (9-90) áp dụng cho cân bằng của PbF_2 đã viết thì $m = 1$ và $n = 2$, nên:

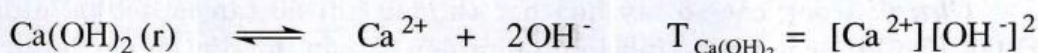
$$T_{\text{PbF}_2} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{F}^{-}]^2 = 1^1 \times 2^2 \times S^{1+2}$$

$$= 2^2 \times (2,6 \times 10^{-3})^3 = 7,0 \times 10^{-8}$$

+ Ví dụ 9.32: tính độ tan của Ca(OH)_2 trong nước, biết $T_{\text{Ca(OH)}_2} = 6,5 \times 10^{-6}$.

Giải

Cân bằng dị thể và biểu thức T của Ca(OH)_2 :



Áp dụng phương trình (9-91) với $m = 1$, $n = 2$ ta có:

$$S = \sqrt[1+2]{\frac{T_{\text{Ca(OH)}_2}}{1^1 \times 2^2}} = \sqrt[3]{\frac{6,5 \times 10^{-6}}{4}} = 1,2 \times 10^{-2} \text{ M}$$

- 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:

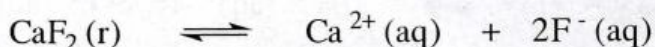
a) Trộn lẫn 0,100L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,30M với 0,200L NaF 0,060M.

b) Trong nước một dòng sông tìm thấy $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{PO}_4^{3-}] = 1,0 \times 10^{-9}\text{M}$.

Cho biết $T_{\text{CaF}_2} = 3,2 \times 10^{-11}$; $T_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 1,2 \times 10^{-29}$.

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:



Tính nồng độ mol/L cho các ion:

Số mol Ca^{2+} đưa vào hỗn hợp = $0,30\text{M} \times 0,100\text{L} = 0,030 \text{ mol } \text{Ca}^{2+}$

$$\text{và } [\text{Ca}^{2+}] = \frac{0,030 \text{ mol}}{0,100 \text{ L} + 0,200 \text{ L}} = 0,10 \text{ M } \text{Ca}^{2+}$$

Số mol F^- đưa vào hỗn hợp = $0,060\text{M} \times 0,200\text{L} = 0,012 \text{ mol } \text{F}^-$

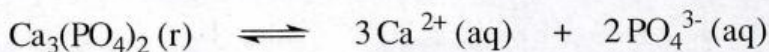
$$\text{và } [\text{F}^-] = \frac{0,012 \text{ mol}}{0,100 \text{ L} + 0,200 \text{ L}} = 0,040\text{M } \text{F}^-$$

Trong hỗn hợp, ta có tích số nồng độ các ion, ký hiệu Q, là:

$$Q = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 0,10 \times 0,040^2 = 1,6 \times 10^{-4} > T_{\text{CaF}_2} = 3,2 \times 10^{-11}$$

Vậy, kết tủa CaF_2 phải được tạo thành.

b) Tìm Q của $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ theo cân bằng:



và sử dụng các dữ liệu đã cho, ta được:

$$\begin{aligned} Q &= [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (1,0 \times 10^{-9})^3 (1,0 \times 10^{-9})^2 \\ &= 1,0 \times 10^{-45} < T_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 1,2 \times 10^{-29}. \end{aligned}$$

Vậy, chưa thể hình thành kết tủa $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ở dòng sông đang xét.



THƯ VIỆN
HUBT

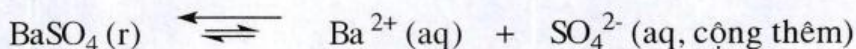
– Những yếu tố ảnh hưởng đến độ tan của chất điện ly ít tan:

* 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 :



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 di thể chuyển dịch sang trái theo đúng nguyên lý Le Chatelier:



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 di 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 $[\text{Ba}^{2+}]$ 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:

$$S_1 = \sqrt{1,1 \times 10^{-10}} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

b) Đặt S_2 là độ tan của BaSO_4 trong dung dịch Na_2SO_4 0,10M, căn cứ phương trình cân bằng di thể, ta có:

$$[\text{Ba}^{2+}] = S_2; \quad [\text{SO}_4^{2-}] = S_2 + 0,10$$

$$T_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = S_2(S_2 + 0,10) = 1,1 \times 10^{-10}$$



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

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 thỏa mãn:

$$\frac{1,1 \times 10^{-9}}{0,10} \times 100 \ll 5\%$$

c) So sánh:

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{1,0 \times 10^{-5} \text{ M}}{1,1 \times 10^{-9} \text{ M}} \approx 9091 \text{ lần}$$

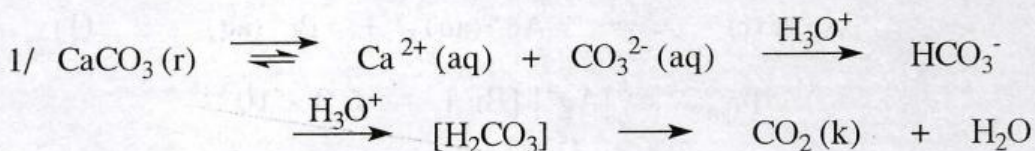
nghĩa là độ tan của $BaSO_4$, theo đó là $[Ba^{2+}]$ tự do trong dung dịch Na_2SO_4 0,10M đã giảm đi chừng ấy lần, độ an toàn sử dụng thuốc vì thế cũng tăng lên cùng số lần tương ứng.

* Ảnh hưởng của pH:

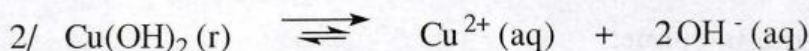
Ion hydroni H_3O^+ có ảnh hưởng lớn đến độ tan của hợp chất ion. Nếu hợp chất chứa anion của một acid yếu, sự thêm H_3O^+ (từ acid mạnh) làm tăng độ tan của nó.

+ Ví dụ 9.35:

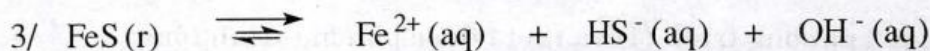
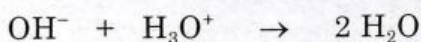
Thêm H_3O^+ từ acid mạnh làm các cân bằng dị thể sau chuyển mạnh sang phải, do đó làm tăng độ tan của các chất điện ly ít tan:



Vì CO_3^{2-} là anion của acid yếu H_2CO_3 , nên có các phản ứng trên.



Vì OH^- là anion của acid rất yếu H_2O , nên có phản ứng:



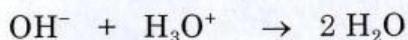
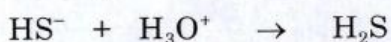
(Chú ý: biểu thức tích số tan ở đây phải viết: $T_{FeS} = [Fe^{2+}] [SH^-] [OH^-]$)



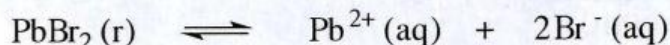
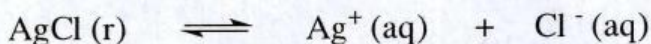
THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

Vì SH^- , OH^- là những anion của acid rất yếu H_2S , H_2O nên có phản ứng:



- Ngược lại, H_3O^+ không ảnh hưởng đến các cân bằng:



vì Cl^- , Br^- là anion của các acid mạnh nên H_3O^+ không phản ứng với chúng.

* Ảnh hưởng của sự tạo phức:

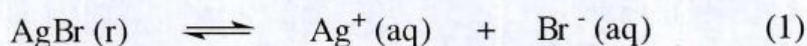
Một phối tử làm tăng độ tan của một chất điện ly ít tan nếu nó tạo được ion phức với cation của chất điện ly.

- + 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 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) nhờ sự tạo thành ion phức tan $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$.

Tính độ tan của AgBr a) Trong nước và b) Trong dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1,0M. Cho biết: $T_{\text{AgBr}} = 5,0 \times 10^{-13}$ 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 :



$$T_{\text{AgBr}} = [\text{Ag}^+] [\text{Br}^-] = 5,0 \times 10^{-13}$$

Đặt độ tan của AgBr trong nước là S_1 . Theo (9-91) với $m = n = 1$, ta có:

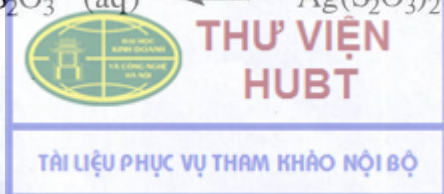
$$S_1 = \sqrt{5,0 \times 10^{-13}} = 7,1 \times 10^{-7} \text{ M}$$

b) Phương trình tạo phức:



$$K_b = 4,7 \times 10^{13}$$

Cộng 2 phương trình (1) và (2) ta được phương trình tổng:



$$\begin{aligned} \text{và} \quad K_{\text{tổng}} &= \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}][\text{Br}^-]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} = T_{\text{AgBr}} \times K_b \\ &= (5,0 \times 10^{-13})(4,7 \times 10^{13}) = 24 \end{aligned}$$

Đặt độ tan của AgBr trong dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1,0M là S_2 . Theo (3) ta thấy ở cân bằng thì:

$$\begin{aligned} S_2 &= [\text{AgBr}]_{\text{hoà tan}} = [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}] = [\text{Br}^-] \\ [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] &= (1,0 - 2S_2) \end{aligned}$$

Thay các nồng độ này vào $K_{\text{tổng}}$, thu được:

$$K_{\text{tổng}} = \frac{S_2 \times S_2}{(1,0 - 2S_2)^2} = 24$$

$$\frac{S_2}{1,0 - 2S_2} = \sqrt{24} = 4,9$$

$$S_2 = 0,45 \text{ M}$$

Do Ag^+ tạo phức với $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ nên độ tan của AgBr đã tăng từ $7,1 \times 10^{-7} \text{ M}$ (trong nước) lên 0,45 M (trong dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 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.

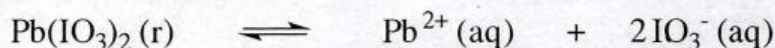
+ Ví dụ 9.37: Tính độ tan của chì iodat ($\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$).

a) Trong nước nguyên chất.

b) Trong dung dịch $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0,033 M. Biết $T_{\text{Pb}(\text{IO}_3)_2} = 1,2 \times 10^{-13}$.

Giải

Phương trình cân bằng dị thể của chì iodat được viết:



a) Giả thiết trong nước nguyên chất lực ion của dung dịch $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ bão hoà $< 10^{-4}$ nên hệ số hoạt độ các ion $f_i = 1$, độ tan tính theo (9-91) là:

$$S = \sqrt[1+2]{\frac{T_{\text{Pb}(\text{IO}_3)_2}}{1 \times 2^2}} = \sqrt[3]{\frac{1,2 \times 10^{-13}}{4}} = 3,1 \times 10^{-5} \text{ M}$$



[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:

$$I = \frac{1}{2}([Mg^{2+}] \times 2^2 + [NO_3^-] \times 1^2)$$

$$= \frac{1}{2}(0,033 \times 2^2 + 2 \times 0,033 \times 1^2) = 0,099 \approx 0,1 > 10^{-4} \text{ nên}$$

cần phải tính f_i của các ion theo phương trình (9-27) ứng với $I = 0,1$:

$$\lg f_{1\pm} = -\frac{0,51 \times 1^2 \times \sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} = -0,12 \quad f_{1\pm} = 0,76$$

$$\lg f_{2\pm} = -\frac{0,51 \times 2^2 \times \sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} = -0,49 \quad f_{2\pm} = 0,32$$

(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:



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

$$\frac{(S' - S)}{S} \times 100\% = \frac{(5,5 \times 10^{-5} \text{ M} - 3,1 \times 10^{-5} \text{ M})}{3,1 \times 10^{-5} \text{ M}} \times 100\% = 77\%$$

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 ($\rightarrow$) 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.

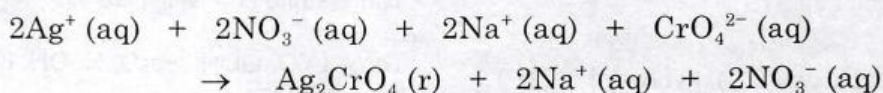
7.1. Phản ứng tạo thành chất ít tan (kết tủa)

- Thí dụ:

+ Phản ứng giữa bạc nitrat và natri cromat được biểu thị bởi phương trình phân tử:



Phương trình ion đầy đủ:



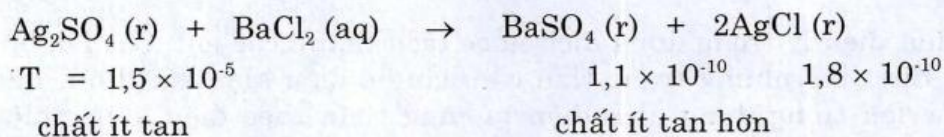
Phương trình ion rút gọn:



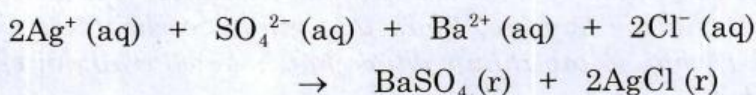
Lưu ý rằng phương trình sau cùng là phản ứng khái quát giữa mọi chất có thể tách ra ion Ag^+ với mọi chất có thể tách ra ion CrO_4^{2-} .

+ Phản ứng giữa bạc sulfat và bari clorid:

Phương trình phân tử:



Phương trình ion:



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 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$
3 - Các carbonat (CO_3^{2-}), phosphat (PO_4^{3-}), arsenat (AsO_4^{3-})	Tan: các hợp chất với NH_4^+ , Na^+ , K^+

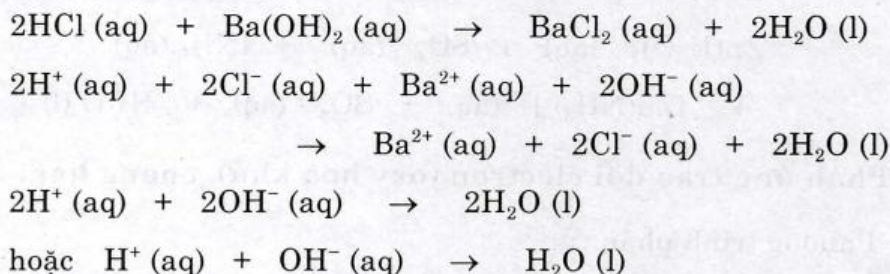


**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

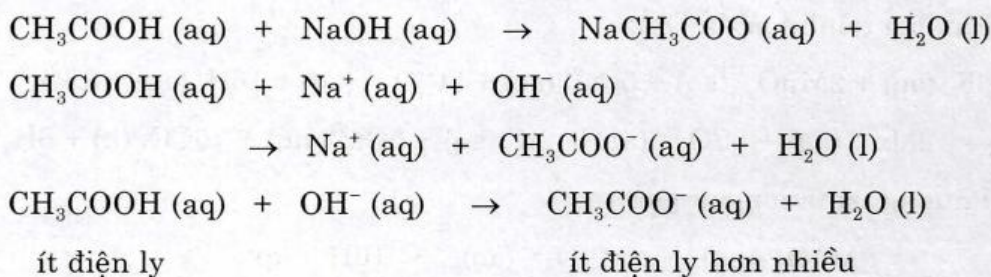
7.2. Phản ứng tạo thành chất ít điện ly - chủ yếu là phản ứng trung hoà

- Phản ứng giữa acid mạnh và base mạnh:

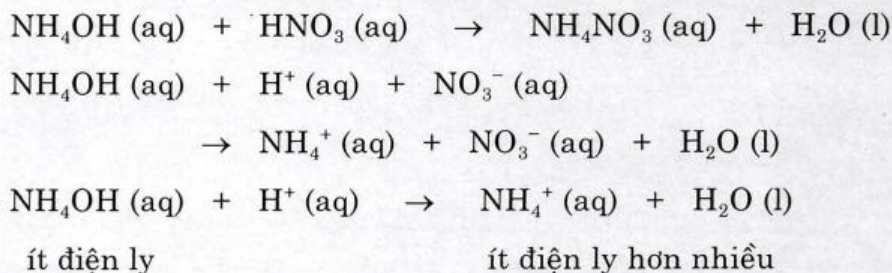


Phương trình ion rút gọn sau cùng là phản ứng trung hoà tạo ra nước điện ly rất yếu.

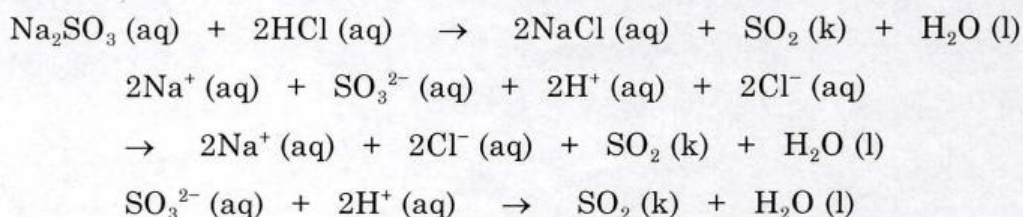
- Phản ứng giữa acid yếu và base mạnh:



- Phản ứng giữa base yếu và acid mạnh:



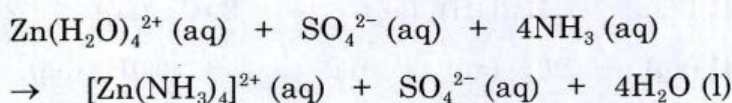
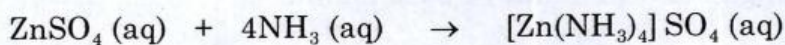
7.3. Phản ứng tạo thành chất dễ bay hơi, chẳng hạn



THƯ VIỆN
HUBT

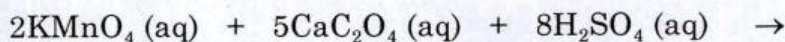
TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

7.4. Phản ứng tạo thành phức chất

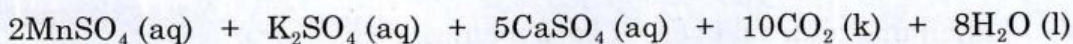


7.5. Phản ứng trao đổi electron (oxy hoá khử), chẳng hạn:

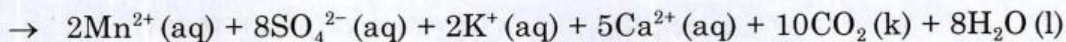
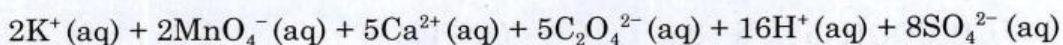
– Phương trình phân tử:



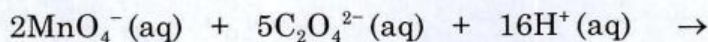
kali permanganat calci oxalat



– Phương trình ion đầy đủ:



– Phương trình ion rút gọn:



Chương 10

PHẢN ỨNG OXY HOÁ KHỬ VÀ DÒNG ĐIỆN

MỤC TIÊU

1. Tìm được môi trường (khoảng pH) cho một phản ứng oxy hoá khử nhờ cân bằng phương trình theo phương pháp nửa phản ứng.
2. Trình bày cách xác định các thế điện cực chuẩn E° ; ý nghĩa và vận dụng của E° .
3. Thành lập phương trình Nernst, và vận dụng phương trình đó để xác định chiều hướng và mức độ của phản ứng oxy hoá khử.
4. Giải thích cơ chế hoạt động của pin nồng độ (để ứng dụng đo pH và giải thích điện thế màng tế bào); của acquy; và của sự ăn mòn kim loại.
5. Xác định và tính được lượng sản phẩm trong pin điện phân.
6. Hiểu được sự hình thành thế điện hoá và năng lượng liên kết trong tế bào

1. PHẢN ỨNG OXY HOÁ KHỬ. KHÁI QUÁT VỀ PIN ĐIỆN HÓA

1.1. Khái niệm chung

- Phản ứng oxy hoá khử là phản ứng có sự chuyển dịch electron giữa các chất phản ứng, do đó làm biến đổi số oxy hoá của các nguyên tố.

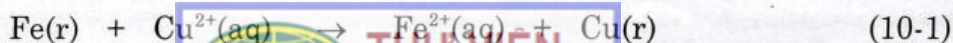
Chất oxy hoá (phân tử, nguyên tử, ion), viết tắt: chất Ox, là chất nhận electron và giảm số oxy hoá, nó là chất bị khử.

Chất khử (phân tử, nguyên tử, ion), viết tắt: chất Kh, là chất cho electron và tăng số oxy hoá, nó là chất bị oxy hoá.

Theo đó suy ra: *sự khử* là sự nhận electron. *Sự oxy hoá* là sự cho đi electron.

Rất cần lưu ý để không nhầm lẫn các thuật ngữ: chất oxy hoá, sự oxy hoá, chất khử, sự khử.

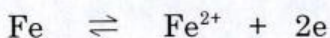
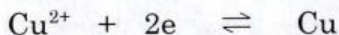
Ví dụ, trong dung dịch nước xảy ra phản ứng:



Ion Cu^{2+} nhận electron (từ Fe) là chất ox, số oxy hoá của nó giảm từ +2 đến 0, nó bị khử và gọi là sự khử ion Cu^{2+} (bởi Fe).

Sắt cho electron nên là chất kh, số oxy hoá của nó tăng từ 0 đến +2, nó bị oxy hoá và gọi là sự oxy hoá sắt (bởi ion Cu^{2+}).

- Có thể chia phản ứng (10-1) thành 2 nửa phản ứng để thấy rõ hơn chất nhận electron và chất cho electron:

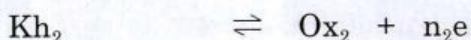
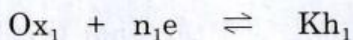


Quy luật cân bằng các nửa phản ứng giống như đối với các phản ứng khác, nghĩa là số nguyên tử của mỗi nguyên tố và điện tích của mỗi vế phương trình phải như nhau. Mặc dù các nửa phản ứng được tách riêng, nhưng sự mất electron và nhận electron xảy ra đồng thời. *Số electron mất bởi chất bị oxy hoá luôn bằng số electron nhận được bởi chất bị khử.*

- Phản ứng oxy hoá khử (viết tắt: phản ứng ox-kh) có thể nhìn nhận tương tự như phản ứng acid-base theo khái niệm của Brønsted-Lowry, bởi vì cả 2 loại phản ứng đều liên quan đến sự vận chuyển một hay nhiều tiểu phân mang điện từ chất cho đến chất nhận: electron trong phản ứng ox-kh và proton trong phản ứng trung hoà. Khi một acid cho đi 1 proton, nó trở thành 1 base liên hợp và có khả năng nhận 1 proton. Tương tự, khi một chất Kh cho electron, nó trở thành một chất Ox và có thể nhận electron mà hình thức có thể gọi là chất Ox liên hợp. Từ đó, các nửa phản ứng khi viết độc lập cũng gọi là các *cặp oxy hoá khử liên hợp*, được ký hiệu và quy ước viết: cặp Ox/Kh.

Ví dụ: Ở phản ứng (10-1) có 2 cặp Ox/Kh là Cu^{2+}/Cu và Fe^{2+}/Fe .

- Phản ứng Ox-Kh là tổng của 2 nửa phản ứng, tương ứng với 2 cặp Ox/Kh viết đầy đủ:



Và vì số electron của chất Kh cho phải bằng số electron của chất Ox nhận, nên phương trình tổng quát của phản ứng Ox-Kh có thể viết:



Về mặt hoá học, ta ngầm định cân bằng ở phương trình (10-2) nghiêng về bên phải, vì thế chất Ox_1 nhận electron tốt hơn (chất Ox mạnh hơn) so với Ox_2 , và chất Kh_2 cho electron tốt hơn (chất Kh mạnh hơn) so với Kh_1 .

1.2. Số oxy hoá (S.O)

- Số oxy hoá (còn gọi là mức oxy hoá, trạng thái oxy hoá) là điện tích hình thức của nguyên tố trong đơn chất, ion hay hợp chất khi quy ước các cặp electron dùng chung lệch hoàn toàn về nguyên tố có độ âm điện lớn hơn.

Chú ý rằng, S.O của nguyên tố có giá trị đại số khác hoá trị. S.O có thể là số âm, số dương hoặc bằng không. Trái lại, hoá trị tính theo số electron tham gia liên kết nên chỉ có giá trị dương.

- S.O của một nguyên tố được xác định theo những quy tắc sau:

Quy tắc chung:

- 1/ Nguyên tố trong đơn chất (Na, Cu, O₂, N₂, S); S.O = 0.
- 2/ Nguyên tố trong ion đơn nguyên tử: S.O = điện tích ion.
- 3/ Tổng đại số S.O của các nguyên tố trong phân tử = 0, còn trong ion nhiều nguyên tử = điện tích ion.

Quy tắc cụ thể cho các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tố trong Bảng tuần hoàn:

- 1/ Nhóm IA: S.O = +1 trong tất cả các hợp chất.
- 2/ Nhóm IIA: S.O = +2 trong tất cả các hợp chất.
- 3/ Hydro: S.O = +1 trong các hợp chất với phi kim

S.O = -1 trong các hợp chất với kim loại và Bor

- 4/ Fluor: S.O = -1 trong mọi hợp chất

- 5/ Oxy: S.O = -1 trong các hợp chất peroxyd

S.O = -2 trong tất cả các hợp chất khác (trừ với fluor)

- 6/ Nhóm VIIA: S.O = -1 trong các hợp chất với kim loại, với phi kim (trừ với oxy) và với các halogen khác phía dưới nhóm.

Lưu ý:

- 1/ S.O dương cao nhất của các nguyên tố trong các nhóm chính A bằng số thứ tự của nhóm (trừ O và F).

- 2/ S.O âm thấp nhất của các phi kim và một số á kim bằng số thứ tự của nhóm trừ 8.

Ví dụ: lưu huỳnh có S.O dương cao nhất là +6 (vì nguyên tố S ở nhóm VI A) như trong hợp chất SF₆ và có S.O âm thấp nhất = 6 - 8 = -2 như trong FeS.

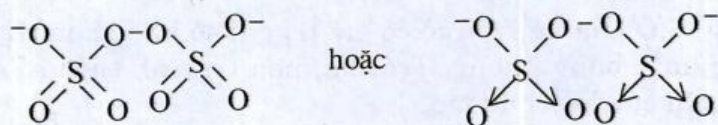
- 3/ Về nguyên tắc, để xác định số oxy hoá cần phải biết cấu tạo phân tử và độ âm điện của các nguyên tố. Độ âm điện có thể suy ra gần đúng từ vị trí của



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

nguyên tố trong Bảng tuần hoàn. Còn nếu không biết rõ cấu tạo phân tử thì S.O xác định được từ các nguyên tắc đã nêu có thể là S.O giả. Chẳng hạn, đặt S.O của lưu huỳnh là x, tìm được S.O của nó trong $S_2O_8^{2-}$ qua phương trình: $(x.2) + (-2.8) = -2 \Rightarrow x = +7$. Đây là số oxy hoá giả, vì lưu huỳnh ở nhóm VIA, S.O cao nhất của nó chỉ là +6 phù hợp với công thức cấu tạo:



Hơn nữa, còn gặp số oxy hoá giả và lẻ, như S trong $Na_2S_4O_6$ có S.O = +2,5.

Tuy nhiên, S.O thật hay giả đều có giá trị như nhau trong cân bằng phương trình của phản ứng Ox-Kh.

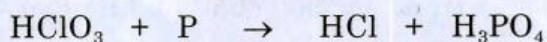
1.3. Cân bằng phản ứng oxy hoá khử

Có nhiều phương pháp để cân bằng phản ứng Ox-Kh, nhưng thường được sử dụng là phương pháp số oxy hoá, và quan trọng hơn là phương pháp nửa phản ứng.

1.3.1. Phương pháp số oxy hoá

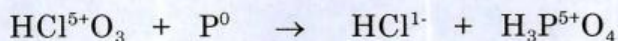
Được thực hiện theo các bước sau:

1/ Viết các chất đầu (chất phản ứng) và các sản phẩm. Ví dụ:

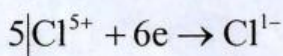
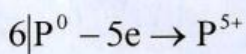


(dĩ nhiên chất đầu đã biết, nhưng sản phẩm là gì thì phải dựa vào các phép phân tích hoá học hoặc căn cứ vào quy luật biến đổi của các nguyên tố và hợp chất).

2/ Xác định S.O của các nguyên tố trước và sau phản ứng. Ở ví dụ trên, tìm thấy:



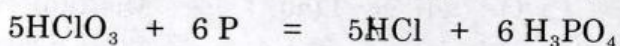
3/ Tìm số electron mà 1 phân tử chất khử cho và số electron mà 1 phân tử chất oxy hoá nhận, từ đó lập phương trình trao đổi electron để tìm hệ số chính của chất khử và chất oxy hoá. Tiếp ví dụ trên, thành lập:



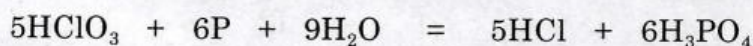
Chú ý: các hệ số chính phải có một bội số chung nhỏ nhất biểu thị tổng số electron mà chất khử cho bằng tổng số electron mà chất oxy hoá nhận.



4/ Đặt hệ số chính phù hợp vào các chất khử và chất oxy hoá ban đầu, kiểm tra số nguyên tử của mỗi nguyên tố ở 2 vế phương trình để cân bằng chúng nhưng chưa cần chú ý đến số nguyên tử H và O (nếu 2 nguyên tố này không trực tiếp là chất khử hay chất oxy hoá). Tiếp theo ví dụ trên, thu được:



5/ Kiểm tra số nguyên tử H ở 2 vế để tìm số phân tử nước tham gia hoặc tạo thành. Với ví dụ đang xét, cần 9 phân tử H_2O tham gia phản ứng. Vậy:



6/ Kiểm tra lại số nguyên tử O ở 2 vế và tin rằng thực chất phương trình đã được cân bằng.

Với 6 bước tiến hành như trên, mọi phản ứng oxy hoá khử viết dưới dạng phương trình phân tử đều có thể được cân bằng. Tuy nhiên, nhiều trường hợp không cần thực hiện đủ các bước và khi đã quen thì chỉ cần nhắm tính trên một phương trình phản ứng.

1.3.2. Phương pháp nửa phản ứng

- Phương pháp cân bằng này quan trọng và có nhiều lợi ích, bởi vì:
 - + Nói chung, không yêu cầu việc xác định S.O của mỗi nguyên tố.
 - + Tách quá trình Ox-Kh thành 2 nửa phản ứng sẽ phản ánh bản chất thực xảy ra ở 2 điện cực trong pin điện hóa (giới thiệu ở mục sau)
 - + Làm cho việc cân bằng các phản ứng Ox-Kh dễ dàng hơn khi chúng xảy ra trong môi trường acid hay base, điều thường gặp trong các pin.
- Các bước tiến hành

Nói chung, ta bắt đầu với “bộ khung phản ứng ion”, trong đó chỉ viết dạng Ox và dạng Kh, chưa cần chú ý H_2O , H^+ hay OH^- .

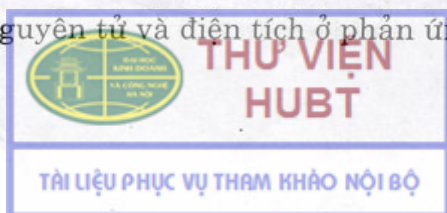
1/ Chia bộ khung phản ứng thành 2 nửa phản ứng (nửa nào là Kh, nửa nào là Ox sẽ rõ ràng ở các bước tiếp theo).

2/ Cân bằng các nguyên tử và điện tích trong mỗi nửa phản ứng (electron được thêm vào bên trái của nửa phản ứng Kh và vào bên phải của nửa phản ứng Ox).

3/ Nhân mỗi nửa phản ứng với một số nguyên, nếu cần thiết, để số electron nhận ở nửa phản ứng Kh bằng số electron cho ở nửa phản ứng Ox.

4/ Cộng các nửa phản ứng đã cân bằng để thu được phản ứng tổng (chú ý ghi kèm cả trạng thái chất).

5/ Kiểm tra lại số nguyên tử và điện tích ở phản ứng tổng.



- Cân bằng phản ứng Ox-Kh trong môi trường acid:

H_2O , H^+ và electron sẽ được sử dụng trong quá trình cân bằng. Ví dụ, có phản ứng với bộ khung là:



1/ Tách thành 2 nửa phản ứng:

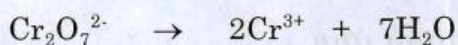


2/ Cân bằng nguyên tử và điện tích trong mỗi nửa phản ứng. Chú ý: sử dụng H_2O để cân bằng số nguyên tử O, sử dụng H^+ để cân bằng số nguyên tử H, và electron để cân bằng điện tích:

- Với nửa phản ứng $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ thì:

a) Cân bằng nguyên tử Cr, được: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$

b) Cân bằng O phải thêm $7\text{H}_2\text{O}$ vào vế phải, được:



c) Cân bằng H phải thêm 14H^+ vào vế trái, được:



d) Cân bằng điện tích dương phải thêm $6e$ vào vế trái, được:



Vậy, nửa phản ứng đã được cân bằng, và đây là nửa phản ứng Kh (quá trình Kh, sự Kh) vì electron đã được nhận vào (bên trái). Ta hiểu rằng $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ là chất Ox, và Cr^{6+} bị khử thành Cr^{3+} .

- Với nửa phản ứng I^-/I_2 , tương ứng với các bước ở nửa phản ứng đã xét trên, thì:

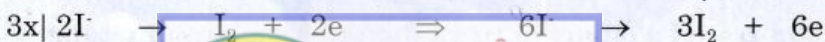
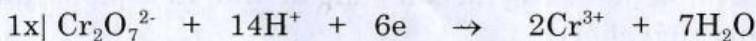
a) Thu được $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$

b) Và c) không cần vì không có O và H

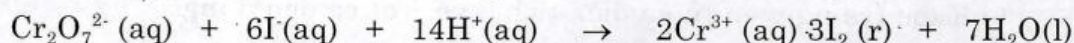
d) Thêm $2e$ vào vế phải: $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2e$

Vậy, nửa phản ứng I^-/I_2 đã được cân bằng, và đây là nửa phản ứng Ox (quá trình Ox, sự Ox) vì mất electron, I^- là chất Kh và bị Ox.

3/ Nhân mỗi nửa phản ứng với một số nguyên cần thiết để số e mất trong sự Ox bằng số e nhận trong sự Kh:



4/ Cộng 2 nửa phản ứng đã cân bằng, xoá đi những chất xuất hiện ở cả hai vế (ở đây chỉ có 6e) để thu được phản ứng tổng (chú ý ghi trạng thái chất của các cấu tử):



5/ Kiểm tra số nguyên tử và điện tích 2 vế của phản ứng tổng: tất cả đều đúng. Từ đó cũng cho thấy, phản ứng cần được tiến hành trong môi trường acid.

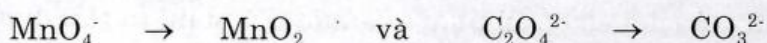
Từ phản ứng tổng của dạng phương trình ion trên đây ta có thể viết lại dưới dạng phương trình phân tử cho các chất cụ thể, nếu cần thiết.

– Cân bằng phản ứng Ox-Kh trong môi trường base:

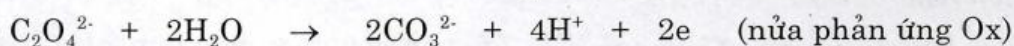
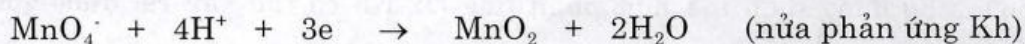
Tiến hành các bước như trong môi trường acid, chỉ có 1 sự thay đổi ở bước 4/: thay số H^+ xuất hiện trong phản ứng tổng bằng số OH^- vào cả 2 vế và một lần nữa đơn giản số phân tử H_2O ở 2 vế của phương trình. Ví dụ, natri permanganat NaMnO_4 phản ứng với natri oxalat $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ trong môi trường NaOH tạo ra chất rắn MnO_2 và carbonat CO_3^{2-} . Bộ “khung phản ứng ion” là:



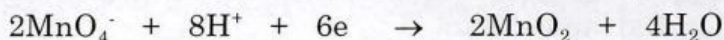
1/ Tách thành 2 nửa phản ứng:



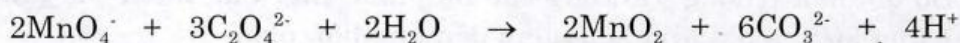
2/ Cân bằng nguyên tử và điện tích ở mỗi nửa phản ứng theo trình tự (như ví dụ ở môi trường acid), thu được kết quả:



3/ Nhân mỗi nửa phản ứng với một số nguyên để số electron nhận bằng số electron cho: nhân 2 và 3 lần lượt vào 2 nửa phản ứng trên, được:

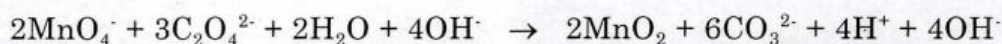


4/ Cộng 2 nửa phản ứng đã cân bằng, đơn giản các cấu tử giống nhau ở 2 vế, thu được phản ứng tổng:



Cân bằng này cho thấy, phản ứng cần tiến hành trong môi trường kiềm.

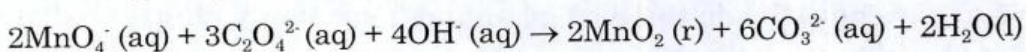
Vậy, thêm 4OH^- vào 2 vế để trung hoà 4H^+ và một lần nữa đơn giản số phân tử H_2O ở 2 vế:



THƯ VIỆN
HUBT

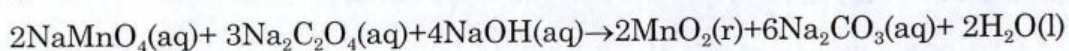
TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

Phản ứng tổng sau cùng là:



5/ Kiểm tra nguyên tử và điện tích 2 vế: Tất cả đều đúng.

Trở lại thực tế phản ứng ban đầu là dùng các muối natri trong môi trường NaOH thì phương trình phân tử sẽ là:



- Tất nhiên, nếu H^+ không xuất hiện khi cân bằng các nửa phản ứng thì cũng không có bước triệt tiêu nó bằng OH^- trong môi trường base, nghĩa là phản ứng có thể xảy ra trong môi trường trung tính.

1.4. Khái quát về pin điện hoá

Một phản ứng Ox-Kh có thể xảy ra trong dung dịch khi trộn lẫn chất Kh (ở nửa phản ứng Ox) và chất Ox (ở nửa phản ứng Kh) với nhau. Ở đây, sự trao đổi electron là do va chạm trực tiếp giữa chất Ox và chất Kh. Năng lượng hoá học biến thành nhiệt.

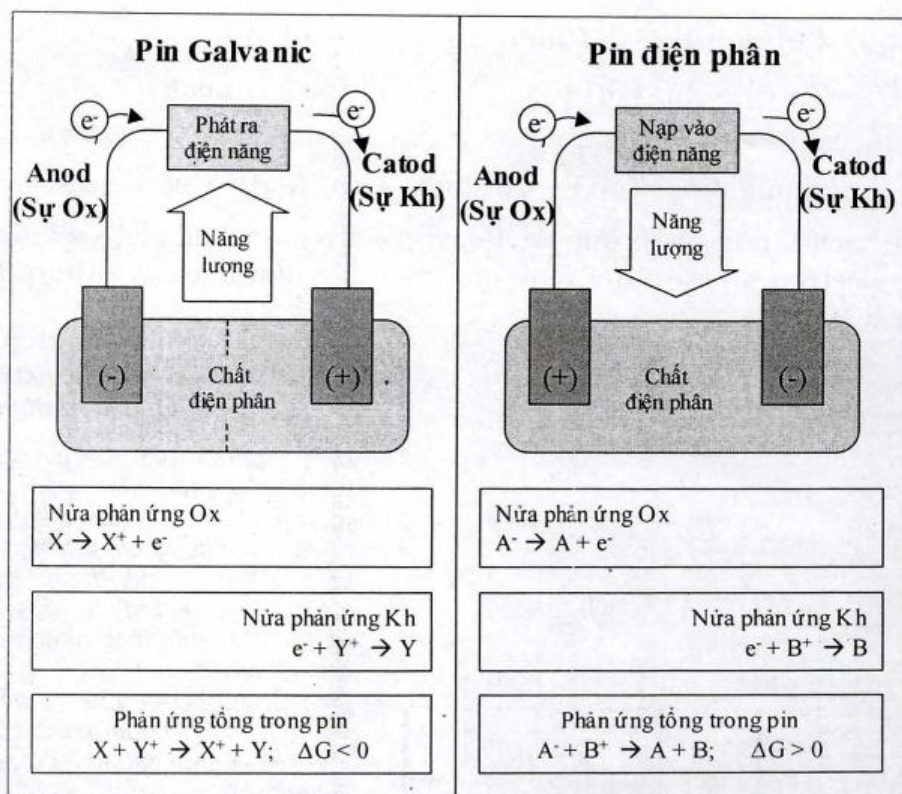
Nếu bằng cách nào đó tách riêng hoàn toàn (về mặt vật lý) 2 nửa phản ứng và buộc sự trao đổi electron phải qua một dây dẫn, ta thu được dòng điện. Ở đây, năng lượng hoá học biến thành điện năng.

Một thiết bị bất kỳ cho ta thu được dòng điện nhờ một phản ứng Ox-Kh, hoặc nhờ dòng điện mà một phản ứng Ox-Kh có thể xảy ra, được gọi là pin điện hoá.

Dựa trên nhiệt động hoá học, pin điện hoá được chia làm 2 loại:

1/ Pin Galvanic (hoặc Voltaic) sử dụng năng lượng của phản ứng tự phát ($\Delta G < 0$) để phát điện năng. Hệ phản ứng tạo công cho môi trường. Tất cả các acquy đều chứa pin Galvanic.

2/ Pin điện phân sử dụng điện năng để thực hiện phản ứng không tự phát ($\Delta G > 0$). Điện năng từ nguồn bên ngoài cung cấp và biến đổi năng lượng thấp hơn của các chất đầu (chất phản ứng) thành năng lượng cao hơn của sản phẩm. Do đó, môi trường tạo công cho hệ phản ứng. Các thuật mạ kim loại, điều chế kim loại và phi kim liên quan đến pin điện phân.



Hình 10.1. Những đặc điểm đại cương của pin Galvanic và pin điện phân (chú ý: điện tích tương đối của 2 điện cực ở 2 pin là ngược nhau, nhưng chiều di chuyển của electron từ anod tới catod vẫn không thay đổi)

Mỗi pin gồm 2 điện cực là những vật chỉ thị dòng điện giữa pin và môi trường xung quanh. Mỗi điện cực được nhúng chìm vào một chất điện phân (thường trong dung dịch nước) của mỗi nửa phản ứng. Các điện cực có thể tham gia phản ứng hoặc chỉ để dẫn truyền điện tích. Điện cực anod là điện cực mà ở đó xảy ra sự Ox; electron cho đi và rời khỏi điện cực. Điện cực catod là điện cực ở đó xảy ra sự Kh; electron vào điện cực và được nhận bởi chất bị Kh.

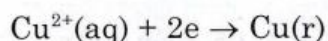
2. PIN GALVANIC

Đây là những pin sử dụng các phản ứng tự phát để tạo điện năng.

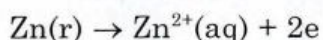
2.1. Cấu tạo, hoạt động và sơ đồ pin Galvanic

2.1.1. Pin Kẽm-Đồng

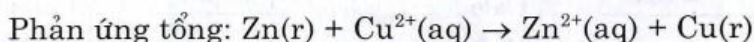
- Khi nhúng thanh kẽm vào dung dịch chứa ion Cu^{2+} , màu xanh của dung dịch nhạt dần vì Cu^{2+} chuyển thành Cu kim loại, trong khi thanh Zn mòn đi do tan vào dung dịch dưới dạng ion Zn^{2+} . Ta nói, Zn dễ bị oxy hoá và cho đi electron, còn ion Cu^{2+} dễ bị khử và nhận vào electron. Đó là một phản ứng ox-kh gồm 2 nửa phản ứng:



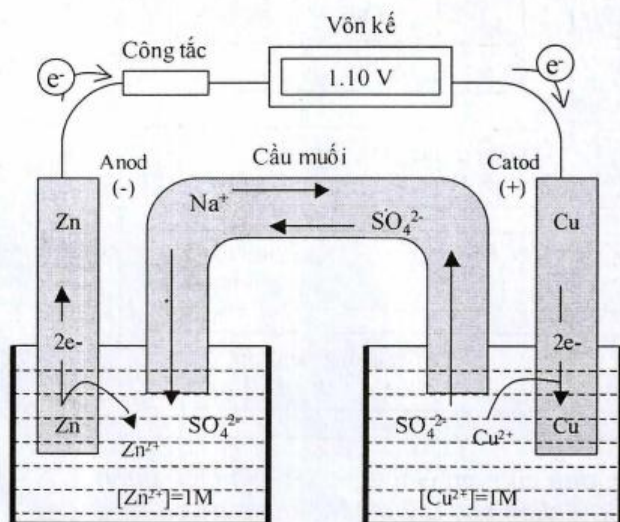
[sự khử]



[sự oxy hoá]



- Nếu tách 2 nửa phản ứng trên đây vào 2 ngăn riêng biệt và buộc sự trao đổi electron ở phản ứng tổng qua một dây dẫn ngoài, ta thu được 1 pin (hình 10.2).



Hình 10.2. Một pin Galvanic dựa trên phản ứng kẽm-đồng

(Mỗi ngăn là một nửa pin, chứa thành phần của mỗi nửa phản ứng. Anod (cực âm) là điện cực kẽm, gồm một thanh Zn nhúng chìm trong dung dịch điện ly Zn^{2+} (ví dụ, dung dịch ZnSO_4). Catod (cực dương) là điện cực đồng, gồm một thanh đồng nhúng chìm trong dung dịch điện ly Cu^{2+} (ví dụ, dung dịch CuSO_4). Hai nửa pin nối với nhau bởi một mạch ngoài (kèm công tắc và vôn kế) và một cầu muối (ống hình chữ U ngược)).

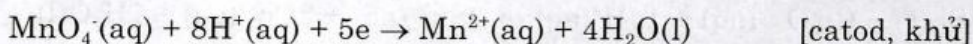
Theo quy ước, cực xảy ra sự oxy hoá (anod) luôn được viết ở bên trái. Trong trường hợp đang xét là điện cực Zn. Kim loại Zn bị oxy hoá ở anod tạo ra Zn^{2+} và electron. Ion Zn^{2+} vào trong dung dịch; còn electron vào trong dây dẫn và chuyển động từ trái qua phải đến catod, nơi mà ion Cu^{2+} trong dung dịch tiếp nhận electron và bị khử thành Cu kim loại. Các electron tiếp tục được tạo thành ở anod và bị tiêu thụ ở catod. Do anod luôn có một lượng electron mới hình thành nên âm hơn so với catod.

Lưu ý chung là, trong pin Galvanic, anod là cực âm và catod là cực dương.

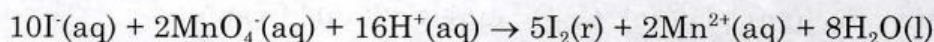
Cầu muối cho phép 2 dung dịch ở 2 nửa pin tiếp xúc điện nhưng không cho phép chúng trộn lẫn vào nhau. Ở ví dụ pin kẽm-đồng trên đây, cầu muối là dung dịch ion Na^+ và SO_4^{2-} nồng độ cao (trong thạch đặc (agar) 5%). Các ion Na^+ và SO_4^{2-} là những ion không tham gia vào các phản ứng trong pin. Khi ion Cu^{2+} bị khử thành Cu, để cân bằng điện tích trong ngăn catod, ion âm SO_4^{2-} chuyển từ dung dịch vào cầu muối (và ion dương Na^+ chuyển từ cầu muối vào dung dịch). Tương tự, để cân bằng điện tích ở ngăn anod khi nguyên tố Zn chuyển thành ion Zn^{2+} , ion âm SO_4^{2-} chuyển từ trong cầu muối vào dung dịch. Do đó, như trong hình 10.2 chỉ ra, mạch điện được khép kín bởi electron chuyển từ trái sang phải trong dây dẫn và anion chuyển từ phải sang trái trong cầu muối. Khi pin hoạt động, điện cực kẽm mòn dần và $[\text{Zn}^{2+}]$ ở nửa pin

anod tăng lên. Ngược lại, ở cùng thời điểm đó, khối lượng điện cực đồng tăng lên và $[Cu^{2+}]$ ở nửa pin catod giảm xuống. Ta nói, Cu^{2+} đã “mạ” vào điện cực.

2.1.2. Trong pin Galvanic Kẽm-Đồng xét trên đây, 2 thanh kim loại Zn, Cu dùng làm điện cực cũng chính là những thành phần của các nửa phản ứng nên được gọi là các *điện cực hoạt động*. Tuy nhiên, nhiều phản ứng Ox-Kh không có chất tham gia phản ứng hay sản phẩm nào có khả năng giữ vai trò điện cực. Trong trường hợp đó, *điện cực trơ* được sử dụng để dẫn dòng electron vào hoặc ra ở các nửa pin nhưng không phải là thành phần của các nửa phản ứng. Điện cực trơ thường làm bằng Pt hay Graphit (C). Chẳng hạn trong pin Galvanic dựa vào phản ứng dưới đây:

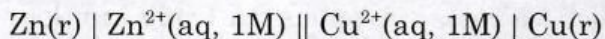


Phản ứng tổng:



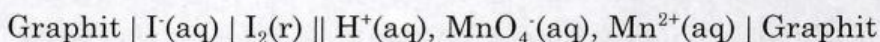
Điện cực trơ được sử dụng trong pin này là graphit, bởi vì không có phần tử nào trong 2 nửa phản ứng có thể giữ vai trò làm điện cực hoạt động.

2.1.3. Để miêu tả nhanh một pin Galvanic, người ta viết *sơ đồ pin*. Ví dụ, sơ đồ pin kẽm-đồng ở hình 10.2 được viết:



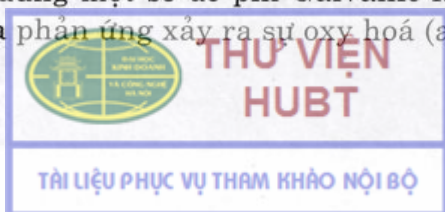
- Những chất bên anod (nửa pin có sự oxy hoá) được viết bên trái, còn bên catod (nửa bên có sự khử) viết bên phải. Nồng độ, áp suất hoặc pha của các chất được ghi trong dấu ngoặc đơn.
- Hai gạch thẳng đứng ngăn cách 2 nửa pin tượng trưng cho dây dẫn và cầu muối.
- Một gạch đơn ở mỗi nửa pin để chỉ ranh giới giữa các pha. Ví dụ, $Zn(r) | Zn^{2+}(aq)$ thể hiện Zn rắn khác pha so với Zn^{2+} trong dung dịch.

Sử dụng một dấu phẩy giữa các chất trong một nửa pin để thể hiện chúng cùng pha. Ví dụ, pin $I^- - MnO_4^-$ đã nói ở trên được viết:



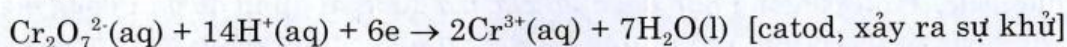
- Các điện cực ghi ở tận cùng bên trái hoặc bên phải. Nhớ rằng, điện cực hoạt động là thành phần (chất) của nửa phản ứng nên cần định vị đúng ở nửa pin tương ứng.

Chìa khoá để viết đúng một sơ đồ pin Galvanic là sử dụng phản ứng tự phát để xác định các nửa phản ứng xảy ra sự oxy hoá (anod) và sự khử (catod).

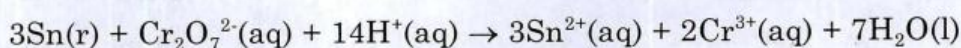


Ví dụ: trong một ngăn của pin Galvanic, một thanh graphit được nhúng chìm trong dung dịch acid của $K_2Cr_2O_7$ và $Cr(NO_3)_3$; còn trong ngăn kia là thanh thiếc (Sn) trong dung dịch $Sn(NO_3)_2$. Một cầu muối KNO_3 nối liền 2 ngăn. Sự đo đặc cho biết cực Sn âm hơn cực graphit. Hãy viết:

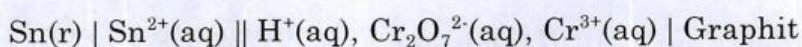
a) Các nửa phản ứng (sau khi đã cân bằng) là:



Phản ứng tổng (nhân 3 cho nửa phản ứng oxy hoá và 1 cho nửa phản ứng khử để tổng electron cho và nhận bằng nhau, sau đó cộng 2 nửa phản ứng) thu được:



b) Sơ đồ pin (dạng viết):

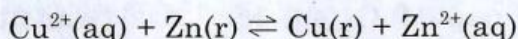


2.2. Điện thế: sản phẩm của pin Galvanic

2.2.1. Điện thế của điện cực: Trở lại pin kẽm-đồng (hình 10.2), khi công tắc mở (mạch hở), pin không phát điện và cũng không có phản ứng nào xảy ra trong 2 nửa pin. Ở mỗi điện cực kim loại xem như tồn tại một trạng thái cân bằng giữa các ion trong dung dịch và các electron cư trú trong kim loại. *Điện thế hình thành tại bề mặt tiếp xúc của mỗi điện cực với dung dịch bao quanh nó gọi là điện thế của điện cực (E_{dc}).* Hình dung rằng, do Zn dễ mất electron hơn Cu nên trong điện cực Zn luôn có một áp lực electron lớn hơn trong điện cực Cu, tạo ra 1 điện thế mạnh, sẵn sàng đẩy e rời khỏi anod.

Khi đóng công tắc (nối mạch), electron chuyển từ Zn sang Cu để cân bằng áp lực electron (cân bằng sự chênh lệch điện thế). Động năng của electron chuyển thành điện năng. Pin dừng phát điện khi không còn chênh lệch về điện thế giữa 2 điện cực.

2.2.2. Điện thế của pin (E_{pin}) là số đo sự khác nhau về điện thế giữa 2 điện cực ($=E_{catod} - E_{anod}$). Đó là giá trị đo được ở vôn kế. E_{pin} còn gọi là *sức điện động của pin*. E_{pin} ở hình 10.2 (bằng 1,10V) là thước đo xu hướng của phản ứng:



tiến triển từ trạng thái không cân bằng đến điều kiện trong trạng thái cân bằng.

Điện thế của pin Galvanic (E_{pin}) phản ánh sự biến đổi năng lượng tự do Gibbs của phản ứng tự phát thành động năng của các electron chuyển động ở mạch ngoài (điện năng). Điện năng này có thể sinh công và được đo chính xác qua vôn kế.



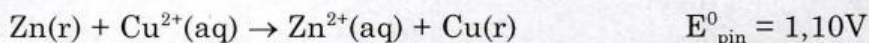
Trong hệ SI, đơn vị của điện thế là von (V) và đơn vị của của điện tích là culong(C). Một electron có điện tích $1,602.10^{-19}C$, nên 1C là điện tích của $6,242.10^{18}$ electron. Theo đó ta định nghĩa: khi 2 điện cực có điện thế chênh nhau 1 von, 1 jun (J) được giải phóng (đó là 1J có thể sinh công) do điện tích 1C chuyển động giữa 2 điện cực:

$$1V = 1J/C \quad (10-3)$$

Như sẽ thảo luận ở phần sau, một phản ứng tự phát ($\Delta G < 0$) liên quan đến 1 điện thế dương của pin: $\Delta G < 0$, $E_{pin} > 0$ cho quá trình tự phát. E_{pin} càng dương, ΔG càng âm, chiều của phản ứng tổng trong pin càng nghiêng sang phải (ngược lại, một E_{pin} âm, phản ứng tổng trong pin là không tự phát, $\Delta G > 0$). Tương tự như một phản ứng tiến hành tự phát cho đến khi đạt trạng thái cân bằng, pin Galvanic sản xuất điện năng cho đến khi nồng độ các chất phản ứng và sản phẩm đạt giá trị cân bằng. Tại thời điểm này, pin dừng làm việc bởi hệ thống không còn năng lượng tự do để tạo điện năng ($\Delta G = 0$).

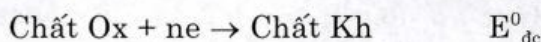
2.2.3. Điện thế chuẩn của pin E^0_{pin}

Khi đo E_{pin} (sức điện động của pin) bằng vôn kế, ta đã bỏ qua sự thay đổi về trạng thái tập hợp của các chất (có thể hiểu là nồng độ các chất) và phần năng lượng mất đi do tỏa nhiệt trong pin và mạch ngoài. Do đó, để so sánh khả năng hoạt động của pin chúng ta cần có một điện thế pin tiêu chuẩn (E^0_{pin}) - điện thế được đo ở nhiệt độ cụ thể (thường ở $T = 298K$), không có dòng điện tích hay ion chuyển dời (pin làm việc ở trạng thái thuận nghịch) và tất cả các chất đều ở trạng thái chuẩn: 1atm cho chất khí; 1M cho mọi dung dịch; các điện cực làm bằng chất rắn nguyên chất. Ở hình 10.2, khi $[Zn^{2+}] = [Cu^{2+}] = 1M$, pin đạt điều kiện chuẩn và tạo 1,10 V ở 298K:

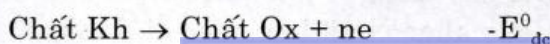


2.2.4. Điện thế chuẩn của điện cực (còn gọi tắt: thế điện cực chuẩn) E^0_{dc}

Mỗi nửa phản ứng đóng vai trò là một phần trong toàn bộ phản ứng, điện thế của mỗi điện cực là một phần trong toàn bộ điện thế của pin. Điện thế chuẩn của điện cực (E^0_{dc}) là điện thế cho bởi nửa phản ứng khi các chất trong nửa pin đều ở trạng thái chuẩn. Quy ước Quốc tế là, *điện thế chuẩn của điện cực luôn luôn được tính theo nửa phản ứng thể hiện sự khử*:



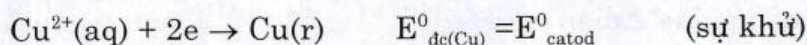
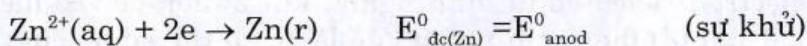
Vì phản ứng Ox-Kh là tổng của 2 nửa phản ứng, do đó nửa phản ứng còn lại được viết dưới dạng thể hiện sự oxy hóa, nhưng không được quên đặc điểm của các đại lượng nhiệt động: đổi chiều nửa phản ứng thì đổi dấu điện thế:



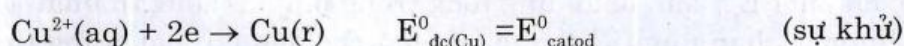
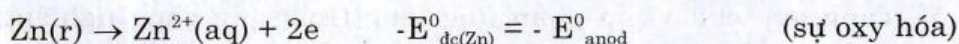
THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

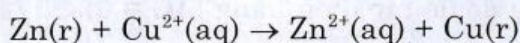
Ví dụ, thế điện cực chuẩn cho nửa phản ứng Zn^{2+}/Zn ở anod và Cu^{2+}/Cu ở catod đều được ghi theo phản ứng khử:



Ở phản ứng tổng trong pin, xảy ra sự oxy hóa Zn ở anod (chứ không phải sự khử Zn^{2+}) nên phải đổi chiều nửa phản ứng này và đổi dấu thế điện cực của nó:



Toàn bộ phản ứng Ox-Kh trong pin là tổng các nửa phản ứng vừa viết và E_{pin}^0 là tổng của 2 thế điện cực chuẩn của các điện cực:



$$E_{\text{pin}}^0 = E_{\text{dc}(\text{Cu})}^0 + (-E_{\text{dc}(\text{Zn})}^0) = E_{\text{dc}(\text{Cu})}^0 - E_{\text{dc}(\text{Zn})}^0$$

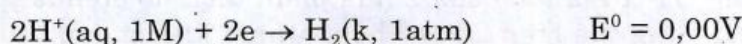
Mở rộng kết quả này cho các pin Galvanic, ta có:

$$E_{\text{pin}}^0 = E_{\text{catod}}^0 - E_{\text{anod}}^0 = E_{\text{phải}}^0 - E_{\text{trái}}^0 \quad (10-4)$$

2.2.5. Xác định E_{dc}^0 với điện cực hydro chuẩn đối chiếu

- Mặc dù có thể đo dễ dàng điện thế tương đối giữa các nửa phản ứng (E_{pin}) nhưng không thể xác định được điện thế tuyệt đối của một điện cực, bởi vì các thiết bị đo chỉ đo được sự khác nhau về thế (tương tự như việc đo được hiệu điện thế giữa 2 điểm trên dây dẫn nhưng không đo được điện thế tại một điểm).
- Sự bất lực trong việc đo thế điện cực tuyệt đối cũng không có trở ngại gì bởi thế điện cực tương đối vẫn rất có ích, miễn là tất cả chúng đều được đo so sánh với cùng 1 điện cực đối chiếu chuẩn và quy ước thế điện cực chuẩn của nó bằng 0 ($E_{\text{đối chiếu}}^0 \equiv 0$).

Một điện cực như vậy được Quốc tế thừa nhận là điện cực hydro chuẩn, nó gồm 1 điện cực trơ bằng platin được chế tạo đặc biệt nhúng chìm trong dung dịch nước của một acid mạnh, $\text{H}^+(\text{aq})$, có nồng độ 1M và được bão hòa hydro bằng cách thổi khí hydro ở áp suất không đổi 1atm lên bề mặt điện cực. Như vậy, nửa phản ứng của điện cực đối chiếu chuẩn là:



- Đến đây chúng ta có thể xây dựng 1 pin Galvanic bao gồm 1 điện cực hydro chuẩn và 1 điện cực khác chưa biết điện thế. Khi H_2 bị oxy hóa, điện cực hydro chuẩn đối chiếu là anod.

$$E_{\text{pin}}^0 = E_{\text{catod}}^0 - E_{\text{anod}}^0 = E_{\text{chưa biết}}^0 - E_{\text{đổi chiều}}^0$$

$$= E_{\text{chưa biết}}^0 - 0,00 \text{ V} = E_{\text{chưa biết}}^0$$

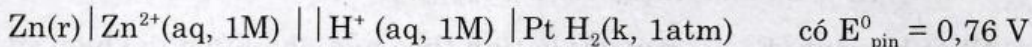
Khi H^+ bị khử, điện cực Hydro chuẩn đổi chiều là catod:

$$E_{\text{pin}}^0 = E_{\text{catod}}^0 - E_{\text{anod}}^0 = E_{\text{đổi chiều}}^0 - E_{\text{chưa biết}}^0$$

$$= 0,00 - E_{\text{chưa biết}}^0 = - E_{\text{chưa biết}}^0$$

Bằng cách này, mọi E^0 của các điện cực được xác định nhờ đo E_{pin}^0 khi đổi chiều với điện cực hydro chuẩn hoặc với một điện cực khác mà E^0 của nó đã biết (do trước đó đã so sánh với điện cực chuẩn hydro).

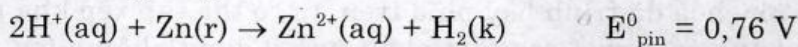
Chẳng hạn, để xác định E_{Zn}^0 ta lập 1 pin theo sơ đồ sau và đo E_{pin}^0 :



Điện cực kẽm là âm so với điện cực hydro vì Zn bị oxy hóa, nó được đặt bên trái làm anod. Các nửa phản ứng trong pin:



Phản ứng tổng:



$$E_{\text{pin}}^0 = E_{\text{catod}}^0 - E_{\text{anod}}^0 = E_{\text{đổi chiều}}^0 - E_{\text{Zn}}^0$$

$$E_{\text{Zn}}^0 = E_{\text{catod}}^0 - E_{\text{pin}}^0 = 0,00 \text{ V} - 0,76 \text{ V} = - 0,76 \text{ V}$$

Vậy, thế điện cực chuẩn của kẽm là $- 0,76 \text{ V}$, nghĩa là:



Bây giờ ta trở lại với pin kẽm - đồng ở hình 10.2 và sử dụng kết quả đã đo $E_{\text{pin}}^0 = 1,10 \text{ V}$ để tính E_{Cu}^0 :

$$E_{\text{pin}}^0 = E_{\text{catod}}^0 - E_{\text{anod}}^0 = E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}}^0$$

$$E_{\text{Cu}}^0 = E_{\text{pin}}^0 + E_{\text{Zn}}^0 = 1,10 \text{ V} + (- 0,76 \text{ V}) = 0,34 \text{ V}$$

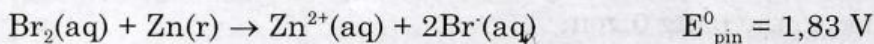
Ở đây, xem E_{Zn}^0 đã biết là $E_{\text{đổi chiều}}^0$.

Vậy, thế điện cực chuẩn của Cu là $0,34 \text{ V}$:



Cứ tiếp tục quá trình xây dựng pin với một bên đã biết điện thế và một bên bên chưa biết, chúng ta có thể tìm được điện thế của các điện cực chuẩn khác.

Ví dụ, một pin Galvanic có phản ứng tổng:



Biết $E_{\text{Zn}}^0 = - 0,76 \text{ V}$, xác định $E_{\text{Br}_2}^0$?

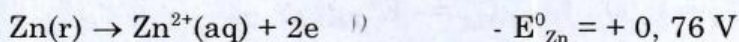


THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

Giải:

$E^0_{\text{pin}} > 0$, phản ứng đã viết là tự phát (được viết theo chiều tự phát). Chia phản ứng tổng thành 2 nửa phản ứng:

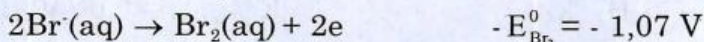


$$E^0_{\text{pin}} = E^0_{\text{catod}} - E^0_{\text{anod}} = E^0_{\text{Br}_2} - E^0_{\text{Zn}}$$

$$E^0_{\text{Br}_2} = E^0_{\text{pin}} + E^0_{\text{Zn}} = 1,83 \text{ V} + (- 0,76 \text{ V}) = 1,07 \text{ V}$$

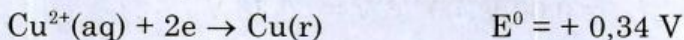
(E^0_{Zn} đã biết được xem là $E^0_{\text{đổi chiều}}$)

Nhắc lại rằng, $E^0_{\text{chuẩn}}$ quy ước là tính theo nửa phản ứng thể hiện sự khử. Nếu đổi chiều phản ứng thì phải đổi dấu E^0 . Như ví dụ trên, E^0 cho sự oxy hóa $2\text{Br}^-(\text{aq})$ thành $\text{Br}_2(\text{aq})$ sẽ là:



2.2.6. Bảng thế điện cực chuẩn E^0 và chiều tự phát của phản ứng Ox-Kh

Từ 3 tác nhân oxy hóa đã trình bày phía trên, ta có thể sắp xếp khả năng oxy hóa của chúng bằng cách viết các nửa phản ứng ở dạng nhận e (sự khử) với thế điện cực chuẩn tương ứng của chúng:



Giá trị E^0 càng dương, chiều phản ứng được viết càng dễ xảy ra tự phát, do đó Cu^{2+} nhận 2e dễ hơn H^+ và H^+ nhận e dễ hơn Zn^{2+} . Trong bảng sắp xếp khả năng oxy hóa là $\text{Cu}^{2+} > \text{H}^+ > \text{Zn}^{2+}$. Mặt khác, đổi chiều phản ứng dẫn đến đổi dấu E^0 , nên thứ tự vừa nêu cũng sắp xếp khả năng khử của các tác nhân khử: $\text{Zn} > \text{H} > \text{Cu}$. Khả năng của các tác nhân oxy hóa (chất tham gia phản ứng, chất đầu) giảm và khả năng khử (của sản phẩm) tăng lên từ đầu đến cuối: Cu^{2+} (đầu tiên, bên trái) là chất Ox mạnh nhất, Zn (cuối cùng, bên phải) là chất Kh mạnh nhất.

- Bằng cách nối các điện cực khác nhau thành pin Galvanic, ta có thể tạo nên một danh mục các nửa phản ứng thể hiện sự khử và sắp xếp chúng theo thế điện cực chuẩn E^0 từ (+) nhất đến (-) nhất. Danh mục ấy được gọi là bảng thế điện cực chuẩn (bảng 10.1) – thực chất là sức điện động chuẩn của 1 pin, trong đó 1 điện cực là điện cực hydro chuẩn được quy ước có thế bằng 0 von.
- Cần nhớ những điểm cốt lõi khi sử dụng bảng (10.1):



Bảng 10.1. Thế điện cực chuẩn E^0 trong dung dịch nước ở 25^0C (298K)

Nửa phản ứng	$E^0(\text{V})$
$\text{F}_2(\text{k}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-(\text{aq})$	+2,87
$\text{O}_3(\text{k}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{k}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+2,07
$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}(\text{aq})$	+1,82
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,77
$\text{PbO}_2(\text{r}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,70
$\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$	+1,61
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,51
$\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}(\text{r})$	+1,50
$\text{Cl}_2(\text{k}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	+1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,33
$\text{MnO}_2(\text{r}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,23
$\text{O}_2(\text{k}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,23
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-(\text{aq})$	+1,07
$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{k}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0,96
$2\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	+0,92
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l})$	+0,85
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{r})$	+0,80
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0,77
$\text{O}_2(\text{k}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	+0,68
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2(\text{r}) + 4\text{OH}^-(\text{aq})$	+0,59
$\text{I}_2(\text{r}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-(\text{aq})$	+0,53
$\text{O}_2(\text{k}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-(\text{aq})$	+0,40
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{r})$	+0,34
$\text{AgCl}(\text{r}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{r}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	+0,22
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{k}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0,20
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+(\text{aq})$	+0,15
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0,13
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{k})$	0,00
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{r})$	-0,13
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{r})$	-0,14
$\text{N}_2(\text{k}) + 5\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+(\text{aq})$	-0,23
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{r})$	-0,25
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{r})$	-0,28
$\text{PbSO}_4(\text{r}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{r}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	-0,31
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{r})$	-0,40
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{r})$	-0,44
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{r})$	-0,74
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{r})$	-0,76
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{k}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0,83
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{r})$	-1,18
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{r})$	-1,66
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{r})$	-2,37
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}(\text{r})$	-2,71
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{r})$	-2,87
$\text{Sr}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sr}(\text{r})$	-2,89
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{r})$	-2,90
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}(\text{r})$	-2,93
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}(\text{r})$	-3,05

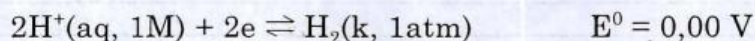
(Bảng này chỉ ghi đến 3 chữ số có nghĩa của giá trị E^0)



HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

a) Tất cả các giá trị đều được tính theo điện cực hydro tiêu chuẩn:



b) Do quy ước, các nửa phản ứng được viết ở dạng khử: tất cả chất đầu là chất Ox, tất cả sản phẩm là chất Kh.

c) Giá trị E^0 thể hiện theo chiều phản ứng được viết. E^0 càng dương, chiều phản ứng được viết càng dễ xảy ra.

d) Các nửa phản ứng được cân bằng bởi mũi tên 2 chiều thuận nghịch để cho biết: nửa phản ứng có thể xảy ra sự khử như chiều viết trong bảng hoặc sự oxy hoá theo chiều ngược lại. Như vậy, mỗi nửa phản ứng sẽ được viết đúng chiều khi đặt ở catod (nếu E^0 của nó dương hơn) hoặc ở anod (nếu E^0 của nó âm hơn), điều đó phụ thuộc vào điều kiện và E^0 của nửa phản ứng kia.

e) Như bảng 10.1 đã sắp xếp, khả năng oxy hoá của các chất đầu tăng từ dưới lên trên, khả năng khử của các sản phẩm tăng từ trên xuống dưới. Do $\text{F}_2(\text{k})$ là tác nhân Ox mạnh nhất (có E^0 dương lớn nhất) nên $\text{F}^-(\text{aq})$ là tác nhân Kh yếu nhất. Ngược lại, $\text{Li}^+(\text{aq})$ là tác nhân Ox yếu nhất (E^0 âm nhất), nên $\text{Li}(\text{r})$ là tác nhân Kh mạnh nhất. Ở đây có sự tương tự như trong cặp acid-base liên hợp: 1 acid mạnh tạo 1 base yếu, và ngược lại; 1 chất Ox mạnh tạo 1 chất Kh yếu và ngược lại [nếu không nhớ thứ tự trong bảng 10.1, ta vẫn có thể suy ra nhờ hiểu biết về hóa học các nguyên tố: F_2 là phi kim điển hình, có độ âm điện lớn nhất, dạng tồn tại điển hình của nó là F^- , do đó nó dễ bị khử (nhận electron) nên là chất Ox mạnh (E^0 dương lớn). Tương tự, Li có năng lượng ion hoá thấp nhất, dạng tồn tại điển hình của nó là Li^+ , do đó nó dễ bị oxy hoá (mất electron) và là chất Kh mạnh (E^0 rất âm)].

2.2.7. Ý nghĩa và vận dụng Bảng thế điện cực chuẩn E^0

- Bảng 10.1 có thể hướng dẫn cách viết phản ứng Ox - Kh theo chiều tự phát. Mỗi phản ứng Ox - Kh là sự tổng hợp 2 nửa phản ứng, có chất Ox và chất Kh mỗi bên [phương trình (10-2)].

Cần nhớ một quy tắc quan trọng xuyên suốt: phản ứng Ox - Kh chỉ xảy ra tự phát ($E_{\text{pin}} > 0$) khi chất Ox của nửa phản ứng khử có thế điện cực (E_{dc}) cao hơn (nghĩa là chất Ox mạnh hơn) tác dụng với chất Kh của nửa phản ứng khử có E_{dc} thấp hơn (nghĩa là chất Kh mạnh hơn). Bởi vì, chỉ có sự chênh lệch điện thế mới tạo ra dòng điện – dòng electron chuyển dịch giữa các nửa phản ứng trong phản ứng Ox - Kh tổng cộng.

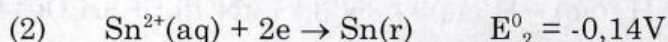
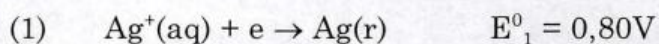
Ở điều kiện không chuẩn, E_{dc} phụ thuộc một số yếu tố khi tính giá trị của nó (sẽ đề cập ở các phần tiếp theo).



Ở điều kiện chuẩn, $E_{đc}$ chính là E^0 , khi đó phản ứng Ox - Kh chỉ xảy ra tự phát ($E^0_{pin} > 0$) khi chất Ox của nửa phản ứng có E^0 lớn hơn (phía trên, bên trái bảng 10.1) tác dụng với chất Kh của nửa phản ứng có E^0 thấp hơn (phía dưới, bên phải bảng 10.1). Như vậy, *các chất tham gia phản ứng tự phát phải là chất Ox mạnh hơn và chất Kh mạnh hơn* [giống như phản ứng trung hòa chỉ xảy ra tự phát khi acid mạnh hơn tác dụng với base mạnh hơn để tạo acid, base liên hợp yếu hơn. Acid có proton và cho proton tương tự như chất Kh có electron và cho electron; base nhận proton tương tự như chất Ox nhận electron; so sánh độ mạnh của acid, base bằng giá trị của K_a , K_b tương tự như so sánh độ mạnh của chất Ox, chất Kh bằng giá trị E^0].

Để minh họa quy tắc trên, ta xét một số ví dụ sau.

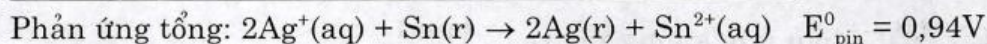
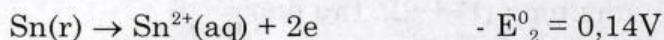
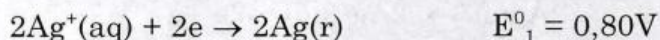
- + Chọn 2 nửa phản ứng bất kỳ (nửa phản ứng phía trên và nửa phản ứng phía dưới bảng 10.1) chẳng hạn:



Hãy viết phản ứng tự phát ở điều kiện chuẩn và tìm E^0_{pin} khi nối 2 nửa phản ứng?

Giải

Ở đây, chất Ox mạnh hơn là $Ag^+(aq)$ [so với $Sn^{2+}(aq)$] và chất Kh mạnh hơn là $Sn(r)$ [so với $Ag(r)$], vì vậy phải đổi chiều phản ứng (2) để thu được phản ứng tổng cộng gồm các chất Ox và Kh mạnh hơn tương tác với nhau, đồng thời phải lưu ý 2 việc: khi đổi chiều phản ứng có E^0 thấp hơn thì phải đổi dấu E^0 , và để số electron cho bằng số electron nhận cần phải nhân nửa phản ứng (1) với 2. Sau khi thực hiện đúng các bước vừa nêu, thu được:

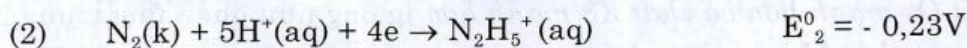
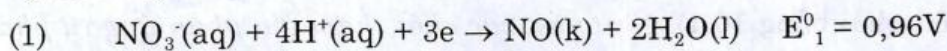


Rõ ràng, $E^0_{pin} > 0$, phản ứng là tự phát theo chiều viết. Chú ý quan trọng: nửa phản ứng (1) được nhân lên 2 lần nhưng E^0_1 vẫn là 0,80V. Vậy, *thay đổi hệ số của phản ứng không làm thay đổi giá trị E^0* , bởi vì điện thế là tỷ lệ giữa năng lượng và điện tích (xem 10-3). Khi chúng ta thay đổi hệ số, số lượng các chất có mặt tăng lên, năng lượng và điện tích tăng lên theo cùng một tỷ lệ nên tỷ lệ giữa chúng là không đổi (thêm rằng, E^0 là đại lượng cường độ không phụ thuộc vào lượng chất).



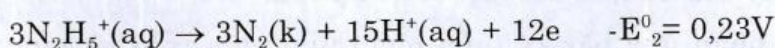
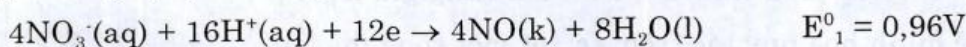
**THƯ VIỆN
HUBT**

- + Ví dụ khác cho các nửa phản ứng phức tạp hơn, chẳng hạn: Viết phản ứng Ox - Kh theo chiều tự phát và xác định E^0_{pin} khi nối ghép 2 nửa phản ứng sau:

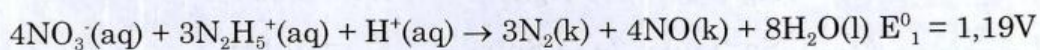


Giải

Phải đổi chiều nửa phản ứng (2); nhân nửa phản ứng (1) với 4 và nửa phản ứng (2) với 3 để số electron cho và nhận bằng nhau; xóa bỏ bớt các cấu tử giống nhau (H^+ , e^-) xuất hiện ở cả 2 vế, thu được:



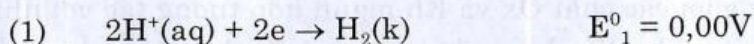
Phản ứng tổng:



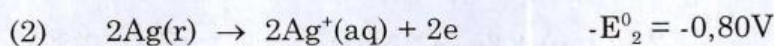
Rõ ràng, $E^0_{\text{pin}} > 0$ nên phản ứng viết là đúng theo chiều tự phát, khả năng oxy hóa của $\text{NO}_3^- > \text{N}_2$ và khả năng khử của $\text{N}_2\text{H}_5^+ > \text{NO}$.

- Bảng 10.1 cũng cho biết sự sắp xếp *dãy hoạt động kim loại*. Với vai trò chất Kh (nằm bên phải các nửa phản ứng), các kim loại có tính hoạt động mạnh dần (khả năng dễ mất electron tăng dần) từ trên xuống dưới bảng.

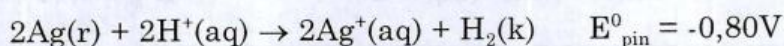
- + Những kim loại phía trên nửa phản ứng hydro chuẩn



không thể khử H^+ từ acid vì $E^0_{\text{pin}} < 0$. Đây là nhóm các kim loại quý Cu, Ag, Au..., chẳng hạn như:

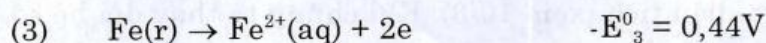


Lấy phản ứng tổng (1) + (2), thu được:

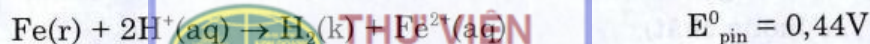


$E^0_{\text{pin}} < 0$, phản ứng không xảy ra.

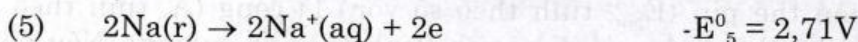
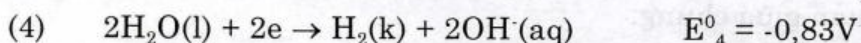
- + Những kim loại càng nằm thấp hơn nửa phản ứng hydro chuẩn sẽ cho E^0_{pin} càng dương và được gọi là các kim loại hoạt động hơn (khử được H^+ của acid, cũng thường gọi là “đẩy” được H_2 từ acid). Ví dụ:



Lấy phản ứng tổng (1) + (3) sẽ cho phản ứng tự phát:



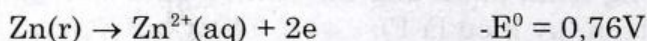
- + Các kim loại hoạt động đủ để đẩy H_2 từ H_2O phải nằm dưới nửa phản ứng của H_2O , ví dụ như với kim loại Na:



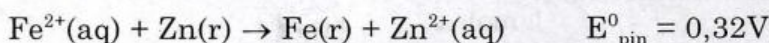
Phản ứng tổng (4) + (5) sẽ là phản ứng tự phát mạnh, vì E^0_{pin} rất dương:



- + Vẫn từ quy tắc chung mà suy ra, kim loại nằm thấp hơn phía dưới bảng sẽ khử được ion của kim loại nằm cao hơn phía trên bảng (thường gọi là khả năng đẩy kim loại từ dung dịch). Ví dụ:



Phản ứng tổng sẽ là tự phát:



*** Tóm tắt mục 10.2.** Một pin Galvanic bao gồm nửa phản ứng oxy hóa (anod) và khử (catod) nối với nhau bởi một dây dẫn để tạo dòng electron và một cầu muối cung cấp ion để trung hòa điện tích trong pin. Các electron chuyển từ anod (trái) tới catod (phải), trong khi các anion chuyển theo chiều khác qua cầu muối. Khi tất cả các chất ở trạng thái chuẩn, pin Galvanic đạt được điện thế pin chuẩn (E^0_{pin}). Ở điều kiện chuẩn, phản ứng tự phát có $E^0_{pin} > 0$. Theo quy ước, thế điện cực chuẩn tính theo nửa phản ứng khử. Đổi chiều sang nửa phản ứng oxy hóa phải đổi dấu E^0 điện cực.

$E^0_{pin} = E^0_{catod} - E^0_{anod}$. Sử dụng điện cực hydro chuẩn (điện cực đối chiếu chuẩn) được xem có điện thế bằng 0 để xác định E^0 của các điện cực khác. Các E^0 được sắp xếp thành bảng từ giá trị dương nhất (phía trên) đến âm nhất (phía dưới). Phản ứng Ox - Kh là tự phát khi chất Ox mạnh hơn tác dụng với chất Kh mạnh hơn. Một kim loại có thể khử các cấu tử khác (H^+ , H_2O hay ion kim loại khác) nếu $E^0_{pin} > 0$. Dựa vào khả năng khử của chúng, các kim loại có thể được sắp xếp thành dãy hoạt động kim loại.

3. NĂNG LƯỢNG TỰ DO GIBBS VÀ CÔNG ĐIỆN

3.1. Điện thế pin chuẩn và hằng số cân bằng

- Như đã biết trong Nhiệt động hóa học, phản ứng tự phát thì biến thiên năng lượng tự do Gibbs mang dấu âm ($\Delta G < 0$). Lại như vừa trình bày phía trên, phản ứng tự phát trong pin có điện thế pin dương ($E_{pin} > 0$).



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

Vậy, 2 đại lượng ngược dấu này đối với phản ứng tự phát phải có mối quan hệ toán học: $\Delta G \sim -E_{\text{pin}}$. Vấn đề đặt ra là phải tìm được hệ số tương quan giữa chúng.

Điện thế pin (E_{pin} , tính theo số von) là công (A , tính theo số jun) thực hiện bởi hệ thống đơn vị điện tích (tính theo số culong). Nếu đo E_{pin} khi pin làm việc ở trạng thái thuận nghịch thì đó là điện thế tạo công lớn nhất (A_{max}) mà pin có thể thực hiện. Do công thực hiện ra môi trường ngoài nên nó mang dấu âm:

$$E_{\text{pin}} = \frac{-A_{\text{max}}}{\text{Điện tích}} \quad \text{hoặc} \quad A_{\text{max}} = -\text{Điện tích} \times E_{\text{pin}} \quad (10-5)$$

Điện tích “chảy” trong pin khi nó hoạt động bằng số mol electron (n) trao đổi trong phương trình phản ứng Ox - Kh đã được cân bằng nhân với điện tích của 1 mol electron (ký hiệu là F):

$$\text{Điện tích} = \text{Số mol } e \times \frac{\text{Điện tích}}{1 \text{ mol } e} \quad (10-6)$$

$$\text{hoặc} \quad \text{Điện tích} = nF \quad (10-7)$$

Điện tích của 1 mol electron được gọi là 1 Faraday (F) [Michael Faraday, nhà vật lý học người Anh, 1791-1867]:

$$1F = 96485 \text{ C/mol } e$$

vì $1V = 1 \text{ J/C}$, nên $1C = 1\text{J/V}$, vậy:

$$1F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ J/V} \cdot \text{mol } e \quad (10-8)$$

(F thường lấy 3 chữ số có nghĩa trong các phép tính thực tế)

Kết hợp phương trình (10-8) với (10-7) rồi thay vào (10-5) thu được:

$$A_{\text{max}} = -n \cdot F \cdot E_{\text{pin}} \quad (10-9)$$

Biến thiên năng lượng tự do Gibbs là công cực đại mà quá trình tự phát có thể đạt được [phương trình (6-56), chương 6]: $\Delta G = A_{\text{max}}$, và kết nối với (10-9) thu được:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E_{\text{pin}} \quad (10-10)$$

Khi tất cả các chất ở trạng thái chuẩn, ta có:

$$\Delta G^0_{\text{ph}} = -n \cdot F \cdot E^0_{\text{pin}} \quad (10-11)$$

Kết hợp (10-11) với phương trình [(6-98), chương 6]: $\Delta G^0 = -RT \ln K$, thu được:

$$n \cdot F \cdot E^0_{\text{pin}} = -RT \ln K \quad \text{hay} \quad E^0_{\text{pin}} = \frac{RT}{nF} \ln K \quad (10-12)$$

- Nhờ các phương trình (6-98), (10-11) và (10-12) mà khi biết 1 trong 3 đại lượng $\Delta G^0_{\text{pư}}$, E^0_{pin} hoặc K ta có thể xác định được 2 đại lượng kia. Mỗi quan hệ giữa chúng đối với phản ứng ở điều kiện chuẩn được tóm tắt trong bảng 10.2.

Bảng 10.2. Các giá trị của $\Delta G^0_{\text{pư}}$, E^0_{pin} và K biểu thị chiều của phản ứng ở điều kiện chuẩn

$\Delta G^0_{\text{pư}}$	K	E^0_{pin}	Phản ứng ở điều kiện chuẩn
< 0	> 1	> 0	Tự phát
0	1	0	Ở cân bằng
> 0	< 1	< 0	Không tự phát

Nếu thay giá trị của các hằng số $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$, $F = 96485 \text{ J/V.mol e}$ và $T = 298 \text{ K}$ (ở 25°C) vào phương trình (10-12), đồng thời nhân với 2,303 để chuyển $\ln$ thành $\lg$ (vì $\ln = 2,303 \lg$), thu được:

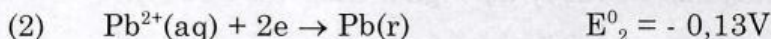
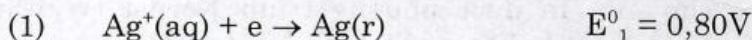
$$E^0_{\text{pin}} = \frac{0,0592}{n} \lg K \quad \text{và} \quad \lg K = \frac{nE^0_{\text{pin}}}{0,0592} \quad (10-13)$$

Ở đây, n là số mol electron trao đổi trong mỗi mol phản ứng (thường gọi tắt là số electron trao đổi giữa chất Kh và chất Ox trong phản ứng).

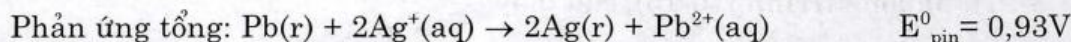
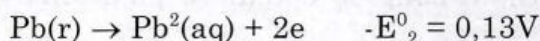
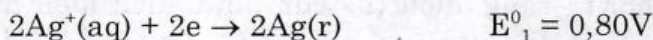
- Ví dụ vận dụng: Chì hoạt động hơn bạc nên nó có thể “đẩy” được bạc khỏi dung dịch. Theo đó, Ag được xem là sản phẩm phụ, nhưng rất có giá trị, trong quá trình tách Pb khỏi quặng của nó. Hãy tính K và $\Delta G^0_{\text{pư}}$ ở 25°C cho phản ứng vừa mô tả.

Giải

Tra bảng 10.1 để tìm các nửa phản ứng:



Phải đổi chiều nửa phản ứng (2) để phản ứng tổng là tự phát, đồng thời nhân 2 vào phản ứng (1) để cân bằng số electron cho và nhận, theo đó thu được:



Sau khi chỉnh lại các nửa phản ứng, rõ ràng số electron trao đổi ở mỗi phản ứng tổng là 2, nên $n = 2$.



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

Áp dụng phương trình (10-13), ta có:

$$\lg K = \frac{0,93V \times 2}{0,0592} = 31,42 \Rightarrow K = 2,6 \cdot 10^{31} = \frac{[Pb^{2+}]}{[Ag^+]^2}$$

Tính $\Delta G^0_{pư}$ theo phương trình (10-11):

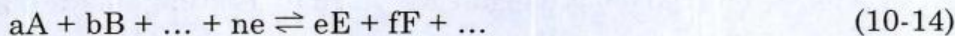
$$\Delta G^0_{pư} = -2 \text{ mol } e \times 96,5 \text{ kJ/V.mol } e \times 0,93 \text{ V} = -1,8 \cdot 10^2 \text{ kJ}$$

3.2. Ảnh hưởng của nồng độ đến điện thế của pin. Phương trình Nernst

- Trên đây ta đã xem xét pin hoạt động với các chất ở nồng độ chuẩn và xác định E^0_{pin} từ E^0 các điện cực. Tuy nhiên, nồng độ chuẩn của các chất sẽ thay đổi ngay sau khi pin hoạt động. Hơn nữa, tất cả pin Galvanic trong thực tế đều chứa các chất ở nồng độ không chuẩn. Rõ ràng, cần phải xác định E_{pin} trong các điều kiện không chuẩn.
- Từ Nhiệt động hóa học (chương 6) chúng ta đã thu được phương trình (6-99):

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

Nhớ rằng Q là biểu thức tác dụng khối lượng của phản ứng, hoặc gọi tắt là thương số nồng độ, ở thời điểm bất kỳ. Ví dụ, có phản ứng Ox - Kh khái quát:



Thì $Q = \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$ với nồng độ các chất ở thời điểm bất kỳ của phản ứng.

ΔG liên hệ với E_{pin} [phương trình (10-10)], còn ΔG^0 liên hệ với E^0_{pin} [phương trình (10-11)], vậy phương trình (6-99) nêu trên trở thành:

$$-nFE_{pin} = -nFE^0_{pin} + RT \ln Q$$

Chia 2 vế cho $-nF$, ta được phương trình Nernst (Walther Hermann Nernst, nhà hóa học và vật lý học người Đức, 1864-1941):

$$E_{pin} = E^0_{pin} - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (10-15)$$

Phương trình Nernst chỉ ra rằng, điện thế của pin ở điều kiện nào thì cũng phụ thuộc vào điện thế ở nồng độ chuẩn và phần điện thế ở nồng độ không chuẩn khi $T = \text{const}$.

- Từ phương trình (10-15), cho thấy:
 - + Khi $Q < 1$, do đó [các chất đầu] > [các sản phẩm], $E_{pin} > E^0_{pin}$
 - + Khi $Q = 1$, do đó [các chất đầu] = [các sản phẩm], $E_{pin} = E^0_{pin}$

+ Khi $Q > 1$, do đó $[c\acute{a}c\ c\acute{h}\acute{a}t\ d\acute{a}u] < [c\acute{a}c\ s\grave{a}n\ p\grave{h}\acute{a}m]$, $E_{pin} < E^0_{pin}$

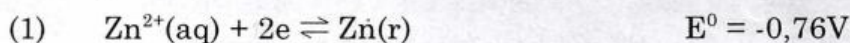
Như đã làm đối với E^0_{pin} , thay các giá trị đã biết của R , F và cho pin hoạt động ở $25^{\circ}C$, đồng thời chuyển $\ln \rightarrow \lg$, phương trình (10-15) trở thành:

$$E_{pin} = E^0_{pin} - \frac{0,0592V}{n} \lg Q \quad (10-16)$$

Chú ý: Q chỉ chứa các phần tử mà nồng độ M (mol/L) hay áp suất riêng phần (tính bằng atm) của nó có thể thay đổi [trong những phép tính nghiêm ngặt thì Q phải chứa các hoạt độ; nhưng trong hầu hết các tính toán thực tế, chúng ta thay thế bằng nồng độ mol]. Chất rắn, chất lỏng tinh khiết hay dung môi không xuất hiện trong biểu thức Q vì xem chúng là hằng số, không thay đổi trong quá trình phản ứng.

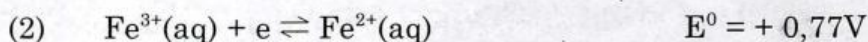
– Có thể thấy sự vận dụng phương trình Nernst trong những trường hợp cụ thể qua các ví dụ sau. Chú ý: dưới đây có khi chỉ viết E , E^0 thay cho E_{pin} , E^0_{pin} .

+ Ví dụ 1: Viết phương trình Nernst cho thế điện cực của các nửa phản ứng.



$$E = -0,76 - \frac{0,0592}{2} \lg \frac{1}{[Zn^{2+}]}$$

Không có số hạng kẽm nguyên tố, vì nó là chất rắn tinh khiết.



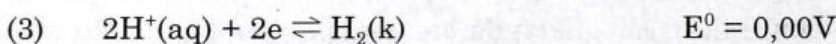
$$E = +0,77 - \frac{0,0592}{1} \lg \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

Điện thế của điện cực này được đo nhờ 1 điện cực trơ bằng kim loại nhúng chìm trong dung dịch chứa cả 2 ion.

Chú ý: giá trị E^0 không phụ thuộc số mol chất đầu hay sản phẩm, nhưng phương trình Nernst phải tương thích với phản ứng đã viết. Chẳng hạn, phản ứng trên có thể viết:



$$\text{và} \quad E = +0,77 - \frac{0,0592}{5} \lg \frac{[Fe^{2+}]^5}{[Fe^{3+}]^5} = +0,77 - \frac{0,0592}{1} \lg \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$



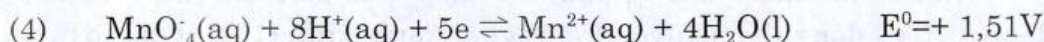
$$E = 0,00 - \frac{0,0592}{2} \lg \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2}$$



THƯ VIỆN
HUBT

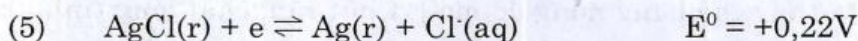
TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

P_{H_2} là áp suất riêng phần của hydro (tính bằng atm) trên bề mặt điện cực, thông thường bằng áp suất khí quyển.



$$E = +1,51 - \frac{0,0592}{5} \lg \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

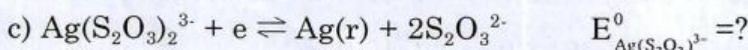
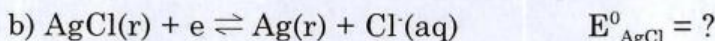
Ở đây, thế điện cực không chỉ phụ thuộc vào các ion của mangan mà còn phụ thuộc vào pH của dung dịch. Không có số hạng H_2O trong phương trình, vì nó là dung môi.



$$E = +0,22 - \frac{0,0592}{1} \lg [\text{Cl}^-]$$

Nửa phản ứng này mô tả hoạt động của 1 điện cực bạc nhúng chìm trong dung dịch bão hoà AgCl . Thế điện cực không phụ thuộc khối lượng AgCl miễn là luôn có một ít AgCl rắn để giữ cho dung dịch bão hoà.

+ Ví dụ 2: Tìm E^0 của hệ kết tủa hay tạo phức.



Cho biết: $T_{\text{AgCl}} = 1,82 \cdot 10^{-10}$ và hằng số tạo phức tổng của $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ là $\beta_2 = k_1 \cdot k_2 = (3,8 \cdot 10^8) \cdot (1,2 \cdot 10^2) = 4,6 \cdot 10^{10}$

Giải

$$\text{Đối với a) thì } E = E_{\text{Ag}}^0 - \frac{0,0592}{1} \lg \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

Nếu trong hệ chứa AgCl thì $[\text{Ag}^+] = T_{\text{AgCl}}/[\text{Cl}^-]$, nên

$$E = E_{\text{Ag}}^0 - \frac{0,0592}{1} \lg \frac{[\text{Cl}^-]}{T_{\text{AgCl}}} = E_{\text{Ag}}^0 + 0,0592 \lg T_{\text{AgCl}} - 0,0592 \lg [\text{Cl}^-]$$

Theo định nghĩa, thế điện cực chuẩn b) là thế khi $[\text{Cl}^-] = 1,00\text{M}$, khi đó $E = E_{\text{AgCl}}^0$, và khi thay các giá trị đã biết vào phương trình trên, thu được:

$$E_{\text{AgCl}}^0 = 0,80 + 0,0592 \lg(1,82 \cdot 10^{-10}) - 0,0592 \lg 1,00$$

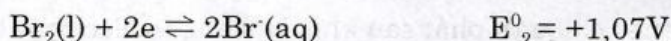
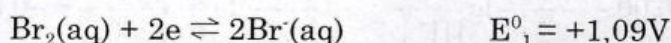
$$= 0,80 + (-0,58) - 0,00 = +0,22\text{V}$$

Vậy là, nếu trong hệ a) có thêm Cl^- để tạo tủa AgCl thì hình thành hệ b) và ta có thể tính được E^0_{AgCl} của b) khi biết T_{AgCl} .

Thay vì Cl^- , nếu trong a) lại có mặt $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ để tạo phức, thì bằng cách tương tự, ta có thể tính được $E^0_{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}}$ của hệ c) khi biết $\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]}{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}$ với biểu thức và kết quả sau cùng thu được là:

$$\begin{aligned} E^0_{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}} &= E^0_{\text{Ag}} - 0,0592 \lg \beta_2 \\ &= 0,80 - 0,0592 \lg(4,6 \cdot 10^{10}) = + 0,17\text{V} \end{aligned}$$

+ Ví dụ 3: E^0 giả định.



Vì sao Br_2 lại có 2 thế điện cực chuẩn?

Thế điện cực chuẩn E^0_2 áp dụng cho dung dịch bão hoà Br_2 trong nước, không áp dụng được cho dung dịch chưa bão hoà. Giá trị 1,07V chỉ sử dụng để tính E , chẳng hạn dung dịch KBr 0,0100M được bão hoà Br_2 và tiếp xúc với một lượng dư nguyên tố lỏng thì điện thế của dung dịch là:

$$E = 1,07 - \frac{0,0592}{2} \lg[\text{Br}^-]^2 = 1,07 - \frac{0,0592}{2} \lg(0,0100)^2 = 1,19\text{V}$$

Thế điện cực chuẩn E^0_1 đối với Br_2 tan trong nước là một thế điện cực chuẩn giả định, vì độ tan của Br_2 ở 25°C chỉ là 0,18M (trong khi điều kiện chuẩn đòi hỏi $[\text{Br}_2] = 1\text{M}$ là không thể đạt được bằng thực nghiệm). Do vậy, nồng độ bão hoà (0,18M) được “giả định” là nồng độ chuẩn (1,00M). Dù vậy, E^0_1 giả định vẫn cho phép chúng ta tính thế điện cực của dung dịch Br_2 chưa bão hoà. Chẳng hạn, tính thế điện cực của dung dịch gồm KBr 0,0100M và Br_2 0,0010M thì:

$$E = 1,09 - \frac{0,0592}{2} \lg \frac{[\text{Br}^-]^2}{[\text{Br}_2(\text{aq})]} = 1,09 - \frac{0,0592}{2} \lg \frac{(0,0100)^2}{0,0010} = 1,12\text{V}$$

- Vận dụng phương trình Nernst để tính E_{pin} .

+ Ví dụ 4: Xác định E_{pin} và viết sơ đồ của pin gồm điện cực bạc nhúng chìm trong dung dịch HCl 0,0200M có kết tủa AgCl và điện cực hydro với áp suất khí riêng phần 0,800 atm nhúng chìm trong dung dịch HCl 0,0200M.

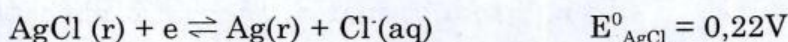


**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

Giải

Các nửa phản ứng của pin ở điều kiện chuẩn có E^0 (tra bảng 10.1) như sau:

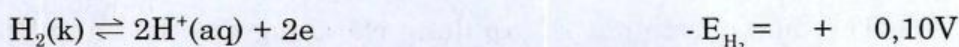
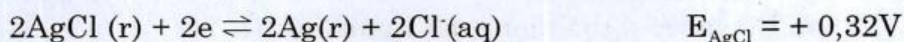


Các nửa phản ứng của pin ở điều kiện thực tế đã cho (không chuẩn) có thế điện cực :

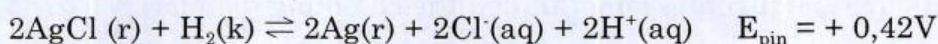
$$E_{\text{AgCl}} = E_{\text{AgCl}}^0 - \frac{0,0592}{1} \lg[\text{Cl}^-] = 0,22 - \frac{0,0592}{1} \lg 0,0200 = 0,32\text{V}$$

$$E_{\text{H}_2} = 0,00 - \frac{0,0592}{2} \lg \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} = -\frac{0,0592}{2} \lg \frac{0,800}{(0,0200)^2} = -0,10\text{V}$$

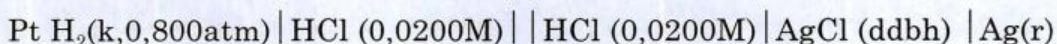
Viết phản ứng theo chiều tự phát sau khi cân bằng số electron cho và nhận:



Phản ứng tổng:



Sơ đồ pin viết theo quy định:

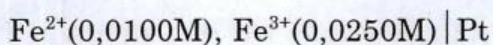
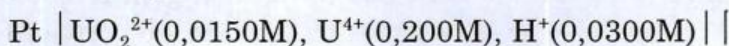


anod

catod

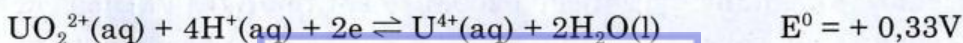
Lưu ý rằng, trong thực tế người ta bố trí pin này không cần 2 ngăn (không cần cầu muối) vì H_2 phân tử hầu như không phản ứng trực tiếp với Ag^+ ở nồng độ rất nhỏ trong dung dịch điện ly và nồng độ HCl đều bằng 0,0200 M.

+ Ví dụ 5: Tính E_{pin} và viết các nửa phản ứng Ox-Kh của pin sau:



Giải

Các nửa phản ứng là:



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

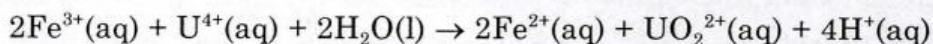
Các thế điện cực là:

$$E_{\text{catod}} = 0,77 - \frac{0,0592}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 0,77 - 0,0592 \lg \frac{0,0100}{0,0250} = 0,79\text{V}$$

$$E_{\text{anod}} = 0,33 - \frac{0,0592}{2} \lg \frac{[\text{U}^{4+}]}{[\text{UO}_2^{2+}][\text{H}^+]^4} = 0,33 - \frac{0,0592}{2} \lg \left(\frac{0,200}{0,0150 \times 0,0300^4} \right) = 0,12\text{V}$$

$$\text{và } E_{\text{pin}} = 0,79 - 0,12 = 0,67\text{V}$$

Phản ứng Ox-Kh theo chiều tự phát được viết:



3.3. Điện thế của pin và mối quan hệ giữa Q và K

Kết hợp các phương trình (10-12) với (10-15) và (10-13) với (10-16), thu được:

$$E_{\text{pin}} = \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (10-17)$$

$$E_{\text{pin}} = \frac{0,0592\text{V}}{n} \lg K - \frac{0,0592\text{V}}{n} \lg Q \quad (10-18)$$

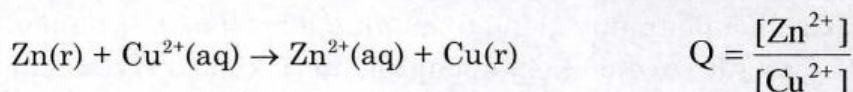
Vậy, ở thời điểm nào thì E_{pin} cũng phụ thuộc vào giá trị của Q và K, nói cách khác là vào tỷ lệ Q/K.

- Khi $Q/K < 1 \Rightarrow E_{\text{pin}} > 0$; tỷ lệ càng nhỏ, E_{pin} càng lớn, càng nhiều công điện mà pin có thể thực hiện.
- Khi $Q/K = 1 \Rightarrow E_{\text{pin}} = 0$; pin, hoặc nói cách khác là phản ứng Ox-Kh trong pin, đạt trạng thái cân bằng, không có năng lượng tự do nào giải phóng, pin không còn điện thế, ta nói nó “chết”. Có thể viết phương trình (10-16) cho trường hợp này như sau:

$$0 = E_{\text{pin}}^0 - \frac{0,0592}{n} \lg K \Rightarrow E_{\text{pin}}^0 = \frac{0,0592}{n} \lg K, \text{ đây chính là phương trình (10-13) mà ta đã rút ra từ } \Delta G^0.$$

Nếu $Q/K > 1 \Rightarrow E_{\text{pin}} < 0$, pin sẽ hoạt động theo chiều ngược lại, tức chiều ngược của phản ứng Ox-Kh cho đến khi $Q/K = 1$ tại trạng thái cân bằng.

Để minh họa những điều trên, ta quay lại pin kẽm-đồng:



Giả sử ta bắt đầu cho pin hoạt động ở $[\text{Zn}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-4}\text{M}$ và $[\text{Cu}^{2+}] = 1\text{M}$, nên $Q < 1$ và:



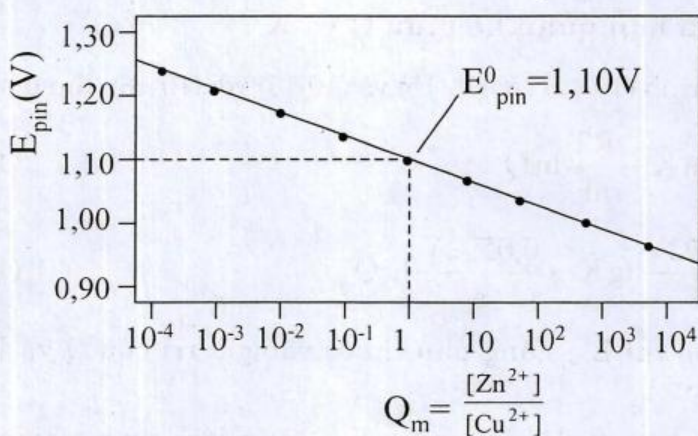
$$E_{\text{pin}} = E_{\text{pin}}^0 - \frac{0,0592}{2} \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 1,10 - \frac{0,0592}{2} \lg \frac{1,0 \cdot 10^{-4}}{1,0} = 1,22\text{V} > 0$$

nên $Q/K < 1$.

Khi pin hoạt động, $[\text{Zn}^{2+}]$ tăng lên (điện cực Zn tan ra) và $[\text{Cu}^{2+}]$ giảm xuống (Cu lắng đọng lên điện cực), dẫn đến Q lớn dần, E_{pin} nhỏ dần. Vào thời điểm $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}]$, $Q = 1$, dẫn đến $E_{\text{pin}} = E_{\text{pin}}^0 = 1,10\text{V}$, lúc này pin ở điều kiện chuẩn.

Do tỷ lệ $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$ tiếp tục tăng, E_{pin} tiếp tục giảm. Cuối cùng $E_{\text{pin}} = 0$, $Q/K = 1$, pin ở trạng thái cân bằng.

Hình 10.3 chỉ ra mối quan hệ giữa E_{pin} và Q như vừa mô tả.



Hình 10.3. Quan hệ giữa E_{pin} và Q ở pin Kẽm - Đồng [(giá trị điện thế tính theo phương trình Nernst (10-16))]

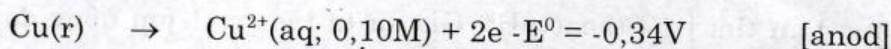
3.4. Pin nồng độ và đo nồng độ

Một dung dịch ở nồng độ lớn cũng tương tự như một khí ở áp suất cao khi tiếp xúc với một dung dịch ở nồng độ nhỏ hay một khí ở áp suất thấp, theo quy luật tăng Entropy, chúng sẽ hoà trộn tự phát vào nhau cho đến khi nồng độ và áp suất được san bằng. Pin nồng độ sử dụng sự biến đổi tự phát này để tạo ra điện năng.

Giả thiết cả 2 phần của pin đều chứa cùng 1 nửa phản ứng Cu^{2+}/Cu . Phản ứng trong pin là tổng của 2 nửa phản ứng được viết ở chiều trái ngược nhau, nên thế điện cực chuẩn của các điện cực trong trường hợp này là $E_{\text{Cu}}^0 = + 0,34\text{V}$ và $-E_{\text{Cu}}^0 = - 0,34\text{V}$, dẫn đến $E_{\text{pin}}^0 = 0$. Điều này xảy ra khi pin ở điều kiện chuẩn với nồng độ bằng 1M cho mỗi bên điện cực. Tuy nhiên, trong pin nồng độ, các nửa phản ứng giống nhau nhưng nồng độ khác nhau. Theo đó, dù $E_{\text{pin}}^0 = 0$, nhưng E_{pin} ở điều kiện không chuẩn sẽ khác 0 vì còn phụ thuộc vào tỷ lệ nồng độ các ion trong dung dịch. Chẳng hạn, 1 pin có sơ đồ:



Phản ứng ở điện cực là:



Phản ứng tổng: $\text{Cu}^{2+}(\text{aq; } 1,00\text{M}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq; } 0,10\text{M})$ $E^0_{\text{pin}} = 0$. $E_{\text{pin}} = ?$

$$E_{\text{pin}} = E^0 - \frac{0,0592}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{loãng}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{đặc}}} = 0 - \frac{0,0592}{2} \lg \frac{0,10}{1,00} = +0,0296\text{V}$$

Như thấy ở trên, E_{pin} của pin nồng độ phụ thuộc hoàn toàn vào số hạng $[\frac{RT}{nF} \ln Q]$ tại điều kiện không chuẩn, bởi $E^0_{\text{pin}} = 0$.

Ở điện cực với dung dịch loãng [anod] mà sơ đồ trên đã đặt đúng vị trí [bên trái], Cu(r) cho electron và mòn đi do tạo ra ion Cu^{2+} làm dung dịch đậm đặc hơn. Ngược lại, những electron giải phóng ở anod sẽ tới gần chứa catod, tại đây các ion Cu^{2+} của dung dịch đậm đặc sẽ nhận e và tạo ra Cu nguyên tử bám vào điện cực làm cho nồng độ của dung dịch loãng đi. Pin sẽ hoạt động cho đến khi đạt trạng thái cân bằng - điều này xảy ra khi nồng độ Cu^{2+} ở 2 điện cực bằng nhau.

Từ cơ chế hoạt động như vậy nên luôn nhớ rằng, dung dịch nồng độ loãng sẽ xảy ra sự oxy hóa và là anod (bên trái); còn ở dung dịch đậm đặc xảy ra sự khử và là catod (bên phải).

- Pin nồng độ trong tế bào thần kinh

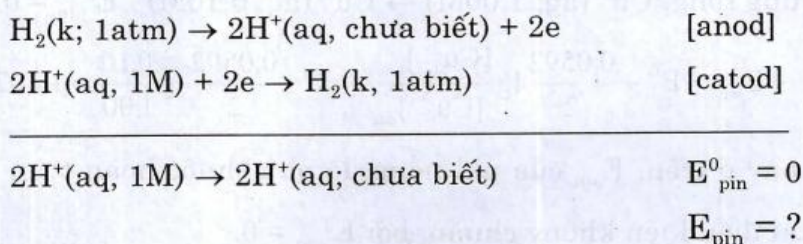
Các tế bào thần kinh điều tiết mọi suy nghĩ và hoạt động theo nguyên lý của pin nồng độ. Màng sinh chất của tế bào thần kinh có nhiều protein đặc hiệu là những “kênh” và “bơm” để vận chuyển tích cực vật chất qua màng. Dịch ngoài màng tế bào có $[\text{Na}^+]$ cao và $[\text{K}^+]$ thấp; còn dịch bên trong tế bào thì ngược lại, $[\text{Na}^+]$ thấp và $[\text{K}^+]$ cao. Một cặp pin nồng độ của 2 ion này được tạo thành do sự chênh lệch nồng độ của chúng ở 2 bên màng tế bào. Ở trạng thái tĩnh, do sự khác nhau về điện thế của 2 pin nồng độ mà mặt trong màng tế bào luôn có điện thế âm so với mặt ngoài. Khi tế bào ở trạng thái hưng phấn, tính thấm của màng đối với Na^+ tăng lên, dòng ion Na^+ từ ngoài đi vào trong tế bào lớn hơn dòng các ion K^+ từ tế bào đi ra, dẫn đến mặt trong màng lại trở nên dương hơn so với ngoài. Khi tính thấm của K^+ ra ngoài tăng lên thì điện thế ngoài màng lại dương về trạng thái tĩnh ban đầu. Cứ thế, sự thay đổi tuần hoàn điện thế màng làm cho sóng hưng phấn được lan truyền dọc theo sợi thần kinh.



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

- Ứng dụng quan trọng hàng đầu của pin nồng độ là để đo nồng độ chưa biết, chẳng hạn tìm $[H^+]$ (hoặc pH). Giả sử ta tạo ra 1 pin nồng độ dựa trên nửa phản ứng H_2/H^+ , trong đó catod là điện cực hydro chuẩn và anod là nửa pin tương tự trừ $[H^+]$ chưa biết trong dung dịch. Các nửa phản ứng và phản ứng tổng là:



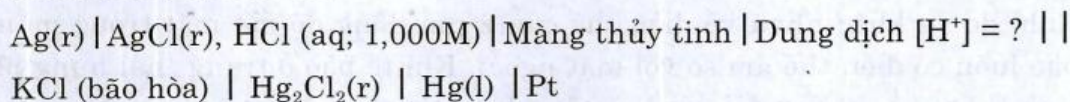
Áp dụng phương trình Nernst ta có:

$$\begin{aligned} E_{\text{pin}} &= E_{\text{pin}}^0 - \frac{0,0592}{2} \lg \frac{[H^+]_{\text{chưa biết}}^2}{[H^+]_{\text{chuẩn}}^2 (=1M)} = 0 - \frac{0,0592}{2} \lg [H^+]_{\text{chưa biết}}^2 \\ &= -0,0592 \lg [H^+]_{\text{chưa biết}} \end{aligned}$$

Vì $pH = -\lg[H^+]$, nên $E_{\text{pin}} = 0,0592pH$

Vậy, đo E_{pin} , tìm được pH.

Trong phép đo pH thông thường, một pin nồng độ gồm 2 điện cực hydro là quá cồng kềnh và khó bảo quản duy trì. Thay vào đó, việc đo pH được thực hiện bởi máy đo pH vận hành tương tự như một máy đo thế. Hai điện cực ở máy đo pH được nhúng chìm trong dung dịch kiểm nghiệm. Một điện cực với vai trò chỉ thị có tên là điện cực màng thủy tinh được sử dụng rộng rãi nhất hiện nay; nó chứa nửa phản ứng $Ag/AgCl$ ngâm trong dung dịch HCl ổn định (thường có nồng độ 1,000M) và gắn kèm 1 màng mỏng bằng thủy tinh đặc biệt có trở kháng cao, nhạy cảm với sự có mặt của ion $H^+(aq)$. Điện cực còn lại với vai trò đối chiếu có tên là điện cực calomel gồm một dây Pt nhúng chìm trong Hg_2Cl_2 (calomel), $Hg(l)$ và dung dịch KCl bão hòa. Một pin với 2 điện cực như vậy có thể mô tả theo sơ đồ:



Điện cực màng thủy tinh sẽ chỉ thị $[H^+]$ trong dung dịch kiểm nghiệm do liên hệ với $[H^+]$ cố định bên trong (xem như 2 điện cực hydro tạo nên một điện thế) và máy sẽ quy đổi sự chênh lệch về điện thế giữa 2 điện cực trong pin về pH rồi chỉ ra giá trị cụ thể trên thang đo pH của máy).



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

[Điện cực thủy tinh dùng đo pH chỉ là một dạng của điện cực ion đặc hiệu (hay ion chọn lọc). Khi sử dụng các loại thủy tinh có thành phần đặc biệt và các vật liệu tạo màng xác định, người ta đã tạo ra những điện cực chọn lọc để đo nồng độ một ion cụ thể rất đặc hiệu. Chẳng hạn, đã có các điện cực đo đặc hiệu các ion: $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$; $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$; F^- ; Br^- ; I^- ; NO_3^- ; K^+ ...

Mặt khác, để thực hiện các siêu vi phân tích, người ta đã chế tạo các vi điện cực với kích thước hết sức nhỏ (đường kính từ 0,1 đến 0,5 μm) có thể chọc qua màng một tế bào để đo điện thế màng hoặc đo nồng độ các ion].

* Tóm tắt mục 10.3:

Hai tiêu chí của sự tự phát $\Delta G < 0$ và $E_{\text{pin}} > 0$ có quan hệ $\Delta G = -nFE_{\text{pin}}$. ΔG của phản ứng trong pin đại diện cho công điện lớn nhất mà pin có thể làm được. Biến thiên năng lượng Gibbs chuẩn ΔG^0 có quan hệ với E_{pin}^0 và K nên có thể dùng E_{pin}^0 để xác định K . Ở điều kiện không chuẩn, E_{pin} phụ thuộc vào E_{pin}^0 và vào số hạng chứa Q . E_{pin} cao khi Q nhỏ ($[\text{CĐ}]$ lớn) và giảm khi pin hoạt động. Ở trạng thái cân bằng, $Q = K$, vì thế cả ΔG và $E_{\text{pin}} = 0$.

Pin nồng độ chỉ sử dụng 1 nửa phản ứng xác định nhưng dung dịch ở 2 nửa pin có nồng độ khác nhau. Pin nồng độ là nguyên lý hoạt động điện của tế bào. Điện cực ion đặc hiệu, như điện cực đo pH chẳng hạn, là dụng cụ hoàn hảo để xác định các cấu tử.

4. PIN GALVANIC VÀ VẬN DỤNG THỰC TẾ

4.1. Acquy

- Acquy là một tập hợp pin Galvanic hoàn chỉnh, theo dãy $[(+)(+)(+)(+)\dots]$. Tuy nhiên, thông thường có thể sử dụng 1 pin galvanic riêng lẻ. Acquy là một sáng chế tài tình: dung dịch trong pin được thay bằng chất rắn nhão, hồ bột hay bùn đặc của các chất. Do nồng độ của chúng tương đối ổn định giống như các chất rắn, nên điện thế không giảm nhanh khi pin hoạt động mà duy trì trong thời gian khá dài.

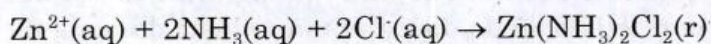
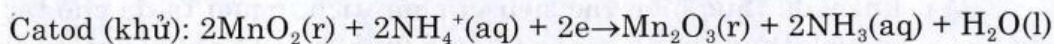
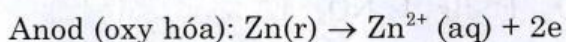
Có vài loại acquy. *Acquy sơ cấp* là loại không thể nạp điện lại, nó bị thải loại khi "chết" - đó là lúc các chất thành phần đạt tới trạng thái cân bằng về nồng độ. *Acquy chuyển hóa* là loại có thể nạp thêm điện năng để đảo ngược phản ứng trong pin, tái tạo lại các chất đầu. Nói cách khác, với loại acquy này, pin Galvanic có thể chuyển thành pin điện phân.

Pin nhiên liệu hay *acquy lỏng* sử dụng phản ứng cháy để sản xuất điện năng, nhưng không dự trữ được điện năng. Sau đây là chỉ vài ví dụ về các loại acquy.

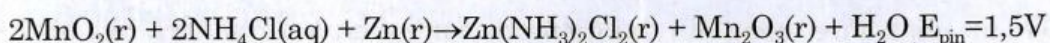


- Acquy sơ cấp:

- + *Pin khô*, còn gọi là pin Leclanche. Anod Zn có dạng một bình chứa hỗn hợp MnO_2 và hồ chất muối acid (gồm NH_4Cl , ZnCl_2 , H_2O và tinh bột). Catod là 1 thỏi graphit đặt vào hồ hỗn hợp. Các phản ứng trong pin:

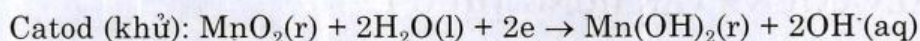
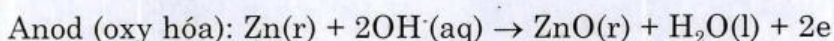


Phản ứng tổng:

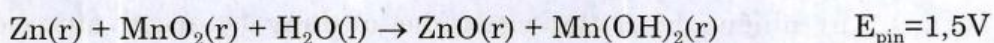


Pin khô là vật dụng quen thuộc dùng cho đài, đèn pin, đồ chơi... Thuận lợi vì an toàn, nhiều kích cỡ, rẻ. Bất lợi do tuổi thọ thấp (vì Zn phản ứng với NH_4^+), khi nối tiếp pin để sử dụng dòng điện cao thì $\text{NH}_3(\text{k})$ tăng lên, làm giảm điện áp.

- + *Pin kiềm*, là pin khô được cải tiến, "dung dịch" điện phân là hồ KOH, không có khí tạo thành nên giữ được điện áp hằng định. Các phản ứng trong pin:



Phản ứng tổng:



Nhược điểm chính của pin này là đắt.

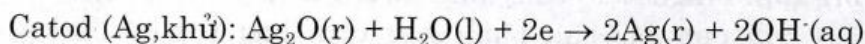
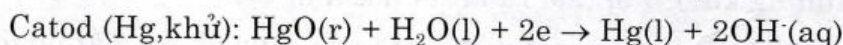
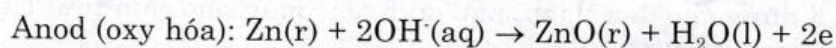
- + *Pin bạc và pin thủy ngân*: 2 pin này giống pin khô - kiềm, đều dùng Zn làm anod; một chứa HgO, một chứa Ag_2O trong vật đựng bằng thép làm catod. Chất phản ứng rắn ép vào KOH và giấy ẩm được dùng như cầu muối.

Pin Hg dùng vận hành đồng hồ, máy tính.

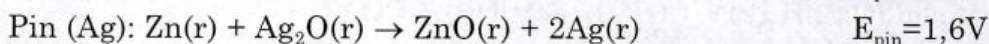
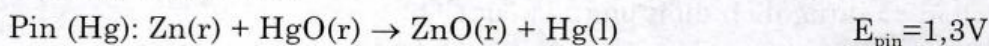
Pin Ag dùng cho máy trợ tim, máy quay, máy thu phát tín hiệu cấp cứu.

Cả 2 có ưu điểm là nhỏ, nhiều dạng hình (mỏng, tròn, khay áo...), điện thế pin lớn; pin Ag ổn định và không độc hại nhưng đắt. Pin Hg sau sử dụng có thể giải phóng Hg rất độc.

Các phản ứng trong pin như sau:

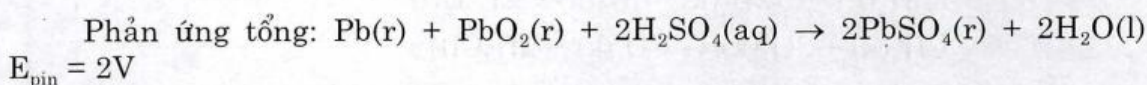
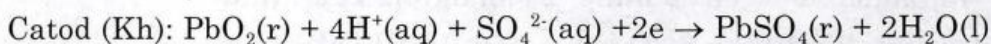
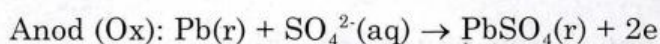


Phản ứng tổng trong:

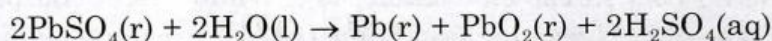


– Acquy chuyển hóa

+ *Acquy chì acid* 12V gồm 6 pin kết nối thành dãy, mỗi pin 2V. Mỗi pin chứa 2 lưới chì bọc với vật liệu điện cực và nhúng trong dung dịch điện phân H_2SO_4 4,5M. Các miếng chất dẻo giữa các lưới ngăn để ngắt mạch giữa các pin. Pin phát điện năng với vai trò pin Galvanic theo các phản ứng:

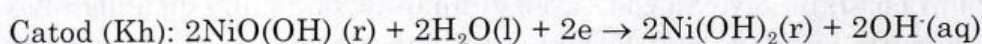
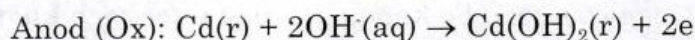


Khi pin gần hết năng lượng tự do Gibbs (hết điện năng), nó có thể nhận năng lượng điện từ bên ngoài (nạp điện) để các nửa pin và phản ứng trong pin đảo ngược:



Acquy chì cung cấp lượng điện lớn khởi động các động cơ (ôtô), ổn định, tuổi thọ cao. Tuy nhiên, không thể nạp điện lại (sạc) được nhiều lần (do PbSO_4 bị giảm) và có nguy cơ về sự an toàn (khi sạc điện phải đổ thêm nước và nước dễ bị điện phân tạo O_2 và H_2 . Lúc dùng lại để khởi động máy móc, khí nổ và bắn H_2SO_4 tung tóe). Mặt khác, khi acquy bị thải loại sẽ đưa vào môi trường một lượng lớn chì gây độc, nếu không có công nghệ thu hồi sạch.

+ *Acquy Ni-Cd*: dung dịch điện phân là KOH hoặc NaOH, với các phản ứng:



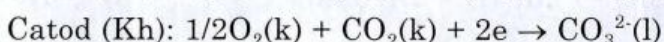
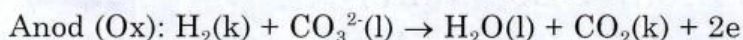
Phản ứng tổng trong pin:



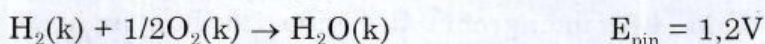
Phản ứng tổng sẽ đổi chiều khi nạp điện.

Acquy Ni-Cd dùng cho đèn flash, máy ảnh, các máy nhỏ cầm tay. Tiện lợi vì rất gọn nhẹ, nhưng khi Cd bị thải ra là rất độc hại.

- **Acquy lỏng** (pin nhiên liệu) cũng như những acquy khác, chất phản ứng (nhiên liệu) trải qua các bán phản ứng tách biệt (nhưng không cháy thành ngọn lửa) và electron được chuyển qua mạch ngoài. Chẳng hạn, một pin nhiên liệu oxy hóa H_2 có điện cực bằng carbon với xúc tác kim loại và dung dịch điện phân là Na_2CO_3 :

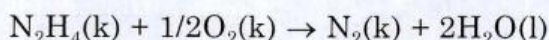
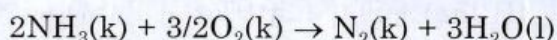


Phản ứng tổng trong pin:



Pin hydro lỏng này dùng cung cấp điện và nước sạch trong các chuyến bay vũ trụ.

Pin nhiên liệu còn sử dụng các phản ứng khác, như:



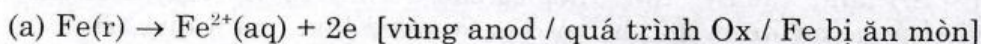
Pin nhiên liệu rất hiệu quả, nó chuyển khoảng 75% năng lượng liên kết trong nhiên liệu thành điện (một động cơ ô tô chỉ chuyển hóa được khoảng 25% năng lượng liên kết trong xăng để làm xe chuyển động). Mặt khác, pin nhiên liệu là sạch vì nó thải ra các chất không độc. Nhược điểm của pin là vật liệu làm điện cực rất đắt. Ngoài ra, nó không thể dự trữ năng lượng và chỉ vận hành với sự lưu thông liên tục của chất phản ứng.

4.2. Sự ăn mòn kim loại: vấn đề môi trường của điện hóa

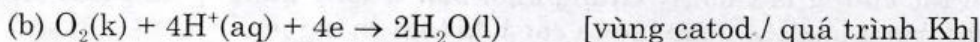
- Không phải phản ứng Ox-Kh tự phát luôn có lợi. Nó còn là nguyên nhân của sự ăn mòn, biến các kim loại thành oxyd và sulfid. Dưới đây chỉ nêu sự ăn mòn Fe, nhưng nhiều kim loại khác như Cu, Ag... cũng bị ăn mòn.

Gỉ sắt không phải là sản phẩm trực tiếp của phản ứng giữa Fe và O_2 , mà hình thành qua một quá trình điện hóa phức tạp. Bằng chứng là: Fe không bị gỉ ở nơi không khí khô (vậy cần có nước); Fe không gỉ trong nước sạch không có không khí hòa tan (vậy cần có O_2); Fe gỉ nhanh trong dung dịch điện ly và nơi có pH thấp ($[H^+]$ cao); sự mất Fe và hình thành gỉ thường xuất hiện ở những vị trí khác nhau trên cùng một vật; và Fe gỉ nhanh hơn khi tiếp xúc với kim loại kém hoạt động hơn (như Cu), gỉ chậm hơn khi tiếp xúc với kim loại hoạt động hơn (như Zn). Những điều vừa kể rõ ràng liên quan đến những đặc điểm của

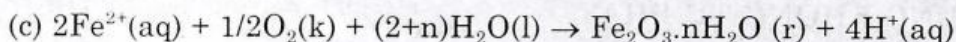
pin Galvanic. Có thể viết các phản ứng tạo gỉ sắt như sau: nơi Fe tiếp xúc với giọt nước, electron bị tách ra:



Electron di chuyển trong miếng sắt tới gần bề mặt xung quanh giọt nước có nồng độ O_2 cao, xảy ra phản ứng:



Ion Fe^{2+} ở (a) trong giọt nước cũng tiếp xúc với O_2 cho phản ứng:

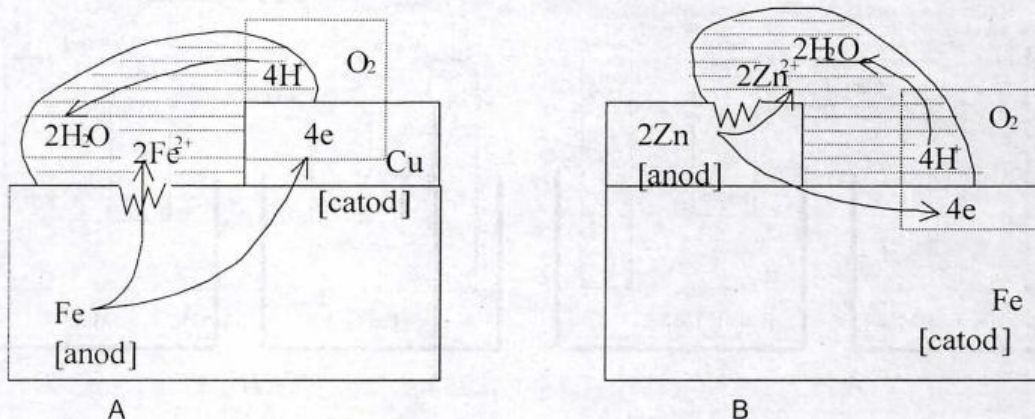


Phản ứng tổng: sau khi nhân 2 vào (a) và lấy (a) + (b) + (c) tạo gỉ sắt:



Vẫn viết H^+ ở hai vế phương trình rồi lại xóa đi là ngụ ý H^+ đóng vai trò xúc tác và giải thích tại sao gỉ phát triển nhanh hơn ở môi trường pH thấp. Dung dịch điện ly (chẳng hạn như nước biển) cũng tăng cường tạo gỉ vì tăng độ dẫn điện giữa 2 vùng anod-catod.

Trường hợp có các kim loại yếu-mạnh khác nhau tiếp xúc với Fe thì sự ăn mòn có thể gia tăng hoặc bị ngăn chặn (hình 10.4).



Hình 10.4. Tác dụng của Cu và Zn đến sự ăn mòn Fe

A. Sắt tiếp xúc với kim loại kém hoạt động hơn (ví dụ như Cu), vai trò anod của Fe được tăng cường (do tạo pin Galvanic Fe-Cu), theo đó sắt bị ăn mòn nhanh hơn.

B. Sắt tiếp xúc với kim loại hoạt động hơn (ví dụ như Zn), vai trò anod là của Zn, theo đó Zn bị ăn mòn; ngược lại, sắt còn nguyên vẹn (được bảo vệ)

Không khí ẩm luôn làm cho bề mặt các vật thể kim loại tồn tại một lớp nước mỏng. Lớp nước này hòa tan các khí CO_2 , Cl_2 , HCl , NO_2 , SO_2 ... có trong khí quyển và trở thành dung dịch điện ly. Bề mặt khối sắt thường chứa các tạp chất là những kim loại kém hoạt động hơn (Cu, Pb, Sn,...) và “ngâm” dưới lớp mỏng dung dịch điện ly sẽ tạo nên vô số các vi pin Galvanic mà Fe là anod,

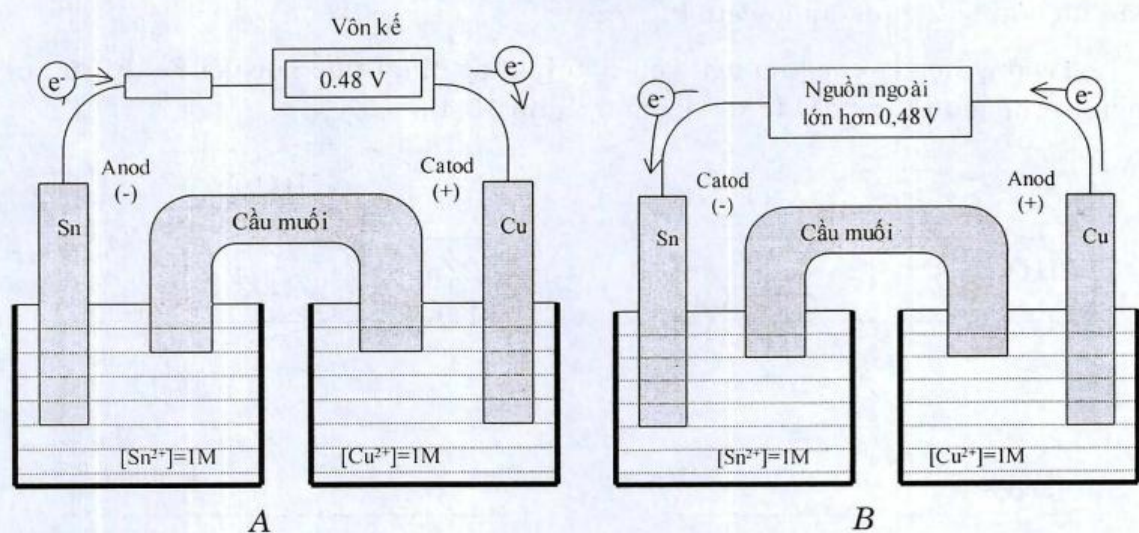
dẫn đến ăn mòn và phá hủy kim loại (hình 10.4A). Để bảo vệ các cấu trúc Fe, người ta bọc, lót, mạ hoặc gắn thêm vào chúng những kim loại hoạt động hơn (Zn, Mg, Al) làm “vật hy sinh” theo cơ chế ở hình 10.4B. Mg và Al hay được dùng vì chúng còn hình thành một lớp vỏ oxyd làm chậm quá trình ăn mòn chính chúng.

Còn có các biện pháp khác để phòng và chống ăn mòn các kim loại với nguyên tắc chung là cách ly chúng khỏi môi trường xung quanh (bôi dầu mỡ, sơn, mạ, tráng men...) hoặc tạo ra các hợp kim chống gỉ.

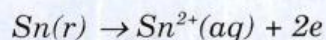
5. PIN ĐIỆN PHÂN: SỬ DỤNG NĂNG LƯỢNG ĐIỆN ĐỂ ĐIỀU KHIỂN PHẢN ỨNG KHÔNG TỰ PHÁT

5.1. Nguyên lý và hoạt động của một pin điện phân

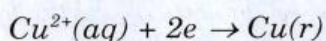
Ở những phần trên chúng ta nói về pin Galvanic, trong đó phản ứng tự phát tạo ra năng lượng điện. Nguyên lý của pin điện phân thì ngược lại: năng lượng điện từ một nguồn bên ngoài điều khiển một phản ứng không tự phát. Hình 10.5 minh họa cụ thể hoạt động của 2 loại pin qua các nửa phản ứng của Sn và Cu.



Nửa phản ứng Ox:



Nửa phản ứng Kh:

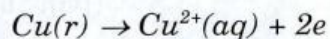


Phản ứng tổng:

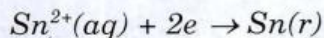


$$E^0_{pin} = 0,48V \text{ và } \Delta G^0 = -93 \text{ kJ}$$

Nửa phản ứng Ox:



Nửa phản ứng Kh:

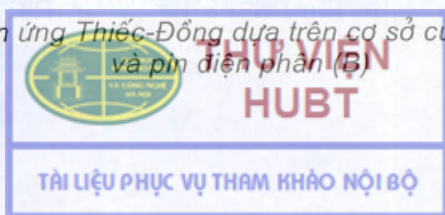


Phản ứng tổng:



$$E^0_{pin} = -0,48V \text{ và } \Delta G^0 = +93 \text{ kJ}$$

Hình 10.5. Phản ứng Thiếc-Đồng dựa trên cơ sở của pin Galvanic (A) và pin điện phân (B)



Chú ý rằng, trong pin điện phân cũng như trong pin Galvanic, sự oxy hóa vẫn xảy ra ở cực anod và sự khử ở cực catod, nhưng dấu của các điện cực ngược nhau. Ở pin Galvanic, các electron “sẵn có” ở anod Sn nên nó âm. Trong pin điện phân, electron đến từ nguồn ngoài nên Sn đóng vai trò catod (nhận electron) và là cực âm. Bảng 10.3 tổng kết lại các quá trình và dấu trong hai loại pin điện hóa.

Bảng 10.3. So sánh pin Galvanic và pin điện phân

Loại pin	ΔG	E_{pin}	Điện cực		
			Tên	Quá trình	Dấu
Galvanic	< 0	> 0	Anod	Oxy hóa	-
Galvanic	< 0	> 0	Catod	Khử	+
Điện phân	> 0	< 0	Anod	Oxy hóa	+
Điện phân	> 0	< 0	Catod	Khử	-

5.2. Xác định sản phẩm của phản ứng điện phân

Điện phân thường được sử dụng để phân tích một hợp chất về dạng các nguyên tố, là chìa khóa trong công nghiệp sản xuất những nguyên tố quan trọng nhất (Al, Cu, Cl_2 ...). Dung dịch điện ly trong pin điện phân có thể là hợp chất tinh khiết (như H_2O hay 1 muối nóng chảy), một hỗn hợp các muối nóng chảy hay 1 dung dịch nước.

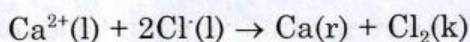
- **Điện phân các muối nóng chảy.** Dự đoán sản phẩm ở mỗi điện cực là đơn giản theo một quy luật phổ biến: phần tử dễ bị oxy hóa (tác nhân khử mạnh), phản ứng ở anod dương (cho electron); phần tử dễ bị khử (tác nhân oxy hóa mạnh) phản ứng ở catod âm (nhận electron). Chú ý điều quan trọng: chúng ta không thể sử dụng bảng E^0 để nói về độ mạnh của các tác nhân khử và oxy hóa trong điện phân hỗn hợp các muối nóng chảy. Bởi vì, các giá trị E^0 tính cho sự thay đổi từ các ion trong nước về nguyên tố (chẳng hạn với kim loại là $\text{M}^{n+}(\text{aq}) + ne \rightarrow \text{M}(\text{r})$), nhưng ở đây không có nước trong muối nóng chảy. Thay vào đó, chúng ta phải dựa vào hiểu biết về vị trí các nguyên tố trong Bảng tuần hoàn để dự báo các sản phẩm điện phân.

- + Nếu điện phân chỉ 1 muối nóng chảy, chẳng hạn CaCl_2 (điểm nóng chảy = 782°C), các phản ứng là:



Phản ứng tổng trong pin điện phân:





Theo cách tương tự, người ta chế tạo các kim loại hoạt động như Na, Mg, Al và các Halogen Cl_2 , Br_2 .

+ Nếu dung dịch điện phân là hỗn hợp muối nóng chảy, chẳng hạn NaBr và MgCl_2 , cần xem xét theo trình tự:

Các tác nhân oxy hóa: Na^+ , Mg^{2+}

Các tác nhân khử: Br^- , Cl^-

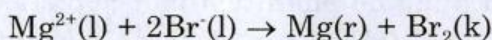
Mg nằm bên phải Na ở chu kỳ 3 nên có năng lượng ion hóa I cao hơn Na, theo đó Mg^{2+} hấp dẫn electron mạnh hơn và dễ bị khử hơn:



Br nằm dưới Cl ở nhóm VIIA nên ái lực electron E nhỏ hơn, vì vậy Br^- dễ bị oxy hóa:



Phản ứng tổng trong pin điện phân sẽ là:



– Điện phân H_2O và điện thế không chuẩn của các nửa phản ứng

Nước siêu tinh khiết rất khó điện phân vì có rất ít ion hiện diện để dẫn truyền điện tích. Nếu có một lượng nhỏ muối trơ (ví dụ Na_2SO_4) được thêm vào thì quá trình điện phân diễn ra nhanh chóng. Bình điện phân cần đặt một màng ngăn khí để H_2 và O_2 không trộn lẫn vào nhau. Phản ứng ở các điện cực như sau:



Sau khi nhân đôi nửa phản ứng thứ 2, và lấy phản ứng tổng, được:



Ở đây, các thế điện cực E không viết chỉ số “0” vì chúng không phải là thế điện cực chuẩn, $[\text{H}^+] = 10^{-7}\text{M}$ chứ không phải giá trị ở điều kiện chuẩn là 1M. Muốn tính giá trị của E, cần áp dụng phương trình Nernst. Chẳng hạn, thế điện cực ở anod (với $n = 4$) được tính:

$$E_{\text{anod}} = E_{\text{anod}}^0 - \frac{0,0592}{4} \lg(P_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^4)$$

Tra bảng 10-1 tìm thấy thế oxy hóa chuẩn của nước là -1,23V, biết $[\text{H}^+] = 10^{-7}\text{M}$ và xem $P_{\text{O}_2} \approx 1\text{atm}$, thu được:



THƯ VIỆN
HUBT

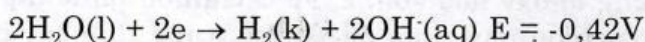
TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

$$E_{anod} = -1,23 - \frac{0,0592}{4} \lg[1 \cdot (10^{-7})^4] = -0,82V$$

Dung dịch các ion trong nước chứa $[H^+]$ và $[OH^-]$ gần bằng $10^{-7}M$. Do vậy, ta dùng các giá trị E không chuẩn để dự đoán sản phẩm ở điện cực.

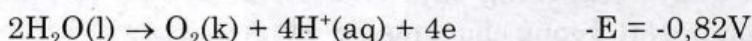
– Điện phân dung dịch nước và hiện tượng quá thế

Dung dịch các muối trong nước là hỗn hợp các ion trong nước. Cần phải so sánh thế điện cực của các nửa phản ứng để xem nửa phản ứng nào có thể xảy ra, từ đó dự đoán sản phẩm ở điện cực. Chẳng hạn, khi điện phân dung dịch KI thì điều gì sẽ xảy ra ngay tức thời? Xét tác nhân oxy hóa có thể là:



Thế của H_2O ít âm hơn, nó sẽ bị khử (chứ không phải K^+) tạo ra H_2 ở catod.

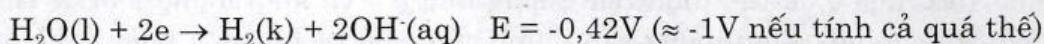
Xét tác nhân khử:



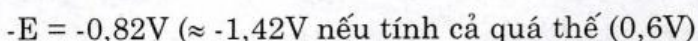
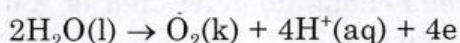
Thế của I^- ít âm hơn, nó sẽ bị oxy hóa (chứ không phải H_2O) tạo ra I_2 ở anod.

Tuy nhiên, do hiện tượng quá thế, sản phẩm dự đoán bằng cách so sánh thế điện cực kiểu này không phải luôn luôn là sản phẩm thực tế. Sự hình thành các khí như H_2 và O_2 ở điện cực trở đòi hỏi *một điện thế gia tăng (quá thế) khoảng từ 0,4 đến 0,6 V thêm vào thế điện cực đòi hỏi*. Quá thế là kết quả của nhiều yếu tố động học, ví dụ để tạo thành khí ở điện cực cần một năng lượng hoạt hóa lớn, hoặc xuất hiện một pin điện hóa ngược chiều với dòng điện ngoài.

Quá thế có ý nghĩa ứng dụng lớn. Chẳng hạn, có thể sản xuất Cl_2 từ dung dịch NaCl đậm đặc nhờ hiện tượng quá thế $\sim 0,6V$:



Vậy, kể cả quá thế thì H_2O vẫn bị khử và tạo ra H_2 ở catod. Còn ở anod thì:



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

Do quá thế 0,6V nên thế cần thiết để tạo ra O_2 âm hơn một chút so với Cl_2 , vì vậy Cl_2 được giải phóng (chứ không phải O_2).

Cứ tiếp tục cách xem xét như trên, người ta rút ra một số kết luận hữu ích khi điện phân các muối trong dung dịch nước:

1/ Cation của kim loại kém hoạt động bị khử thành kim loại, bao gồm Au, Ag, Cu, Pt và Cd.

2/ Cation của các kim loại rất hoạt động không bị khử, bao gồm các nguyên tố IA, IIA và Al. Thay vào đó, nước bị khử thành H_2 và OH^- .

3/ Các anion bị oxy hóa, do quá thế mà không tạo ra O_2 , bao gồm các halogenid ($[Cl^-]$ phải cao), trừ F^- .

4/ Các anion không bị oxy hóa gồm F^- và các anion phức tạp SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^- và PO_4^{3-} vì các oxoanion này chứa phi kim ở trạng thái oxy hóa cao nhất. Thay vào đó, nước bị oxy hóa thành O_2 và H^+ .

5.3. Quan hệ định lượng giữa điện tích và sản phẩm. Định luật Faraday

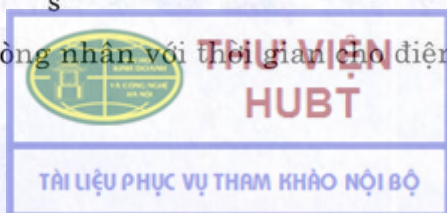
Điện tích quay vòng trong bình điện phân tạo ra sản phẩm ở các điện cực. Khi điện phân NaCl nóng chảy, nguồn điện cung cấp electron cho catod. Ở đó, Na^+ nhận e và trở thành Na kim loại. Cùng lúc đó, e bị kéo ra khỏi Cl^- và trở thành khí Cl_2 . Rõ ràng, càng nhiều e mà Na^+ nhận và Cl^- cho thì khối lượng Na và Cl_2 tạo thành càng lớn. Quan hệ này lần đầu tiên được Faraday xác định qua thực nghiệm và được gọi là định luật Faraday: **Lượng chất sản xuất ở mỗi điện cực tỷ lệ thuận với điện tích chạy qua bình điện phân.**

Mỗi nửa phản ứng đã cân bằng chỉ rõ số mol của chất phản ứng, số mol electron và số mol của sản phẩm trong sự chuyển hóa, do đó nó mang những thông tin cần thiết để giải đáp các câu hỏi “bao nhiêu sản phẩm vật chất được tạo ra với một lượng điện tích nhất định”, hoặc ngược lại “cần bao nhiêu điện tích để sản xuất một lượng vật chất ấn định trước”.

Để áp dụng định luật Faraday, người ta tiến hành các bước tính toán: Tìm số mol electron cần cho mỗi mol sản phẩm; dùng số Faraday $1F = 9,65 \cdot 10^4 C/mol$ e để tìm điện tích tương ứng (C) và khối lượng mol để tìm điện tích cần cho một khối lượng sản phẩm cho trước. Chúng ta không thể đo điện lượng trực tiếp mà đo cường độ dòng điện: điện lượng (lượng điện tích chuyển qua trong 1 đơn vị thời gian. Đơn vị SI của cường độ dòng điện là Ampe (A) được định nghĩa là 1C chuyển qua 1 tiết diện trong 1s:

$$1A = 1 \frac{C}{s}$$

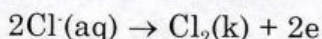
Do đó, cường độ dòng điện nhân với thời gian cho điện lượng:



$$A.s = \frac{C}{s}.s = C$$

Vậy, muốn biết điện lượng thì đo cường độ dòng cùng với thời gian mà dòng điện chạy qua. Ngược lại, điện lượng lại liên quan đến số mol và khối lượng sản phẩm tạo thành.

Tóm lại, các bài toán trên định luật Faraday thường hỏi cách tính cường độ dòng, khối lượng vật chất hoặc thời gian. *Lời giải nằm ngay ở nửa phản ứng.* Ví dụ, cần bao nhiêu điện tích để tạo ra 4,0g Cl_2 (k) từ phản ứng điện phân dung dịch NaCl? Giải bằng cách viết nửa phản ứng:



Mất 2mol e để tạo 1 mol Cl_2 (k), nên điện tích cần là:

$$\text{Điện tích (C)} = 4,0\text{gCl}_2 \times \frac{1\text{molCl}_2}{70,79\text{gCl}_2} \times \frac{2\text{mole}^-}{1\text{molCl}_2} \times \frac{9,65 \cdot 10^4 \text{C}}{1\text{mole}^-} = 1,1 \cdot 10^4 \text{C}$$

Xa hơn, có thể hỏi tiếp: mất bao nhiêu lâu để tạo ra lượng Cl_2 này nếu nguồn ngoài cung cấp dòng điện 12A. Giải ngay bằng phép tính sau:

$$\text{Thời gian (s)} = \frac{\text{điện tích (C)}}{\text{dòng (A hay C/s)}} = 1,1 \cdot 10^4 \text{C} \times \frac{1\text{s}}{12\text{C}} = 9,2 \cdot 10^2 \text{s} \\ \approx 15 \text{ phút}$$

* Tóm tắt mục 10.5.

Pin điện phân dùng năng lượng điện để tiến hành các phản ứng không tự phát. Sự oxy hóa vẫn xảy ra ở anod và sự khử vẫn xảy ra ở catod, nhưng điện tích trên các điện cực là trái dấu với pin Galvanic. Khi 2 sản phẩm có thể tạo ra ở mỗi điện cực, chất nào dễ oxy hóa hơn sẽ phản ứng ở anod và dễ khử hơn sẽ phản ứng ở catod-điều này có nghĩa là nửa phản ứng nào có E^0 ít âm hơn (nhiều dương hơn) sẽ xảy ra. Sự khử hoặc sự oxy hóa nước xảy ra ở điều kiện không chuẩn. Quá thế gây ra điện thế thực tế cao hơn mong muốn và có thể ảnh hưởng tới sản phẩm tạo ra ở điện cực. Lượng sản phẩm tạo ra phụ thuộc vào lượng điện tích chuyển qua bình điện phân, nó liên quan đến độ lớn của cường độ dòng và thời gian chuyển.

Các hệ thống Ox-Kh trong tế bào sinh vật với sự kết nối giữa pin nồng độ Galvanic và pin điện phân có vai trò chuyển năng lượng liên kết trong thức ăn thành điện năng và sau thành năng lượng liên kết trong ATP (xem tiếp mục sau).

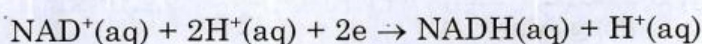
6. NĂNG LƯỢNG TRONG HÓA SINH

– Trong hầu hết các tế bào sống, những nguyên lý của pin điện hóa được sử dụng để sản xuất năng lượng. Năng lượng liên kết trong thức ăn được dùng để sinh ra thế điện hóa, sau đó thế này lại được dùng để tạo ra năng lượng liên kết trong phân tử giàu năng lượng ATP. Các phân tử Ox-Kh hoàn thành các bước này tạo nên *chuỗi vận chuyển electron (CVCE)* nằm trên màng trong của ty thể - một cấu trúc vi thể sản xuất năng lượng cho tế bào. CVCE là một chuỗi các phân tử lớn (hầu hết là protein), mỗi phân tử chứa 1 cặp Ox-Kh, như $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ chuyển electron theo chuỗi. Tại 3 điểm dọc theo chuỗi, sự chênh lệch điện thế được sử dụng để biến đổi ADP thành ATP.

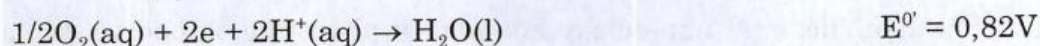
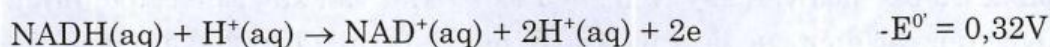
– Năng lượng liên kết thành thế điện hóa

Các tế bào dùng năng lượng trong thức ăn bằng cách giải phóng nó từng bước được kiểm soát chứ không phải tất cả cùng một lúc.

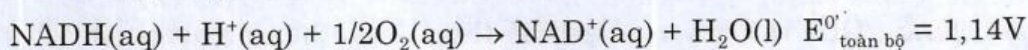
Thay cho H_2 khí không tồn tại trong cơ thể, hydro chuyển thành 2H^+ và 2e . Một tác nhân oxy hóa sinh học có tên là NAD^+ (nicotinamid adenin dinucleotid) tiếp nhận chúng trong quá trình oxy hóa các phân tử thức ăn. Nửa phản ứng là:



Tại màng trong ty thể, NADH và H^+ chuyển 2e tới cặp Ox-Kh đầu tiên của CVCE và tách ra 2 proton. Từ đây, các electron được vận chuyển theo chuỗi các cặp Ox-Kh, cuối cùng chúng khử O_2 tới H_2O . Toàn bộ quá trình này với các thế điện cực chuẩn là:



Phản ứng tổng:



(ký hiệu E^0 là dùng cho các hệ thống sinh học vì các trạng thái chuẩn có tính đến $\text{pH} = 7$, $[\text{H}^+] = 1.10^{-7}$).

Vì vậy, khi 1 mol NADH đi vào CVCE, năng lượng tự do Gibbs tương ứng với 1,14V có giá trị tính theo phương trình (10-11) là:

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= -nFE^0 \\ &= -2\text{mol e} \times 96,5 \text{ kJ/V.mol e} \times 1,14 \text{ V} \\ &= -220 \text{ kJ/mol NADH} \end{aligned}$$

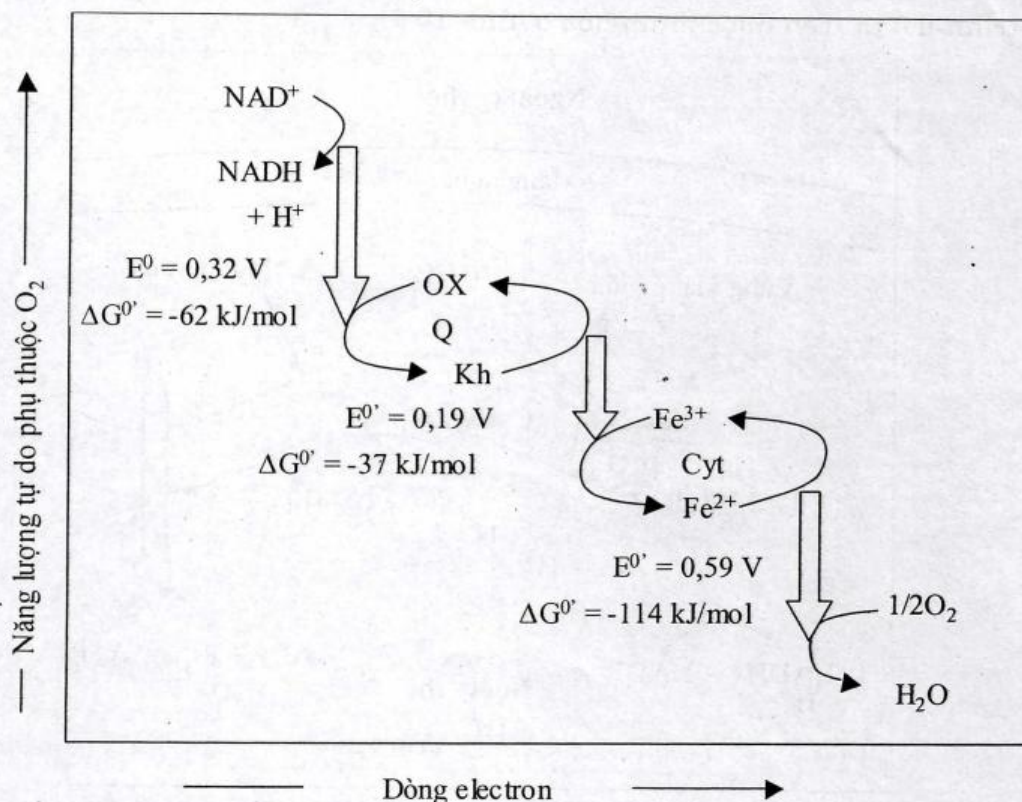


THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

Chức năng của quá trình này tương tự 1 pin Galvanic. Một phản ứng tự phát (khử O_2 tới H_2O) được sử dụng để sinh ra điện thế. Khác với pin Galvanic trong phòng thí nghiệm, cả quá trình chỉ xảy ra trong 1 bước, quá trình đó trong tế bào xảy ra trong nhiều bước nhỏ. Hình 10.6 là sơ đồ đơn giản của 3 bước chủ chốt trong CVCE sản sinh ra điện thế cao cho sản xuất ATP [trong tế bào, mỗi bước như ở sơ đồ có vài chất với tổng khối lượng phân tử khoảng $1,5 \cdot 10^6$ đv¹²C]. Hầu hết các chất thành phần trong CVCE là protein chứa sắt và phản ứng Ox-Kh thực sự diễn ra nhờ sự chuyển đổi giữa Fe^{2+} và Fe^{3+} .

Các chất vận chuyển electron trong CVCE trải qua sự oxy hóa và sự khử khi chúng chuyển electron dọc theo chuỗi. Tại 3 điểm cho thấy sự chênh lệch về thế E^0 và ΔG^0 là đủ lớn dùng cho sản xuất ATP. (Q = phân tử hữu cơ lớn; Cyt = cytochrom, những protein chứa một cặp Ox-Kh ion kim loại, như Fe^{2+}/Fe^{3+} để chuyển tải electron)



Hình 10.6. Những chất chủ yếu trong chuỗi vận chuyển electron (CVCE)

- Thế điện hóa thành năng lượng liên kết

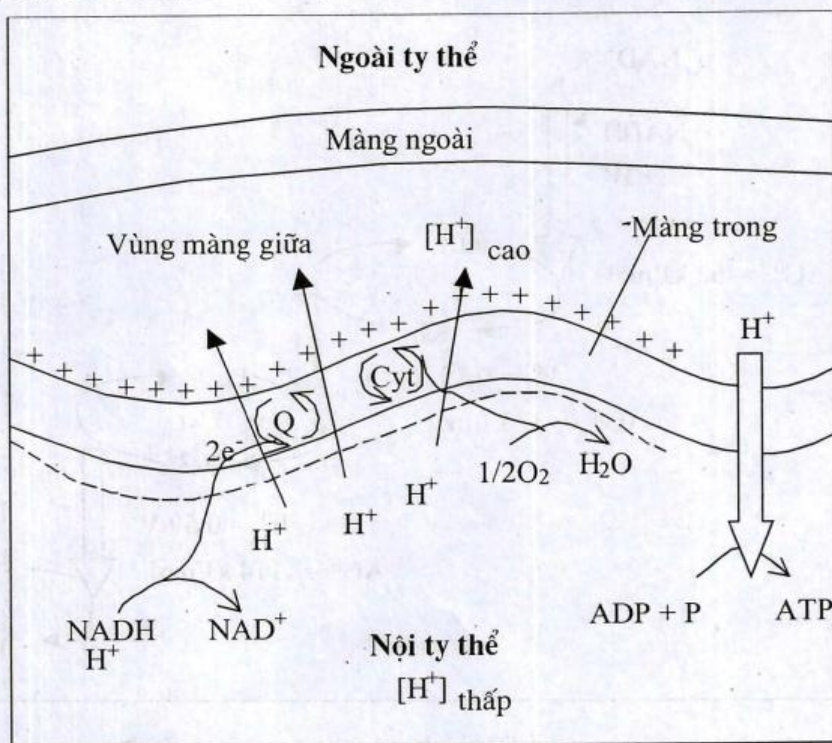
Tại 3 điểm chỉ ra trên hình 10.6, sự chênh lệch thế được sử dụng để điều khiển phản ứng tạo thành ATP không tự phát:



Chú ý rằng, giá trị ΔG^0 ở 3 điểm để sản xuất ATP là vượt quá năng lượng

tự do cần thiết.

Đến đây, chúng ta đã theo dõi quá trình chuyển electron qua các thành phần của CVCE, nhưng còn các proton được giải phóng đi đâu? Câu trả lời sẽ là điểm mấu chốt của việc điện năng chuyển thành năng lượng liên kết như thế nào. Khi e chạy qua và các cặp Ox-Kh thay đổi số oxy hóa, năng lượng tự do giải phóng ở 3 bước chủ chốt được dùng để đẩy các ion H^+ ra vùng màng giữa ty thể, làm cho vùng này $[H^+]$ cao hơn vùng nội ty thể, theo đó 1 pin nồng độ hình thành 2 bên màng. Khi sự chênh lệch $[H^+]$ đạt khoảng 2,5 lần, màng tự động mở kênh cho các ion H^+ tràn lại nội ty thể. Năng lượng tự do giải phóng trong quá trình tự phát này sẽ điều khiển sự tạo thành ATP không tự phát (như phản ứng đã viết trên). Vậy là, ty thể đã sử dụng “lực chuyển động electron” của các cặp Ox-Kh trên màng để tạo ra “lực chuyển động proton” qua màng, chuyển sự chênh lệch điện thế ở pin nồng độ thành năng lượng liên kết. Quá trình mô tả trên được minh họa ở hình 10.7.



Hình 10.7. Sự kết nối vận chuyển electron và vận chuyển proton để tổng hợp ATP

Mục tiêu của CVCE là biến đổi năng lượng tự do giải phóng từ các phân tử thức ăn thành năng lượng tự do tích trữ trong ATP. Điều đó được hoàn thành bằng sự vận chuyển electron theo chuỗi, trong khi các proton được bơm ra ngoài nội ty thể. Quá trình bơm này tạo ra một sự chênh lệch $[H^+]$ và sinh ra một điện thế qua màng (pin nồng độ). Khi thế này đạt được giá trị kích động, H^+ chảy ngược vào nội ty thể, và năng lượng tự do giải phóng sẽ điều khiển tạo thành ATP.



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

PHẦN II

HOÁ HỌC VÔ CƠ

Chương 11

PHÂN LOẠI VÀ TÍNH CHẤT CHUNG CỦA CÁC NGUYÊN TỐ

MỤC TIÊU

1. *Viết được cấu hình electron của các loại nguyên tố.*
2. *Giải thích nguyên nhân sự khác nhau về tính chất của các loại nguyên tố s, p, d.*

1. PHÂN LOẠI CÁC NGUYÊN TỐ THEO CẤU HÌNH ELECTRON Ở TRẠNG THÁI CƠ BẢN

Một trong những thành tựu vĩ đại của khoa học là thuyết lượng tử của thế kỷ XX đã đưa ra những cơ sở lý thuyết cho việc sắp xếp Bảng tuần hoàn của các nguyên tố hoá học theo cấu hình electron ở trạng thái cơ bản (bảng 11.1). Đó chính là mối liên quan giữa trình tự điền electron vào các phân lớp orbital và sự hình thành các chu kỳ, các loại nguyên tố s, p, d, f (bảng 11.2).

Để hiểu cách mô tả và phân loại các nguyên tố, cần nhắc lại một số khái niệm và định nghĩa.

1.1. Cấu hình electron

- *Cấu hình electron nguyên tử của các nguyên tố ở trạng thái cơ bản có thể viết được bằng cách điền dần electron vào các phân lớp orbital của dãy năng lượng tăng dần (xem bảng 11.2B) với số electron tối đa được phép trên mỗi phân lớp là s^2 , p^6 , d^{10} , f^{14} .*
- *Cấu hình electron đầy đủ của một nguyên tố là cấu hình chỉ ra tất cả các phân lớp có electron trong nguyên tử của nguyên tố đó ở trạng thái cơ bản.*



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

- *Cấu hình electron rút gọn* của một nguyên tố chỉ viết các phân lớp orbital có electron sau khí trơ liền trước đó.

+ Ví dụ :

Số hiệu nguyên tử (Z)	Nguyên tố	Cấu hình electron đầy đủ	Cấu hình electron rút gọn
13	Al	$[1s^2 2s^2 2p^6] 3s^2 3p^1$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$
26	Fe	$[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 3d^6 4s^2$	$[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$
34	Se	$[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 3d^{10} 4s^2 4p^4$	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^4$

Nếu trong số các phân lớp sau khí trơ có phân lớp ở lớp trong đã bão hoà thì có thể không viết và cấu hình electron rút gọn được viết đơn giản hơn. Chẳng hạn, cấu hình electron của Se ($Z = 34$) chỉ viết $4s^2 4p^4$ (xem bảng 11.1).

- *Cấu hình electron bão hoà phân lớp* là cấu hình của phân lớp chứa số electron tối đa. Chẳng hạn, Cu ($Z = 29$) $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ thì phân lớp 3d có cấu hình electron bão hoà vì chứa số electron tối đa ($3d^{10}$). Các cấu hình của phân lớp s^2 , p^6 , f^{14} cũng là cấu hình electron bão hoà.
- *Cấu hình electron nửa bão hoà phân lớp* là cấu hình của phân lớp mới chứa 1/2 số electron tối đa. Chẳng hạn, Mn ($Z = 25$) $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$ thì phân lớp 3d có cấu hình electron nửa bão hoà vì mới có 5 electron, trong khi tối đa được phép là 10. Các cấu hình s^1 , p^3 , f^7 cũng là cấu hình nửa bão hoà vì mới chứa 1/2 số electron tối đa được phép ở các phân lớp ấy.

Chú ý rằng, các cấu hình electron bão hoà và nửa bão hoà phân lớp là những cấu hình bền, thường được vận dụng để giải thích tính chất của một số nguyên tố.

Nhóm chính
(nguyên tố s)

Bảng 11.1. Bảng tuần hoàn về cấu hình electron ở trạng thái cơ bản của các nguyên tố hoá học (chỉ ghi các phân lớp orbital có electron sau khi tra liên trước nhưng loại bỏ phân lớp phía trong đã bão hoà)

Nhóm chính (nguyên tố s)		Nguyên tố chuyển tiếp ngoài (nguyên tố d)																Nhóm chính (nguyên tố p)	
I A		Nguyên tố chuyển tiếp ngoài (nguyên tố d)																VIII A	
ns ¹																		ns ² np ⁶	
1																		2	
H																		He	
1s ¹																		1s ²	
II A																		VII A	
ns ²																		ns ² np ⁵	
3																		9	
Li																		F	
2s ²																		2s ² 2p ⁵	
4																		10	
Be																		Ne	
2s ²																		2s ² 2p ⁶	
11																		18	
Na																		Ar	
3s ¹																		3s ² 3p ⁶	
19																		36	
K																		Kr	
4s ¹																		4s ² 4p ⁶	
20																		54	
Ca																		Xe	
4s ²																		5s ² 5p ⁶	
37																		86	
Rb																		Rn	
5s ¹																		6s ² 6p ⁶	
38																		84	
Sr																		Po	
5s ²																		6s ² 6p ⁴	
57																		85	
La																		At	
5d ¹ 6s ²																		6s ² 6p ⁵	
72																		86	
Hf																		Xe	
5d ² 6s ²																		5s ² 5p ⁶	
73																		87	
Ta																		Fr	
5d ³ 6s ²																		7s ¹	
74																		88	
W																		Ra	
5d ⁴ 6s ²																		6d ¹ 7s ²	
75																		89	
Re																		Ac	
5d ⁵ 6s ²																		6d ² 7s ²	
76																		90	
Os																		Th	
5d ⁶ 6s ²																		6d ³ 7s ²	
77																		91	
Ir																		Pa	
5d ⁷ 6s ²																		6d ⁴ 7s ²	
78																		92	
Pt																		U	
5d ⁹ 6s ¹																		6d ⁵ 7s ²	
79																		93	
Au																		Np	
5d ¹⁰ 6s ¹																		6d ⁶ 7s ²	
80																		94	
Hg																		Pu	
5d ¹⁰ 6s ²																		6d ⁷ 7s ²	
81																		95	
Tl																		Am	
6s ² 6p ¹																		6d ⁸ 7s ²	
82																		96	
Pb																		Cm	
6s ² 6p ²																		6d ⁹ 7s ²	
83																		97	
Bi																		Bk	
6s ² 6p ³																		6d ¹⁰ 7s ²	
84																		98	
Po																		Cf	
6s ² 6p ⁴																		6d ¹¹ 7s ²	
85																		99	
At																		Es	
6s ² 6p ⁵																		6d ¹² 7s ²	
86																		100	
Xe																		Fm	
5s ² 5p ⁶																		6d ¹³ 7s ²	
87																		101	
Fr																		Md	
7s ¹																		6d ¹⁴ 7s ²	
88																		102	
Ra																		No	
7s ²																		6d ¹⁵ 7s ²	
89																		103	
Ac																		Lr	
6d ¹ 7s ²																		6d ¹⁶ 7s ²	
90																		104	
Th																		Nh	
6d ² 7s ²																		6d ¹⁷ 7s ²	
91																		105	
Pa																		Nh	
6d ³ 7s ²																		6d ¹⁸ 7s ²	
92																		106	
U																		Lv	
6d ⁴ 7s ²																		6d ¹⁹ 7s ²	
93																		107	
Np																		Ts	
6d ⁵ 7s ²																		6d ²⁰ 7s ²	
94																		108	
Pu																		Ug	
6d ⁶ 7s ²																		6d ²¹ 7s ²	
95																		109	
Am																		Nh	
6d ⁷ 7s ²																		6d ²² 7s ²	
96																		110	
Cm																		Ds	
6d ⁸ 7s ²																		6d ²³ 7s ²	
97																		111	
Bk																		Nh	
6d ⁹ 7s ²																		6d ²⁴ 7s ²	
98																		112	
Cf																		Nh	
6d ¹⁰ 7s ²																		6d ²⁵ 7s ²	
99																		113	
Es																		Nh	
6d ¹¹ 7s ²																		6d ²⁶ 7s ²	
100																		114	
Fm																		Nh	
6d ¹² 7s ²																		6d ²⁷ 7s ²	
101																		115	
Md																		Nh	
6d ¹³ 7s ²																		6d ²⁸ 7s ²	
102																		116	
No																		Nh	
6d ¹⁴ 7s ²																		6d ²⁹ 7s ²	
103																		117	
Lr																		Nh	
6d ¹⁵ 7s ²																		6d ³⁰ 7s ²	
104																		118	
Nh																		Nh	
6d ¹⁶ 7s ²																		6d ³¹ 7s ²	
105																		119	
Nh																		Nh	
6d ¹⁷ 7s ²																		6d ³² 7s ²	
106																		120	
Lv																		Nh	
6d ¹⁸ 7s ²																		6d ³³ 7s ²	
107																		121	
Ts																		Nh	
6d ¹⁹ 7s ²																		6d ³⁴ 7s ²	
108																		122	
Ug																		Nh	
6d ²⁰ 7s ²																		6d ³⁵ 7s ²	
109																		123	
Nh																		Nh	
6d ²¹ 7s ²																		6d ³⁶ 7s ²	
110																		124	
Ds																		Nh	
6d ²² 7s ²																		6d ³⁷ 7s ²	
111																		125	
Nh																		Nh	
6d ²³ 7s ²																		6d ³⁸ 7s ²	
112																		126	
Nh																		Nh	
6d ²⁴ 7s ²																		6d ³⁹ 7s ²	
113																		127	
Nh																		Nh	
6d ²⁵ 7s ²																		6d ⁴⁰ 7s ²	
114																		128	
Nh																		Nh	
6d ²⁶ 7s ²																		6d ⁴¹ 7s ²	
115																		129	
Nh																		Nh	
6d ²⁷ 7s ²																		6d ⁴² 7s ²	
116																		130	
Nh																		Nh	
6d ²⁸ 7s ²																		6d ⁴³ 7s ²	
117																		131	
Nh																		Nh	
6d ²⁹ 7s ²																		6d ⁴⁴ 7s ²	
118																		132	
Nh																		Nh	
6d ³⁰ 7s ²																		6d ⁴⁵ 7s ²	
119																		133	
Nh																		Nh	
6d ³¹ 7s ²																		6d ⁴⁶ 7s ²	
120																		134	
Nh																		Nh	
6d ³² 7s ²																		6d ⁴⁷ 7s ²	
121																		135	
Nh																		Nh	
6d ³³ 7s ²																		6d ⁴⁸ 7s ²	
122																		136	
Nh																		Nh	
6d ³⁴ 7s ²																		6d ⁴⁹ 7s ²	
123																		137	
Nh																		Nh	
6d ³⁵ 7s ²																		6d ⁵⁰ 7s ²	
124																		138	
Nh																		Nh	
6d ³⁶ 7s ²																		6d ⁵¹ 7s ²	
125																		139	
Nh																		Nh	
6d ³⁷ 7s ²																		6d ⁵² 7s ²	
126																		140	
Nh																		Nh	
6d ³⁸ 7s ²																		6d ⁵³ 7s ²	
127																		141	
Nh																		Nh	
6d ³⁹ 7s ²																		6d ⁵⁴ 7s ²	
128																		142	
Nh																		Nh	
6d ⁴⁰ 7s ²																		6d ⁵⁵ 7s ²	
129																		143	
Nh																		Nh	
6d ⁴¹ 7s ²																		6d ⁵⁶ 7s ²	
130																		144	
Nh																		Nh	
6d ⁴² 7s ²																		6d ⁵⁷ 7s ²	
131																		145	
Nh																		Nh	
6d ⁴³ 7s ²																		6d ⁵⁸ 7s ²	
132																		146	
Nh																		Nh	
6d ⁴⁴ 7s ²																		6d ⁵⁹ 7s ²	
133																		147	
Nh																		Nh	
6d ⁴⁵ 7s ²																		6d ⁶⁰ 7s ²	
134																		148	
Nh																		Nh	
6d ⁴⁶ 7s ²																		6d ⁶¹ 7s ²	
135																		149	
Nh																		Nh	
6d ⁴⁷ 7s ²																		6d ⁶² 7s ²	
136																		150	
Nh																		Nh	
6d ⁴⁸ 7s ²																		6d ⁶³ 7s ²	
137																		151	
Nh																		Nh	
6d ⁴⁹ 7s ²																		6d ⁶⁴ 7s ²	
138																		152	
Nh																		Nh	
6d ⁵⁰ 7s ²																		6d ⁶⁵ 7s ²	
139																		153	
Nh																		Nh	
6d ⁵¹ 7s ²																		6d ⁶⁶ 7s ²	
140																		154	
Nh																		Nh	
6d ⁵² 7s ²																		6d ⁶⁷ 7s ²	
141																		155	
Nh																		Nh	
6d ⁵³ 7s ²																		6d ⁶⁸ 7s ²	
142																		156	
Nh																		Nh	
6d ⁵⁴ 7s ²																		6d ⁶⁹ 7s ²	
143																		157	
Nh																		Nh	
6d ⁵⁵ 7s ²																		6d ⁷⁰ 7s ²	
144																		158	
Nh																		Nh	
6d ⁵⁶ 7s ²																		6d ⁷¹ 7s ²	
145																		159	
Nh																		Nh	
6d ⁵⁷ 7s ²																		6d ⁷² 7s ²	
146																		160	
Nh																		Nh	
6d ⁵⁸ 7s ²																		6d ⁷³ 7s ²	
147																		161	
Nh																		Nh	
6d ⁵⁹ 7s ²																		6d ⁷⁴ 7s ²	
148																		162	
Nh																		Nh	
6d ⁶⁰ 7s ²																		6d ⁷⁵ 7s ²	
149																		163	
Nh																		Nh	
6d ⁶¹ 7s ²																		6d ⁷⁶ 7s ²	
150																		164	
Nh																		Nh	
6d ⁶² 7s ²																		6d ⁷⁷ 7s ²	
151																		165	
Nh																		Nh	
6d ⁶³ 7s ²																		6d ⁷⁸ 7s ²	
152																		166	
Nh																		Nh	
6d ⁶⁴ 7s ²																		6d ⁷⁹ 7s ²	
153																		167	
Nh																		Nh	
6d ⁶⁵ 7s ²																		6d ⁸⁰ 7s ²	
154																		168	
Nh																		Nh	
6d ⁶⁶ 7s ²																		6d ⁸¹ 7s ²	
155																		169	
Nh																		Nh	
6d ⁶⁷ 7s ²																		6d ⁸² 7s ²	
156																		170	
Nh																		Nh	
6d ⁶⁸ 7s ²																		6d ⁸³ 7s ²	
157																		171	
Nh																		Nh	
6d ⁶⁹ 7s ²																		6d ⁸⁴ 7s ²	
158																			

Nguyên tố chuyển tiếp trong (nguyên tố f)

		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
6	* Lanthanid	4f5d6s ²	4f6s ²	4f6s ²	4f6s ²	4f6s ²	4f6s ²	4f5d6s ²	4f6s ²	4f6s ²	4f6s ²	4f6s ²	4f6s ²	4f6s ²	4f5d6s ²
7	** Actinid	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
		6d7s ²	5f6d7s ²	5f6d7s ²	4f6d7s ²	5f7s ²	5f7s ²	5f6d7s ²	5f7s ²	5f7s ²	5f7s ²	5f7s ²	5f7s ²	5f7s ²	5f6d7s ²



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

B. Dây năng lượng tăng dần của các phân lớp orbital

Nguyễn tố p



A

1.2. Các loại nguyên tố

- Khi viết cấu hình electron nguyên tử của các nguyên tố theo chiều tăng dần của trị số điện tích hạt nhân (Z) thì cấu hình lớp electron ngoài cùng (n) lặp đi lặp lại một cách tuần hoàn từ ns^1 đến ns^2np^6 (bảng 11.1).
Vậy:

Chu kỳ là dãy nguyên tố xếp theo chiều điện tích hạt nhân tăng dần, có cùng số lớp electron n , bắt đầu là nguyên tố có một electron lớp ngoài cùng (ns^1) và kết thúc là nguyên tố có 8 electron lớp ngoài cùng (ns^2np^6), trừ chu kỳ 1 kết thúc với 2 electron (ở He $1s^2$). Sự hình thành một chu kỳ mới là sự hình thành một lớp electron n . Số thứ tự của chu kỳ = số lớp electron trong nguyên tử của các nguyên tố = số lượng tử chính n .

Đến nay, hệ thống tuần hoàn các nguyên tố gồm 7 chu kỳ đầy đủ với 118 nguyên tố [theo công bố mới nhất, nguyên tố có $Z = 118$ là nguyên tố cuối cùng của chu kỳ 7 đã được điều chế]. Tuy nhiên, chỉ có 92 nguyên tố, đến U ($Z = 92$) tồn tại trong tự nhiên, số còn lại là nhân tạo và không bền.

- Căn cứ vào cấu hình electron tóm tắt (bảng 11.1), các nguyên tố được chia thành 2 loại lớn.

1.2.1. Nguyên tố chính là những nguyên tố thuộc các nhóm A, có lớp vỏ electron ngoài cùng đang được xây dựng trên phân lớp s (gọi là các nguyên tố s) hay trên phân lớp p (gọi là các nguyên tố p). Vì lớp ngoài cùng chỉ chứa tối đa 8 electron, ứng với cấu hình bão hoà ns^2np^6 , dẫn đến sự hình thành 8 nhóm nguyên tố A từ IA đến VIIIA. Các nguyên tố trong cùng một nhóm có số electron lớp ngoài cùng giống nhau và bằng số thứ tự của nhóm.

Cấu hình electron rút gọn của nguyên tố s là $ns^{1 \rightarrow 2}$.

Cấu hình electron rút gọn của nguyên tố p là $ns^2np^{1 \rightarrow 6}$.

Như vậy, mỗi chu kỳ chỉ có tối đa 2 nguyên tố s và 6 nguyên tố p . Các nguyên tố này còn được gọi là *các nguyên tố không chuyển tiếp, nguyên tố chính*.

1.2.2. Nguyên tố chuyển tiếp là những nguyên tố thuộc các nhóm B, gồm 2 loại:

- + Nguyên tố chuyển tiếp ngoài hay các nguyên tố d là những nguyên tố mà nguyên tử của chúng đang xây dựng lớp vỏ electron trên phân lớp d của lớp thứ hai kể từ ngoài vào.

Cấu hình electron rút gọn của các nguyên tố d là $(n-1)d^{1 \rightarrow 10}ns^2$. Vậy, có 10 nguyên tố d cho mỗi chu kỳ, bắt đầu từ chu kỳ 4. Hiện có 4 dãy chuyển tiếp ngoài đã hoàn chỉnh ở các chu kỳ 4, 5, 6 và 7.

- + Nguyên tố chuyển tiếp trong hay các nguyên tố f là những nguyên tố mà nguyên tử của chúng đang xây dựng lớp vỏ electron trên phân lớp f của lớp thứ ba kể từ ngoài vào.



THƯ VIỆN
HUBT

Cấu hình electron rút gọn của các nguyên tố f là $(n-2)f^{1 \rightarrow 14} (n-1)d^{0(1)} ns^2$.

Vậy, có 14 nguyên tố f cho mỗi chu kỳ, bắt đầu từ chu kỳ 6. Hiện có 2 dãy chuyển tiếp trong đã hoàn chỉnh ở các chu kỳ 6 và 7. Đó là các lanthanid và actini.

– Tóm lại, các nguyên tố được chia thành 2 loại lớn:

- + Nguyên tố chính (các nhóm A) gồm các nguyên tố s và các nguyên tố p.
- + Nguyên tố chuyển tiếp (các nhóm B) gồm các nguyên tố d và các nguyên tố f.

Chú ý:

- Cấu hình electron rút gọn của các nguyên tố d và f ở một vài nguyên tố cụ thể có thể thay đổi để sớm đạt được cấu hình electron bão hoà hoặc nửa bão hoà bền hơn (xem ví dụ ở các nhóm nguyên tố tiếp sau).
- Theo dãy năng lượng tăng dần (bảng 11.2B), phân lớp 4s thấp hơn 3d (do các orbital s có khả năng xâm nhập sâu vào các lớp bên trong) nên electron phải điền vào 4s trước, sau đó mới đến 3d.

Tuy nhiên, khi phân lớp 3d có electron, nó sẽ gây hiệu ứng chắn lớn đối với 4s, dẫn đến năng lượng của phân lớp 4s từ đó cao hơn 3d. Hiện tượng tương tự cũng xảy ra đối với các ns khác của dãy chuyển tiếp ngoài (các nguyên tố d) do hiệu ứng chắn của $(n-1)d$ và cũng cả đối với các ns của dãy chuyển tiếp trong (các nguyên tố f) do hiệu ứng chắn của các orbital $(n-1)d$, $(n-2)f$. Theo đó, cấu hình electron rút gọn của các nguyên tố chuyển tiếp cần viết đúng theo trình tự các phân lớp như đã viết ở trên và ở bảng 11.1.

Gọi các nguyên tố d và f là các nguyên tố "chuyển tiếp" vì chúng nằm giữa các chu kỳ, có tính "chuyển tiếp" từ các nguyên tố s sang các nguyên tố p thuộc các nguyên tố các nhóm chính A (bảng 11.2A).

Gọi nguyên tố chuyển tiếp "ngoài" vì các electron đang lấp đầy phân lớp d của lớp sát ngoài $(n-1)$ và nguyên tố chuyển tiếp "trong" vì các electron đang lấp đầy phân lớp f của lớp sâu phía "trong" nữa (lớp thứ 3 kể từ ngoài vào).

– Có nhiều cách sắp xếp các loại nguyên tố như đã kể trên thành Bảng tuần hoàn.

- + *Bảng tuần hoàn dạng ngắn* chia thành 8 cột chứa 8 nhóm nguyên tố được ghi theo số La Mã từ nhóm I đến nhóm VIII. 8 nguyên tố chính (2 nguyên tố s và 6 nguyên tố p) của mỗi chu kỳ được chia vừa đủ vào 8 cột và có tên là nguyên tố nhóm IA, IIA... đến VIIIA. Nhớ là, He chỉ có 2 electron nhưng vẫn được xếp vào nhóm VIIIA là nhóm của các khí trơ có 8 electron lớp ngoài cùng.

10 nguyên tố chuyển tiếp ngoài (nguyên tố d) xuất hiện từ chu kỳ 4 và sau 2 nguyên tố s ở mỗi chu kỳ tương ứng, được xếp bắt đầu từ cột III và lần lượt mang tên là nguyên tố nhóm IIIB, IVB... đến IB, IIB.

Hai dãy nguyên tố chuyển tiếp trong (nguyên tố f) xuất hiện ở chu kỳ 6, 7 và sau các nguyên tố La (khởi mào $(6d^1)$ cho dãy nguyên tố d chu kỳ 6) và Ac (khởi

mào ($7d^1$) cho dãy nguyên tố d chu kỳ 7) được xếp ra ngoài bảng 8 cột. Đó là 14 nguyên tố họ lanthanid (có tên này vì chúng đứng ngay sau nguyên tố lantan và có nhiều tính chất giống lantan) và 14 nguyên tố họ actinid (có tên này vì chúng đứng ngay sau nguyên tố actini và có nhiều tính chất tương tự actini).

7 chu kỳ nguyên tố trong Bảng tuần hoàn dạng ngắn nằm trên các hàng ngang và có số thứ tự từ 1 đến 7:

- Chu kỳ 1: chu kỳ đặc biệt, chỉ gồm 2 nguyên tố s.
- Chu kỳ 2, 3: mỗi chu kỳ có 8 nguyên tố (2 nguyên tố s, 6 nguyên tố p).
- Chu kỳ 4, 5: mỗi chu kỳ có 18 nguyên tố (2 nguyên tố s, 6 nguyên tố p, 10 nguyên tố d).
- Chu kỳ 6, 7: mỗi chu kỳ có 32 nguyên tố (2 nguyên tố s, 6 nguyên tố p, 10 nguyên tố d và 14 nguyên tố f).

Từ chu kỳ 4 đến chu kỳ 7 được gọi là các chu kỳ lớn, vì mỗi chu kỳ chiếm 2 hàng ngang. Ngoài việc có 2 hàng ngang trong khung Bảng tuần hoàn 8 cột, chu kỳ 6 còn gồm cả dãy lanthanid và chu kỳ 7 gồm cả dãy actinid xếp ngoài bảng.

- + *Bảng tuần hoàn dạng dài hoàn chỉnh* thể hiện mỗi chu kỳ nguyên tố chỉ bằng một hàng ngang như ở bảng 11.2A.
- + *Bảng tuần hoàn dạng dài không hoàn chỉnh* ghi mỗi chu kỳ nguyên tố cũng bằng một hàng ngang, nhưng vẫn xếp các lanthanid và actinid ra ngoài khung chung để bảng được gọn hơn (bảng 11.1).

Thực ra, các Bảng tuần hoàn dạng dài được xem là sự giãn ra của Bảng tuần hoàn dạng ngắn. Vì thế, số hiệu các nhóm nguyên tố A, B ở bảng dài vẫn được ghi theo số hiệu của bảng ngắn gồm 8 cột chính.

2. TÍNH CHẤT CHUNG CỦA CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM CHÍNH (A)

Trước khi xem xét chi tiết tính chất và ứng dụng của mỗi nguyên tố trong các nhóm theo chiều dọc, chúng ta khảo sát sự biến đổi chung theo chiều ngang qua Bảng tuần hoàn của chu kỳ. Ta chọn chu kỳ 2 làm ví dụ cụ thể.

Tính chất của các nguyên tố chu kỳ 2 từ Li đến Ne biến đổi đúng như ta có thể suy ra từ cấu tạo nguyên tử của chúng. Bảng 3 biểu thị xu hướng của các tính chất nguyên tử, vật lý, hoá học quan trọng nhất của các nguyên tố chu kỳ 2. Nhìn chung, những xu hướng này của các tính chất cũng áp dụng được cho các chu kỳ khác. Cần lưu ý những điểm chính sau:

- Các electron làm đầy 1 orbital ns và 3 orbital np theo nguyên lý loại trừ Pauli và quy tắc Hund.
- Kích thước nguyên tử nhìn chung giảm, trong khi năng lượng ion hoá thứ nhất và độ âm điện nhìn chung tăng, là kết quả của sự tăng điện tích hạt nhân Z và số electron được điền thêm vào cùng một mức năng lượng (nên Z' tăng đều đặn).

- Tính kim loại giảm, các nguyên tố biến đổi từ kim loại đến á kim và phi kim.
- Hoạt tính hoá học mạnh nhất ở các nguyên tố đầu bên trái và đầu bên phải của chu kỳ, trừ nguyên tố khí hiếm.
- Liên kết giữa các nguyên tử của cùng nguyên tố (đơn chất) biến đổi từ liên kết kim loại đến mạng đồng hoá trị, rồi đến phân tử riêng và nguyên tử riêng. Tính chất vật lý phản ánh điều này. Có một sự biến đổi đột ngột ở ranh giới mạng lưới phân tử giữa carbon (rắn) và nitơ (khí) trong chu kỳ 2.
- Liên kết của các nguyên tố với một phi kim hoạt tính mạnh biến đổi từ ion đến cộng hoá trị phân cực nhiều, rồi đến cộng hoá trị phân cực ít hoặc không phân cực.
- Liên kết của các nguyên tố với một kim loại mạnh biến đổi từ liên kết kim loại đến đồng hoá trị phân cực, rồi đến ion.
- Tính acid - base của các oxyd thông dụng trong nước thay đổi từ base đến lưỡng tính rồi đến acid khi liên kết giữa nguyên tố với oxy trở nên đồng hoá trị hơn.
- Tính khử của kim loại giảm, tính oxy hoá của các phi kim tăng. Trong chu kỳ 2, số oxy hoá phổ biến bằng số thứ tự nhóm A đối với Li và Be và bằng số thứ tự nhóm A trừ đi 8 đối với O và F. Bo có vài số oxy hoá, Ne không có, còn C và N có tất cả các số oxy hoá theo cách tính trên.

Luôn ghi nhớ điều lưu ý sau: do kích thước nhỏ và số orbital hạn chế, *những nguyên tố chu kỳ 2 có một số tính chất không đại diện* cho những nguyên tố khác cùng nhóm ở các chu kỳ sau.

3. TÍNH CHẤT CHUNG CỦA CÁC NGUYÊN TỐ CHUYỂN TIẾP (B)

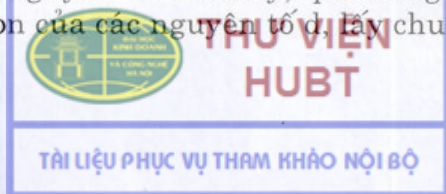
3.1. Đặc tính chung

Nguyên tố chuyển tiếp chiếm giữ các nhóm B trong Bảng tuần hoàn, là các nguyên tố d và các nguyên tố f (bảng 11.1 và bảng 11.2A).

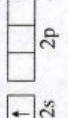
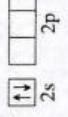
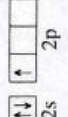
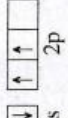
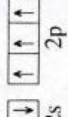
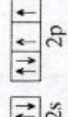
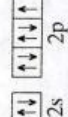
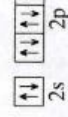
Các nguyên tố chuyển tiếp có nhiều tính chất lý hoá khác biệt với các nguyên tố chính. Tính chất của chúng ít biến đổi hơn: chẳng hạn, trong khi các nguyên tố chính trong mỗi chu kỳ biến đổi từ kim loại sang phi kim, thì *tất cả các nguyên tố chuyển tiếp đều là kim loại*. Hơn nữa chúng có nhiều biến đổi đa dạng và thất thường: trong khi phần lớn các kim loại nhóm A đều không có màu và nghịch từ, thì *những kim loại chuyển tiếp và hợp chất của chúng thể hiện màu và thuận từ*. Nguyên nhân của những khác nhau ấy chính là sự khác nhau về cấu hình electron giữa hai loại nguyên tố.

3.2. Cấu hình electron

- Phía trên, ở mục 1.2, ta đã biết những đặc điểm cấu hình electron của nguyên tố d và nguyên tố f. Ở đây, qua bảng 11.4 ta thấy rõ ràng hơn cấu hình electron của các nguyên tố d, lấy chu kỳ 4 làm ví dụ.



Bảng 11.3. Xu hướng biến đổi các tính chất nguyên tử, vật lý, hoá học của các nguyên tố chu kỳ 2.

Nhóm nguyên tố (Z)	I A Li (3)	II A Be (4)	III A B (5)	IV A C (6)	V A N (7)	VI A O (8)	VII A F (9)	VIII A Ne (10)
Tính chất nguyên tử - Cấu hình electron rút gọn và sơ đồ ô lượng tử tương ứng	[He] 2s ¹ 	[He] 2s ² 	[He] 2s ² 2p ¹ 	[He] 2s ² 2p ² 	[He] 2s ² 2p ³ 	[He] 2s ² 2p ⁴ 	[He] 2s ² 2p ⁵ 	[He] 2s ² 2p ⁶ 
Tính chất vật lý								
- Tính kim loại	Kim loại	Kim loại	á kim	Phi kim	Phi kim	Phi kim	Phi kim	Phi kim
- Độ cứng ở điều kiện thường	mềm	cứng	rất cứng	Graphit: mềm Kim cương: đặc biệt cứng	- (khí)	- (khí)	- (khí)	- (khí)
- Nhiệt độ nóng chảy (t° _{ch}), nhiệt độ sôi (t° _s)	t° _{ch} thấp so với kim loại	t° _{ch} cao	t° _{ch} đặc biệt cao	t° _{ch} đặc biệt cao	t° _{ch} , t° _s rất thấp	t° _{ch} , t° _s rất thấp	t° _{ch} , t° _s rất thấp	t° _{ch} , t° _s đặc biệt thấp
Bán kính nguyên tử; Năng lượng ion hoá thứ nhất (I ₁); Độ âm điện: xem hình cuối bảng								
Tính chất hoá học								
- Hoạt tính chung	mạnh	kém ở nhiệt độ thường	kém ở nhiệt độ thường	kém ở nhiệt độ thường; mạnh hơn ở graphit	rất kém ở nhiệt độ thường	rất mạnh	đặc biệt mạnh	trơ
- Liên kết giữa các nguyên tử của nguyên tố	kim loại	kim loại	mạng lưới cộng hoá trị	mạng lưới cộng hoá trị	các phân tử cộng hoá trị N ₂	các phân tử cộng hoá trị O ₂ (hoặc O ₃)	các phân tử cộng hoá trị F ₂	không, các nguyên tử tách rời



THƯ VIỆN
HUBT

Bảng 11.3. (tiếp)

Nhóm nguyên tố (Z)	I A Li (3)	II A Be (4)	III A B (5)	IV A C (6)	V A N (7)	VI A O (8)	VII A F (9)	VIII A Ne (10)
- Liên kết với các phi kim	ion	cộng hoá trị phân cực	cộng hoá trị phân cực	cộng hoá trị (liên kết π^2 thường gặp)	cộng hoá trị (liên kết π^2 thường gặp)	cộng hoá trị (liên kết π^2 thường gặp)	cộng hoá trị	không
- Liên kết với các kim loại	kim loại	kim loại	cộng hoá trị phân cực	cộng hoá trị phân cực	ion; cộng hoá trị phân cực; anion với kim loại mạnh	ion	ion	không
- Tính acid/base của oxyd phổ biến	base mạnh	lưỡng tính	acid rất yếu	acid rất yếu	acid mạnh (NO ₂)	-	acid	không
- Tính oxy hoá khử (số oxy hoá)	khử mạnh (+1)	khử trung bình (+2)	phức với hydro khử mạnh (+3, -3)	có mọi trạng thái oxy hoá từ +4 đến -4	có mọi trạng thái oxy hoá từ +5 đến -3	O ₂ (và O ₃) oxy hoá mạnh (-2)	oxy hoá rất mạnh (-1)	không

Năng lượng ion hoá thứ nhất I1 (kJ/mol)

Bán kính nguyên tử (pm)
(1 picomet = 1 pm = 10⁻³ nm)

Độ âm điện X

Bảng 11.4. Cấu hình electron của các kim loại chuyển tiếp chu kỳ 4

Nguyên tố	Sơ đồ ô lượng tử rút gọn 3d 4s	Cấu hình electron rút gọn	Số electron độc thân
$_{21}\text{Sc}$	[Ar] $\uparrow$ $\square$ $\square$ $\square$ $\square$ $\uparrow\downarrow$	[Ar] $3d^1 4s^2$	1
$_{22}\text{Ti}$	[Ar] $\uparrow$ $\uparrow$ $\square$ $\square$ $\square$ $\uparrow\downarrow$	[Ar] $3d^2 4s^2$	2
$_{23}\text{V}$	[Ar] $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\square$ $\square$ $\uparrow\downarrow$	[Ar] $3d^3 4s^2$	3
$_{24}\text{Cr}$	[Ar] $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	[Ar] $3d^5 4s^1$	6
$_{25}\text{Mn}$	[Ar] $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow\downarrow$	[Ar] $3d^5 4s^2$	5
$_{26}\text{Fe}$	[Ar] $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow\downarrow$	[Ar] $3d^6 4s^2$	4
$_{27}\text{Co}$	[Ar] $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow\downarrow$	[Ar] $3d^7 4s^2$	3
$_{28}\text{Ni}$	[Ar] $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow\downarrow$	[Ar] $3d^8 4s^2$	2
$_{29}\text{Cu}$	[Ar] $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$	[Ar] $3d^{10} 4s^1$	1
$_{30}\text{Zn}$	[Ar] $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	[Ar] $3d^{10} 4s^2$	0

Dãy nguyên tố d đầu tiên này bắt đầu từ scandi với phân lớp $3d^1$. Cùng với sự điền thêm electron (tương ứng với sự tăng dần của điện tích hạt nhân Z), phân lớp 3d dần có cấu hình nửa bão hoà, rồi bão hoà ở kẽm. Để sớm đạt được cấu hình bền nửa bão hoà (d^5) và bão hoà (d^{10}), một electron ở phân lớp $4s^2$ thuộc lớp ngoài cùng (năng lượng cao hơn) đã chuyển vào 3d (năng lượng thấp hơn), nên Cr với cấu hình [Ar] $3d^5 4s^1$ và Cu với cấu hình [Ar] $3d^{10} 4s^1$ là những ngoại lệ. Những ngoại lệ tương tự còn gặp ở các dãy chuyển tiếp khác, chẳng hạn molybden [Kr] $4d^5 5s^1$; bạc [Kr] $4d^{10} 5s^1$; vàng [Xe] $5d^{10} 6s^1$. Đặc biệt ở paladi (Pd, Z = 46), cả 2 electron ở $5s^2$ đều chuyển “vội vã” vào 4d, nên cấu hình electron của nó là [Kr] $4d^{10} 5s^0$.

- Cấu hình electron rút gọn của các nguyên tố f được viết $(n-2)f^{1 \rightarrow 14} (n-1)d^{0(1)}ns^2$, bởi vì để đạt cấu hình bền nửa bão hoà (f^7) hoặc bão hoà (f^{14}) thì electron ở $(n-1)d^1$ thường chuyển vào $(n-2)f$. Do đó, ở một số lanthanid, actinid phân lớp $(n-1)d$ không còn electron (chuyển thành $(n-1)d^0$) nên không được viết trong cấu hình electron rút gọn nữa (bảng 11.1).



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

- Chú ý rằng, các ion kim loại chuyển tiếp được tạo thành bằng cách mất đi các electron trên phân lớp ns trước các electron trên phân lớp (n-1)d. Vì vậy, cấu hình electron của ion Ti^{2+} là $[Ar] 3d^2$ chứ không phải là $[Ar] 4s^2$. Tương tự, cấu hình electron của Fe^{2+} phải là $[Ar] 3d^6$, của Mn^{2+} là $[Ar] 3d^5$, của Fe^{3+} là $[Ar] 3d^5$...

3.3. Kích thước nguyên tử và tính chất vật lý

- Khi ngang qua một chu kỳ từ trái sang phải, trong khi bán kính nguyên tử của các nguyên tố nhóm A giảm đều đặn (bảng 11.3) vì Z tăng nhanh hơn hệ số chắn, thì ngược lại, bán kính nguyên tử của các nguyên tố chuyển tiếp chỉ giảm ở những nguyên tố đầu dãy, còn sau đó hầu như không thay đổi (hình 11.1A và hình 11.2A). Nguyên nhân ở chỗ, các electron điền đầy trên các orbital d phía trong và co lại (do chúng chắn lẫn nhau rất ít nên bị hạt nhân hút mạnh) đã chắn mạnh các electron ns lớp ngoài, làm giảm điện tích hiệu dụng (Z') khi điện tích hạt nhân tăng.

Ở các lanthanid và actinid còn có sự co f mạnh hơn nữa, nên kích thước nguyên tử của các nguyên tố này gần giống nhau.

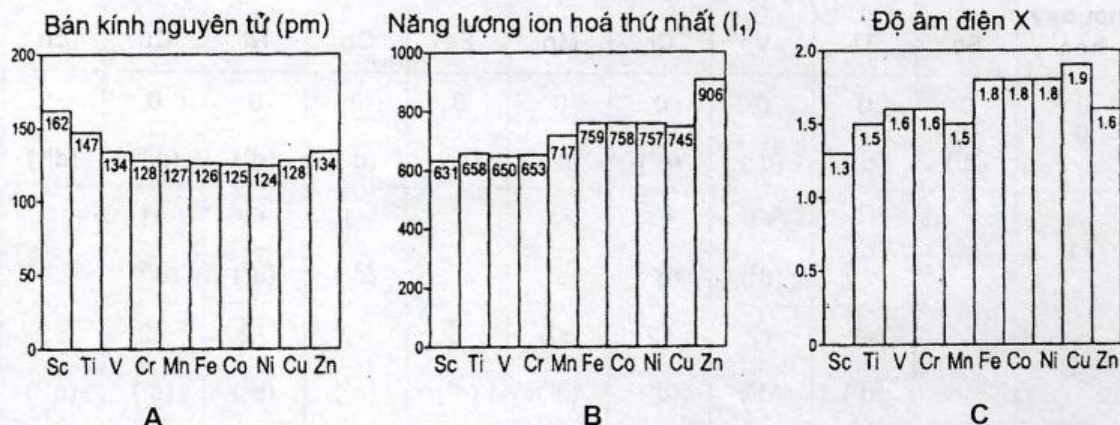
Khi đi từ trên xuống trong các nhóm B, bán kính nguyên tử và ion cùng dạng tăng nhưng chậm từ nguyên tố chu kỳ 4 đến nguyên tố chu kỳ 5, nhưng hầu như không tăng từ nguyên tố chu kỳ 5 sang nguyên tố chu kỳ 6 (hình 11.2A). Lý do là các nguyên tố chuyển tiếp chu kỳ 6 chịu ảnh hưởng sau sự co f (nhớ rằng, từ trên xuống trong các nhóm A, bán kính nguyên tử của các nguyên tố tăng rất lớn vì ảnh hưởng của sự tăng số lớp n mạnh hơn ảnh hưởng của sự tăng điện tích hạt nhân).

- Từ trái sang phải của chu kỳ, thế ion hoá thứ nhất của các nguyên tố chuyển tiếp chỉ tăng không đáng kể (hình 11.1B và hình 11.2B), vì sự co d đã làm cho sức hút của hạt nhân đối với electron ns gần như là hằng số. Xu hướng này ngược hẳn với các nguyên tố nhóm A (chẳng hạn từ Li đến F, năng lượng ion hoá thứ nhất tăng hơn 3 lần (bảng 11.3) và Z' tăng đều đặn).

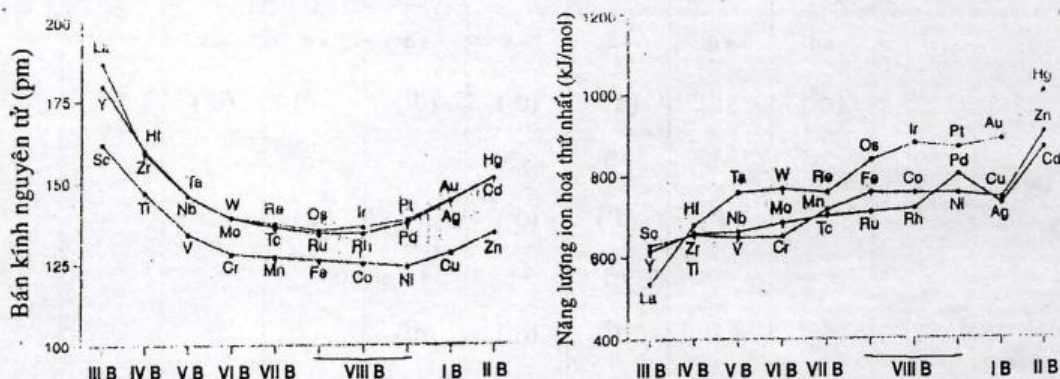
Từ trên xuống trong một nhóm nguyên tố B, trong khi bán kính nguyên tử tăng không đáng kể thì điện tích hạt nhân lại tăng lên rất nhiều, vì vậy nói chung năng lượng ion hoá thứ nhất tăng (hình 11.2B). Xu hướng này cũng trái ngược với các nguyên tố nhóm A đều có thể ion hoá thứ nhất giảm khi đi từ trên xuống do bán kính nguyên tử tăng mạnh (xem các nhóm A phía sau).

- Do kích thước nguyên tử thay đổi nhỏ trong một chu kỳ, theo đó độ âm điện của các nguyên tố chuyển tiếp cũng không khác nhau nhiều (hình 11.1C). Xu hướng này cũng khác xa các nguyên tố nhóm A có độ âm điện tăng rõ rệt khi ngang qua mỗi chu kỳ, ví dụ ở chu kỳ 2 (bảng 11.1).

- Bởi kích thước nguyên tử thay đổi ít, trong khi khối lượng nguyên tử tăng đều đều ngang qua mỗi chu kỳ, nên nhìn chung khối lượng riêng của các nguyên tố chuyển tiếp tăng cùng chiều với sự tăng khối lượng nguyên tử. Kết quả là, các nguyên tố chuyển tiếp ở chu kỳ 6 như wonfram, rheni, osmi, iridi, platin và vàng có khối lượng riêng lớn hơn khoảng 20 so với nước và khoảng hơn 2 lần so với chì.



Hình 11.1. Sự biến đổi Bán kính nguyên tử (A); Năng lượng ion hoá thứ nhất (B) và Độ âm điện (C) của các nguyên tố d chu kỳ 4



Hình 11.2. Sự biến đổi bán kính nguyên tử (A) và năng lượng ion hoá thứ nhất (B) của các nguyên tố chuyển tiếp ngoài - nguyên tố d của các chu kỳ 4, 5, 6

3.4. Tính chất hoá học

3.4.1. Nguyên tố chuyển tiếp ngoài (nguyên tố d)

- Các trạng thái oxy hoá

Một trong những tính chất hoá học đặc trưng của các kim loại chuyển tiếp là có nhiều số oxy hoá. Vì các electron ns và (n-1)d có năng lượng rất gần nhau, các nguyên tố chuyển tiếp có thể được kích thích để một phần, phần lớn hay tất cả electron trên các phân lớp ấy tham gia liên kết. Đây là điểm khác biệt rõ ràng với các kim loại ở các nhóm A, những nguyên tố chỉ thể hiện một

hoặc hai số oxy hoá trong các hợp chất. Bảng 11.5 cho thấy số oxy hoá của các kim loại chuyển tiếp chu kỳ 4.

Bảng 11.5. Các trạng thái oxy hoá và sự chiếm cứ orbital d của electron ở các kim loại chuyển tiếp chu kỳ 4

Trạng thái oxy hoá	III B Sc	IV B Ti	V B V	VI B Cr	VII B Mn	VIII B			I B Cu	II B Zn
						Fe	Co	Ni		
0	0 (d ¹)	0 (d ²)	0 (d ³)	0 (d ⁵)	0 (d ⁵)	0 (d ⁶)	0 (d ⁷)	0 (d ⁸)	0 (d ¹⁰)	0 (d ¹⁰)
+1			+1 (d ³)	+1 (d ⁵)	+1 (d ⁵)		+1 (d ⁷)	+1 (d ⁸)	+1 (d ¹⁰)	
+2		+2 (d ²)	+2 (d ³)	+2 (d ⁴)	+2 (d ⁵)	+2 (d ⁶)	+2 (d ⁷)	+2 (d ⁸)	+2 (d ⁹)	+2 (d ¹⁰)
+3	+3 (d ⁰)	+3 (d ¹)	+3 (d ²)	+3 (d ³)	+3 (d ⁴)	+3 (d ⁵)	+3 (d ⁶)	+3 (d ⁷)	+3 (d ⁸)	
+4		+4 (d ⁰)	+4 (d ¹)	+4 (d ²)	+4 (d ³)	+4 (d ⁴)	+4 (d ⁵)	+4 (d ⁶)		
+5			+5 (d ⁰)	+5 (d ¹)	+5 (d ²)		+5 (d ⁴)			
+6				+6 (d ⁰)	+6 (d ¹)	+6 (d ²)				
+7					+7 (d ⁰)					

Số oxy hoá lớn nhất của các nguyên tố trong nhóm từ IIIB đến VIIB bằng chính số thứ tự của nhóm. Những số oxy hoá này thể hiện khi nguyên tố kết hợp với các phi kim có độ âm điện lớn như oxy hay flo. Chẳng hạn ở các oxoanion như vanadat (VO_4^{3-}), dicromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), permanganat (MnO_4^-).

Các nguyên tố trong nhóm VIIIB thể hiện ít mức oxy hoá hơn, số oxy hoá cao ít phổ biến và không bao giờ bằng số thứ tự của nhóm. Đúng là ta không thể tìm được số oxy hoá +8 của sắt, rất hiếm gặp số oxy hoá +6. Nhưng +2, +3 là những số oxy hoá phổ biến của sắt, cobalt; +2 là phổ biến nhất của nickel, đồng, kẽm.



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

· **Chú ý:** số oxy hoá +2 phổ biến nhất cho hầu hết nguyên tố chuyển tiếp d vì các electron ns^2 rất dễ tách ra.

Đồng, bạc, vàng ở nhóm IB có ít nhiều đặc biệt. Mặc dù +1 là số oxy hoá chuẩn của đồng theo cấu hình electron $[Ar] 3d^{10}4s^1$ nhưng số oxy hoá phổ biến nhất của nó lại là +2.

Số oxy hoá của bạc là +1, đúng như cấu hình electron của nó. Còn vàng thì số oxy hoá đặc trưng và phổ biến là +3, kém thông dụng hơn là +1.

- **Tính kim loại:** Như đã biết, tất cả các nguyên tố chuyển tiếp đều là kim loại vì đều có 2 electron, hoặc hiếm hơn có 1 electron ở lớp ngoài cùng. Khi chuyển thành trạng thái oxy hoá thấp, chẳng hạn +2, các nguyên tố chuyển tiếp thể hiện tính kim loại gần như các kim loại trong nhóm IIIA, IVA, VA, trừ các nguyên tố nhóm IB và một số nguyên tố phía dưới của nhóm IIB, VIIB, VIIIB. Bảng 11.6 là ví dụ minh họa cho tính chất vừa nêu qua thế điện cực chuẩn của dãy nguyên tố chuyển tiếp chu kỳ 4.

Bảng 11.6. Thế điện cực chuẩn của các ion kim loại chuyển tiếp thuộc chu kỳ 4

Nửa phản ứng					E° (V)
Sc ³⁺ (aq)	+	3e	⇌	Sc (r)	-2,01
Ti ²⁺ (aq)	+	2e	⇌	Ti (r)	-1,63
V ²⁺ (aq)	+	2e	⇌	V (r)	-1,19
Cr ²⁺ (aq)	+	2e	⇌	Cr (r)	-0,91
Mn ²⁺ (aq)	+	2e	⇌	Mn (r)	-1,18
Fe ²⁺ (aq)	+	2e	⇌	Fe (r)	-0,44
Co ²⁺ (aq)	+	2e	⇌	Co (r)	-0,28
Ni ²⁺ (aq)	+	2e	⇌	Ni (r)	-0,25
Cu ²⁺ (aq)	+	2e	⇌	Cu (r)	+0,34
Zn ²⁺ (aq)	+	2e	⇌	Zn (r)	-0,76



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

Qua bảng 11.6 có thể thấy khi ngang qua chu kỳ, độ hoạt động của các kim loại giảm (trừ Mn, Zn) vì E^0 tăng dần, nhưng chúng đều có thể giải phóng hydro ra khỏi acid và nước (trừ Cu). Tuy nhiên, các kim loại này chỉ phản ứng với nước nóng hoặc với hơi nước, khác với các kim loại nhóm IA, IIA phản ứng với nước ngay ở nhiệt độ phòng.

Ta biết rằng, liên kết ion thường xảy ra với các số oxy hoá thấp, liên kết cộng hoá trị thường tồn tại ở các số oxy hoá cao hơn +3. Bởi vì, ở số oxy hoá cao các nguyên tử có mật độ điện tích rất lớn, chúng hút mạnh các nguyên tử phi kim và liên kết bị phân cực mạnh trở nên đồng hoá trị. Ví dụ, ở nhiệt độ phòng, TiCl_2 là hợp chất ion rắn, trái lại TiCl_4 là một chất lỏng phân tử. Cũng vì lý do tương tự, các oxyd có tính base giảm khi số oxy hoá tăng: TiO là một base trong nước, trong khi TiO_2 là lưỡng tính (phản ứng cả với acid và kiềm).

– Màu sắc và từ tính

- + Hầu hết các hợp chất ion của kim loại nhóm chính A không có màu vì các ion có lớp ngoài cùng đã bão hoà các phân lớp (cấu hình electron của khí hiếm). Chỉ có những lượng tử năng lượng rất lớn mới kích thích và chuyển được electron lên các orbital năng lượng cao, do đó ion không hấp thụ ánh sáng nhìn thấy có năng lượng thấp. Ngược lại, các electron chưa lấp đầy phân lớp d trong các ion của kim loại chuyển tiếp có thể hấp thụ ánh sáng nhìn thấy để chuyển từ các orbital d thấp lên các orbital d cao hơn một chút, ví dụ từ t_{2g} lên e_g trong trường tinh thể bát diện (xem chương 4 - Phức chất và chương 5 - Cấu tạo vật thể - Phân cực ion). Đây là lý do chính của hiện tượng các hợp chất của kim loại chuyển tiếp thường có màu sắc nổi bật. Nhờ đó chúng ta dễ dàng hiểu được các hợp chất của Sc^{3+} , Ti^{4+} , Zn^{2+} không màu vì ion các kim loại này hoặc không còn orbital d trống như Zn^{2+} ($[\text{Ar}] d^{10}$) hoặc chỉ toàn orbital d trống như Sc^{3+} , Ti^{4+} (chung cấu hình electron $[\text{Ar}] d^0$).
- + Từ tính cũng phụ thuộc vào sự phân bố electron trên các orbital. Chất thuận từ có nguyên tử hoặc ion chứa electron độc thân, bị từ trường ngoài hút. Chất nghịch từ chỉ có các electron đã ghép đôi, không quay theo từ trường ngoài.

Phần lớn các ion kim loại nhóm A nghịch từ bởi cùng một lý do như tính không màu: các electron trong chúng đều đã ghép đôi. Trái lại, rất nhiều hợp chất của kim loại chuyển tiếp thuận từ vì có electron d độc thân. Chẳng hạn, MnSO_4 là chất thuận từ, nhưng CaSO_4 lại nghịch từ. Bởi vì, Ca^{2+} có cấu hình electron của argon, trong khi Mn^{2+} có cấu hình d^5 .

Các ion có cấu hình electron d^0 hoặc d^{10} tất nhiên không hấp thụ ánh sáng nhìn thấy nên không màu, đồng thời nghịch từ.

- *Tạo phức chất.* Ion trung tâm hay chất tạo phức thường là các kim loại chuyển tiếp, vì phức chất là loại hợp chất đặc trưng của chúng. Các nguyên tử d và đặc biệt là các ion kim loại d có điện tích thấp dễ tạo



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

thành phức chất, vì các electron hoá trị d rất thuận lợi cho việc hình thành liên kết trong phức chất.

Các ion kim loại chuyển tiếp thuộc chu kỳ 5 và 6 thường tạo phức spin thấp và bền hơn so với phức của kim loại chuyển tiếp chu kỳ 4. Bởi vì, các orbital hoá trị 4d và 5d có không gian lớn hơn 3d, nên các cặp electron trên các orbital ấy đẩy nhau ít hơn, năng lượng hạ thấp hơn so với trên orbital 3d. Theo đó, thông số tách Δ_0 lớn hơn, phức có spin thấp. Ví dụ; Co^{3+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} là 3 ion của 3 nguyên tố cùng một cột từ trên xuống thuộc nhóm VIIIB tạo ra 3 ion phức cùng loại cấu trúc nhưng có Δ_0 lớn dần:

	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
Δ_0 (kJ/mol)	273,9	394,7	490,1

- *Biến đổi tính chất hoá học từ trên xuống trong một nhóm B.* Tính kim loại (xu hướng mất electron) tăng dần từ trên xuống trong một nhóm A không được suy ra tương tự cho các nguyên tố trong một nhóm B. Có thể coi nhóm VIB là tiêu biểu để minh hoạ tính chất cho các nhóm B (bảng 11.7).

Bảng 11.7. Vài tính chất của các nguyên tố nhóm VIB

Nguyên tố	Bán kính nguyên tử (Å°)	E° (V) cho $\text{M}^{3+}(\text{aq})/\text{M}(\text{r})$	Thế ion hoá thứ nhất (kJ/mol)
Cr	1,28	-0,74*	653
Mo	1,39	-0,20	685
W	1,39	-0,11	770

Bảng trên cho thấy, từ trên xuống, hoạt tính hoá học của kim loại chuyển tiếp giảm dần, nguyên tố nặng hơn kém hoạt động hơn. Sự tương tự về kích thước nguyên tử không những gây ra sự gần nhau trong tính chất hoá học, mà còn thể hiện một thực tế: các nguyên tố này thường tồn tại cùng nhau trong tự nhiên, rất khó khăn để tách biệt chúng.

3.4.2. Nguyên tố chuyển tiếp trong (nguyên tố f)

- *Dãy lanthanid.* Mười bốn nguyên tố họ lanthan từ ceri (Ce; Z = 58) đến luteti (Lu; Z = 71) thuộc chu kỳ 6, nằm giữa lanthan (La; Z = 57) và hafni (Hf; Z = 72).

Các lanthanid còn được gọi là các nguyên tố đất hiếm, nhưng thực tế không phải tất cả đều hiếm [ceri là nguyên tố có hàm lượng nhiều thứ 26 và gấp 5 lần so với chì trong vỏ trái đất]. Chúng đều là những kim loại màu sáng bạc, có nhiệt độ nóng chảy cao (từ 800°C đến 1600°C). Tính chất hoá học của chúng không khác nhau nhiều nên rất khó tách biệt các hợp chất.

Trong tự nhiên, các nguyên tố lanthanid thể hiện số oxy hoá +3, rất giống lanthan. Các lanthanid có cấu hình electron $[Xe] 4f^{1-14}5d^06s^2$, trừ 3 ngoại lệ là Ce, Gd, Lu có cấu hình $5d^1$ để khi chuyển thành các ion bền Ce^{4+} có cấu hình trống (f^0), Gd^{3+} có cấu hình nửa bão hoà (f^7) và Lu^{3+} có cấu hình bão hoà (f^{14}).

[Các nguyên tố lanthanid và các hợp chất của chúng có rất nhiều ứng dụng quan trọng: làm kính phản quang; chất giữ màu trong ống truyền quang của TV; camera khúc xạ ánh sáng mạnh; làm chất nhiễm từ (hợp kim $SmCo_5$). Hai ngành công nghiệp sử dụng tới 60% lượng đất hiếm khai thác được là ngành dầu khí (làm xúc tác cracking các hydrocarbon) và ngành công nghiệp luyện thép (để tách carbon khỏi sắt, thép nóng chảy)].

- *Dãy actinid*. 14 nguyên tố phóng xạ họ actini từ thori (Th; $Z = 90$) đến lawrenci (Lr; $Z = 103$) thuộc chu kỳ 7, nằm giữa actini (Ac; $Z = 89$) và rutherford (Rf; $Z = 104$). Chỉ 2 nguyên tố đầu dãy là thori và uran tồn tại trong tự nhiên, những nguyên tố có Z lớn hơn 92 đều được tổng hợp nhân tạo. Các nguyên tố đều có màu sáng bạc; các hợp chất có màu sắc đẹp. Cấu hình electron $[Rn] 5f^{1-14}6d^{0(1)}7s^2$ có nhiều ngoại lệ hơn so với các lanthanid. Số oxy hoá phổ biến vẫn là +3, riêng uran có số oxy hoá +6 bền hơn +3, bởi vậy UO_3 là oxyd phổ biến nhất của uran trong thiên nhiên.

[Các actinid được ứng dụng trong kỹ thuật hạt nhân. Muối của acid uranic H_2UO_4 và diuranic $H_2U_2O_7$ được sử dụng trong chế tạo thủy tinh phát huỳnh quang màu vàng lục, làm thuốc thử định tính ion Na^+].

Chương 12

HYDROGEN

MỤC TIÊU

Từ đặc tính nguyên tử, giải thích năng lượng liên kết, tính khử và tính oxy hoá của nguyên tố H.

1. ĐẶC TÍNH NGUYÊN TỬ VÀ VẬT LÝ

- Hydrogen, cũng gọi hydro, là nguyên tố đơn giản nhất. Một nguyên tử hydro gồm 1 hạt nhân tích điện dương được bao quanh bởi 1 electron duy nhất. Chính vì có cấu trúc đơn giản như vậy mà hydro trở thành nguyên tố nhiều nhất trong vũ trụ (~ 90% ở dạng nguyên tử H). Trong mặt trời, các hạt nhân H kết hợp với nhau tạo thành hạt nhân He và giải phóng năng lượng cung cấp cho Trái đất. Một lượng nhỏ hydro tồn tại tự do (H_2) trong tự nhiên trên trái đất, còn hầu hết kết hợp với oxy tạo thành nước. Hydro có 3 đồng vị và tỷ lệ khối lượng như sau:

1_1H hay P (proti) bên 2_1H hay D (deutri) bên 3_1H hay T (triti) phóng xạ
(P = 1,00785) (D = 2,0142) (T = 3,0162)

$$P : D : T = 99,984\% : 0,016\% : \sim 10^{-7}\%$$

- Ở điều kiện thường, hydro (H_2) là chất khí không màu, không mùi, không vị, nhẹ nhất so với mọi khí khác nên khuếch tán nhanh nhất (có thể khuếch tán qua kim loại) và dẫn nhiệt tốt.

Hydro rất ít tan trong nước và trong các dung môi hữu cơ. 1 lít nước chỉ hoà tan được 19mL khí H_2 ở 15°C và 1 atm. Trái lại, hydro tan tốt trong một số kim loại. Chẳng hạn, một thể tích Pd hoà tan 1000 thể tích H_2 ở điều kiện thường.

- Những đặc tính nguyên tử và vật lý quan trọng nhất của nguyên tố hydro ghi ở bảng 13.2.

2. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Hydro không có vị trí hoàn toàn phù hợp trong Bảng tuần hoàn.



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

- + Nó có thể ở nhóm IA vì có 1 electron hoá trị và ở trạng thái oxy hoá +1. Tuy nhiên, không giống như kim loại kiềm, hydro có thể dễ chia sẻ electron của nó hơn là cho đi. Phù hợp với đặc tính đó, hydro có năng lượng ion hoá cao hơn nhiều, gấp ~2,5 lần so với lithi là kim loại có năng lượng ion hoá cao nhất trong nhóm IA, và nó cũng có độ âm điện cao hơn ($X_H = 2,1$; $X_{Li} = 0,98$).
- + Hydro cũng có thể phù hợp ở nhóm VIIA vì giống như các halogen, nó là chất khí phân tử gồm 2 nguyên tử; là phi kim; làm đầy lớp electron ngoài bằng cách dùng chung hay thu nhận thêm 1 electron từ kim loại để tạo thành *anion đơn nguyên tử gọi là ion hydrid (H^-)*. Tuy nhiên, hydro có độ âm điện thấp hơn bất kỳ halogen nào và thiếu 3 cặp electron hoá trị. Mặt khác, ion H^- hiếm gặp và có hoạt tính không giống các ion halogenid (cũng gọi là halid : F^- , Cl^- , Br^- , I^-) phổ biến và ổn định.

Đặc điểm duy nhất của hydro là kích thước bé nhỏ của nó. Electron hoá trị rất gần hạt nhân mà không có lớp electron trong chắn sức hút của điện tích dương, do đó năng lượng ion hoá rất cao và độ âm điện lại thấp so với các phi kim vì chỉ có 1 proton để hấp dẫn (hút) electron gần thêm vào.

Trong chương 5, ta đã xét đến liên kết hydro và vai trò rất quan trọng của nó. Ở đây đề cập đến các tính chất và hợp chất hoá học khác của hydro.

2.1. Năng lượng liên kết thể hiện qua phản ứng phân huỷ



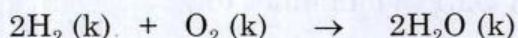
Ở 1 atm và 2000K sự phân huỷ đạt 0,1%, còn ở 5000K đạt 95%. Do tính bền với nhiệt nên hydro ít hoạt động ở nhiệt độ thường, trừ khi có xúc tác.

2.2. Tính khử thể hiện qua các phản ứng

- Ở nhiệt độ cao, hydro chiếm oxy của nhiều hợp chất:

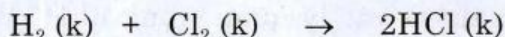


[Vận dụng để chế tạo một số kim loại Cu, Mo, W...]

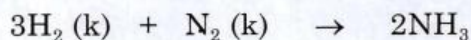


[Vận dụng để làm đèn hàn 2600°C]

- Với các phi kim:



[Vận dụng điều chế acid hydrocloric]



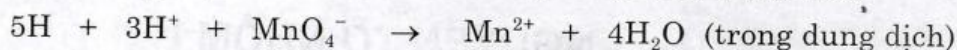
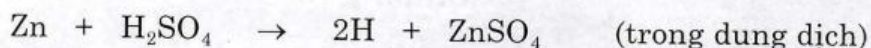
[Vận dụng trong tổng hợp amoniac]



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

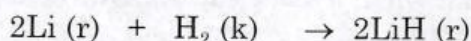
- Hydro mới sinh là chất khử mạnh:



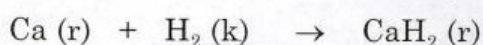
H mới sinh còn khử được $\text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S}$ (trong môi trường acid); NO_2^- , $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_3$ (trong môi trường kiềm). Các phản ứng này không thực hiện được với hydro phân tử (H_2) vì liên kết H-H bền.

2.3. Tính oxy hoá thể hiện qua sự tạo thành các hydrid

- Với những kim loại rất hoạt động ở nhóm IA, IIA thì *hydrid là những hợp chất ion*, giống muối. Ví dụ:

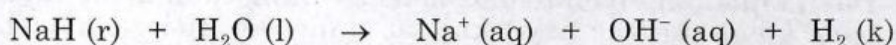


lithi hydrid

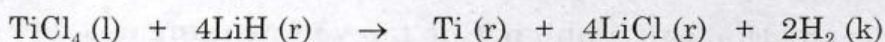


calci hydrid

Trong nước, H^- là một base mạnh phản ứng với H^+ của H_2O tạo ra H_2 và OH^- :



Ion hydrid H^- là chất khử mạnh:



- Với các phi kim, *hydrid tạo thành là những hợp chất đồng hoá trị*, như CH_4 , H_3N , H_2O , HF , đó là những chất khí, phân tử nhỏ. Nhưng hydrid của bor và carbon là lỏng hay rắn gồm các phân tử lớn.

Trong hầu hết các hydrid đồng hoá trị, hydro có số oxy hoá +1 vì các phi kim thường có độ âm điện lớn hơn, lúc này tên gọi hydrid không còn đúng nữa.

- Hydrid kim loại (hợp chất điện kị) tạo thành khi hydro xâm nhập vào các lỗ hổng trong cấu trúc tinh thể kim loại của nhiều nguyên tố chuyển tiếp d hay f. Các hydrid này không có công thức hợp thức vì kim loại có thể kết hợp với những khối lượng hydro khác nhau. Chẳng hạn, TiH_{1-7} . Trong thực tế, hydrid kim loại được xem như các dung dịch rắn.

3. ỨNG DỤNG

Trong công nghiệp, hydro được dùng để tổng hợp amoniac. Ngoài ra, nó còn được dùng trong chế hoá dầu mỏ (chuyển lưu huỳnh trong các hợp chất hữu cơ thành H_2S); trong tổng hợp metanol, aldehyd, aceton từ olefin; hydro hoá các chất hữu cơ chưa no; điều chế H_2O_2 theo phương pháp antraquinon; điều chế kim loại từ các oxyd; làm đèn xì nhiệt độ cao; làm nhiên liệu...



THƯ VIỆN
HUBT

Chương 13

NGUYÊN TỐ NHÓM I

MỤC TIÊU

1. Trình bày sự liên quan giữa cấu tạo nguyên tử và tính chất của các nguyên tố IA, IB.
2. Kể ra những ứng dụng chính của các hợp chất của Li, Na, K, Cu và Ag trong Y - Dược.

1. NHÓM IA (KIM LOẠI KIỀM): Li - Na - K - Rb - Cs - Fr

Đây là nhóm nguyên tố đầu tiên của Bảng tuần hoàn được đặt tên theo tính chất kiềm của các oxyd khi tác dụng với nước. Nhóm IA, không kể hydro, là ví dụ hoàn hảo về một xu hướng biến đổi tính chất đều đặn, không có ngoại lệ.

1.1. Trạng thái thiên nhiên. Chế tạo và ứng dụng của đơn chất

Do hoạt động hoá học mạnh nên các kim loại kiềm trong thiên nhiên chỉ gặp ở dạng hợp chất.

Bảng 13.1. Nguồn thiên nhiên, chế tạo và ứng dụng của kim loại nhóm IA

Nguyên tố	Nguồn thiên nhiên chủ yếu	Chế tạo nguyên tố	Ứng dụng của đơn chất
Lithi	Khoáng alumino silicat, như spodumen $[LiAl(Si_2O_6)]$	Luyện chế và điện phân $LiCl$ nóng chảy	Hợp kim với Mg, Al cho các tàu không gian; acqui xe ô tô
Natri	$NaCl$ trong nước biển (3%); muối mỏ ($NaCl$); Salpet ($NaNO_3$)	Điện phân $NaCl$ nóng chảy	Tác nhân khử chế tạo Ti, Zr...
Kali	KCl trong nước biển, trong quặng cacnalit $KCl.MgCl_2.6H_2O$; muối mỏ (KCl)	Dùng Na khử KCl chảy lỏng ở $850^\circ C$	Tác nhân khử; chế tạo KO_2
Rubidi	Lượng nhỏ trong quặng của lithi	Dùng Ca khử $RbCl$ chảy lỏng	Tác nhân khử
Cesi	Lượng nhỏ trong quặng lithi; $Cs_4Al_4Si_9O_{26}.H_2O$	Dùng Ca khử $CsCl$ chảy lỏng	Tác nhân khử
Franci	Vết trong chuỗi phân ứng phóng xạ ^{235}U		



Chú ý: Cân bằng $\text{Na (l)} + \text{K}^+ \text{(l)} \rightleftharpoons \text{Na}^+ \text{(l)} + \text{K (k)}$ ở 850°C (cao hơn nhiệt độ sôi của kali) chuyển mạnh sang phải. Do đó Na khử được K^+ . Cơ chế tương tự cũng giải thích cho phản ứng khử của Ca đối với Rb^+ và Cs^+ .

1.2. Những đặc tính nguyên tử và vật lý chủ yếu

Bảng 13.2. Những đặc tính nguyên tử và vật lý chủ yếu của nguyên tố nhóm IA: các kim loại kiềm

Nhóm IA	Tên nguyên tố	Bán kính nguyên tử (Å°)	Bán kính ion (Å°)	Năng lượng ion hoá thứ nhất (eV)	Độ âm điện (thang Pauling)	Khối lượng riêng (g/cm ³)	Nhiệt độ nóng chảy (°C)	Nhiệt độ sôi (°C)	% trong vỏ quả đất
¹ H 1,008 1s ¹ (-1,+1)	Hydro	0,37	1,36 (-1)	13,527	2,1	Nhẹ hơn không khí ~14,5 lần	-259	-253	0,127
³ Li 6,941 2s ¹ (+1)	Lithi	1,52	0,60 (+1)	5,39	0,98	0,53	181	1347	6,5.10 ⁻³
¹¹ Na 22,99 3s ¹ (+1)	Natri	1,86	0,95 (+1)	5,14	0,93	0,96	98	881	2,8
¹⁹ K 39,10 4s ¹ (+1)	Kali	2,31	1,33 (+1)	4,34	0,82	0,85	83	766	2,6
³⁷ Rb 85,47 5s ¹ (+1)	Rubidi	2,44	1,48 (+1)	4,18	0,79	1,53	39	688	3,1.10 ⁻²
⁵⁵ Cs 132,91 6s ¹ (+1)	Cesi	2,62	1,69 (+1)	3,89	0,70	1,90	28	705	7,0.10 ⁻⁴
⁸⁷ Fr 223 7s ¹ (+1)	Franci	-	1,76 (+1)	-	-	-	-	-	-



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

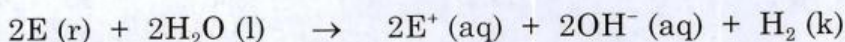
Chỉ dẫn:

Ký hiệu nguyên tử	Li	Số hiệu nguyên tử (Z)
	3	
	6,941	Khối lượng nguyên tử
	2s ¹	Cấu hình electron hoá trị
	(+1)	Số oxy hoá phổ biến

1.3. Các phản ứng chính yếu. Một số hợp chất thông dụng

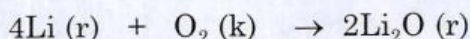
- Tính khử của kim loại kiềm (E) thể hiện trong các phản ứng từ 1/ đến 4/. Những phản ứng thường gặp trong ứng dụng các hợp chất của nguyên tố IA được chỉ ra từ 5/ đến 7/ và ở 8/ là vài phản ứng định tính thường gặp.

1/ *Khử H* trong nước từ +1 về 0:

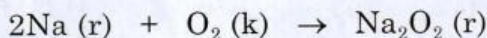


Phản ứng mạnh hơn đối với kim loại càng ở phía dưới của nhóm, ví như đối với Rb và Cs là phản ứng nổ.

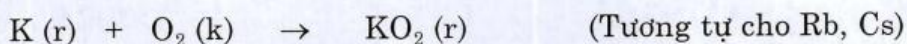
2/ *Khử Oxy* tạo ra các loại oxyd:



Lithi oxyd



Natri peroxyd

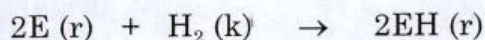


Kali superoxyd

[Trong các hệ thống kín (thiết bị lặn, tàu ngầm), KO_2 được sử dụng để hút CO_2 do người thở ra và giải phóng oxy cung cấp cho hô hấp:

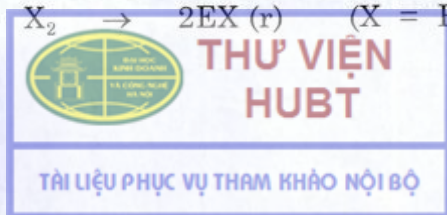
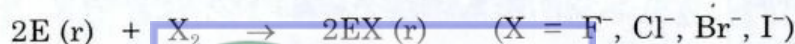


3/ *Khử hydro* tạo ra các muối hydrid là các hợp chất ion:



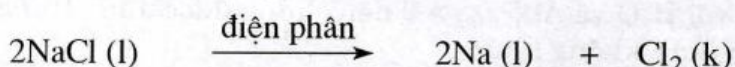
[NaH là nguyên liệu công nghiệp và là tác nhân khử để chế tạo các chất khử khác, ví dụ $NaBH_4$].

4/ *Khử các halogen* tạo ra các muối halogenid (hay halid) là các hợp chất ion:

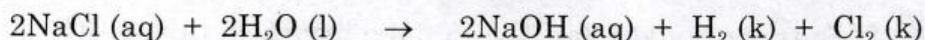


5/ *Natri clorid (NaCl)* là nguyên liệu quan trọng nhất cho:

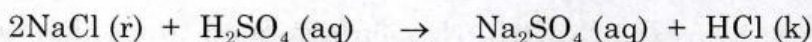
a/ Sản xuất natri kim loại nhờ điện phân NaCl nóng chảy:



b/ Sản xuất xút nhờ điện phân dung dịch NaCl:

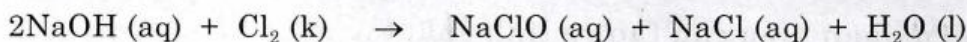


c/ Sản xuất 2 sản phẩm thông dụng là HCl và Na_2SO_4 nhờ phản ứng với acid sulfuric:



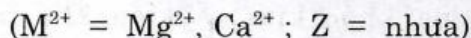
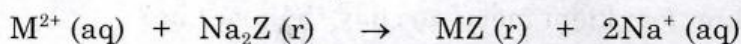
[Na_2SO_4 dùng cho công nghiệp giấy; HCl dùng trong sản xuất thép, nhựa, hàng dệt và thực phẩm].

6/ *Natri hydroxyd* dùng chế tạo các dung dịch tẩy trắng, ví dụ nước Javen:



Na hypoclorit

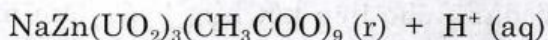
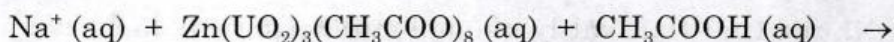
7/ Ion Na^+ trong nhựa cationit (Na_2Z) trao đổi với các ion của nước cứng trong quá trình làm mềm nước:



8/ Để nhận biết các cation kim loại kiềm (E^+) người ta thường tiến hành:

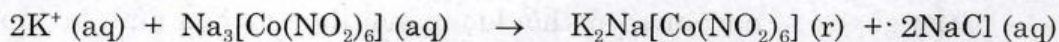
a/ Kết hợp E^+ với một anion lớn để tạo ra muối hoặc muối kép kết tủa. Các anion lớn thường là perchlorat ClO_4^- ; kẽm uranyl acetat $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9$; hexanitrito cobaltat (III) $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$. Ví dụ,

Định tính Na^+ :



Tủa tinh thể màu vàng lục (hình nhẫn)

Định tính K^+ :



Tủa màu vàng

b/ Do khoảng cách các lớp năng lượng là khác nhau đối với mỗi kim loại kiềm nên nguyên tố hay muối của chúng có những màu đặc trưng trong ngọn lửa:

Lithi (màu đỏ); natri (màu vàng); kali (màu tím); rubidi (tím hồng); cesi (xanh da trời).



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

– Những hợp chất thông dụng:

1/ Lithi clorid (LiCl) và lithi bromid (LiBr). Vì ion Li^+ nhỏ, các muối này có ái lực mạnh với H_2O và $\Delta H_{\text{hoà tan}} > 0$ nên chúng được dùng trong các máy hút ẩm và máy làm lạnh không khí.

2/ Natri clorid (NaCl). Nhiều triệu tấn được sử dụng hàng năm để sản xuất Na ; NaOH ; Na_2CO_3 (soda); NaHCO_3 ; Na_2SO_4 ; HCl và muối ăn tinh khiết.

3/ Natri carbonat (Na_2CO_3) và natri bicarbonat (NaHCO_3).

Carbonat dùng cho công nghiệp thuỷ tinh. Bicarbonat dễ tách CO_2 ở nhiệt độ thấp (50 đến 100°C) dùng làm bột nở hoặc thiết bị chống cháy.

4/ Natri hydroxyd (NaOH). Nguyên liệu quan trọng nhất để chế tạo các chất tẩy rửa, các muối natri phosphat và các alcol.

5/ Kali nitrat (KNO_3). Tác nhân oxy hoá mạnh được dùng làm thuốc nổ, pháo hoa.

1.4. Liên quan giữa cấu tạo và tính chất

Mục 1.2 và 1.3 đưa ra một tổng quan về tính chất của một nhóm nguyên tố chính điển hình - nhóm IA. Việc liệt kê như vậy giúp minh hoạ cho những nhận xét chung và thảo luận dưới đây.

– Tại sao kim loại kiềm mềm, độ chảy thấp và nhẹ?

Không giống các kim loại khác, kim loại kiềm khá mềm (Na như miếng bơ lạnh; K có thể vắt như đất sét). Như thấy ở bảng 9, kim loại kiềm có nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi thấp hơn so với bất kỳ nhóm kim loại nào khác. Ngoại trừ Li , chúng đều có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn điểm sôi của nước. Cs nóng chảy ở nhiệt độ chỉ cao hơn nhiệt độ phòng vài độ. Chúng có khối lượng riêng nhỏ hơn hầu hết các kim loại khác, có thể nổi trên mặt nước (trừ Cs , Rb).

Những tính chất vật lý không bình thường này là do cấu hình electron ns^1 . Chỉ có 1 electron dành cho liên kết kim loại, đám mây electron không định xứ và phần lõi nguyên tử có lực hấp dẫn yếu. Điều đó có nghĩa là *cấu trúc tinh thể kim loại kiềm dễ dàng bị phá vỡ, tạo ra thể chất mềm và điểm nóng chảy thấp*.

Các nguyên tố này cũng có khối lượng mol thấp và bán kính lại lớn nhất trong chu kỳ chứa chúng nên khối lượng riêng vì thế nhỏ.

– Tại sao kim loại kiềm rất hoạt động?

Kim loại kiềm cực kỳ hoạt động (những chất khử mạnh) nên hệ quả là trong tự nhiên chỉ tìm thấy chúng dưới dạng cation $+1$. Như đã nêu phía trên, chúng phản ứng mạnh với nước, thậm chí nổ. Khi tiếp xúc với oxy không khí,



chúng bị mờ đi nhanh chóng. Vì những lẽ đó, trong phòng thí nghiệm, Na và K được giữ trong dầu khoáng (chất lỏng trơ); Rb và Cs bảo quản trong bao khí trơ argon. Chúng kết hợp với halogen, giải phóng nhiều nhiệt và tạo ra chất rắn ion.

Cấu hình ns¹ chẳng những là cơ sở giải thích cho các tính chất vật lý mà còn là nguyên nhân của các tính chất hoá học:

1/ *Nhiệt nguyên tử hoá ΔH_a (năng lượng cần thiết để chuyển 1 mol chất rắn thành nguyên tử dạng khí) thấp*, phù hợp với điểm nóng chảy và điểm sôi thấp, vì liên kết kim loại yếu.

2/ *Năng lượng ion hoá I nhỏ và mật độ điện tích của ion cao*. I nhỏ là điều dễ hiểu, vì một electron duy nhất lớp ngoài cùng xa hạt nhân dễ tách ra để trở về lớp lõi giống khí trơ. Đáng chú ý là khi bị mất electron, kích thước nguyên tử giảm mạnh: thể tích ion Li^+ chỉ còn bằng 13% thể tích nguyên tử Li. Vì vậy, *các ion M^+ có không gian nhỏ và mật độ điện tích lớn*.

3/ *Năng lượng mạng tinh thể cao*, vì các cation nhỏ E^+ có thể tới gần anion và giải phóng lượng lớn năng lượng khi tạo thành tinh thể với cấu trúc chặt chẽ (chú ý là năng lượng mạng tinh thể sẽ giảm khi cation lớn lên).

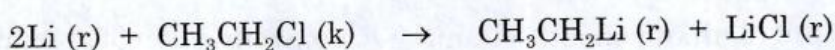
4/ Mặc dù năng lượng liên kết ion trong chất rắn lớn, *hầu như tất cả các muối của nguyên tố IA đều tan trong nước*. Mật độ điện tích cao của E^+ hút mạnh các phân tử nước, dẫn đến nhiệt hydrat hoá (ΔH_{hydrat}) giải phóng lớn dùng cho phá vỡ mạng tinh thể, và cùng với xu hướng tăng entropy, quá trình hoà tan xảy ra thuận lợi. Hệ quả đáng chú ý là, *những ion nhỏ hơn tạo thành những ion hydrat lớn hơn*. Vì vậy, $\text{Li}^+(\text{aq}) > \text{Cs}^+(\text{aq})$. Kích thước các ion hydrat có ảnh hưởng đặc biệt đến chức năng thần kinh, thận và tất cả các màng tế bào, bởi vì độ lớn của $\text{Na}^+(\text{aq})$ và $\text{K}^+(\text{aq})$, những cation phổ biến nhất trong dịch cơ thể, ảnh hưởng đến sự di chuyển của chúng trong và ngoài tế bào: $\text{Na}^+(\text{aq})$ lớn hơn ở dịch ngoài tế bào, trong khi $\text{K}^+(\text{aq})$ nhỏ hơn ở dịch nội bào.

- Vì sao hầu hết các muối đơn giản của kim loại kiềm không màu? Các ion kim loại kiềm mang lõi nguyên tử của khí trơ có 8 electron lớp ngoài khó bị phân cực nên bản thân các ion đó không màu. Chúng cũng gây phân cực rất kém lên các anion nên các hợp chất đơn giản của chúng không thể phát sinh màu sắc. Ở các hợp chất phức tạp, nếu có màu thì đó là màu riêng của anion đem vào hợp chất (xem chương 5).
- Tính chất bất thường của lithi

Như đã lưu ý khi xét bảng 3, nguyên tố chu kỳ 2 không hoàn toàn đại diện cho nhóm của nó. Vì thế Li có một số tính chất hoá học và độ tan không điển hình theo nhóm IA. Nó là nguyên tố duy nhất tạo oxyd và nitrid đơn giản (Li_2O và Li_3N) khi phản ứng với O_2 và N_2 trong không khí. Chỉ có Li tạo thành hợp chất đồng hoá trị với hydrocarbon khi phản ứng với các halogenid hữu cơ:



THƯ VIỆN
HUBT



Các hợp chất lithi hữu cơ là những chất rắn có độ nóng chảy thấp hay những chất lỏng hoà tan trong dung môi không phân cực vì liên kết $\text{C}^{\delta(-)}-\text{Li}^{\delta(+)}$ chỉ là đồng hoá trị phân cực. Chúng là những chất quan trọng để tổng hợp các hợp chất hữu cơ.

Nhiều muối của Li có liên kết đồng hoá trị trong phân tử vì Li^+ có mật độ điện tích cao làm biến dạng các đám mây electron ở gần. Vì thế, LiCl, LiBr, LiI tan rất nhiều trong dung môi hữu cơ (như ethanol, acetone) hơn là các halogenid của Na và K.

Cũng vì mật độ điện tích cao của Li^+ nên các hợp chất ion của nó có năng lượng mạng tinh thể lớn, dẫn đến các fluorid, carbonat, hydroxyd và phosphat của Li tan trong nước kém hơn nhiều so với các muối này của Na và K.

Với những tính chất ngoại lệ trên, Li giống Mg và một phần giống Ca hơn là Na (quy luật giống nhau theo đường chéo trong Bảng tuần hoàn).

1.5. Vai trò và ứng dụng trong Y - Dược. Độc tính

- Lithi carbonat, $\text{Li}_2\text{CO}_3 = 73,89$, dùng làm thuốc chống loạn tâm thần. Điều trị và phòng bệnh hưng cảm - trầm cảm. Trong điều trị, phải giám sát chặt chẽ nồng độ Li trong máu vì cation Li^+ có độc tính.

Lithi citrat cũng đã được ghi trong Dược điển Mỹ.

- Natri clorid, $\text{NaCl} = 58,44$, làm thuốc cung cấp chất điện giải. Dung dịch NaCl gần giống dịch ngoại bào của cơ thể hơn là dung dịch các muối khác, vì hơn 90% cation dịch ngoại bào là Na^+ (aq) và hơn 60% anion dịch ngoại bào là Cl^- (aq). Sử dụng dung dịch NaCl 0,9% đẳng trương với dịch của cơ thể để tiêm truyền tĩnh mạch, cung cấp bổ sung nước và chất điện giải trong các trường hợp ỉa chảy, sốt cao, sau phẫu thuật, mất máu và các trường hợp mất nước khác. Dung dịch NaCl 0,9% còn dùng ngoài để tưới, rửa, thụt các mô bị tổn thương.

Na^+ thường là cation được lựa chọn để tối ưu hoá tác dụng dược học của các thuốc hữu cơ, như Na-phenobarbital (thuốc an thần, gây ngủ, giãn cơ); Na-sulfamid (thuốc kháng khuẩn).

Tuy nhiên, do khuynh hướng giữ nước trong mô gây phù nên các muối Na^+ cần được sử dụng thận trọng trong điều trị các bệnh tim mạch và thận.

- Kali clorid, $\text{KCl} = 74,6$, chất điện giải dùng điều trị giảm kali máu. K^+ chủ yếu ở trong tế bào để duy trì nồng độ đẳng trương và tham gia hệ thống đệm điều hoà pH bên trong tế bào. Sự chênh lệch nồng độ K^+ trong và ngoài tế bào khi đổi chỗ cho Na^+ qua các kênh ion tạo ra dẫn truyền xung động thần kinh ở các mô tim, não, cơ xương. Khi kali máu giảm, xuất hiện triệu chứng mệt mỏi, yếu hoặc liệt cơ, rối loạn co bóp tim... Tuy nhiên, nếu thừa kali lại có thể gây biến loạn cử động, mê man, thay đổi nhịp tim, ngừng tim.



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

- Rubidi và cesi cho đến nay chưa có ứng dụng trong Y - Dược, mặc dù cation Rb^+ có tính chất rất giống K^+ .

2. NHÓM IB: Cu - Ag - Au

2.1. Trạng thái thiên nhiên

Đồng trong thiên nhiên phổ biến hơn bạc và vàng. Nó tồn tại chủ yếu dưới dạng sulfid: Cu_2S , CuS , $CuFeS_2$; ít hơn là dạng oxyd hoặc carbonat: Cu_2O , $CuCO_3$, $Cu(OH)_2$ hoặc tự do (Cu).

Bạc thường ở dạng sulfid Ag_2S hoặc tự do (Ag).

Vàng tồn tại chủ yếu dưới dạng tự do (Au) thành những hạt lẫn trong đá thạch anh, cát hoặc lẫn với quặng đồng, bạc.

Các nguyên tố IB được biết từ thời Cổ đại vì chúng tồn tại tự do, dễ thu được từ quặng.

2.2. Những đặc tính nguyên tử và vật lý chủ yếu

Bảng 13.3. Những đặc tính nguyên tử và vật lý của nguyên tố nhóm IB

Nhóm IB	Tên nguyên tố	Bán kính nguyên tử (Å°)	Bán kính ion (Å°)	Năng lượng ion hoá thứ nhất (eV)	Độ âm điện (thang Pauling)	Khối lượng riêng (g/cm ³)	Nhiệt độ nóng chảy (°C)	Nhiệt độ sôi (°C)	% trong vỏ quả đất
29 Cu 63,54 3d ¹⁰ 4s ¹ (+1, +2)	Đồng (cuprum)	1,28	0,96 (+1) 0,72 (+2)	7,724	1,90	8,96	1083	2567	10 ⁻⁴
47 Ag 107,87 4d ¹⁰ 5s ¹ (+1, +2)	Bạc (argentum)	1,44	1,26 (+1) 0,89 (+2)	7,574	1,93	10,50	960,5	2167	10 ⁻⁸
79 Au 196,97 5d ¹⁰ 6s ¹ (+1, +3)	Vàng (aurum)	1,44	1,37 (+1) 0,99 (+3)	9,223	2,54	19,32	1063,4	2880	10 ⁻⁹



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

Những đặc điểm cấu tạo và tính chất:

1/ Các nguyên tố nhóm IB đều có hiện tượng *vội bão hoà phân lớp d phía trong thành* $(n-1)d^{10}$ nên lớp ngoài cùng còn ns^1 giống các kim loại kiềm. Chúng đều có chung cấu hình $(n-1)d^{10}ns^1$.

2/ Tuy nhiên, tính chất của đồng, bạc, vàng khác xa so với kim loại kiềm vì bán kính nguyên tử của chúng nhỏ hơn nhiều. Theo đó, tính chất kim loại của nguyên tố IB rất yếu so với nguyên tố IA, dẫn đến *tính ion trong liên kết của các hợp chất đồng, bạc, vàng nhỏ hơn nhiều*.

3/ Các nguyên tử kim loại kiềm khi mất electron ns^1 ngoài cùng thì còn lại vỏ nguyên tử khí hiếm rất bền, nên chúng không thể có số oxy hoá lớn hơn +1. Ngược lại, ở ion $1+$ của các kim loại IB có phân lớp $(n-1)d^{10}$ ít bền hơn nên chúng có thể có số oxy hoá cao hơn +1 như +2, +3. Như vậy, cùng với họ lanthan và họ actini ở nhóm IIIB, các nguyên tố IB có số oxy hoá cao nhất lớn hơn số thứ tự của nhóm. Thực tế số oxy hoá bền nhất của *bạc là +1*, của *đồng là +2* và của *vàng là +3*.

Chú ý: vì tính kim loại yếu nên tất cả trạng thái oxy hoá dương đều không bền, dễ chuyển về trạng thái oxy hoá không (Cu^0, Ag^0, Au^0).

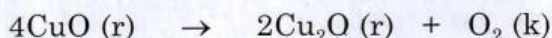
4/ Các kim loại IB có màu riêng: Ag (màu trắng), Cu (màu đỏ) và Au (màu vàng chói). Các hợp chất, nhất là ở số oxy hoá cao đều có màu. Sự phát sinh màu sắc liên quan đến phân lớp electron d còn orbital chưa lấp đầy mà các nguyên tố này hoặc ion của chúng có.

5/ Đồng, bạc, vàng có thể tạo nhiều phức chất với vai trò là ion trung tâm.

2.3. Những phản ứng và hợp chất thường gặp

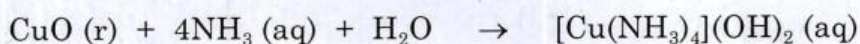
1/ Đồng có số oxy hoá +2 đặc trưng hơn +1

– Oxyd:

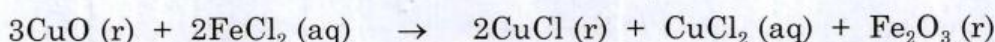


Đồng (II) oxyd Đồng (I) oxyd

đen đỏ



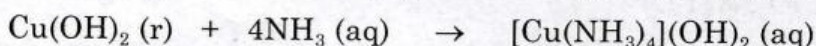
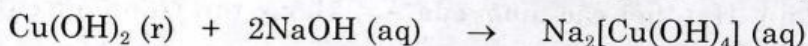
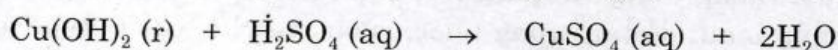
Đồng (II) tetraamino hydroxyd, xanh chàm



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

- Hydroxyd: đồng (II) hydroxyd màu xanh, không tan trong nước, nhưng dễ tan trong acid, trong kiềm đặc và trong dung dịch amoniac:

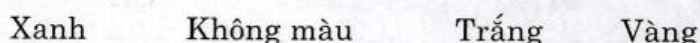


- Muối, phức chất:

Ion Cu^{2+} trong dung dịch nước có màu xanh lam đặc trưng của ion hydrat $[\text{Cu(H}_2\text{O)}_4]^{2+}$. Ion này vẫn tồn tại trong muối kết tinh, thông dụng nhất là $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = [\text{Cu(H}_2\text{O)}_4] [\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ màu xanh.

Nói chung, các muối đồng (II) ngậm nước có màu xanh; khi nung nóng để loại hết nước kết tinh muối trở nên không màu, ví dụ CuSO_4 khan màu trắng.

Ion Cu^{2+} có tính oxy hoá, có thể bị khử đến Cu^+ , Cu^0 :

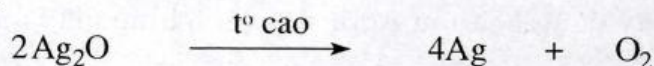


Trắng

Ion Cu^{2+} là chất tạo phức mạnh. Do hiệu ứng Jahn-Teller (xem chương 4), trong dung dịch nước ion Cu^{2+} tạo ra các phức có số phối trí 4 như $[\text{Cu(H}_2\text{O)}_4]^{2+}$ xanh lam, $[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}$ xanh chàm, $[\text{Cu(etylendiamin)}_2]^{2+}$ xanh chàm đậm.

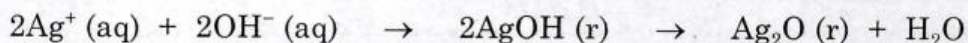
2/ Bạc có số oxy hoá đặc trưng +1

- Oxyd:



màu nâu đen

- Hydroxyd: AgOH không tách ra được ở dạng tự do vì ngay khi hình thành đã phân huỷ:



Ag_2O tan ít nhưng tác dụng một phần với nước tạo dung dịch có tính kiềm:



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

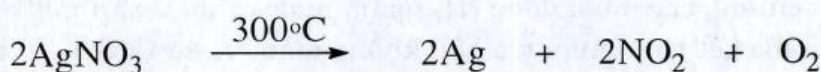
- Muối, phức chất:

+ Muối thông dụng và quan trọng nhất là *bạc nitrat* (AgNO_3); tinh thể không màu; dễ tan trong nước, rượu metylic, rượu etylic, ete, aceton, pyridin. Hầu hết các muối của Ag^+ không tan trong nước (trừ AgNO_3 , AgClO_3 , AgF).

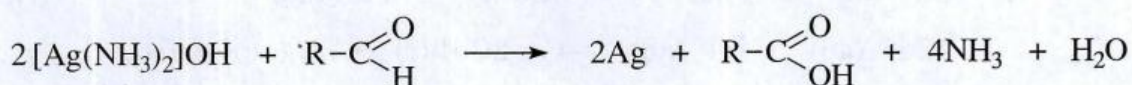
• Các muối Ag^+ có tính oxy hoá, nhận electron chuyển về Ag^0 :



(Do bị phân huỷ bởi ánh sáng, trừ ánh sáng đỏ, nên bạc bromid được dùng trong nhiếp ảnh).

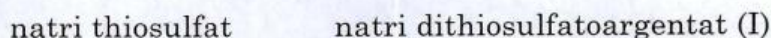
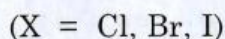


Phản ứng ngay cả với các chất khử yếu hữu cơ như aldehyd, glucose:



(Phản ứng này trong công nghiệp thường dùng glucose để tráng bạc làm gương, phích nước, bình Dewar cách nhiệt).

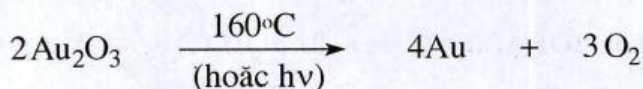
• Ion Ag^+ dễ tạo phức với nhiều phối tử nên các muối khó tan có thể chuyển thành phức bền dễ tan:



(Phản ứng này dùng hoà tan AgBr dư trên phim, giấy ảnh để định hình ảnh chụp).

3/ Vàng có số oxy hoá đặc trưng +3:

- Oxyd (Au_2O_3) màu nâu, dễ bị phân huỷ:

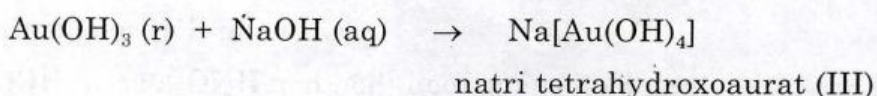
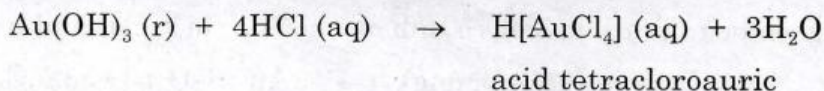


- Hydroxyd ($\text{Au}(\text{OH})_3$) là bột màu nâu đỏ, không tan trong nước, kém bền, có tính lưỡng tính nên tan trong cả acid và kiềm:

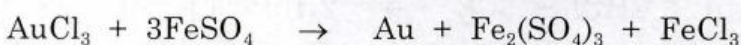


THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ



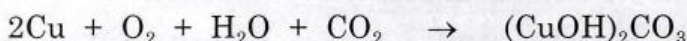
- Muối, phức chất. Muối đơn giản và thông dụng là vàng (III) clorid (AuCl_3). Nó có tính oxy hoá mạnh, dễ bị khử hơn Ag^+ :



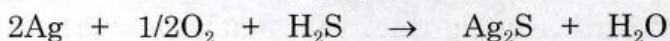
Các phức của Au^{3+} có cấu hình vuông phẳng đặc trưng của cấu hình electron d^8 (như Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}), ví dụ $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{Au(OH)}_4]^-$. Ion Au^+ cũng tạo phức bền quen thuộc là natri dithiosulfatoaurat (I) $\text{Na}_3[\text{Au(S}_2\text{O}_3)_2]$.

4/ *Đơn chất*. Các kim loại Cu, Ag, Au hoạt động hoá học yếu và giảm nhanh từ trên xuống trong nhóm.

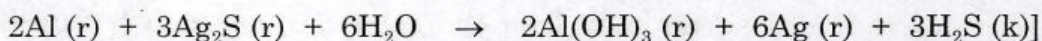
- + Với oxy không khí: Ag, Au không tác dụng. Chỉ Cu biến đổi trong không khí ẩm thành carbonat base màu xanh xám:



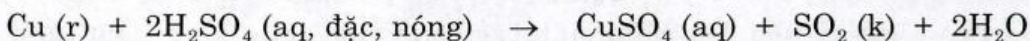
- + Với H_2 , N_2 , C: đồng, bạc, vàng đều không tác dụng ngay cả ở nhiệt độ cao.
- + Với lưu huỳnh: chỉ có Cu và Ag phản ứng [chú ý: tuy Ag không tác dụng với oxy trong không khí, nhưng các đồ dùng và vật liệu bằng bạc vẫn hoá đen do tác dụng với các hợp chất lưu huỳnh có trong không khí, như H_2S , tạo ra lớp Ag_2S đen trên bề mặt:



Muốn tẩy ố mà không bị mất bạc và giữ nguyên được hình dạng ban đầu của vật dụng thì ngâm vật vào dung dịch loãng của muối ăn hoặc soda (NaHCO_3) đựng trong một chậu nhôm. Nhôm hoạt động hơn sẽ đẩy Ag^+ thành Ag:



- + Với halogen: cả 3 kim loại đều bị oxy hoá và tốc độ phản ứng sẽ tăng nhanh khi có hơi ẩm, nhiệt độ và ánh sáng.
- + Vì Cu, Ag, Au đều có điện thế chuẩn $E^\circ > 0$ nên chúng không tác dụng với các acid để giải phóng hydro. Đối với acid có anion oxy hoá mạnh thì Cu và Ag có phản ứng, thí dụ:



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THĂM KHẢO NỘI BỘ

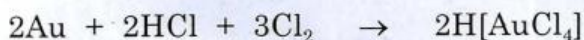
Vàng chỉ hoà tan trong acid có tính oxy hoá đặc biệt mạnh như acid selenic:



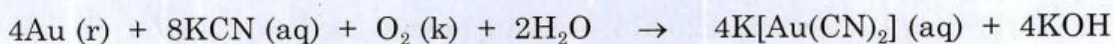
hoặc trong dung dịch cường toan (hỗn hợp HNO_3 đặc và HCl đặc):



hay trong dung dịch HCl bão hoà khí Cl_2 :



Tính khử của Au tăng lên vì tạo ra phức mạnh $[\text{AuCl}_4]^-$. Khi phối tử là CN^- , vàng còn bị oxy hoá mạnh hơn nữa ngay ở nhiệt độ thường và với oxy trong không khí:



[Người ta khai thác vàng sa khoáng trong tự nhiên bằng phản ứng tạo phức như vậy, mặc dù cyanid (CN^-) rất độc. Muốn lấy vàng ra khỏi anion $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ người ta dùng kẽm để đẩy:



và kẽm dư được tách khỏi vàng bằng cách chế hoá với acid sulfuric loãng].

2.4. Vai trò và ứng dụng trong Y - Dược. Độc tính

2.4.1. Đồng

- Là nguyên tố vi lượng thiết yếu, người lớn cần 1,5 - 2 mg/ngày. Tổng lượng đồng trong cơ thể ~100 mg tích lũy chủ yếu ở gan và não. 60% lượng đồng trong máu liên kết bền vững với ceruloplasmin - một protein vận chuyển đồng; lượng đồng còn lại liên kết lỏng với albumin hoặc tạo phức với histidin.

Đồng thúc đẩy sự tạo máu, làm cho hồng cầu non mau trưởng thành, tăng cường tác dụng sinh lý của Fe. Đồng có mặt trong sắc tố hô hấp, trong nhiều enzym và phân bố rộng rãi trong cơ thể để điều chỉnh chuyển hoá protid, lipid, glucid. Đồng cũng điều chỉnh sự hấp thu và phân bố các vitamin C, A, E, P, do đó tăng sức đề kháng của cơ thể chống nhiễm độc, nhiễm trùng... [Wilson là một bệnh di truyền hiếm gặp, tỷ lệ mắc phải ~1/30.000, có cơ chế bệnh sinh là: do không đào thải được đồng qua mật nên đồng tích tụ lại trong gan và não gây ngộ độc, phát sinh các bệnh gan, thần kinh, tâm thần và dẫn đến tử vong].

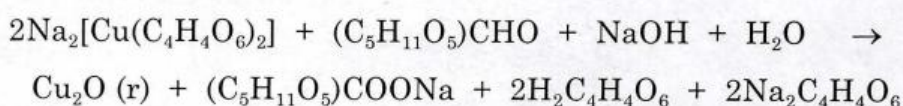


- Hợp chất của đồng có nhiều ứng dụng trong y học. Đồng gluconat, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ được ghi chính thức trong các chuyên luận về thuốc.

Đồng vị phóng xạ ^{64}Cu dùng trong nghiên cứu chuyển hoá chất khoáng.

Các hợp chất của đồng còn dùng làm thuốc diệt nấm, côn trùng, và đặc biệt tốt trong diệt tảo.

- Để định lượng glucose trong nước tiểu của những người mắc bệnh đái tháo đường, người ta dùng thuốc thử Fehling gồm đồng sulfat và muối kali natri tartrat ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) trong NaOH 10% để tạo thành dung dịch ion phức $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^{2-}$ màu chàm đậm. Đường glucose trong nước tiểu sẽ khử Cu^{2+} trong ion phức màu chàm thành Cu_2O tủa màu đỏ khi đun nóng:



2.4.2. Bạc

- Ion Ag^+ có tác dụng diệt trùng ngay ở nồng độ rất nhỏ, chỉ khoảng 10^{-10}M . Nồng độ này có thể đạt được bằng cách để kim loại bạc tiếp xúc với nước sau một thời gian.
- Do có thể kết tủa protein và clorid trong mô bị tổn thương, cùng với tính oxy hoá của Ag^+ , các hợp chất của bạc, ví dụ như AgNO_3 , có tác dụng diệt mầm bệnh tại chỗ (chẳng hạn, dùng AgNO_3 đốt các ổ nhiễm khuẩn trong viêm họng hạt).
- Để làm thuốc diệt khuẩn dùng ngoài, người ta tạo ra các chế phẩm chứa bạc hoặc hợp chất của nó có tác dụng kéo dài. Ví dụ:
 - + Bạc sulfadiazin ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{AgN}_4\text{O}_2\text{S} = 357,13$) dùng phòng và chữa nhiễm khuẩn các vết thương, vết bỏng. Bạc trong chế phẩm được giải phóng từ từ và sát khuẩn trong thời gian dài.
 - + Bạc vitelinat hay argyrol là hợp chất của bạc với vitelin (phosphoprotein) chứa ít nhất 20,0% Ag, dùng làm thuốc nhỏ mắt.
 - + Các chế phẩm chứa Ag^+ còn dùng làm các loại băng dính cầm máu, chống nhiễm trùng.

Các chế phẩm được dụng của bạc nhạy cảm với ánh sáng, dễ chuyển ion Ag^+ thành Ag màu đen nên gây ra các vấn đề về thẩm mỹ trong sử dụng, hoặc phải bảo quản thuốc trong bao bì tránh ánh sáng.



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

2.4.3. Vàng

- Hiện nay các hợp chất của vàng được dùng trong điều trị viêm khớp dạng thấp và luput ban đỏ, ví dụ các thuốc sau:
 - + Auranofin, $C_{20}H_{34}AuO_9PS = 678,48$, dùng đường uống.
 - + Aurothioglucose, $C_6H_{11}AuO_5S = 392,18$, dùng đường tiêm.
 - + Gold sodium thiomalat, $C_4H_3AuNa_2O_4S = 368,09$, dùng đường uống.
- Đồng vị vàng phóng xạ ^{198}Au dùng trong điều trị một số bệnh ác tính.



Chương 14

NGUYÊN TỐ NHÓM II

MỤC TIÊU

1. Từ cấu hình electron của nhóm IIA, IIB, chỉ ra những tính chất điển hình của đơn chất và hợp chất thuộc hai phân nhóm đó.
2. Trình bày vai trò, ứng dụng và độc tính của Mg, Ca, Zn, Cd và Hg.

1. NHÓM IIA (KIM LOẠI KIỀM THỔ): Be - Mg - Ca - Sr - Ba - Ra

Nguyên tố nhóm IIA được gọi là kim loại kiềm thổ vì các oxyd của chúng tan trong nước tạo ra dung dịch kiềm, nóng chảy ở nhiệt độ rất cao và rắn lại như “đất” trong ngọn lửa của các nhà Giả kim thuật.

1.1. Trạng thái thiên nhiên. Chế tạo và ứng dụng của đơn chất

Bảng 14.1. Nguồn thiên nhiên, chế tạo và ứng dụng của kim loại IIA

Nguyên tố	Nguồn thiên nhiên chủ yếu	Chế tạo nguyên tố	Ứng dụng của đơn chất
Beryli	Quặng beryl ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$)	Điện phân BeCl_2 nóng chảy; Khử BeF_2 bằng Mg	Hợp kim với Cu, Ni làm vật liệu tàu không gian. Làm các thiết bị điều chỉnh electron và neutron trong lò phản ứng hạt nhân; làm cửa sổ các buồng tia X
Magnesi	Đá magnesit (MgCO_3); dolomit ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) và trong nước biển	Điện phân MgCl_2 nóng chảy; hoặc phản ứng $2(\text{MgO} \cdot \text{CaO}) + \text{FeSi} \rightarrow 2\text{Mg} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Fe}$	Làm các hợp kim nhẹ và bền
Calci	Đá vôi CaCO_3 ; thạch cao ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); apatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$ với $\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- , OH^-)	Điện phân CaCl_2 nóng chảy tạo ra từ $\text{HCl} + \text{CaCO}_3$	Làm hợp kim bền với Al; tác nhân khử để chế tạo Cr, Zr, U; dọn sạch các vết O_2 , P, S trong thép
Stronti	Đá SrCO_3 ; SrSO_4	Phân hủy nhiệt, sau đó dùng Al khử SrO	Dọn sạch O_2 , N_2 trong các thiết bị
Bari	Quặng barit (BaSO_4); BaCO_3	Dùng Al khử BaO	Dọn sạch O_2 , N_2 trong các thiết bị
Radi	Vết trong quặng uran	Điện phân RaCl_2 nóng chảy	Trước đây dùng điều trị ung thư



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

Tương tự nhóm IA, do hoạt động hoá học mạnh nên các kim loại kiềm thổ trong thiên nhiên chỉ gặp ở dạng hợp chất.

Các kim loại kiềm thổ thường được chế tạo từ các loại đá carbonat và sulfat, trừ Mg được tách ra từ nước biển. Kim loại IIA là những chất khử mạnh nên thường dùng phương pháp điện phân muối clorid nóng chảy hoặc khử các oxyd của chúng bằng kim loại mạnh hơn.

1.2. Những đặc tính nguyên tử và vật lý chủ yếu

Bảng 14.2. Những đặc tính nguyên tử và vật lý của nguyên tố nhóm IIA:
các kim loại kiềm thổ

Nhóm IIA	Tên nguyên tố	Bán kính nguyên tử (Å°)	Bán kính ion (Å°)	Năng lượng ion hoá (eV)	Độ âm điện (thang Pauling)	Khối lượng riêng (g/cm ³)	Nhiệt độ nóng chảy (°C)	Nhiệt độ sôi (°C)	% trong vỏ quả đất
4 Be 9,012 2s ² (+2)	Beryli	0,90	0,31 (+2)	9,3 (I) 18,2 (I ₂)	1,57	1,287	1287	~2500	6.10 ⁻⁴
12 Mg 24,31 3s ² (+2)	Magnesi	1,60	0,65 (+2)	7,6 (I) 15,0 (I ₂)	1,31	1,738	738	1450	2,1
20 Ca 40,08 4s ² (+2)	Calci	1,74	0,99 (+2)	6,1 (I) 11,9 (I ₂)	1,00	1,55	839	1494	3,6
38 Sr 87,62 5s ² (+2)	Stronti	1,92	1,13 (+2)	5,7 (I) 11,0 (I ₂)	0,95	2,63	768	1381	0,03
56 Ba 137,33 6s ² (+2)	Bari	1,98	1,35 (+2)	5,2 (I) 9,95 (I ₂)	0,89	3,62	727	1850	0,025
88 Ra (226) 7s ² (+2)	Radi	2,20	1,48 (+2)	5,0 (I) 9,8 (I ₂)	0,90	5,5	700	1700	1,3.10 ⁻¹⁰



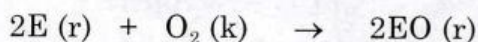
THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

1.3. Các phản ứng chính yếu. Một số hợp chất thông dụng

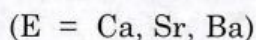
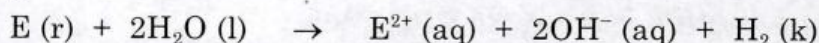
- Tính khử của kim loại kiềm thổ (E) thể hiện trong các phản ứng từ 1/ đến 5/. Các phản ứng còn lại chỉ ra tính base của các oxyd, phân huỷ nhiệt của carbonat và định tính ion E^{2+} .

1/ Với O_2 :



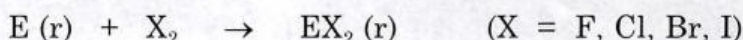
Chú ý: Ba tạo thành bari peroxyd BaO_2 .

2/ Với H_2O :

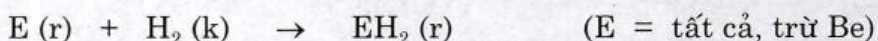


Be, Mg tạo thành lớp vỏ oxyd dính chặt nên phản ứng rất chậm và dừng lại.

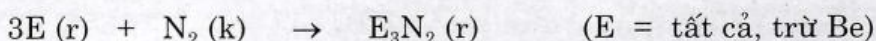
3/ Với halogen X_2 :



4/ Khử hydro tạo thành các hydrid ion:



5/ Khử nitrogen tạo thành các nitrid ion:

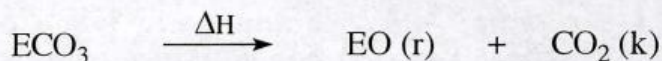


6/ Trừ BeO lưỡng tính, còn lại là các oxyd base:



$Ca(OH)_2$ là thành phần của xi măng và vữa xây.

7/ Tất cả carbonat bị nhiệt phân huỷ thành oxyd:



CaO (vôi sống) được sản xuất từ đá vôi thiên nhiên $CaCO_3$.

8/ Các nguyên tử kim loại kiềm thổ tự do và các hợp chất dễ bay hơi của chúng trong ngọn lửa không màu sẽ cho các màu đặc trưng: calci (màu đỏ cam); stronti (màu đỏ son) và bari (màu lục hơi vàng); beryli và magnesi (không màu).

- Những hợp chất thông dụng:

- + Beryl ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$) là khoáng vật dạng tinh thể lăng trụ sáu cạnh trong suốt có màu lục tươi hoặc xanh lam nếu có lẫn vết Cr^{3+} , là những đá quý (ngọc bích).



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

- + MgO có điểm nóng chảy cao (2852°C) nên được dùng làm gạch chịu lửa.
- + Các hợp chất cơ kim RMgX (R = hydrocarbon, X = halogen) có tên là thuốc thử Grignard, được sử dụng tổng hợp nhiều chất hữu cơ. Thuốc diệt nấm cơ kim của thiếc dùng trong nông nghiệp được chế tạo theo phản ứng:



- + CaCO_3 , Ca(OH)_2 , CaO là những nguyên liệu hết sức thông dụng trong ngành xây dựng.

1.4. Liên quan giữa cấu tạo và tính chất

1/ Nhìn chung, các kim loại IIA và IA có tính chất gần gũi. Sự khác nhau giữa 2 nhóm này là ở mức độ, chứ không phải về thể loại và là do sự thay đổi cấu hình electron ns^2 so với ns^1 . Với 2 electron được dùng cho liên kết kim loại và một điện tích dương được cộng thêm vào hạt nhân, *lực hấp dẫn giữa các electron không định xứ và lõi nguyên tử lớn hơn*. Kết quả là điểm nóng chảy, điểm sôi cao hơn nhiều so với kim loại IA tương ứng hàng ngang. Thực tế điểm nóng chảy của IIA gần với điểm sôi của IA.

So với các kim loại chuyển tiếp như Fe, Cr thì nguyên tố IIA mềm và nhẹ hơn, nhưng cứng và đặc hơn các kim loại kiềm. Đây vẫn là hệ quả của cấu hình ns^2 đã nói trên.

2/ Hệ số chắn giữa 2 electron hoá trị nhỏ và như nhau, điện tích dương hạt nhân thêm vào là rất hữu hiệu. Vì vậy, nguyên tố IIA có *bán kính nguyên tử nhỏ hơn và năng lượng ion hoá lớn hơn nguyên tố IA*.

3/ Trừ Be ra, các kim loại kiềm thổ *tạo thành hợp chất ion*. Nguyên tử Be nhỏ bé nên cần rất nhiều năng lượng để dịch chuyển 2 electron ra xa hạt nhân, khiến cho nó không bao giờ tạo thành ion Be^{2+} riêng rẽ, các hợp chất của nó đều là đồng hoá trị phân cực.

4/ *Kim loại IIA có tính khử mạnh*, là những kim loại rất hoạt động, vì *năng lượng mạng tinh thể các hợp chất của chúng rất cao* đã bù cho năng lượng ion hoá cần tiêu tốn để tạo cation E^{2+} . Muối của IIA có năng lượng mạng tinh thể cao hơn nhiều so với muối IA vì cation E^{2+} nhỏ hơn và điện tích gấp đôi.

5/ Một trong những khác nhau rõ rệt với nhóm IA là *muối của nhóm IIA tan kém hơn trong nước* do năng lượng mạng tinh thể tăng hơn nhiều. Vì vậy, các muối F^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} của IIA ít tan hơn so với các hợp chất tương ứng của IA.

- Những muối tan được của IIA, do lực liên kết ion - lưỡng cực của ion²⁺ với nước rất lớn, đến mức *chúng đều kết tinh dưới dạng hydrat*, ví dụ: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, thạch cao $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, cacnalit $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



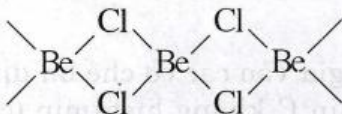
THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

6/ Bán kính ion E^{2+} tăng đều từ Be^{2+} đến Ba^{2+} , mật độ điện tích ion giảm, tác dụng gây phân cực yếu dần nên *tính base của $E(OH)_2$ tăng lên*: $Be(OH)_2$ là lưỡng tính; $Mg(OH)_2$ là base trung bình; $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ là base mạnh; còn $Ba(OH)_2$ gần như một chất kiềm thực thụ. $E(OH)_2$ ít tan hơn hydroxyd IA, độ tan tăng dần từ $Be(OH)_2$ đến $Ba(OH)_2$.

7/ Tính chất bất thường của Be: là nguyên tố của chu kỳ 2, Be có nhiều ngoại lệ hơn Li ở nhóm IA. Mật độ điện tích cao của Be^{2+} gây phân cực mạnh các mây electron đến gần, vì vậy tất cả các *hợp chất của Be đều có liên kết đồng hoá trị*. Ngay cả BeF_2 , hợp chất ion nhất, cũng có điểm nóng chảy thấp và khi nóng chảy có độ dẫn điện kém.

Vì chỉ có 2 electron hoá trị, Be không đạt được 8 electron của vỏ khí hiếm trong các hợp chất khí đơn giản, chẳng hạn, $Cl-Be-Cl$ là phân tử thẳng hàng, 4 electron quanh Be lai sp. Khi làm lạnh, các phân tử $BeCl_2$ hoá rắn thành chuỗi, mỗi Be lai hoá sp^3 , cuối cùng đạt được bộ 8 electron của khí hiếm nhờ mỗi Cl bắc cầu qua 2 nguyên tử Be:



Khi Be liên kết với H, mà H thì có cặp electron tự do, Be sẽ đạt tới bộ tám nhờ một loại liên kết đồng hoá trị không truyền thống qua cầu hydrid (đề cập ở nguyên tố Bo phía sau).

8/ *Quan hệ chéo Li và Mg*. Bán kính nguyên tử giảm khi ngang qua phía phải một chu kỳ và tăng lên khi từ trên xuống trong một nhóm, dẫn đến sự xuất hiện những cặp nguyên tố có bán kính nguyên tử gần nhau, ví dụ các cặp Li - Mg, Be - Al, B - Si, theo đó nhiều tính chất trong mỗi cặp giống nhau. Chẳng hạn, xét cặp đầu tiên ta thấy, bán kính của Li là $1,52\text{\AA}$ còn Mg là $1,60\text{\AA}$; Li^+ là $0,60\text{\AA}$ còn Mg^{2+} là $0,65\text{\AA}$. Kích thước tương tự nhau dẫn đến nhiều tính chất hoá học tương đồng rõ rệt: cả 2 nguyên tố đều tạo thành nitrid khi tác dụng với N_2 ; hydroxyd và carbonat của chúng bị phân huỷ bởi nhiệt; đều tạo thành các hợp chất cơ kim có liên kết đồng hoá trị và các muối có độ tan tương tự nhau.

1.5. Vai trò và ứng dụng trong Y - Dược. Độc tính

1.5.1. Beryli

Các hợp chất của Be đều rất độc khi ăn phải, hít phải hoặc tiếp xúc qua da. Không có hợp chất nào được dùng trong điều trị.



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

1.5.2. Magnesi

- Mg là nguyên tố sinh học. Nó có trong chất diệp lục (chlorophyll) của cây xanh. Trong cơ thể người, xếp theo vai trò quan trọng của các chất khoáng, Magnesi đứng hàng thứ 3 chỉ sau Fe và Ca. Vai trò đặc biệt quan trọng của ion Mg^{2+} trong sinh hoá ở con người ngày càng được nhận biết nhiều hơn. Có khoảng 20-25g trong cơ thể, magnesi chủ yếu chứa ở xương (tạo xương) và trong tế bào. Là cation phổ biến thứ 2 ở nội bào, **magnesi kiểm soát lượng calci thâm nhập vào tế bào qua kênh calci**. Vì vậy, ion Mg^{2+} là chất chặn kênh calci tự nhiên, từ đó nó có vai trò quan trọng trong nhiều bệnh tim mạch và trong việc giữ cho hệ thần kinh - cơ không hoạt động quá chón. Thiếu Mg^{2+} , các ion Ca^{2+} vào tế bào quá mức cần thiết gây ra hiện tượng co cơ, đau rút đột ngột các cơ quan chứa cơ trơn (ruột, túi mật, tử cung, động mạch...), tăng nhịp tim, tăng huyết áp, kể cả nhồi máu cơ tim.

Magnesi là chất hoạt hoá cho khoảng 300 enzym, chủ yếu là những enzym vận chuyển phosphat trong các chu trình sản xuất năng lượng tế bào, tạo các phân tử ATP.

Ion Mg^{2+} còn tham gia vào các cơ chế ổn định nồng độ Na^+ và K^+ ở 2 bên màng tế bào; cùng vitamin C kháng histamin (chống dị ứng); hạn chế tác hại của gốc tự do trong chống lão hoá.

- Các hợp chất của magnesi được dùng trong điều trị và sản xuất dược phẩm với nhiều mục đích:
- + Nhiều hợp chất không tan được sử dụng làm **thuốc kháng acid** (antacid) trong điều trị viêm loét dạ dày - tá tràng. Ví dụ: magnesi hydroxyd $Mg(OH)_2 = 58,32$; magnesi oxyd $MgO = 40,30$; magnesi trisilicat $2MgO \cdot 3SiO_2 \cdot xH_2O$ phải chứa không dưới 29,0% MgO và không dưới 65,0% SiO_2 ; magnesi carbonat base $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ hoặc $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$.
- Thuốc nhuận tràng, tẩy. Ví dụ: magnesi sulfat $MgSO_4 \cdot 7H_2O = 246,47$.
- Thuốc chống co giật ngoài đường tiêu hoá. Ví dụ: dung dịch magnesi sulfat 12%, tiêm bắp hoặc dưới da.
- Chất làm trơn trong sản xuất thuốc viên (tá dược trơn) như magnesi stearat $(C_{17}H_{35}COO)_2Mg = 591,3$; talc (magnesi silicat) $4SiO_2 \cdot 3MgO \cdot H_2O$.

1.5.3. Calci

- Calci là chất không thể thiếu cho sự sống. Ca, và Mg với mức độ thấp hơn, cùng phosphor tạo xương, răng (chú ý là, calci lắng đọng được vào xương là nhờ vitamin D). Ca^{2+} có vai trò thiết yếu trong nhiều quá trình sinh lý: tham gia quá trình đông máu (giúp protrombin thành trombin);

điều hoà dẫn truyền thần kinh (giảm kích thích. Nếu Ca^{2+} trong máu giảm, cơ thể dễ bị co giật, khi ấy cần phải tiêm Ca^{2+} vào máu); tham gia điều hoà chuyển hoá trong cơ thể (Ca^{2+} thúc đẩy hoạt động của nhiều enzym, cũng kìm hãm nhiều enzym khác).

- Phân loại theo điều trị, các hợp chất của calci gồm 2 nhóm chính:
 - + Thuốc kháng acid dùng hoặc dùng phối hợp với thuốc khác trong điều trị viêm loét, rối loạn đường tiêu hoá. Ví dụ: calci carbonat $\text{CaCO}_3 = 100,09$.
 - + Thuốc bổ sung calci (trong các trường hợp co giật do calci huyết hạ; chế độ ăn thiếu calci gây còi xương, loãng xương). Ví dụ: calci clorid (pha tiêm) $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 147,02$ hoặc $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 219,03$; Calci gluconat $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{CaO}_{14} = 430,38$; calci glycerophosphat $\text{C}_3\text{H}_7\text{CaO}_6\text{P} = 210,15$; Calci citrat $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Ca}_3\text{O}_{14} \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 570,50$; calci hydroxy phosphat $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3 = 502,32$ (chế từ xương động vật, còn gọi hydroxy apatit) và nhiều chế phẩm khác.
- Ca^{2+} là cation thường được lựa chọn để mang các anion có tác dụng điều trị, như calci aminosalicilat (trị lao); calci cyclobarbitat (an thần, gây ngủ); calci ascorbat (vitamin C). Ca^{2+} được lựa chọn vì tránh đưa thêm Na^+ vào cơ thể, hoặc tận dụng cả tác dụng của calci.
- Đồng vị phóng xạ ^{45}Ca dùng trong nghiên cứu liên quan đến chuyển hoá chất khoáng.

Trong thực hành dược khoa cần lưu ý: giống như Mg^{2+} , cation Ca^{2+} có cấu hình electron ổn định đưa đến tính chất ổn định của nó trong các hợp chất sinh học. Tuy nhiên, muối tan của calci có phản ứng trao đổi với các anion borat, carbonat, citrat, oxalat, phosphat, sulfat, tartrat tạo thành những hợp chất không hoà tan. Các phản ứng này thường dẫn đến tương kỵ trong dược khoa, hoặc lắng đọng sỏi ở thận, mật, khớp trong cơ thể khi chuyển hoá.

1.5.4. Stronti

Hiện nay - những năm đầu của thế kỷ XXI, việc dùng stronti (ví dụ muối stronti ranelat) trong điều trị loãng xương cho phụ nữ sau mãn kinh đang là vấn đề lớn.

1.5.5. Bari

Tất cả các hợp chất tan của bari trong nước hoặc acid loãng đều độc (thuốc giải độc là muối Epsom = $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Chỉ riêng bari sulfat $\text{BaSO}_4 = 233,39$ ít tan, được dùng làm thuốc dạng uống (huyền phù trong nước), có tính cản quang nên làm rõ nét ảnh chụp bằng tia X trong chẩn đoán viêm loét đường tiêu hoá.



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

2. NHÓM IIB: Zn - Cd - Hg

2.1. Trạng thái thiên nhiên

- Trong thiên nhiên, kẽm tồn tại chủ yếu dưới dạng quặng sulfid (ZnS), carbonat (ZnCO_3).
- Cadmi tồn tại dưới dạng CdS, thường lẫn với quặng kẽm.
- Thuỷ ngân trong thiên nhiên cũng ở dạng sulfid (HgS). Quặng HgS dùng trong Đông y có tên là Thần sa, Chu sa. Thuỷ ngân còn tồn tại ở trạng thái tự do, từng giọt nhỏ lẫn trong đất đá.

2.2. Những đặc tính nguyên tử và vật lý chủ yếu

Bảng 14.3. Những đặc tính nguyên tử và vật lý của nguyên tố nhóm IIB

Nhóm IIB	Tên nguyên tố	Bán kính nguyên tử ($\text{\AA}$)	Bán kính ion ($\text{\AA}$)	Năng lượng ion hoá thứ nhất (eV)	Độ âm điện (thang Pauling)	Khối lượng riêng (g/cm^3)	Nhiệt độ nóng chảy ($^{\circ}\text{C}$)	Nhiệt độ sôi ($^{\circ}\text{C}$)	% trong vỏ quả đất
30 Zn 65,38 $3d^{10}4s^2$ (+2)	Kẽm (zincum)	1,40	0,88 (+2)	9,39	1,65	7,13	420	907	$1,3 \cdot 10^{-2}$
48 Cd 112,41 $4d^{10}5s^2$ (+2)	Cadmi	1,60	1,09 (+2)	8,99	1,69	8,63	321	767	$1,5 \cdot 10^{-5}$
80 Hg 200,59 $5d^{10}6s^2$ (+1, +2)	Thuỷ ngân (hydragyrum)	1,50	1,27 (+1) 1,16 (+2)	10,42	2,00	13,55	-38,86	355,66	$\sim 10^{-6}$



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

2.3. Liên quan giữa cấu tạo và tính chất

1/ Kẽm, cadmi và thủy ngân có chung cấu hình electron rút gọn $(n-1)d^{10}ns^2$. Phân lớp $(n-1)d^{10}$ bão hòa và bền, nên số oxy hoá lớn nhất của các nguyên tố là +2. Riêng thủy ngân có khả năng tạo thành các hợp chất với số oxy hoá +1, như các dimer $Hg_2(NO_3)_2$, Hg_2Cl_2 . Trong nước tồn tại ion Hg_2^{2+} với liên kết đồng hoá trị kim loại - kim loại ($-Hg-Hg-$), không tồn tại ion đơn Hg^+ .

2/ Vì các electron $(n-1)d^{10}$ bền không tham gia liên kết kim loại, bán kính nguyên tử từ trên xuống trong nhóm lại tăng không đáng kể, thậm chí giảm từ Cd đến Hg (do sự co kích thước nguyên tử sau dãy d hoặc f), dẫn đến cặp electron hoá trị ns^2 kém hoạt động (trơ) so với kim loại IA, IIA. Kết quả là tương tác giữa các nguyên tử trong kim loại yếu, năng lượng liên kết trong kim loại giảm. Vì vậy, Zn, Cd và Hg là những kim loại mềm, dễ bay hơi, nhiệt độ nóng chảy và sôi thấp hơn nhiều so với các kim loại nhóm IA, IIA cùng chu kỳ. Thực tế, thủy ngân là kim loại duy nhất ở thể lỏng trong điều kiện thường (tên hydragyrum, thành ký hiệu Hg, có nghĩa là nước bạc).

3/ Cũng do tính trơ của cặp electron hoá trị tăng dần và điển hình ở thủy ngân mà tính khử (tính kim loại) của các đơn chất và độ bền của số oxy hoá +2 giảm dần. Thực tế, thế điện cực chuẩn của Hg có giá trị dương; các hợp chất Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} có tính oxy hoá tăng dần. Vì không dễ mất electron hoá trị nên liên kết tăng tính cộng hoá trị.

2.4. Những phản ứng, hợp chất thường gặp và ứng dụng

2.4.1. Đơn chất

Do liên kết kim loại yếu nên kim loại IIB hoạt động hoá học mạnh hơn kim loại IB.

- Trong không khí ẩm, Zn, Cd và Hg bị oxy hoá tạo thành lớp oxyd EO bao phủ làm chúng mất vẻ ánh kim.

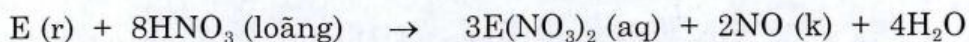
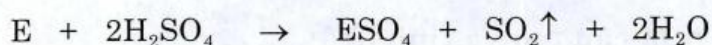
Ba kim loại phản ứng được với lưu huỳnh, halogen nhưng cần đun nóng; không phản ứng với N_2 , H_2 , C.

- Hg không đẩy được hydro từ các ion H^+ của acid vì $E^0 > 0$, còn Zn và Cd tác dụng với HCl và H_2SO_4 loãng giải phóng H_2 :



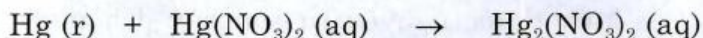
- H_2SO_4 đặc nóng và đặc biệt là HNO_3 hoà tan cả ba kim loại do tính oxy hoá mạnh của anion acid:





Chú ý:

- Zn tác dụng với HNO_3 loãng có thể tạo ra N_2O , N_2 và NH_4^+ .
- Với HNO_3 đặc, khí thoát ra là NO_2 (màu vàng nâu).
- Với Hg dư, tạo ra thủy ngân (I) nitrat khi tác dụng với acid nitric, do có phản ứng:



- Chỉ có Zn tan trong kiềm và giải phóng hydro:



- Các kim loại IIB dễ tạo hợp kim với nhau và với các kim loại khác. Thủy ngân là dung môi tốt hoà tan nhiều kim loại tạo ra các hợp kim khác nhau gọi là hỗn hống (amalgam). Hỗn hống có thể lỏng hoặc rắn tùy thuộc hàm lượng của kim loại hoà tan. Thực tế thường sử dụng các hỗn hống: $Na/(Hg)$; $K/(Hg)$; $Ag/(Hg)$; $Au/(Hg)$; $Zn/(Hg)$.

2.4.2. Oxyd

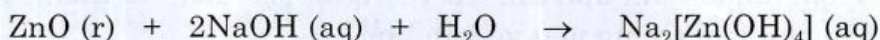
ZnO màu trắng, khi đốt nóng có màu vàng, để nguội lại trở về màu trắng.

CdO màu nâu.

HgO màu vàng, khi đốt nóng chuyển sang biến thể màu đỏ.

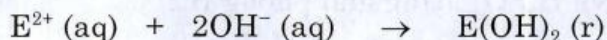
Các EO đều không tan trong nước, dễ tan trong các acid.

Riêng ZnO lưỡng tính nên tan trong acid và kiềm:

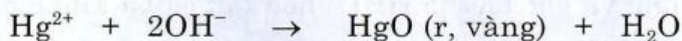


2.4.3. Hydroxyd

$Zn(OH)_2$, $Cd(OH)_2$ là những kết tủa trắng xốp trong nước, tạo thành do phản ứng trao đổi:



$Hg(OH)_2$ không bền, phân huỷ cho HgO màu vàng kết tủa:

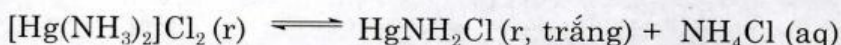
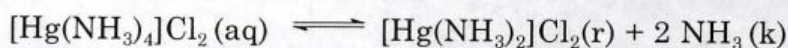


2.4.4. Muối, phức chất

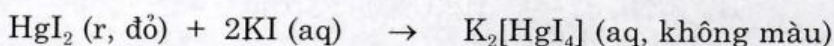
- Muối của E^{2+} với NO_3^- , SO_4^{2-} , F^- dễ tan trong nước. Các muối S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- khó tan dần từ Zn^{2+} đến Hg^{2+} .
- Muối HgF_2 là hợp chất ion, nhiệt độ nóng chảy và sôi cao. $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgI_2 là hợp chất phân tử, thể hiện rõ đặc tính cộng hoá trị: điện ly kém; nhiệt độ nóng chảy và sôi thấp; tan trong dung môi hữu cơ nhiều hơn trong nước; mạng tinh thể phân tử.

Đặc biệt, muối $Hg(CN)_2$ có tính ion yếu đến mức dung dịch của nó gần như không dẫn điện.

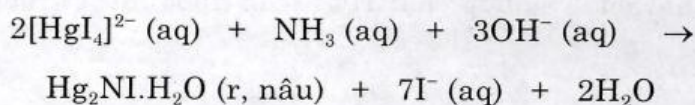
- Các ion Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} dễ tạo phức với các phối tử CN^- , NH_3 , amin hữu cơ, halogenid, SCN^- . Vì vậy, các hydroxyd của chúng dễ tan trong dung dịch amoniac do tạo thành ion phức $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$. Riêng $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$ chỉ tồn tại khi có mặt NH_4^+ và dư nhiều NH_3 , nếu không nó sẽ bị phân huỷ. Chẳng hạn:



Muối HgI_2 trong nước là một tủa màu đỏ, nó sẽ tan khi cho tác dụng với KI do tạo thành phức chất không màu:



Dung dịch phức $K_2[HgI_4]$ trong KOH là thuốc thử Nessler để phát hiện vết NH_3 hoặc NH_4^+ rất nhạy:

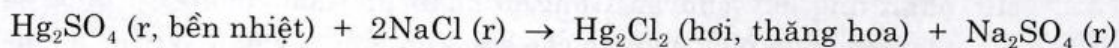


2.4.5. Hợp chất thuỷ ngân (I), Hg_2^{2+}

- Muối $Hg_2(NO_3)_2$ dễ tan trong nước, nên thường được sử dụng để điều chế các hợp chất khác. Ví dụ:

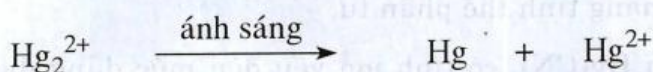
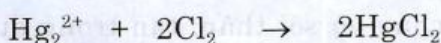
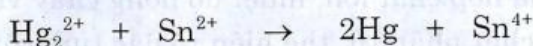


Thuỷ ngân (I) clorid còn được chế tạo bằng phương pháp thăng hoa:



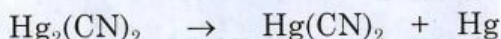
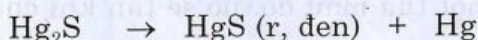
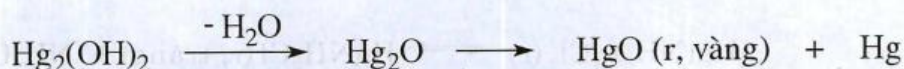
Làm lạnh hơi Hg_2Cl_2 thu được chất bột màu trắng, hạt thô, không tan gọi là calomel để làm điện cực, trước đây còn dùng làm thuốc tẩy vì không bị hấp thu qua đường ruột.

– Ion Hg_2^{2+} thể hiện vừa tính oxy hoá, vừa tính khử và tự oxy hoá khử:



Vì cân bằng $\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}$ có $K = \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}_2^{2+}]} = 6,0 \cdot 10^{-3} < 1$

tức là ở điều kiện chuẩn phản ứng xảy ra theo chiều nghịch, vì thế khi dư Hg ta điều chế được Hg_2^{2+} . Tuy nhiên, không thể thu được $\text{Hg}_2(\text{OH})_2$, Hg_2S , $\text{Hg}_2(\text{CN})_2$ bằng các phản ứng trao đổi giữa Hg_2^{2+} với OH^- , S^{2-} , CN^- . Các hợp chất vừa kể chuyển ngay sang các hợp chất Hg^{2+} :



Nguyên nhân là, HgO và HgS rất ít tan, còn Hg(CN)_2 điện ly rất yếu, nên cân bằng nói trên chuyển mạnh sang phải.

Tính chất của các hợp chất Hg_2^{2+} cần được lưu ý trong bảo quản và sử dụng chúng.

2.4.6. Ứng dụng

– Đơn chất

- + Kẽm dùng để mạ tạo lớp bảo vệ bên ngoài chống rỉ cho các kim loại (tôn là tấm sắt được mạ kẽm); làm các hợp kim với Al, Cu, Mg (thau là hợp kim Zn và Cu, màu vàng); chế tạo pin.
- + Cadmi hấp thụ mạnh neutron chậm nên được dùng điều chỉnh tốc độ của phản ứng dây chuyền trong lò phản ứng hạt nhân. Cd được sử dụng làm acquy kiềm; chế tạo các hợp kim làm dây dẫn, ổ trục; để mạ bền và đẹp hơn mạ kẽm.



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

- + Thủy ngân dùng làm catod trong sản xuất NaOH và Cl_2 bằng điện phân; làm xúc tác điều chế nhiều hợp chất hữu cơ; chế tạo các hỗn hống; làm đèn cao áp ánh sáng ban ngày, áp kế, nhiệt kế.
- Hợp chất
 - + Các hợp chất cơ kim RZnX , R_2Cd , RHgX chứa liên kết cộng hoá trị tan trong dung môi hữu cơ nhiều hơn trong nước, là thuốc thử Grignard dùng trong tổng hợp hữu cơ, chế tạo nhiều hợp chất độc đáo, thuốc trừ sâu...
 - + $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ trong dung dịch KOH làm thuốc thử Nessler phát hiện vết NH_4^+ , NH_3 .
 - + ZnCl_2 dùng đánh sạch sắt thép khi hàn, tẩy gỉ chống mối mọt, in hoa trên vải.
 - + ZnO , CdO , HgO chế sơn.
 - + ZnO , ZnS chế tạo chất phát huỳnh quang.
 - + Hg_2Cl_2 làm điện cực calomel.

2.5. Vai trò và ứng dụng trong Y - Dược. Độc tính

2.5.1. Kẽm

Kẽm là nguyên tố thiết yếu của cơ thể. Toàn cơ thể chứa khoảng 2-2,5g kẽm, gần bằng lượng sắt, gấp hơn 20 lần lượng đồng. Kẽm là thành phần cấu tạo trọng yếu của hàng trăm metalloenzym, ví dụ: carbonic anhydrase (CA, tạo HCO_3^-), superoxid dismutase (SOD, chứa cả Zn và Cu, loại bỏ gốc tự do O_2^-), alcohol dehydrogenase (vận chuyển hydro), carboxypeptidase (phân giải acid amin), DNA và RNA-polymerase (tổng hợp, sao chép DNA và RNA)... [Với cấu hình electron d^{10} , Zn^{2+} trong enzym tạo cấu trúc phức tứ diện điển hình với 3 nguyên tử N của 3 nhóm amino acid, còn vị trí thứ 4 tự do để tương tác với phân tử chất phản ứng cần hoạt hoá. Chẳng hạn, enzym CA xúc tác cho phản ứng sau trong quá trình hô hấp:



Ion Zn^{2+} ở vị trí hoạt động gắn với phân tử H_2O là chất phản ứng vào vị trí thứ 4. Tác động như một acid Lewis, Zn^{2+} kéo mật độ electron từ liên kết O-H, làm cho H_2O đủ acid để mất đi 1 proton. Ion OH^- tạo thành gắn vào phần dương C của CO_2 mạnh hơn nhiều so với nước tự do, vì thế tốc độ phản ứng tạo H^+ và HCO_3^- rất lớn].

Kẽm rất cần thiết cho sự hình thành và hoạt động của hormon sinh dục nam (testosteron), hormon tăng trưởng của tuyến yên, insulin (chứa 0,36% Zn) của tuyến tụy.

Kẽm kích thích tạo hồng cầu và hemoglobin; kích thích tuyến nước bọt.

Người trưởng thành cần hấp thu 15-20mg kẽm mỗi ngày. Tuy chỉ là vi lượng, nhưng nếu thiếu sẽ phát sinh hàng loạt triệu chứng và bệnh lý: chán ăn, thay đổi vị giác, chậm sinh trưởng, hư hại do nghèo khoáng ở xương, tăng keratin hoá (sừng hoá) các tổ chức, thiếu năng hoặc mất khả năng sinh dục nam, giảm sinh sản ở cả hai giống đực và cái, dị dạng bào thai, suy giảm miễn dịch, dễ viêm loét và chậm lành vết thương, tổn thương ở mắt, tiêu chảy, rối loạn chuyển hoá glucid, protid, hệ thần kinh suy nhược.

– Chế phẩm được dùng:

- + Vì thiếu kẽm hay gặp trong chế độ dinh dưỡng nên người ta làm những viên thuốc bổ sung các vi lượng dạng uống, trong đó có chứa những hợp chất của Zn^{2+} .
- + Kẽm oxyd, $ZnO = 81,4$. Dạng thuốc mỡ, hồ bôi, bột rắc dùng điều trị nhiễm khuẩn da, vết bỏng nông, da khô. Hỗ trợ điều trị các bệnh trên da (eczema, ban đỏ...).
- + Kẽm sulfat, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O = 287,5$ dùng pha thuốc nhỏ mắt sát trùng, làm thuốc nôn.
- + Kẽm peroxyd, $ZnO_2 = 97,4$, dùng băng bó vết thương nhiễm trùng, vết bỏng.
- Lượng kẽm cao làm giảm đồng trong cơ thể. Vì vậy, chỉ bổ sung kẽm khi đã đủ đồng, hoặc dùng kẽm liều cao điều trị bệnh Wilson (tích tụ đồng trong cơ thể) rất có hiệu quả.

Kẽm ít gây ngộ độc, trừ khi uống phải lượng lớn muối kẽm vô cơ. Thuốc giải độc phổ biến là $NaHCO_3$.

2.5.2. Cadmi

Hiện nay, cadmi được xem là độc gấp nhiều lần chì. Bệnh rối loạn chức năng thận và nhũn xương gây đau đớn đặc trưng ở Nhật gọi là bệnh Itai - Itai do uống nước có Cd^{2+} . Cadmi độc vì tranh chấp vị trí với kẽm trong các enzym. Các hợp chất của cadmi không được dùng làm thuốc. Ngược lại, chúng gây ô nhiễm môi trường do được ứng dụng trong nhiều ngành kỹ thuật.



2.5.3. Thủy ngân

- Thủy ngân kim loại và các hợp chất của nó cực kỳ độc. Có điểm nóng chảy thấp nên ở nhiệt độ phòng thủy ngân kim loại đã bay hơi đáng kể. Bởi hầu hết các hợp chất của Hg^{2+} rất ít tan trong nước, người ta đã từng nghĩ rằng chúng không gây hại cho môi trường, nhưng giờ đây đã thấy rõ điều ngược lại. Như đã biết, thủy ngân dễ tạo hợp chất chứa liên kết đồng hoá trị - các cơ kim. Các vi sinh vật trong cống ngầm hoặc trong trầm tích của các dòng sông tổng hợp các ion thủy ngân methyl $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$, rồi sau đó thành thủy ngân hữu cơ, ví dụ $\text{CH}_3\text{-Hg-CH}_3$. Các chất này không phân cực và giống như hydrocarbon gắn clor, chúng chuyển từ vi sinh vật rồi tập trung vào mô và các lớp mỡ của cá, chim hay các động vật có vú khác. Cá sống trong môi trường nhiễm độc thủy ngân có thể mang lượng Hg cao gấp hàng nghìn lần so với những nơi khác. Nguồn thực phẩm như vậy đưa thủy ngân hữu cơ vào cơ thể người. Nó di chuyển mạnh trong các mô mỡ, kết hợp với nhóm -SH của amino acid sau đó phá huỷ cấu trúc và chức năng của protein. Thủy ngân cùng với chì, cadmi nhiều trong não dẫn đến rối loạn hệ thần kinh và các bệnh tâm thần - chưa kể các trường hợp ngộ độc cấp tính gây tử vong nhanh.

Ô nhiễm môi trường do thủy ngân là vấn đề thời sự, bởi vì thủy ngân và các hợp chất của nó vẫn đang được sử dụng phổ biến trong nhiều lĩnh vực kỹ thuật.

- Do độc tính cao, nhiều hợp chất thủy ngân dùng làm thuốc dần được thay thế bằng thuốc khác ít độc hơn. Tuy nhiên, do có hiệu lực tốt trong điều trị và đã biết rõ tính chất, nhiều thuốc vẫn được ghi trong các tài liệu sử dụng hoặc Dược điển.

+ Hợp chất vô cơ:

Thủy ngân (II) clorid, $\text{HgCl}_2 = 271,50$, pha dung dịch 1/1000, 1/4000 dùng sát trùng ngoài da và dụng cụ phẫu thuật.

Thủy ngân (I) clorid (calomel) $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = 472,0$, dùng làm thuốc tẩy mạnh.

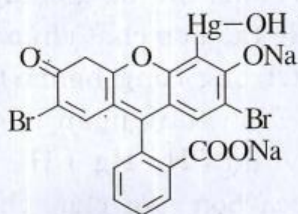
Thủy ngân (II) oxyd vàng, $\text{HgO} = 216,59$, làm thuốc mỡ điều trị viêm mí mắt, bệnh ngoài da.

$[\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}; \text{HgS}]$ dùng trị bệnh ngoài da (eczema, lang ben, hói, ký sinh trùng chấy rận).

$\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ đã từng dùng điều trị giang mai, bệnh hoa liễu ở cả dạng tiêm và mỡ bôi ngoài da; hoặc uống dung dịch $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ dưới dạng sirô Gibert].

+ Hợp chất hữu cơ:

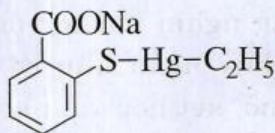
Mercurochrom (thuốc đỏ), $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_6\text{Br}_2\text{HgNa}_2 = 726,1$



Giống như các phẩm nhuộm hoá học khác như xanh methylen, tím gentian..., thuốc đỏ có tác dụng khử trùng mạnh các vết thương nhỏ và nông.

Thiomersal (thimerosal), $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{HgS} = 382,66$, dạng muối: $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{HgSNa}$

= 404,66,



Thuốc diệt khuẩn ngoài da, kìm nấm. Dùng dưới dạng phun hoặc nhỏ mắt.



Chương 15

NGUYÊN TỐ NHÓM III

MỤC TIÊU

1. Từ cấu tạo nguyên tử, giải thích nguyên nhân kém thuận nhất về tính chất giữa các nguyên tố IIIA.
2. Vẽ công thức cấu tạo, viết các phản ứng chính yếu của các hợp chất của B, Al.

Nhóm III được xem là đặc biệt vì nó chứa khoảng 1/3 số nguyên tố trong Bảng tuần hoàn hiện đại, bao gồm:

Nhóm IIIA:	B - Al - Ga - In - Tl	5 nguyên tố
Nhóm IIIB:	Sc - Y - La - Ac	4 nguyên tố
Họ lanthan:	Từ $_{58}\text{Ce}$ đến $_{71}\text{Lu}$	14 nguyên tố
Họ actini:	Từ $_{90}\text{Th}$ đến $_{103}\text{Lr}$	14 nguyên tố
		Cộng: 37 nguyên tố

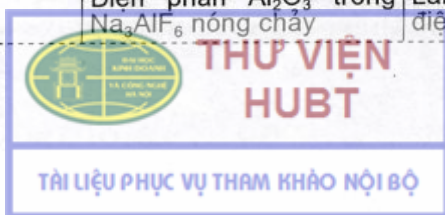
1. NHÓM IIIA: B - Al - Ga - In - Tl

Đây là nhóm thứ ba của nguyên tố chính, bắt đầu các nguyên tố p mà giữa chúng có những điểm dị thường. Bor đứng đầu nhóm nhưng tính chất của nó không đại diện cho các nguyên tố khác trong nhóm. Nhôm có các tính chất điển hình của nhóm hơn, nhưng mức độ phổ biến và tầm quan trọng của nó tương phản với sự hiếm hoi của các nguyên tố Ga, In, Tl.

1.1. Trạng thái thiên nhiên. Chế tạo và ứng dụng của đơn chất

Bảng 15.1. Nguồn thiên nhiên, chế tạo và ứng dụng của nguyên tố nhóm IIIA

Nguyên tố	Nguồn thiên nhiên chủ yếu	Chế tạo nguyên tố	Ứng dụng của đơn chất
Bor	Borax $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Mg khử B_2O_3 ; điện phân KBF_4	Hợp kim M_xB_y làm tuabin, vỏ tên lửa, tàu không gian
Nhôm	Bauxit (Al_2O_3)	Điện phân Al_2O_3 trong Na_3AlF_6 nóng chảy	Làm nhiều hợp kim; dây dẫn điện



Gali	Vết trong bauxit	Thu được trong tinh chế Al	Làm chất bán dẫn tốc độ cao; tấm pin mặt trời
Indi	Vết trong quặng sulfid của Zn/Pb	Thu hồi từ miệng ống khói lò đốt sulfid	Làm chất bán dẫn với P, Sb; làm hợp kim dễ nóng chảy trong thiết bị phun nước tự động cứu hỏa
Thali	Vết trong quặng sulfid của Zn/Pb	Thu hồi từ miệng ống khói lò đốt sulfid	Rất độc, ít sử dụng

1.2. Những đặc tính nguyên tử và vật lý chủ yếu

Bảng 15.2. Những đặc tính nguyên tử và vật lý của nguyên tố nhóm IIIA

Nhóm IIIA	Tên nguyên tố	Bán kính nguyên tử (Å°)	Bán kính ion (Å°)	Năng lượng ion hoá thứ nhất (eV)	Độ âm điện (thang Pauling)	Khối lượng riêng (g/cm ³)	Nhiệt độ nóng chảy (°C)	Nhiệt độ sôi (°C)	% trong vỏ quả đất
5 B 10,81 2s ² 2p ¹ (+3)	Bor	0,82	-	8,3	2,04	2,35	2180	3650	3.10 ⁻⁴
13 Al 26,98 3s ² 3p ¹ (+3)	Nhôm (aluminium)	1,25	0,54 (+3)	5,95	1,61	2,70	660	2467	8,13
31 Ga 69,72 4s ² 4p ¹ (+3, +1)	Gali	1,16	0,62 (+3)	6,0	1,81	5,90	29,8	2467	1,5.10 ⁻³
49 In 114,80 5s ² 5p ¹ (+3, +1)	Indi	1,44	0,80 (+3)	5,8	1,78	7,31	157	2080	10 ⁻⁵
81 Tl 204,40 6s ² 6p ¹ (+1)	Thali	1,70	1,50 (+1)	6,1	1,62	11,85	304	1457	~10 ⁻⁴

1.3. Liên quan giữa cấu tạo và tính chất

1.3.1. Nguyên tử của các nguyên tố IIIA đều có chung lớp electron hoá trị ns²np¹. Từ bảng 15.2 cho thấy, B và Al đứng ngay sau kim loại kiềm thổ nên



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

lớp s ngoài có 8 electron tương ứng với vỏ bên của khí hiếm. Còn Ga, In và Tl đứng ngay sau các dãy chuyển tiếp ngoài d, riêng Tl sau cả dãy chuyển tiếp trong f, nên lớp electron s ngoài không phải là 8 mà là 18 electron. Do cấu hình electron như vậy, các nguyên tố IIIA có tính chất kém thuận nhất so với nguyên tố IA, IIA. Nhìn từ trên xuống trong nhóm, B là á kim đầu tiên trong số các nguyên tố đã xét đến bây giờ và cũng là duy nhất trong nhóm. Nó ít hoạt động, rất khó tạo thành ion B^{3+} , dễ tạo liên kết đồng hoá trị. Al là một kim loại hoạt động, mặc dù oxyd của nó lưỡng tính và có liên kết đồng hoá trị trong hợp chất dimer của các halogenid. Tuy nhiên, tính kim loại không tăng dần ở các nguyên tố phía dưới tiếp theo là Ga, In, Tl, thậm chí lại giảm xuống ở Tl, vì các nguyên tố này chịu ảnh hưởng trực tiếp của hiện tượng co lanthanid giống như các nhóm chuyển tiếp B.

1.3.2. Hầu hết các hợp chất IIIA là hợp chất ion nhưng có tính đồng hoá trị nhiều hơn hợp chất IIA tương tự, vì ion IIIA kích thước nhỏ hơn và diện tích lớn hơn.

1.3.3. Do hiệu ứng cặp electron trơ ns^2 nên tuy tất cả các nguyên tố có trạng thái oxy hoá +3, nhưng trạng thái +1 tăng dần độ phổ biến ở các nguyên tố nặng, rồi phổ biến nhất ở Tl (nguyên tử Tl dễ mất electron np^1 , khó mất electron ns^2). Bắt đầu từ nhóm này, có thể rút ra quy tắc chung: *Khi một nhóm có nhiều hơn một trạng thái oxy hoá, thì trạng thái oxy hoá thấp hơn sẽ phổ biến và quan trọng hơn khi đi từ trên xuống dưới của nhóm.*

Từ quy tắc này lại có hệ quả: Một nguyên tố có nhiều hơn một trạng thái oxy hoá, thì trạng thái oxy hoá thấp hơn mang tính base hơn (hay tính kim loại hơn) so với trạng thái oxy hoá cao hơn. Ví dụ, In_2O có tính base hơn In_2O_3 , hoặc Tl_2O tạo $TlOH$ là một base mạnh như các kiềm. Sở dĩ như vậy vì E^{1+} điện tích thấp gây phân cực O^{2-} không nhiều như E^{3+} , khiến liên kết E–O trong E_2O mang tính ion nhiều hơn trong E_2O_3 , đưa đến O^{2-} tự do hơn để tác dụng như một base, nghĩa là dễ nhận proton H^+ tạo ion OH^- .

1.3.4. Những đặc biệt về hoá học của Bor

Bor có tính chất hoá học đặc biệt khác với các nguyên tố còn lại trong nhóm.

Như đã nêu trên, tất cả các hợp chất của B đều đồng hoá trị dạng mạng hoặc dạng các phân tử lớn với kim loại, H, O, N và C.

Đặc điểm chung của các hợp chất đơn giản của B là hệ thiếu electron, nhưng B có 2 cách để làm đầy lớp ngoài của nó: nhận một cặp electron tự do từ nguyên tử giàu electron, hoặc tạo liên kết cầu với nguyên tử nghèo electron. Các ví dụ sau minh hoạ cho sự hình thành 2 kiểu liên kết vừa nêu.

Tạo liên kết với nguyên tử giàu electron. Ví dụ:



Đây chính là phản ứng acid-base Lewis. B thiếu electron (chỉ có 6 electron lớp ngoài trong BF_3) được làm đầy bằng cách nhận 1 cặp electron tự do của N trong NH_3 .

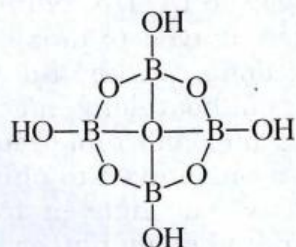


THƯ VIỆN
HUBT

Acid boric trong nước:

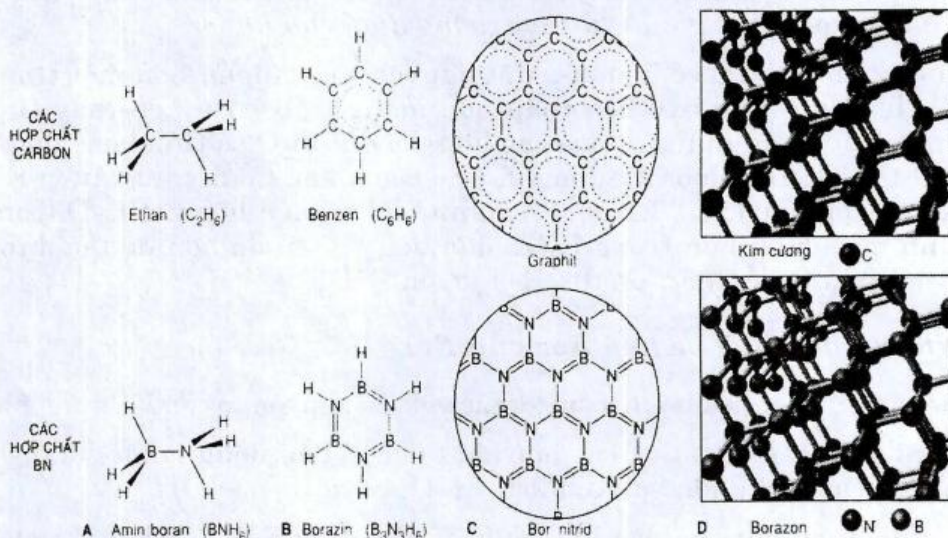


B trong B(OH)_3 thiếu electron đã nhận cặp electron từ O trong H_2O tạo liên kết thứ tư và giải phóng ion H^+ . Trong các muối borat, vỏ ngoài của B được làm đầy bằng nhiều cách, như tạo các polymer mạch thẳng, mạch vòng. Các muối đó không còn ứng với một acid boric nhất định nào nữa. Chẳng hạn, natri tetraborat rất



thông dụng trong kỹ thuật và đời sống có công thức $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, cũng được viết là $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, thì anion $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ có cấu tạo:

Bor cũng đạt được bộ 8 electron lớp ngoài trong những hợp chất với nitrogen và có cấu tạo rất tương tự với các hợp chất của carbon. Sự tương tự này là do kích thước, năng lượng ion hoá của C nằm giữa B và N. Hơn nữa, C có 4 electron hoá trị, trong khi B có 3 và N có 5, vì thế liên kết C-C và B-N có cùng số electron hoá trị. Hình 15.1 cho thấy sự giống nhau của 2 loại hợp chất.



Hình 15.1. Sự giống nhau giữa các chất chứa các liên kết C-C và các chất chứa các liên kết B-N

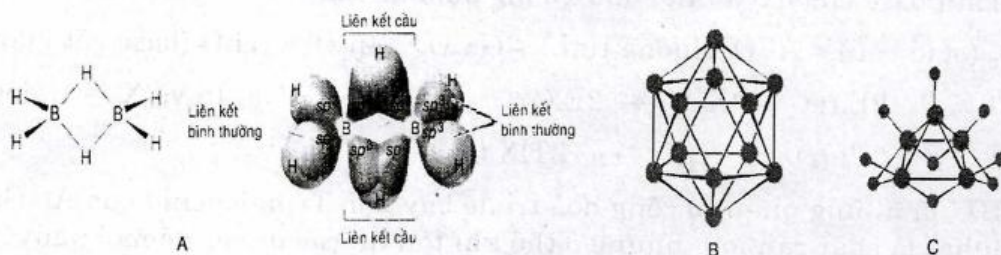
- A. Ethan và amin boran. C, B và N đều ở trạng thái lai hoá sp^3 .
 B. Benzen và borazin (benzen vô cơ). C, B và N đều ở trạng thái lai hoá sp^2 .
 C. Graphit và bor nitrid. C, B và N đều ở trạng thái lai hoá sp^2 . Graphit dạng phiến, màu đen, dẫn điện do electron π không định xứ. Bor nitrid dạng phiến, màu trắng, không dẫn điện vì electron π định cư.
 D. Kim cương và borazon có cùng cấu trúc tinh thể. C, B và N đều ở trạng thái lai hoá sp^3 . Borazon cực kỳ cứng, là chất mài mòn rất tốt.



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

- Tạo liên kết với nguyên tử nghèo electron. Trong các boran (hợp chất B với H), hay ở dạng B đơn chất, hoặc trong dạng trung gian giữa 2 loại, không có nguyên tử giàu electron để cung cấp electron cho B. Tuy nhiên, B vẫn đạt tới bộ 8 nhờ sự kết hợp các liên kết bình thường và các liên kết cầu bất thường. Hình 15.2 cho thấy liên kết cầu ở vài hợp chất.



Hình 15.2. Liên kết cầu trong các hợp chất và đơn chất của bor

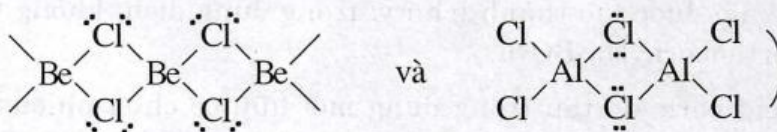
A. Diboran. 2 nguyên tử B đều lai hoá sp^3 . 4 liên kết B-H là bình thường do xen phủ orbital sp^3 của B và orbital 1s của H. Liên kết cầu hydro B-H-B là liên kết 2 electron mở rộng cho 3 nguyên tử (3 tâm), ở đó 2 orbital sp^3 của 2B xen phủ với 1 orbital 1s của hydro. 2 liên kết bình thường cùng 2 liên kết cầu đã làm cho mỗi B được bao quanh bởi 8 electron.

B. Bor đơn chất với đơn vị cấu trúc B_{12} . Ở đây, mỗi B tạo thành cầu cho 2B khác trong một liên kết 2 electron 3 tâm B-B-B. Mỗi B cuối cùng có vỏ 8 electron.

C. Boran lớn B_5H_9 có cả liên kết cầu hydro B-H-B và cầu bor B-B-B. Mỗi B được lấp đầy bởi 8 electron lớp ngoài.

1.3.5. Quan hệ chéo Be và Al

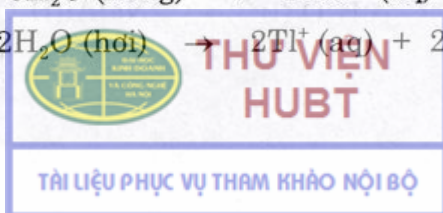
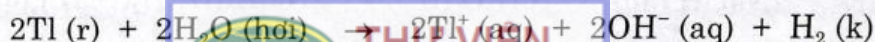
Đây là cặp tiếp theo của các nguyên tố liên quan chéo. Cả 2 nguyên tố này tạo oxoanion trong base mạnh: berylat $Be(OH)_4^{2-}$ và aluminat $Al(OH)_4^-$. Cả 2 đều có liên kết cầu trong các hợp chất với hydro (chất rắn BeH_2 chứa những chuỗi dài nhiều đơn vị phân tử nối qua liên kết cầu Be-H-Be; còn AlH_3 có liên kết cầu như ở B) và với clorid (như



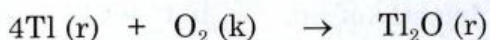
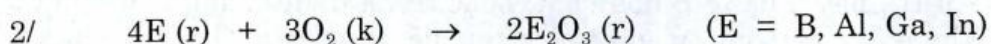
Cả 2 đều tạo lớp vỏ áo oxyd ngăn phản ứng với nước, oxyd của chúng đều lưỡng tính và đặc biệt cứng, nhiệt độ nóng chảy cao. Các ion Be^{2+} và Al^{3+} nhỏ, điện tích lớn gây phân cực mạnh mây electron đến gần. Vì vậy, một số hợp chất của Al và tất cả các hợp chất của Be có tính đồng hoá trị đáng kể trong pha khí.

1.4. Các phản ứng chính yếu. Một số hợp chất thường gặp và ứng dụng

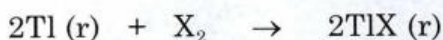
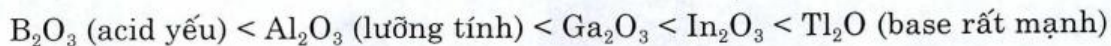
1.4.1. Các phản ứng



Al tạo vỏ áo Al_2O_3 bảo vệ, không phản ứng.

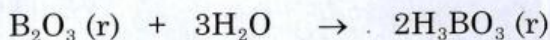


Tính base của oxyd tăng dần xuống dưới nhóm:

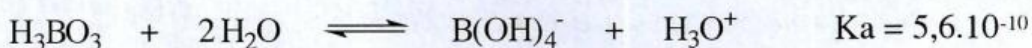


BX_3 là những phân tử cộng hoá trị dễ bay hơi. Trihalogenid của Al, Ga và In hầu hết là chất rắn ion, nhưng ở thể khí tồn tại các dimer để mỗi nguyên tử được lấp đầy lớp vỏ ngoài 8 electron.

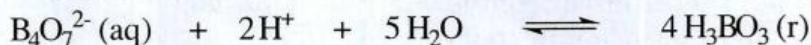
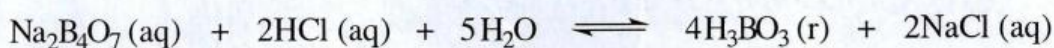
4/ Bor oxyd tan trong nước tạo ra acid orthoboric, cũng gọi là acid boric:



Acid boric là acid đơn chức, yếu hơn acid carbonic:

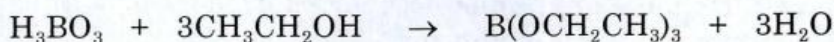


5/ Chế tạo acid boric từ borax (natri tetraborat):



Acid boric ít tan trong nước lạnh nên được tách ra dễ dàng. Phản ứng trên là thuận nghịch nên khi thêm kiềm vào dung dịch, cân bằng chuyển sang trái, borax lại được tạo thành (chú ý: trong dung dịch, không tạo thành muối của acid orthoboric Na_3BO_3).

6/ Acid boric dễ tan trong dung môi hữu cơ chứa nhiều nhóm hydroxyl (như glycerin) do tạo phức; hoặc trong alcol (như rượu methylic, rượu ethylic) do tạo este, ví dụ:



triethyl borat

Este dễ bay hơi, khi cháy cho màu xanh lục đậm đặc trưng, nên tạo màu ngọn lửa được dùng trong phân tích định tính để nhận biết các muối borat và acid boric.

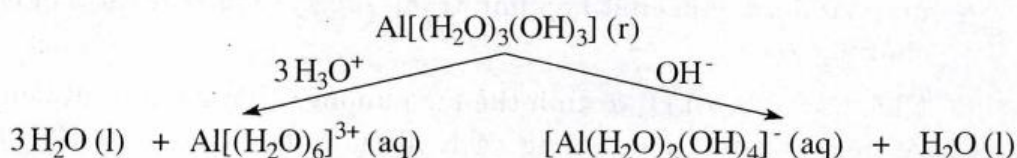
7/ Nhôm phản ứng với dung dịch kiềm:



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

8/ Sự lưỡng tính của nhôm hydroxyd, tan cả trong acid và kiềm:



Ion Al^{3+} trong nước $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ thường viết rút gọn là $\text{Al}^{3+} \text{ (aq)}$.

Ion $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$ cũng hay được viết rút gọn thành $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, nó có thể kết hợp thêm OH^- tạo $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$, $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$, hoặc khi mất nước (dạng khan) tạo AlO_2^- gọi là metaaluminat, chẳng hạn như muối NaAlO_2 .

1.4.2. Những hợp chất thông dụng:

- + Bor oxyd, B_2O_3 . Dùng chế tạo thủy tinh chịu nhiệt borosilicat.
- + Borax, natri tetraborat, $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ hay $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, là nguồn thiên nhiên chính để chế tạo các hợp chất của Bor, B_2O_3 và chế tạo thủy tinh borosilicat.

Ở nhiệt độ cao, borax thành muối khan (muối của acid metaboric HBO_2), rồi nóng chảy dạng thủy tinh trong suốt và hoà tan nhiều oxyd kim loại cho các màu đặc trưng, chẳng hạn:



Màu xanh chàm, trong suốt (ngọc borat)

Do đó, borax được dùng chế các loại men sứ, làm sạch các oxyd kim loại ở chỗ hàn, sản xuất vật liệu cách nhiệt.

- + Natri peroxyborat, $\text{Na}_2 \left[\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{B} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{B} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OH} \end{array} \right]$ chất oxy hoá mạnh,

tác dụng với nước giải phóng H_2O_2 , nên được dùng làm chất tẩy trắng trong bột giặt, men sứ.

- + Hydrid của Li và nhôm, $\text{LiH} \cdot \text{AlH}_3 = \text{Li}[\text{AlH}_4]$, có tên lithi-tetrahydroaluminat, chất khử mạnh vì H^- dễ dàng tách ra electron, rất được dùng trong tổng hợp hữu cơ và vô cơ.
- + Nhôm clorid khan, AlCl_3 là acid Lewis vì thiếu cặp electron nên dễ kết hợp với NH_3 , H_2O , PCl_5 , POCl_3 và một số hợp chất hữu cơ. Vì vậy nó được dùng làm xúc tác trong phản ứng tổng hợp quan trọng mang tên Friedel - Craft.
- + Nhôm oxyd γ , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \gamma$, tinh thể lập phương rất nhỏ nên hấp phụ mạnh, hút ẩm, hoạt động hoá học cao, màu trắng; không có trong thiên

nhiên; nhân tạo bằng cách nhiệt phân $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ở $500-600^\circ\text{C}$; được sử dụng làm chất hấp phụ trong sắc ký, chất xúc tác và giá mang chất xúc tác.

- + Nhôm oxyd α , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, tinh thể lục phương, không màu, rất bền và trơ về hoá học; nhân tạo bằng cách nung $\text{Al}(\text{OH})_3$ trên 1000°C ; tồn tại trong thiên nhiên (gọi là corandum) rất cứng; nóng chảy ở 2070°C ; dùng làm đá mài, bột mài, vật liệu chịu lửa, để sản xuất nhôm. Corandum tinh khiết lẫn vết Fe^{2+} , Ti^{4+} có màu lam là đá quý xaphia; lẫn vết Cr^{3+} có màu đỏ là đá quý ruby.
- + Các muối kép hay phèn. Công thức thông dụng của phèn là $\text{M}_2^+\text{M}_2^{3+}(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, trong đó $\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ti}^+$ và $\text{M}^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti}^{3+}$. Mẫu gốc cho các phèn là $\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (phèn chua), dùng trong sản xuất giấy, nhuộm, thuộc da, đánh trong nước, vì thuỷ phân tạo nhôm hydroxyd được hấp phụ trên vải, sợi, da, giấy có tác dụng cố định các chất màu và kết dính các thể sợi với nhau, hoặc hấp phụ các chất lơ lửng trong nước rồi kéo chúng lắng xuống.

1.5. Vai trò và ứng dụng trong Y - Dược. Độc tính

1.5.1. Bor

- B và các hợp chất của nó có độc tính ở lượng lớn, cả khi nuốt phải hoặc hấp thu thường xuyên qua vùng da bị tổn thương hoặc viêm, đặc biệt ở trẻ nhỏ. Tuy vậy, bor và silic được coi là có liên quan đến chuyển hoá và ổn định của xương và răng.
- Acid boric và borat không có tính sát trùng, chỉ có tính kìm khuẩn yếu, được dùng làm chất chống nhiễm khuẩn ngoài da.
- + Acid boric, $\text{H}_3\text{BO}_3 = 61,84$, bột trắng hay vẩy, giữa các phân tử có liên kết hydro; dùng pha dung dịch rửa mắt 3% hoặc pha trong glycerin để bôi họng.
- + Natri tetraborat, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 381,37$; làm thuốc kìm khuẩn nhẹ, súc miệng, bôi cổ họng, rửa mắt, trong cream bôi ngoài da; chế các dung dịch đậm cho thuốc nhỏ mắt.
- + Natri perborat (hay peroxyborat), $\text{Na}_2[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_4] = 199,62$; làm thuốc chống nhiễm trùng tại chỗ thuộc loại oxy hoá (vì giải phóng H_2O_2).

1.5.2. Nhôm

- Không có vai trò sinh học. Ngược lại, đã thấy độc tính mạn của nhôm ảnh hưởng đến não biểu hiện ra ở người cao tuổi.

- Nhiều hợp chất của nhôm không tan được dùng làm thuốc kháng acid (antacid) dạ dày.
- + Nhôm hydroxyd, $\text{Al}(\text{OH})_3 = 78,00$; làm dung dịch keo đông (gel) dùng trung hoà HCl của dịch vị trong trường hợp tăng acid ở bệnh loét dạ dày.
- + Kaolin là nhôm silicat hydrat hoá (ngậm nước), tồn tại trong thiên nhiên, thành phần không ổn định, công thức hoá học chủ yếu có thể viết là $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bột màu trắng hoặc ngà, trơn, không tan trong nước. Có khả năng hút thấm nên dùng làm bột rắc hoặc bột nhào để chữa bệnh ngoài da, loét, bỏng; cũng uống để bảo vệ niêm mạc dạ dày. Các chế phẩm được dùng có thể chỉ dùng riêng kaolin hoặc dùng hỗn hợp kaolin và pectin (chất keo hút nước, chủ yếu là các acid polygalacturonic bị metoxyl không đầy đủ, thường gặp trong hoa quả chín và một số bộ phận của cây).
- Bentonit là nhôm silicat hydrat hoá, dạng keo tự nhiên, công thức hoá học: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (có thể lẫn một lượng khoáng tạp khác); không tan trong nước và acid nhưng hút nước mạnh và trương nở gấp ~12 lần thể tích ban đầu. Đặc tính tạo gel của bentonit được vận dụng nhiều trong thực hành dược khoa, làm chất bảo vệ và ổn định các dạng thuốc huyền phù hoặc các dịch treo.

1.5.3. Gali - indi - tali

Không có ứng dụng trong dược, trừ các đồng vị phóng xạ ^{67}Ga , ^{111}In , ^{113}In và ^{201}Tl được sử dụng trong nghiên cứu chẩn đoán.

- Ga^{3+} có tính chất rất giống Fe^{3+} . Nó gắn với transferin (một protein vận chuyển sắt) và tỏ ra hữu ích trong điều trị chứng tăng calci huyết có liên quan đến ung thư.
- Tali là một trong những chất độc nhất và được hấp thu qua ruột, qua da tương tự arsenic. Tl^+ tương tự K^+ ở chỗ TlOH là một base mạnh và muối của chúng là đồng hình. Tính độc của tali được sử dụng làm chất diệt côn trùng, kiến độc; bị lạm dụng làm mỹ phẩm (thuốc mỡ, cream bôi ngoài da để làm rụng lông tóc) có thể gây chết người.

2. NHÓM IIIB (CÁC NGUYÊN TỐ D): Sc - Y - La - Ac

2.1. Trạng thái thiên nhiên

Scandi, ytri, lanthan và actini là những nguyên tố rất phân tán trong tự nhiên, không có khoáng vật đặc trưng. Chúng thường lẫn trong quặng đa kim loại lanthanid và thori. Actini là nguyên tố phóng xạ thiên nhiên, lượng rất nhỏ trong quặng uran.



2.2. Những đặc tính nguyên tử và vật lý chủ yếu

Bảng 15.3. Những đặc tính nguyên tử và vật lý của nguyên tố IIIB: Các nguyên tố d

Nhóm IIIB (nguyên tố d)	Tên nguyên tố	Bán kính nguyên tử (Å°)	Bán kính ion (Å°)	Năng lượng ion hoá thứ nhất (eV)	Độ âm điện (thang Pauling)	Khối lượng riêng (g/cm ³)	Nhiệt độ nóng chảy (°C)	Nhiệt độ sôi (°C)	% trong vỏ quả đất
21 Sc 49,95591 3d ¹ 4s ² (+3)	Scandi	1,51	0,81 (+3)	6,7	1,54	2,99	1541	2831	0,44
39 Y 88,9059 4d ¹ 5s ² (+3)	Ytri	1,80	0,93 (+3)	6,5	1,53	4,47	1530	3340	0,022
57 La 138,9055 5d ¹ 6s ² (+3)	Lanthan	1,87	1,15 (+3)	5,6	1,3	6,19	920	3470	4,5.10 ⁻⁴
89 Ac (227) 6d ¹ 7s ² (+3)	Actini	2,03	1,20 (+3)	5,1	1,25	10,1	1050	3300	~10 ⁻¹²

2.3. Liên quan giữa cấu tạo và tính chất

1/ Đây là 4 nguyên tố đầu các dãy chuyển tiếp ngoài - những nguyên tố d. Chúng đều có 3 electron hoá trị $(n-1)d^1ns^2$ và số oxy hoá đều là +3.

2/ Sc, Y, La, Ac là những kim loại hơi mềm; màu trắng bạc; nhiệt độ nóng chảy và sôi cao; hoạt động hoá học khá mạnh (chỉ kém kim loại kiềm và kiềm thổ) và tăng dần từ trên xuống dưới nhóm (khác với các nhóm B khác, vì chưa chịu ảnh hưởng của sự co lanthanid, co actinid và chưa có hiệu ứng cặp trở ns^2 nên cả 3 electron hoá trị đều dễ tách ra tạo số oxy hoá +3).



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

3/ Thế điện cực chuẩn của cả 4 kim loại đều âm, vì vậy chúng đều tác dụng với acid loãng (H_2SO_4 , HCl) giải phóng hydro và tạo các muối E^{3+} hoặc tác dụng với nước giải phóng hydro và tạo ra các base $\text{E}(\text{OH})_3$ có tính base mạnh dần từ $\text{Sc}(\text{OH})_3$ đến $\text{Ac}(\text{OH})_3$.

4/ Các muối chứa E^{3+} thông dụng tan trong nước là nitrat, clorid, acetat. Còn các muối fluorid, carbonat, phosphat và oxalat của E^{3+} rất ít tan.

5/ Cả 4 kim loại trong nhóm không có công dụng quan trọng. La tạo hợp kim với các lanthanid để làm đá lửa, pha thêm vào các hợp kim khác để chống gỉ, tăng chịu nhiệt.

Sc kim loại dùng trong kỹ thuật điện chân không vì khử khí tốt. Những ferit chứa lượng nhỏ Sc_2O_3 , Y_2O_3 được dùng trong bộ nhớ của thiết bị giải - tính nhanh.

3. NHÓM IIIB (CÁC NGUYÊN TỐ F): LANTHANID VÀ ACTINID

Đặc tính nguyên tử và vật lý, nguồn thiên nhiên, một số tính chất hoá học và ứng dụng trong kỹ thuật đã được trình bày tóm tắt trong bảng 11.1, bảng 11.2 và mục 3, chi tiết ở mục 3.4.2 (chương 11).

4. NHÓM IIIB: VAI TRÒ VÀ ỨNG DỤNG TRONG Y - DƯỢC

Các nguyên tố IIIB ít có ý nghĩa, vai trò và ứng dụng trong Y - Dược học.

$^{90}_{39}\text{Y}$ là chất phóng xạ β , có thời gian bán huỷ 65h. Dung dịch ytri clorid tạo dung dịch keo phóng xạ pH = 7,0-7,8 được dùng trong điều trị bệnh máu ác tính.

Một số hợp chất của lanthan (La), neodymi (Nd) và praseodymi (Pr) có tác dụng kéo dài thời gian đông máu nên đã có vận dụng làm thuốc chống đông.

Phức oxalat của Ce^{3+} đã từng làm thuốc chống nôn kéo dài.

Chương 16

NGUYÊN TỐ NHÓM IV

MỤC TIÊU

1. Dựa vào cấu tạo nguyên tử, giải thích nguyên nhân sự đa dạng của các đơn chất và hợp chất của C, Si.
2. Chỉ ra các liên kết trong các loại khoáng silicat và ứng dụng của silicat trong Y - Dược.
3. Kể ra những chất có độc tính cao của C, Pb và giải thích cơ chế gây độc của chúng.

1. NHÓM IVA: C - Si - Ge - Sn - Pb

1.1. Trạng thái thiên nhiên. Chế tạo và ứng dụng của đơn chất

Bảng 16.1. Nguồn thiên nhiên, chế tạo và ứng dụng của nguyên tố nhóm IVA

Nguyên tố	Nguồn thiên nhiên chủ yếu	Chế tạo nguyên tố	Ứng dụng của đơn chất
Carbon	Graphit; kim cương; than mỏ (hoá thạch yếm khí thực vật); dầu mỏ (sản phẩm phân huỷ yếm khí động vật); carbonat; CO_2	Tồn tại tự do; hoặc nung nóng thiếu không khí các loại dầu mỏ và than	- Graphit: làm composit, điện cực, phụ gia dầu bôi trơn, dụng cụ nung nhiệt độ cao - Kim cương: trang sức, mũi khoan - Các loại than: làm chất khử trong luyện kim, chất hấp phụ, tẩy trắng đường, chất độn cao su lốp xe
Silic	Thạch anh (SiO_2); các khoáng silicat	Khử K_2SiF_6 bằng Al, hoặc khử SiO_2 bằng Mg, sau đó tinh chế	Làm chất bán dẫn, thuỷ tinh, gốm sứ
Germani	Germanit (GeO_2^{2-} , hỗn hợp với sulfid của Cu, Fe, Ge)	Đốt quặng trong O_2 , sau khử GeO_2 bằng H_2 và tinh chế	Làm chất bán dẫn, cửa sổ máy hồng ngoại và các thấu kính
Thiếc	Cassiterit (SnO_2)	Khử SnO_2 bằng C ở nhiệt độ cao	Chống ăn mòn các bình thép, làm que hàn, tạo hợp kim đồng đỏ và thiếc - chì
Chì	Galen (PbS)	Đốt quặng trong oxy tới PbO , sau khử bằng C và tinh chế điện phân	Chế acquy, làm que hàn, đạn súng, các thiết bị chắn phóng xạ

Carbon phổ biến trong vũ trụ hơn trên Trái đất. Ngược lại, silic là nguyên tố phổ biến thứ ba trong vỏ quả đất, sau oxy và hydro [15 nguyên tố phổ biến nhất trên Trái đất, chiếm tới 96,4% nguyên tử, xếp theo thứ tự giảm dần là:

O H Si Al Na Fe Ca Mg K Ti C P Mn N S

Nếu tính theo % khối lượng thì Si đứng thứ 2 sau oxy, còn C đứng thứ 14 trong số 17 nguyên tố có khối lượng nhiều nhất xếp theo thứ tự giảm dần như sau:

O Si Al Fe Ca Na K Mg H Ti Cl P Mn C S Ni Co]

Chì là sản phẩm cuối cùng của hầu hết các quá trình phân huỷ phóng xạ và là một trong vài ba kim loại nặng phổ biến nhất trên Trái đất.

1.2. Những đặc tính nguyên tử và vật lý chủ yếu

Bảng 16.2. Những đặc tính nguyên tử và vật lý của nguyên tố nhóm IVA

Nhóm IVA	Tên nguyên tố	Bán kính nguyên tử (Ao)	Bán kính ion (Ao)	Năng lượng ion hoá thứ nhất (eV)	Độ âm điện (thang Pauling)	Khối lượng riêng (g/cm ³)	Nhiệt độ nóng chảy (oC)	Nhiệt độ sôi (oC)	% trong vỏ quả đất
6 C 12,011 2s ² 2p ² (-4 đến +4)	Carbon	0,77	2,60 (-4) 0,30 (+4)	11,264	2,5	2,27	4100	Không ổn định	2,7.10 ⁻²
14 Si 28,0855 3s ² 3p ² (-4 đến +4)	Silic	1,17	2,71 (-4) 0,54 (+4)	8,149	1,8	2,34	1420	~3280	27,7
32 Ge 72,61 4s ² 4p ² (+2, +4)	Germani	1,22	0,87 (+2) 0,67 (+4)	8,09	1,8	5,32	945	2850	7.10 ⁻⁴
50 Sn 118,710 5s ² 5p ² (+2, +4)	Thiếc (stanium)	1,41	0,93 (+2) 0,83 (+4)	7,30	1,8	7,26	232	2623	6.10 ⁻⁴
82 Pb 207,2 6s ² 6p ² (+2, +4)	Chì (plumbum)	1,54	1,20 (+2) 0,91 (+4)	7,38	1,9	11,34	327	1751	1.10 ⁻³



**THƯ VIỆN
HUBT**

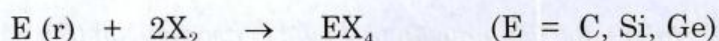
TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

1.3. Các phản ứng chung

Tất cả các tính chất hoá học của nguyên tố đều thể hiện trong nhóm IVA: C là phi kim; Si - Ge là á kim; còn Sn và Pb là những kim loại. Chỉ riêng thông tin về các hợp chất của C và Si đủ chứa đầy cả một thư viện: hoá hữu cơ và sinh hoá dựa trên carbon, còn địa hoá học, công nghệ điện tử và một phần hoá học polymer dựa trên silic.

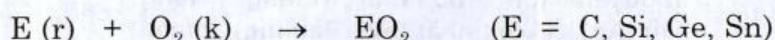
Dưới đây là một số phản ứng điển hình của nhóm IVA. Nhiều phản ứng cụ thể cho mỗi nguyên tố và cơ chế chung của chúng được trình bày ở những phần tiếp theo.

1/ Các nguyên tố bị oxy hoá bởi halogen (X_2):



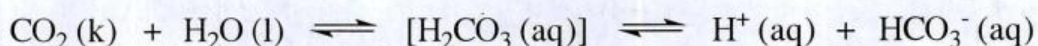
Đối với Sn và Pb thì tạo SnX_2 , PbX_2 bền hơn.

2/ Các nguyên tố bị oxy hoá bởi oxy:

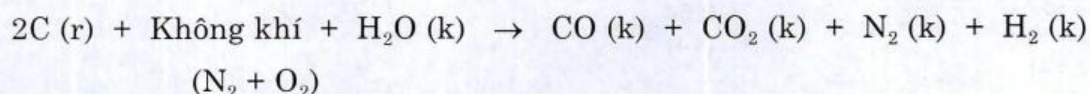


Còn Pb tạo ra PbO .

Các oxyd trở nên base hơn khi xuống dưới nhóm. Phản ứng của CO_2 với nước tạo nên độ acid yếu của nước sạch thiên nhiên:



3/ Không khí và hơi nước dẫn qua than cốc nóng đỏ tạo ra hỗn hợp nhiên liệu khí:



4/ Hydrocarbon cháy với oxy tạo CO_2 và H_2O . Ví dụ, phản ứng của methan dùng sản xuất nhiệt và điện:

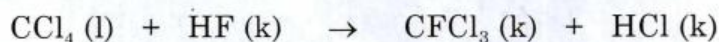


5/ Carbide kim loại phản ứng với nước cho acetylen:



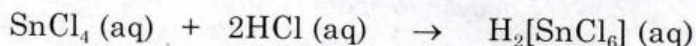
Khí được sử dụng để điều chế các hợp chất hữu cơ hoặc làm nhiên liệu hàn.

6/ Phản ứng chế tạo freon:

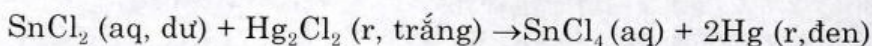
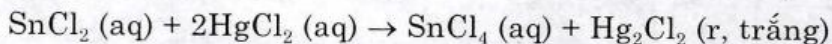
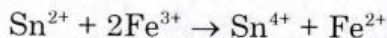


Triclorofluoromethan gọi là freon-11, chất làm lạnh lý tưởng trong các thiết bị làm mát, tủ lạnh... đã được sử dụng trên toàn thế giới, nhưng đang góp phần làm nóng trái đất và phá huỷ tầng ozon.

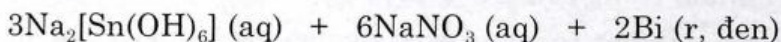
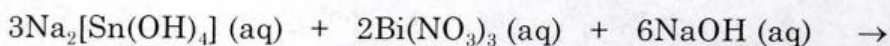
· 7/ Các halogenid của Sn^{4+} , Pb^{2+} dễ tạo phức:



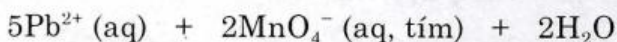
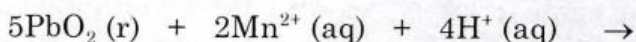
8/ Ge^{2+} , Sn^{2+} có tính khử mạnh:



Trong môi trường kiềm, Sn^{2+} chuyển thành stannit $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ có thể khử Bi^{3+} đến kim loại:



Tính oxy hoá mạnh của Pb^{4+} :



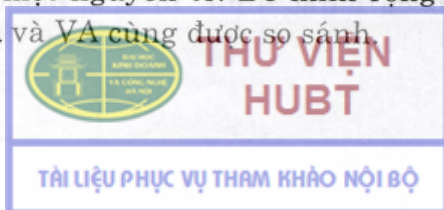
1.4. Liên quan giữa cấu tạo và tính chất

1.4.1. Nguyên tử của các nguyên tố nhóm IVA có 4 electron hoá trị. Cấu hình electron ở trạng thái cơ bản ns^2np^2 (một cặp electron và hai electron độc thân) dễ tạo ra 4 electron độc thân ns^1np^3 khi nhận năng lượng kích thích. Năng lượng tiêu tốn để chuyển electron từ $ns^2 \rightarrow np$ dễ dàng được bù lại bởi năng lượng giải phóng khi tạo liên kết hoá học. Cho nên hầu hết các hợp chất của C và Si có hoá trị bốn. Số oxy hoá của các nguyên tố nhóm này thấp nhất là -4 và cao nhất là +4. Do hiệu ứng cặp trơ, số oxy hoá +2 bền dần đối với các nguyên tố nặng hơn trong nhóm.

1.4.2. Carbon không có orbital hoá trị d nên số phối trí lớn nhất của nó là 4. Các nguyên tố còn lại có thể tạo được các hợp chất có số phối trí lớn hơn. Ví dụ: CF_4 , SiF_6^{2-} , SnF_8^{4-} và ở nhiều phức chất khác.

1.4.3. Loại liên kết giữa các nguyên tử ảnh hưởng đến tính chất của đơn chất

- Bảng 16.3 cho thấy nhiệt độ nóng chảy và nhiệt hoá hơi phụ thuộc vào loại liên kết trong một nguyên tố. Để nhìn rộng hơn sự phụ thuộc đó, các nhóm IIIA, IVA và VA cũng được so sánh.



Bảng 16.3. Loại liên kết và nhiệt độ nóng chảy (t_{nc}^o), nhiệt hoá hơi (ΔH_{hh}) của các nguyên tố nhóm IIIA, IVA, VA

Nhóm IIIA				Nhóm IVA				Nhóm VA			
Nguyên tố	Loại liên kết	t_{nc}^o (°C)	ΔH_{hh} (kJ/mol)	Nguyên tố	Loại liên kết	t_{nc}^o (°C)	ΔH_{hh} (kJ/mol)	Nguyên tố	Loại liên kết	t_{nc}^o (°C)	ΔH_{hh} (kJ/mol)
B		2180	23.6	C		4100	Rất cao	N		-210	0.7
Al		660	10.5	Si		1420	50.6	P		44.1	2.5
Ga		30	5.6	Ge		945	36.8	As		816	27.7
In		157	3.3	Sn		232	7.1	Sb		631	20.0
Tl		304	4.3	Pb		327	4.8	Bi		271	10.5



Liên kết kim loại



Mạng liên kết cộng hoá trị



Phân tử cộng hoá trị

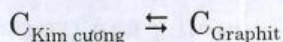
Sự giảm mạnh t_{nc}^o giữa các mạng cộng hoá trị của C và Si là do liên kết dài hơn và yếu hơn trong cấu trúc của Si.

Sự thay đổi từ mạng cộng hoá trị sang liên kết kim loại dẫn đến t_{nc}^o giảm đột ngột từ Ge đến Sn và Pb. Xu hướng này cũng xảy ra trong các nhóm IIIA, VA.

Theo chiều ngang của chu kỳ, t_{nc}^o và ΔH_{hh} tăng mạnh khi chuyển từ liên kết kim loại sang mạng lưới cộng hoá trị và giảm rất đột ngột sang phân tử cộng hoá trị.

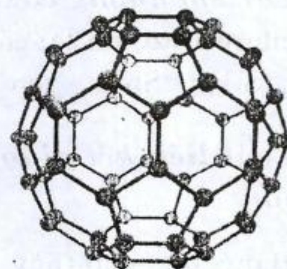
- Loại liên kết giữa các nguyên tử tạo ra các thể thù hình, dạng kết tinh hay dạng phân tử khác nhau của cùng một đơn chất.

Carbon cung cấp những ví dụ điển hình về hiện tượng thù hình. Graphit (than chì) và kim cương cấu tạo từ một loại nguyên tố là carbon, nhưng tính chất của 2 thể thù hình ấy lại khác nhau đến khó hình dung: một chất đen, mềm, dẫn điện, còn chất kia trong suốt, cực kỳ rắn, không dẫn điện. Nguyên nhân chỉ vì liên kết C-C trong 2 thể thù hình là khác nhau (xem Hoá đại cương). [cân bằng giữa kim cương và graphit:



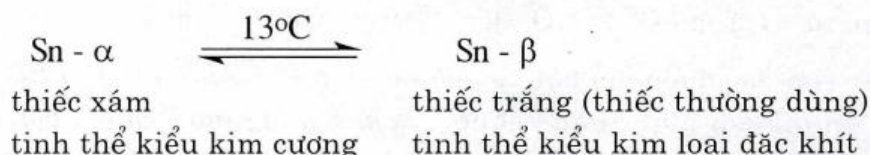
với $\Delta H_f^o = -1,896 \text{ kJ/mol}$; $\Delta S_{\text{ph}}^o = 3,247 \text{ J/mol.K}$ và $\Delta G_f^o = -2,866 \text{ kJ/mol}$.

Như vậy, ở điều kiện thường, sự chuyển kim cương thành than chì là quá trình tự diễn biến, tuy nhiên tốc độ cực kỳ chậm. Than chì bền, ổn định hơn kim cương, vì thế được chọn làm trạng thái chuẩn của carbon]. Năm 1990, người ta phát hiện và điều chế được một dạng thù hình mới của carbon gồm các phân tử C_n , gọi chung là fulleren có dạng hình như quả bóng đá (hình 16.1).



Hình 16.1. Cấu trúc của fulleren gồm 60 nguyên tử carbon (C_{60})

Hai dạng tinh thể thù hình của thiếc có cân bằng:



Ở nhiệt độ $< 13^{\circ}\text{C}$, thiếc trắng β kiểu tinh thể đặc khít chuyển thành dạng thiếc xám α kiểu tinh thể “rỗng” hơn đã làm cho nó vỡ ra thành mảnh vụn. Các dụng cụ, mối hàn được làm từ thiếc trắng gặp nhiệt độ thấp có thể bị vỡ vụn và hỏng, gọi là “bệnh thiếc”.

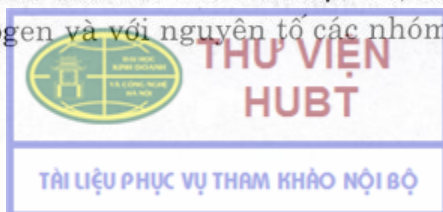
1.4.4. Loại liên kết làm thay đổi tính chất các hợp chất

- Với 4 trong số 8 electron hoá trị có thể có, cùng với các giá trị năng lượng ion hoá và độ âm điện ở khoảng trung gian, các nguyên tố nhóm IVA có một phạm vi rộng về các tính chất hoá học: từ các hợp chất đồng hoá trị điển hình và phong phú của carbon đến các hợp chất ion của chì.
- Độ âm điện trung gian của C là 2,5 đảm bảo rằng nó luôn luôn tạo thành liên kết đồng hoá trị, nhưng các thành viên lớn hơn của IVA tạo thành các liên kết có tính ion tăng dần. Si và Ge tạo thành các liên kết đồng hoá trị phân cực mạnh với các phi kim, ví dụ liên kết Si–O rất bền ($E_{\text{lk}} = 368 \text{ kJ/mol}$). Liên kết này có vai trò trong sự ổn định về vật lý và hoá học của bề mặt rắn Trái đất. Liên kết của Sn và Pb với các phi kim mang tính ion nhiều hơn.
- Sau silic có sự chuyển sang trạng thái oxy hoá thấp hơn, ổn định và phổ biến hơn, như quy tắc chung đã rút ra ở nhóm IIIA phía trước. Chẳng hạn, ở silic có trạng thái oxy hoá +4 ổn định và phổ biến hơn trạng thái +2, trong khi các hợp chất của thiếc và chì ở trạng thái +2 lại ổn định hơn +4. Cụ thể là, SnCl_4 và PbCl_4 là những chất lỏng, có thể tan trong dung môi hữu cơ, kém bền với nhiệt. Còn SnCl_2 và PbCl_2 là những chất rắn, tan trong nước, nhiệt độ nóng chảy khá cao. SnO và PbO ổn định hơn SnO_2 và PbO_2 , vì ion Sn^{2+} , Pb^{2+} gây phân cực O^{2-} kém hơn, nên liên kết Sn–O và Pb–O mang ít tính ion hơn và ổn định hơn.

1.4.5. Những điểm nổi bật về hoá học của carbon

- Giống như các nguyên tố chu kỳ 2, carbon là nguyên tố bất thường trong nhóm. Thực ra, không một nguyên tố nào trong Bảng tuần hoàn có tính chất tương tự carbon.

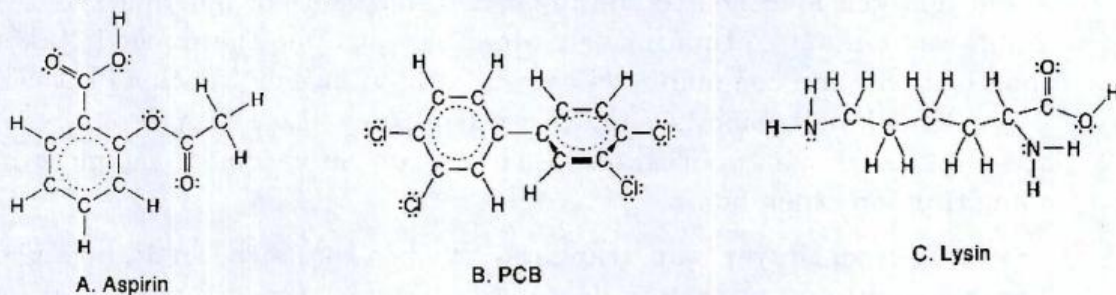
C tạo thành các liên kết với các kim loại IA, IIA, với nhiều kim loại chuyển tiếp, với các halogen và với nguyên tố các nhóm lân cận: B, Si, N, O, P



và S. Trong các hợp chất, carbon biểu thị tất cả mọi trạng thái hoá trị của nhóm, từ +4 trong CCl_4 , CO_2 đến -4 trong CH_4 .

- Hai đặc điểm nổi bật về hoá học của C là *khả năng tự liên kết với chính mình* (sự hình thành chuỗi) và *khả năng tạo liên kết bội*. Do kích thước nhỏ và khả năng có 4 liên kết, C có thể tạo thành chuỗi, nhánh, vòng dẫn đến cấu trúc vô số. Cộng thêm vô số nguyên tử H, một số O và N, cùng một ít S, P và halogen, ta thấy cả một thế giới hữu cơ. Hình 16.2 là 3 trong số vài triệu chất hữu cơ đã biết.

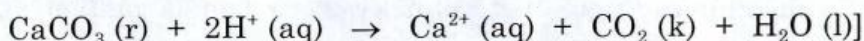
Liên kết bội phổ biến trong các hợp chất của carbon, bởi vì liên kết C-C đủ ngắn (kích thước nguyên tử C nhỏ) để cho sự xen phủ các orbital 2p mới được làm đầy một nửa (chú ý rằng, các nguyên tố khác của IVA lớn hơn, nên liên kết E-E trở nên dài hơn và yếu hơn từ trên xuống dưới nhóm. Vì lẽ đó, chuỗi Si dài nhất chỉ có 8 nguyên tử, chuỗi Ge chỉ có 5. Những liên kết dài hơn này ngăn cản sự xen phủ cần thiết đối với các liên kết π_{p-p} . Hơn nữa, orbital d trống của các nguyên tử này làm cho chuỗi nhạy cảm hơn trước sự tấn công hoá học nên thiếu ổn định hơn chuỗi C).



Hình 16.2. Ba hợp chất hữu cơ

- A. Aspirin (acid acetylsalicylic).
 B. Một trong số các PCB (polychlorinat biphenyl).
 C. Lysin (một amino acid).

- Ngược với các hợp chất hữu cơ, các hợp chất vô cơ của C đều đơn giản. Các carbonat kim loại là dạng khoáng chính. Đá vôi, đá hoa cương, san hô và vài loại khác được tìm thấy trong các lớp trầm tích khổng lồ khắp nơi trên thế giới [chúng bảo vệ các mặt nước trước sự phá huỷ của các cơn mưa acid, do phản ứng:

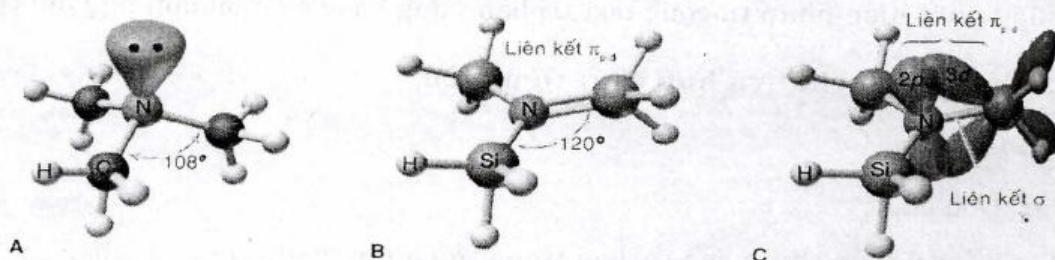


1.4.6. Những điểm nổi bật về hoá học của silic

- Khác với C, ở Si có orbital d trống dành cho các phản ứng hoá học, tạo ra kiểu liên kết π_{p-d} có tính chất liên kết đôi. Điều này cho phép hiểu



được vì sao halogenid của Si mặc dù có độ dài liên kết Si-X dài hơn liên kết C-X tương ứng nhưng vẫn có năng lượng liên kết lớn hơn (bảng 6-6, chương 6). Lý do là, liên kết Si-X có tính chất liên kết đôi: ngoài liên kết σ , còn có liên kết π_{p-d} do sự xen phủ orbital p của halogen và orbital d của Si. Cũng do sự hình thành liên kết π_{p-d} nên phân tử trimethylamin có dạng hình tháp như NH_3 , còn phân tử trisilylamin lại có dạng phẳng như BF_3 (hình 16.3).



Hình 16.3. Ảnh hưởng của liên kết π_{p-d} đến cấu trúc của trisilylamin

- A. Cấu hình phân tử của trimethylamin dạng tháp tương tự NH_3 .
 B. Cấu hình phân tử của trisilylamin dạng phẳng của khung N và Si.
 C. Cặp electron tự do trên orbital 2p của N xen phủ với orbital 3d trống của Si tạo liên kết π_{p-d} .

- Hoá học của Si là hoá học của liên kết Si-O. Cũng như carbon tạo thành chuỗi C-C vô cùng, nhóm -Si-O- lặp lại vô tận tạo ra hàng loạt các silicat - những chất khoáng quan trọng nhất trên Trái đất và cùng với các polymer tổng hợp chứa Si chúng có rất nhiều ứng dụng.

Từ cát đến đất sét thường cho đến thạch anh và đá quý, các hợp chất silicat chiếm dạng nổi trội của vật chất trong thế giới Vô cơ. Oxy - nguyên tố phổ biến nhất trên Trái đất cùng với silic - nguyên tố phổ biến kế tiếp, đã tạo nên các chất khoáng này và vì vậy chúng góp vào 4/5 số nguyên tử trên bề mặt Hành tinh.

Silicat tạo nên bởi những đơn vị gọi là nhóm orthosilicat, $-\text{SiO}_4^-$, với 4 nguyên tử O sắp xếp hình tứ diện quanh một nguyên tử Si ở trung tâm. Các đơn vị ấy nối với nhau qua những góc nối O bằng nhiều cách, tạo ra rất nhiều cấu trúc khoáng của vỏ Trái đất (những ví dụ được nêu ở phần sau).

1.4.7. Mỗi quan hệ giống nhau theo đường chéo cuối cùng được xét đến là cặp B - Si

Cả hai đều là phi kim; có tính bán dẫn điện; đều tạo các oxoanion (các borat và silicat); có mạng đồng hoá trị rộng rãi; tạo liên kết hydro theo lớp (ở acid boric và acid silicic); tạo ra các hợp chất dễ cháy, tính khử mạnh và nhiệt độ nóng chảy thấp với hydro (các boran $\text{B}_n\text{H}_{2n+2}$ và các silan $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ mạch ngắn).

1.4.8. Trong mối liên quan giữa cấu tạo và tính chất, từ nhóm IVA ta hãy nhìn lại nhóm IIIA và nhìn tới nhóm VA. Ở IIIA có sự chuyển tiếp từ nguyên tố s là những kim loại sang các nguyên tố p mà hầu hết là các á kim và phi kim. Khi nhìn ngang và nhìn chéo từ trái sang phải qua 3 nhóm (bảng 16.3), ta thấy những thay đổi chủ yếu về tính chất vật lý đi kèm với sự thay đổi từ kim loại đến mạng đồng hoá trị và về tính chất hoá học từ cation đến tứ diện đồng hoá trị. Ở nhóm VA, khi độ âm điện tăng lên và lớp vỏ electron hoá trị mở rộng, thì liên kết đồng hoá trị xuất hiện thường xuyên hơn, cũng như lần đầu xuất hiện phân tử cộng hoá trị bền vững và các anion đơn nguyên tử.

1.5. Những đơn chất và hợp chất tiêu biểu

1.5.1. Carbon

– Đơn chất:

- + Các nguồn chính của carbon trong thiên nhiên ghi tóm tắt ở bảng 16.4. Mọi nguồn carbon đều là hỗn hợp của 2 đồng vị bền: ^{12}C (98,89%) và ^{13}C (1,11%). $^{12}\text{C} = 12,0000$ là cơ sở của thước đo khối lượng nguyên tử. Ngoài ra, carbon còn một đồng vị phóng xạ ^{14}C với chu kỳ bán rã 5730 năm, có tỷ lệ rất nhỏ, luôn có mặt trong khí quyển ở dạng CO_2 . Sau khi chết, sinh vật ngừng đồng hoá những lượng mới của ^{14}C và lượng ^{14}C trong xác giảm xuống theo thời gian do sự phân huỷ phóng xạ. Theo đó, người ta có thể xác định được thời điểm mà sinh vật đã chết.
- + Carbon tinh thể: trong thiên nhiên có 2 dạng thù hình quen thuộc là *Kim cương* (thuộc hệ lập phương tâm mặt, mỗi nguyên tử carbon ở trạng thái lai hoá sp^3) và *graphit* (thuộc hệ lục phương hoặc thoi thẳng, mỗi nguyên tử carbon lai hoá sp^2).
- + Carbon vô định hình: có thể xem các loại *than gỗ* (tạo thành khi đốt cháy gỗ trong điều kiện thiếu không khí); *than cốc* (tạo thành khi chưng cất than đá); *than hoạt* (là than gỗ được chế tạo theo những phương pháp đặc biệt); *than muội* (tạo thành khi phân huỷ chất hữu cơ ở pha khí hoặc đốt cháy không hoàn toàn các loại dầu xấu); *than xương* (chế tạo bằng cách đốt xương) là carbon vô định hình. Sự thật, các loại than đều là những dạng vi tinh thể của than chì (graphit), ở nhiệt độ cao chúng đều chuyển thành than chì.

Các loại than có nhiều ứng dụng thực tế: than cốc trong luyện kim; than gỗ trong luyện kim màu; than hoạt, than xương làm chất hấp phụ chất khí, chất độc, chất màu; than muội rất mịn được dùng làm chất khử trong hoá học, làm mực in, mực tàu, giấy than, chất độn tạo màu và làm bền cho cao su chế các loại lốp xe.

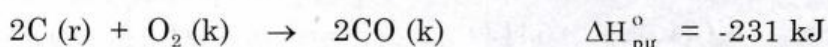


**THƯ VIỆN
HUBT**

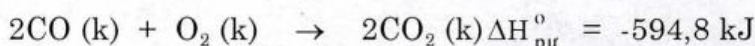
TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

– Hợp chất:

- + Carbon monooxyd, CO. Chất khí không màu, không mùi, nhẹ hơn không khí, khó hoá lỏng ($t_s^\circ = -192^\circ\text{C}$), khó hoá rắn ($t_{nc}^\circ = -204^\circ\text{C}$), ít tan trong nước. Tạo thành khí carbon và các hợp chất của nó cháy thiếu không khí [nên cũng hình thành trong khí xả của các động cơ]:



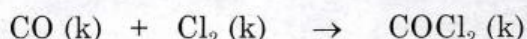
Ở 700°C , CO cháy trong không khí:



Do những phản ứng đó mà CO được dùng làm chất khử oxyd kim loại trong lò cao, làm nhiên liệu giống như hợp chất hữu cơ 1C. CO cũng được sử dụng rộng rãi trong sản xuất methanol, formaldehyd và các hợp chất công nghiệp quan trọng khác.

CO có cấu tạo: $\text{C}=\text{O}$: giống N_2 : $\text{N}\equiv\text{N}$: nên rất bền. Tuy nhiên, CO có momen lưỡng cực khác 0 và giống ion cyanid $[\text{:C}\equiv\text{N:}]$ cả về số electron hoá trị, nên cả CO và CN^- đều rất độc. Khi chúng vào máu sẽ gắn chặt với Fe^{2+} trong hemoglobin và các protein chứa sắt khác dưới dạng những phức bền, khiến cho hồng cầu không còn vận chuyển được oxy đến các tế bào.

Khi có ánh sáng và than hoạt xúc tác, CO tác dụng với Cl_2 tạo thành phosgen là chất cực kỳ độc (chất độc chiến tranh):



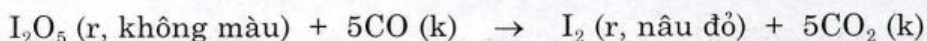
Carbon monooxyd là chất khí gây ô nhiễm môi trường, đặc biệt trong khu vực sản xuất.

Để phát hiện vết CO trong không khí, người ta sử dụng phản ứng khử của nó đối với các kim loại quý như paladi, vàng, platin. Chẳng hạn, phản ứng thường dùng là:



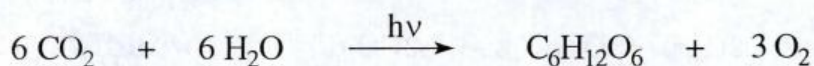
Paladi rắn tách ra làm cho màu đỏ của dung dịch PdCl_2 trở nên đậm hơn.

Để định lượng CO, người ta dùng phản ứng khử của nó đối với iod pentaoxyd:

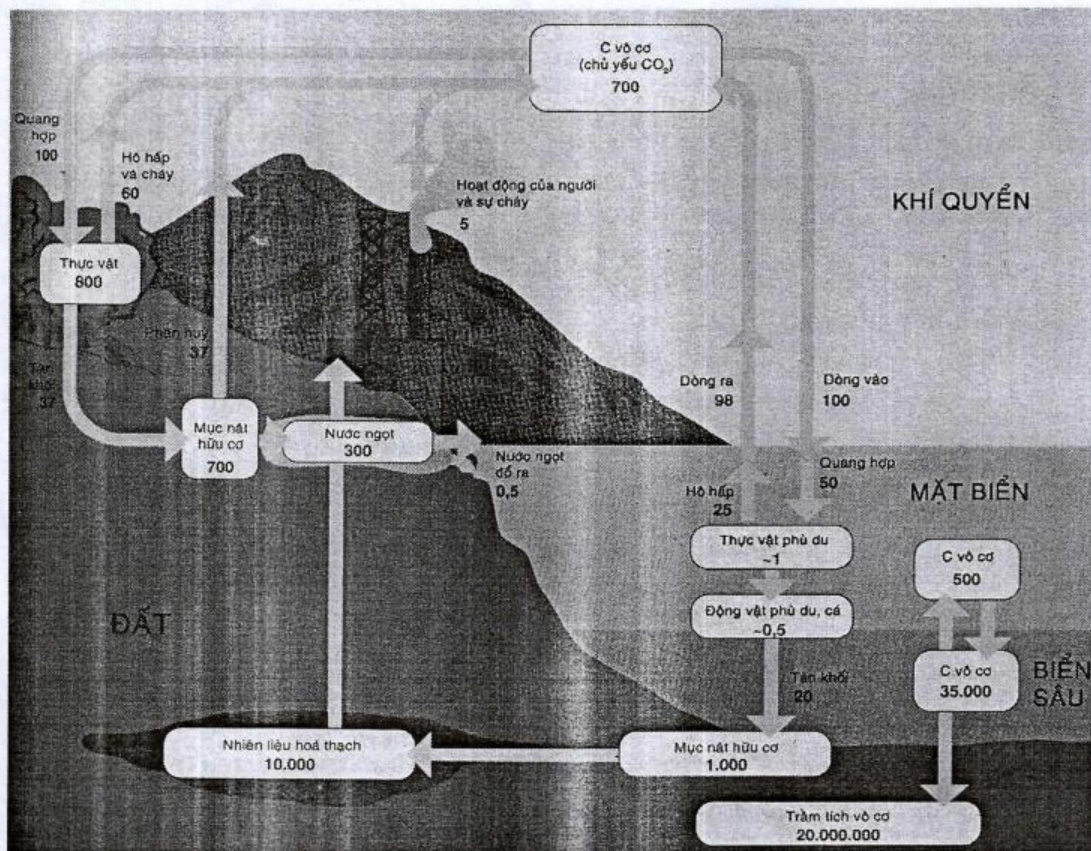


- + Carbon dioxyd, CO_2 . Phân tử có cấu trúc thẳng $\text{O}=\text{C}=\text{O}$; là chất khí không màu, có mùi, vị hơi chua, nặng hơn không khí; dễ hoá lỏng, dễ hoá rắn ($t_{nc}^\circ = -57^\circ\text{C}$ ở 5atm); độ tan ở 25°C là 1,7 L (CO_2)/1 L (nước)

tạo ra dung dịch của acid carbonic H_2CO_3 (nên CO_2 còn được gọi là anhydrid carbonic hay khí *carbonic*). CO_2 là một thành phần của khí quyển, các nguồn nước sạch thiên nhiên có pH acid nhẹ là do CO_2 hoà tan. Cây xanh hấp thụ CO_2 trong khí quyển và tiến hành phản ứng quang hợp tạo ra carbonhydrat và giải phóng O_2 :



CO_2 giữ vai trò chủ yếu trong chu trình tự nhiên của carbon (hình 8).



Hình 16.4. Chu trình carbon: các nguồn và những chuyển hoá chủ yếu của Carbon trong tự nhiên. Chú ý rằng, khí quyển là "đường ngầm" luân chuyển của carbon giữa đất và biển; CO_2 được hằng định bởi hoạt động của các sinh vật.

(Chú ý: con số trong khung chỉ độ lớn của nguồn; con số dọc theo các mũi tên chỉ sự chuyển hoá hàng năm của nguyên tố. Giá trị của các số trong hình là $\times 10^9$ tấn).

Khí carbonic là sản phẩm oxy hoá cuối cùng của tất cả các nhiên liệu chứa carbon. Trong công nghiệp, CO_2 được sử dụng là chất làm lạnh; dập tắt lửa; tạo gas cho các đồ uống; sản xuất urê $\text{O}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ (khi kết hợp CO_2 với NH_3) dùng làm phân bón, đồ nhựa.



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

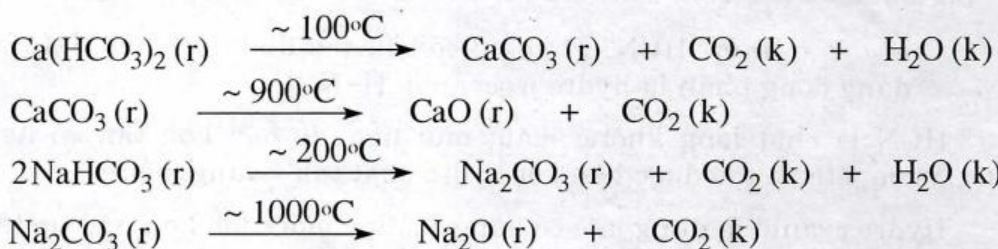
CO_2 không độc, nhưng làm ngạt thở nếu nồng độ lớn. Nó không phải là chất gây ô nhiễm môi trường, nhưng sự tăng lên của nó trong khí quyển dẫn đến làm nóng Hành tinh do hiệu ứng nhà kính [CO_2 và hơi H_2O trong khí quyển không hấp thụ, do đó cũng không ngăn cản ánh sáng vùng khả kiến từ mặt trời chiếu lên bề mặt Trái đất. Tuy nhiên, cả CO_2 và hơi H_2O hấp thụ mạnh một bộ phận bức xạ nhiệt (vùng hồng ngoại có $\lambda > 140000\text{\AA}$) thoát ra từ mặt đất, như thể chúng là kính hay nhựa của các nhà trồng cây (nên gọi là hiệu ứng nhà kính), dẫn đến sự ấm lên của bầu khí quyển. Nếu lượng CO_2 tăng lên gấp đôi so với hiện tại thì nhiệt độ của mặt đất tăng thêm 4°C].

+ Carbonat. Acid carbonic tạo thành 2 loại muối: carbonat CO_3^{2-} và hydrocarbonat (còn gọi là bicarbonat) HCO_3^- .

Một số carbonat của kim loại kiềm và amoni, như Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ dễ tan trong nước; còn đa số ít tan.

Trái lại, hầu hết các muối hydrocarbonat như $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ đều dễ tan trong nước, trừ NaHCO_3 chỉ tan vừa phải.

Tất cả carbonat và hydrocarbonat tác dụng với acid đều giải phóng CO_2 , vì chúng là muối của acid yếu và kém bền. Các muối hydrocarbonat dễ bị nhiệt phân huỷ, còn muối carbonat phân huỷ ở nhiệt độ cao hơn (do quy luật của phân cực ion - xem chương 5). Ví dụ:



Natri carbonat được sử dụng để sản xuất thủy tinh, làm mềm nước, chất tẩy rửa, chế tạo các loại muối khác, trong sản xuất giấy, hấp thụ khí ô nhiễm SO_2 , loại lưu huỳnh khỏi các hợp kim, pha các dung dịch trong phân tích kiểm nghiệm.

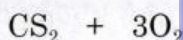
Trong thiên nhiên, carbonat nằm trong hai khoáng vật có lượng khổng lồ là calcit (CaCO_3 , đá vôi) và dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$).

+ Carbon disulfid, CS_2 .

Các hợp chất CS, CS_2 tương tự CO, CO_2 . Thường được sử dụng là CS_2 .

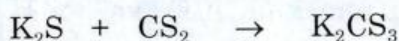
Carbon disulfid có cấu tạo đường thẳng như CO_2 : $\text{S}=\text{C}=\text{S}$.

Ở điều kiện thường, CS_2 tinh khiết là chất lỏng không màu; dễ bay hơi; mùi thơm; không tan trong nước và nặng hơn nước (tỷ khối $d = 1,26$); rất dễ cháy cho ngọn lửa màu xanh:



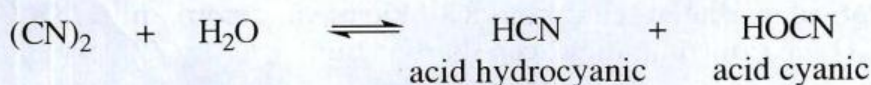
THƯ VIỆN
HUBT

Giống như CO_2 dễ chuyển thành CO_3^{2-} , carbon disulfid dễ chuyển thành trithiocarbonat:

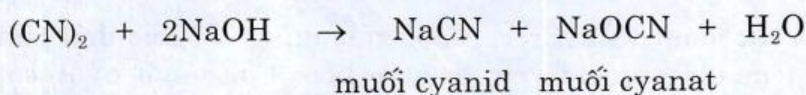


CS_2 là dung môi rất tốt để hoà tan Br_2 , I_2 , S, P, các chất béo, sáp, cao su, nhựa và nhiều chất hữu cơ khác. Lượng lớn CS_2 dùng cho sản xuất sợi nhân tạo. CS_2 rất độc nên cũng được dùng làm thuốc trừ sâu.

- + Khí cyan (hay cyanogen, dicyan) là những phân tử $(\text{CN})_2$ có cấu tạo thẳng $:\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}:$; không màu; mùi sốc; dễ hoá lỏng, hoá rắn; tan trong nước cho cân bằng:



Tan trong kiềm theo phản ứng:



Khí $(\text{CN})_2$ được coi là giả halogen, gần giống Br_2 và I_2 . Cyan là một khí rất độc.

- + *Hydro cyanid*, HCN. Phân tử có cấu tạo đường thẳng $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}:$ và có dạng đồng phân là hydro isocyanid $\text{H}-\text{N}\equiv\text{C}$:

HCN là chất lỏng không màu; mùi hắc; dễ bay hơi; tan vô hạn trong nước, rượu, ete do tạo được liên kết hydro chất tan - dung môi.

Hydro cyanid là dung môi có hằng số điện môi ϵ lớn hơn nước (~ 120 so với ~ 80) và giữa các phân tử có liên kết hydro:



HCN là chất cực kỳ độc.

Trong nước, HCN là acid hydrocyanic, một acid rất yếu:



vì thế các muối cyanid trong nước tạo ra môi trường kiềm:



Chỉ có muối cyanid của kim loại kiềm và kiềm thổ, như KCN, NaCN, $\text{Ca}(\text{CN})_2$, $\text{Ba}(\text{CN})_2$ tan nhiều trong nước. Còn lại các muối cyanid đều rất ít tan. Đặc biệt, $\text{Hg}(\text{CN})_2$ dễ tan trong nước nhưng hầu như không điện ly.

Cyanid tạo phức tan với nhiều ion kimloại chuyển tiếp, ví dụ: $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$... Giống như HCN , các muối cyanid rất độc.

+ Acid hydrothiocyanic. Khi thay thế oxy trong acid cyanic $\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ bằng lưu huỳnh, thu được acid hydrothiocyanic $\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$, góc $\widehat{\text{HNC}} = 128^\circ$

Ở điều kiện thường, acid hydrothiocyanic là chất khí không màu, kém bền, chỉ tồn tại trong dung dịch loãng (~5%) và ở nhiệt độ thấp.

Trong nước, HSCN là acid mạnh và tạo ra nhiều muối dễ tan, trừ muối Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} không tan. Thiocyanat SCN^- là phối tử dễ tạo các phức tan, nên các muối đơn giản khó tan sẽ tan trong dung dịch dư SCN^- , ví dụ:



Các phản ứng này (thực ra còn tạo nhiều dạng phức trung gian khác) được dùng để phát hiện Fe^{3+} và ngược lại cũng để phát hiện SCN^- trong dung dịch.

Các muối thiocyanat không độc với người.

+ Carbon tetrahalogenid, CX_4 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) là những phân tử có cấu tạo tứ diện với C ở tâm và 4 nguyên tử X ở các đỉnh. Tất cả các CX_4 đều không tan trong nước và dung môi phân cực, nhưng dễ tan trong dung môi không phân cực.

Trong thực tế, người ta thường sử dụng carbon tetraclohid CCl_4 làm dung môi không cháy để hoà tan các chất béo và làm chất để dập tắt lửa.

1.5.2. Silic

– Acid silicic

Silic (IV) hydroxyd ứng với công thức $\text{Si}(\text{OH})_4$ hay H_4SiO_4 được gọi là acid orthosilicic. Có thể coi, khi H_4SiO_4 bị loại bớt một phân tử H_2O thì tạo ra acid metasilicic H_2SiO_3 . Cả hai acid vừa kể có tên chung là *acid silicic*, tạo ra các muối là *silicat*. H_4SiO_4 có thể tồn tại dạng đơn phân tử trong dung dịch, nhưng dễ ngưng tụ với nhau thành những hạt keo lớn (sol), tách ra dưới dạng gel chứa đầy nước với thành phần không xác định $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Nếu sấy khô sẽ được một khối rắn, nhiều lỗ nhỏ, có tính hấp phụ và hút ẩm tốt, gọi là *silicagel*.

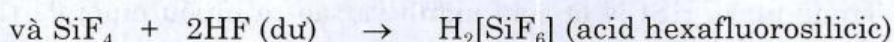
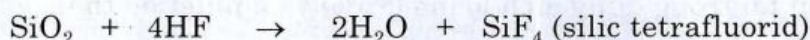
– Silic dioxyd, SiO_2 .



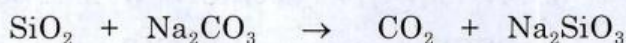
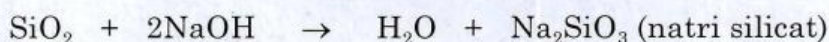
Mặc dù công thức giống carbon dioxyd (CO_2) nhưng SiO_2 không tồn tại ở dạng từng phân tử riêng biệt mà ở dạng tinh thể, xem như một phân tử khổng lồ. SiO_2 là một chất rắn, tồn tại trong thiên nhiên dưới dạng tinh khiết màu trắng gọi là *thạch anh*, nếu lẫn nhiều tạp chất và có màu là *cát*.

Silic dioxyd không tan trong nước; nóng chảy ở $\sim 1700^\circ\text{C}$ thành chất lỏng không màu, khi làm lạnh thu được một khối rắn vô định hình trong suốt tương tự thủy tinh.

SiO_2 không tác dụng với các acid, chỉ phản ứng với acid hydrofluoric:



SiO_2 tan trong kiềm hoặc carbonat kim loại kiềm nóng chảy:

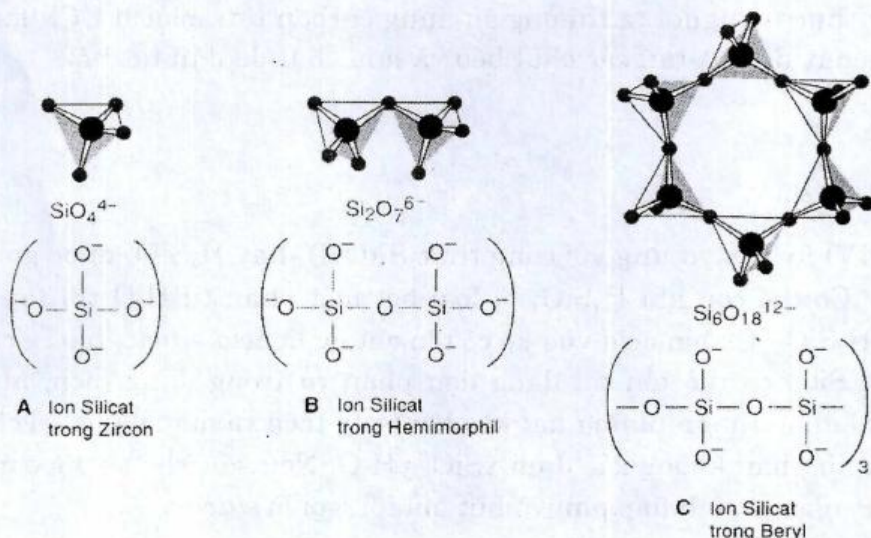


Natri silicat, Na_2SiO_3 , trông giống thủy tinh và tan được trong nước được gọi là *thủy tinh tan hay thủy tinh lỏng*.

– Các chất khoáng silicat

Như đã nêu phía trên, silicat được tạo thành bởi những đơn vị SiO_4 có cấu tạo tứ diện.

Một số chất khoáng nổi tiếng chứa ion SiO_4^{4-} hoặc vài đơn vị như vậy nối với nhau. Ví dụ, đá quý zircon ZrSiO_4 chứa 1 đơn vị; hemimorphit $\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ chứa 2 đơn vị nối với nhau qua góc nối O; beryl $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ chứa 6 đơn vị tạo thành một ion vòng (hình 16.5).



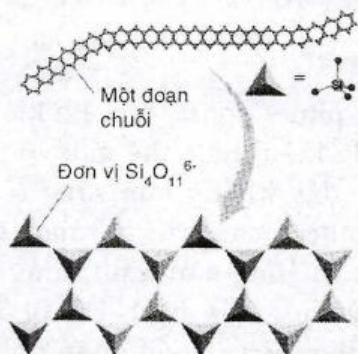
Hình 16.5. Cấu trúc các anion silicat trong một số chất khoáng

Ngoài các ion riêng rẽ này, các đơn vị SiO_4 nối với nhau một cách rộng rãi và tạo nên 3 loại cấu trúc: chuỗi, phiến và mạng lưới.

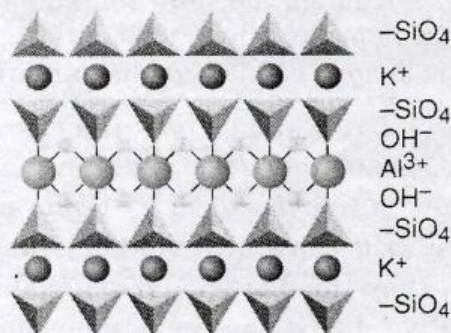
- + Silicat chuỗi: Loại cấu trúc đơn giản nhất là khi mỗi đơn vị SiO_4 chia sẻ 2 góc O và nối thành một chuỗi. Hai chuỗi có thể nối với nhau về một phía tạo thành dải xoắn. Loại thông thường nhất gồm các đơn vị $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$ lặp lại (hình 16.6). Các ion kim loại thường là K^+ và/hoặc Ca^{2+} , Mg^{2+} gắn vào các dải polyanion để tạo ra tính trung hoà về điện. Lực tĩnh điện yếu này giữa các dải làm cho chúng dễ bị xẻ ra thành sợi, điển hình như cấu trúc sợi của *amian serpentin* $(\text{HO})_2\text{Mg}_6(\text{Si}_4\text{O}_{11})\cdot\text{H}_2\text{O}$. Các chuỗi amian này hữu ích như những màng lọc và chất ngăn cách nhiệt, điện (lưu ý: bệnh bụi amian là một bệnh phổi giống như bệnh phổi silic).

Attapulgit $\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{20})(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ có cấu trúc sợi kép với không gian mở rộng giữa các chuỗi. Khoảng không gian này bị xâm nhập bởi các phân tử nước là chất cung cấp liên kết hydro để giữ các chuỗi lại với nhau. Nó có tính hấp phụ tương tự kaolin, được dùng làm thuốc (xem mục sau).

- + Silicat phiến (lớp): loại cấu trúc này bắt nguồn từ mỗi đơn vị SiO_4 chia sẻ 3 trong 4 oxy của nó để tạo thành một phiến. Phiến được nhân đôi khi nguyên tử O thứ tư dùng chung giữa 2 phiến. Ví dụ, *Talc*, $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$, là chất khoáng mềm nhất được biết. Các phiến trong Talc liên kết với nhau bằng lực Van der Waals yếu, nên cũng dễ bị trượt, xẻ. Vì thế Talc cho cảm giác trơn, mịn đặc trưng.



Hình 16.6. Một đoạn chuỗi silicat



Hình 16.7 Cấu tạo phiến của một loại alumino silicat (mica): các ion nằm giữa các lớp alumino silicat kép

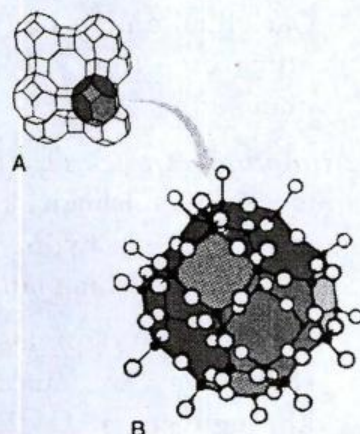
Nếu Al thay thế một số nguyên tử Si, hoặc nếu lớp $\text{Al}(\text{OH})_3$ xen vào các phiến silicat, thì tạo ra alumino silicat, chẳng hạn như *mica*, hoặc 3 loại đất sét: *bentonit*, *kaolinit* và *illit*. Trong mica, các lớp aluminosilicat tích điện âm được nối lại bởi một số cation (hình 16.7). Vì vậy, mica dễ tách thành lớp vì lực tĩnh điện yếu hơn lực liên kết đồng hoá trị trong lớp silicat.



THƯ VIỆN
HUBT

- + **Silicat mạng lưới:** loại cấu trúc cuối cùng này được tạo ra khi các đơn vị SiO_4 chia sẻ cả 4 O để tạo thành mạng silicat 3 chiều trong không gian, ví dụ như ở cấu trúc tinh thể dạng *thạch anh α* (α -quartz) của SiO_2 [chú ý là SiO_2 tồn tại ở 3 dạng tinh thể chủ yếu là thạch anh α và β ; tridimit α và β ; cristobalit α và β . Dạng α bền ở nhiệt độ thấp, dạng β bền ở nhiệt độ cao. Ngoài 3 dạng vừa kể, SiO_2 còn tồn tại dạng tinh thể *mã nã*, rất cứng, trong suốt, có những vùng màu khác nhau]. Hình 16.8 là tinh thể mạng lưới của SiO_2 (thạch anh α) với đơn vị cấu tạo gồm 12 Si, một loại đá quý có giá trị trung bình.

Khi một số nguyên tử Si trong $(\text{SiO}_2)_n$ được thay thế bởi Al thì tạo thành aluminosilicat mạng lưới (khác với aluminosilicat dạng phiến). *Fenspat* (trường thạch), KAlSi_3O_8 hay $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, chiếm 60% vỏ cứng Trái đất. Các cation lớn K^+ , Na^+ nằm trong hng của tinh thể mạng lưới. *Zeolit*, $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, có mạng lưới đa diện mở rộng, các hng có những phần nối với nhau tạo thành những đường ống nhỏ và thông với bên ngoài. Vì vậy, các cation và phân tử nước trong các hng tự do chuyển động trong tinh thể và có thể được thay thế bởi các cation bên ngoài. Nhờ đó, zeolit tự nhiên hay nhân tạo có giá trị như những chất trao đổi ion, hút ẩm, xúc tác, tách các hỗn hợp khí (như một loại rây phân tử do các lỗ hổng có kích cỡ khác nhau).



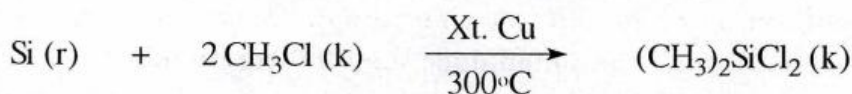
Hình 16.8. Một dạng silicat mạng lưới của SiO_2

A. Tinh thể thạch anh α .

B. Đơn vị cấu trúc gồm 12 Si.

Lưu ý quan trọng: thế giới silicat rất phong phú và phức tạp. Ba kiểu cấu trúc của silicat tóm tắt trên đây là rất cơ bản để hiểu được thế giới vô cơ tạo nên từ nguyên tố Si. Các nhà nghiên cứu trước đây không làm sáng tỏ được cấu trúc của silicat vì không nhận ra rằng, các ion của cấu trúc lý tưởng có thể bị thay thế ở mức độ nào đó bởi những ion khác có cùng bán kính, nhưng bất kể về điện tích. Hiện tượng này gọi là sự thay thế đồng hình rất phổ biến trong các silicat. Do đó, công thức thực nghiệm dựa trên số liệu phân tích ít có ý nghĩa hợp thức chặt chẽ. Những công thức đưa ra minh họa trong trình bày được coi là công thức lý tưởng. Do sự thay thế đồng hình nên công thức thực của một silicat đã biết có thể khác với công thức lý tưởng.

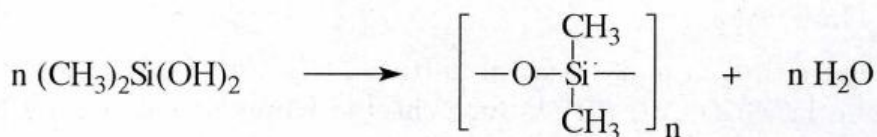
- **Các polymer silicon.** Không giống những silicat trong tự nhiên, polymer silicon tổng hợp gồm những nguyên tử Si và O luân phiên với 2 nhóm hữu cơ gắn vào nguyên tử Si. Nguyên liệu quan trọng đầu tiên được chế tạo từ phản ứng của Si với methyl clorid:



Mặc dù hợp chất tương ứng của C là $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$ trơ với nước, nhưng hợp chất của Si thì không, bởi vì orbital d trống của Si làm cho hợp chất này hoạt động:



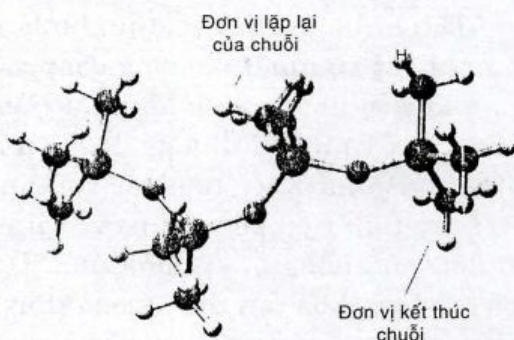
Sản phẩm tạo thành tự phản ứng với nó tạo ra H_2O và một phân tử chuỗi silicon gọi là polydimethylsiloxan:



Silicon có tính chất của cả chất dẻo và khoáng vật. Các nhóm hữu cơ cho silicon độ linh hoạt và lực nội phân tử thấp, trong khi nhóm O–Si–O có tính bền với nhiệt và không cháy của một chất khoáng.

Về cấu trúc, silicon tương đồng với silicat. Ví dụ:

- + Silicon chuỗi (là những chất dầu và mỡ). Đó là chuỗi poly-siloxan, trong đó mỗi đơn vị $(\text{CH}_3)_2\text{Si(OH)}_2$ sử dụng cả hai nhóm OH nối với 2 đơn vị bên cạnh. Một hợp chất để kết thúc chuỗi với một nhóm hữu cơ thứ 3 gắn vào Si, như $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$, được thêm vào để kiểm soát chiều dài của chuỗi (hình 16.9).



Hình 16.9. Silicon chuỗi poly-siloxan (đơn vị cấu trúc: polydimethyl-siloxan)

Các silicon chuỗi được sử dụng làm chất trơn, chất chống tạo bọt, thành phần của dầu chống nắng, chất đánh bóng xe, chất làm dễ tiêu hoá và mỹ phẩm.

- + Silicon phiến (là các chất đàn hồi). Trong loại này, nhóm OH thứ 3 được gắn vào Si để tạo đơn vị cấu trúc, chẳng hạn như $\text{CH}_3\text{Si(OH)}_3$, làm cho chuỗi phát triển về một phía thành những phiến dính.

Silicon phiến là những chất đàn hồi và ổn định từ -100°C đến 250°C , được dùng để chế tạo đệm, con lăn, chất cách điện của dây cáp, quần áo cho các nhà du hành vũ trụ, răng giả.



**THƯ VIỆN
HUBT**

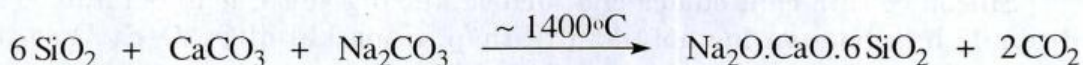
TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

- + Silicon mạng lưới (là các chất nhựa). Trong loại này, nhóm CH_3 trong đơn vị của silicon phiên được thay thế bởi các nhóm hữu cơ lớn hơn để nối liền các phiên lại, tạo ra chất nhựa bền, ổn định với nhiệt. Những nhựa này được sử dụng làm tấm mỏng cách điện, lớp bao chống dính trong dụng cụ nấu bếp.

Các silicon phiên và mạng lưới đã mang lại cuộc cách mạng trong phẫu thuật, vì chúng cung cấp vật liệu cho cấy ghép, thay thế các bộ phận bị hư hại trên cơ thể con người, như da, xương, khớp, mạch máu nhân tạo và nhiều cơ quan khác.

- Thủy tinh

Thủy tinh là loại silicat nhân tạo. *Thủy tinh loại thường* có công thức gần đúng là $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, được chế tạo bằng cách nấu chảy hỗn hợp cát (SiO_2), đá vôi (CaCO_3) và soda (Na_2CO_3):

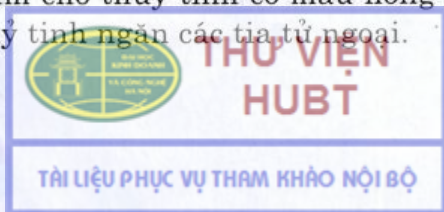


Thủy tinh là chất vô định hình, nên có thể thổi, cán, ép, đổ khuôn lúc còn mềm; không có nhiệt độ nóng chảy xác định (đun nóng thì mềm dần rồi thành lỏng); khi vỡ không có hướng ưu tiên và là đẳng hướng đối với các tính chất khác. Thủy tinh loại thường dễ bị ăn mòn bởi nước và acid, chủ yếu là Na_2O và CaO bị hoà tan. Nước tiếp xúc với thủy tinh loại thường dần dần trở nên kiềm. Khi thủy tinh tiếp xúc lâu ngày với nước, acid thì lớp oxyd kiềm ngoài mặt bị tan hết, nó không bị ăn mòn nữa. Đó là sự ăn mòn ngắn hạn. Trái lại, dung dịch các base hoà tan SiO_2 trong thủy tinh, đó là sự ăn mòn lâu dài. Thủy tinh loại thường có màu xanh lá do có tạp chất Fe^{2+} . Để loại màu đó, người ta thêm MnO_2 hay Se vào thành phần của thủy tinh vì các chất đó có màu đối với màu xanh của Fe^{2+} và thủy tinh thành trong suốt. Thủy tinh loại thường dùng làm chai lọ, kính cửa.

Thay Na_2CO_3 bằng K_2CO_3 khi nấu, ta thu được thủy tinh kali chịu nhiệt dùng làm các dụng cụ phòng thí nghiệm như ống nghiệm, cốc, bình cầu, ống đong...

Thay Ca trong thủy tinh bằng Pb, sẽ được thủy tinh pha lê: nặng, trong suốt, khúc xạ mạnh ánh sáng, được sử dụng làm các lăng kính, thấu kính, đồ trang sức.

Để tạo các màu cho thủy tinh, khi nấu người ta thêm vào một số oxyd kim loại: CoO cho màu xanh lơ, MnO cho màu tím, Cr_2O_3 và CuO cho màu lục, NiO cho màu nâu tím. Một lượng nhỏ vàng hay đồng kim loại tạo những hạt keo trong thủy tinh, làm cho thủy tinh có màu hồng ngọc hoặc đỏ chói. Thêm vanadi sẽ thu được thủy tinh ngăn các tia tử ngoại.



Nếu giảm bớt lượng Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 và thay vào đó bằng B_2O_3 và SiO_2 ta có loại thủy tinh chịu nhiệt và bền hoá học, dùng làm các dụng cụ loại tốt trong phòng thí nghiệm. Hai loại thủy tinh rất tốt có tiếng trên thế giới là thủy tinh Jena (Đức) và thủy tinh Pyrex (Pháp).

Nếu nấu chảy SiO_2 tinh khiết ở gần 2000°C ta thu được *thủy tinh thạch anh* có tính thấu quang $\sim 100\%$ (cho tia tử ngoại, hồng ngoại đi qua), gần như không giãn nở, rất cứng nên được dùng để chế tạo các lăng kính, thấu kính, cốc đo quang (cuvet), những bộ phận trong máy phát tia tử ngoại [*sợi cáp quang*, còn gọi là *sợi quang học* được làm từ thủy tinh thạch anh gần như tuyệt đối tinh khiết, lớp ngoài được mạ bằng một màng mỏng silicon có chỉ số khúc xạ bé đến mức không cho ánh sáng thoát ra ngoài. Nhờ đó mà sợi cáp quang có thể truyền ánh sáng và các dạng năng lượng khác đi rất xa mà cường độ không giảm. Sợi cáp quang được dùng để chuyển tải các tín hiệu điện thoại, máy tính, chương trình truyền hình. Một sợi cáp quang nhỏ bé đường kính $\sim 0,1\text{mm}$, cùng một lúc có thể truyền đi 10000 cuộc nói chuyện điện thoại. Nhờ ánh sáng truyền qua sợi cáp quang trong *máy nội soi* mà các thầy thuốc điều trị có thể nhìn thấy các cơ quan phía trong cơ thể của bệnh nhân].

Thủy tinh vô định hình giòn và dễ vỡ. Gần đây, người ta chế tạo được *thủy tinh tinh thể* gọi là xitan, bằng cách cho thêm những kim loại Au, Ag, Pt, các hợp chất của kim loại chuyển tiếp vào thủy tinh nóng chảy để làm xúc tác và gây mầm hình thành các vi tinh thể. Thủy tinh tinh thể bền gấp nhiều lần thủy tinh vô định hình, gần bằng gang, là vật liệu rất tốt để làm các đường ống và máy trong công nghiệp hoá học.

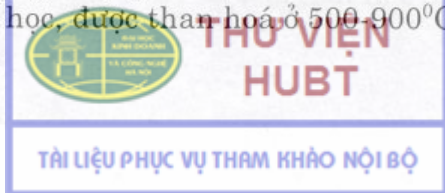
– Gốm

- + Gốm silicat, còn gọi là gốm dân dụng, là những silicat hỗn tạp, tạo thành khi đốt nóng hoặc nung các nguyên liệu đất sét, kaolin, thạch anh. Ví dụ: gạch, ngói, sành, sứ, men, kể cả thủy tinh và xi măng, tạo nên ngành công nghệ silicat.
- + Gốm kỹ thuật là những vật liệu tạo thành từ oxyd, carbid, nitrid, aluminat. Chúng có thể thay thế nhiều vật liệu kỹ thuật truyền thống (kim loại, gỗ, chất dẻo). Giải Nobel về vật lý 1987 được tặng cho phát minh ra gốm oxyd siêu dẫn.
- + Gốm composis là vật liệu hỗn hợp của một số loại gốm khác nhau. Ví dụ, gốm composis chế từ gốm carbid SiC sợi và nhiều loại hợp kim cứng khác.

1.6. Vai trò và ứng dụng trong Y - Dược. Độc tính

1.6.1. Carbon

- Than hoạt được dùng. Nguyên liệu để chế tạo phải đi từ gỗ mà không được tẩm chất hoá học, được than hoá ở $500-900^\circ\text{C}$ trong thùng kín vắng



mặt không khí. Sản phẩm thu được là bột đen, nhẹ, xốp, không mùi, không vị, không tan trong nước và các dung môi thông thường; có diện tích bề mặt lớn (1cm^3 than chiếm diện tích $\sim 1000\text{m}^2$). Than hoạt có 2 dạng: dạng mịn để hấp phụ trong môi trường lỏng và dạng thô, xốp, cứng để hấp phụ khí.

Than hoạt dạng mịn được dùng làm thuốc giải độc dạng uống, dùng cho cấp cứu ngộ độc thuốc hay hoá chất; điều trị ỉa chảy do hấp phụ được độc tố của các vi khuẩn; phối hợp với một số thuốc khác để điều trị đầy hơi, khó tiêu, trướng bụng, trung hoà acid dạ dày.

[Than hoạt dạng thô là một thành phần của hỗn hợp chất trong mặt nạ phòng độc].

– Carbonat

- + Carbonat hoặc carbonat base ít tan của Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} được sử dụng rộng rãi làm dược chất chống acid ở bệnh viêm loét dạ dày - tá tràng (xem 1.5, chương 6; 1.5, chương 7).
- + Natri bicarbonat $\text{NaHCO}_3 = 84,01$; bột màu trắng, không mùi, vị mặn và hơi kiềm; tan vừa phải trong nước; sử dụng làm thuốc kháng acid (dạ dày) dạng uống (tránh dùng kéo dài và liều cao); chống nhiễm acid nặng ($\text{pH}_{\text{máu}} < 7,0$) bằng cách tiêm tĩnh mạch; để súc miệng hoặc rửa vết thương và vết bỏng bằng dung dịch 5 - 50%.
- + Kali bicarbonat, $\text{KHCO}_3 = 100,1$ được sử dụng như một nguồn ion K^+ trong bổ sung chất điện giải.
- + Amoni carbonat, thực chất là hỗn hợp của amoni bicarbonat và amoni carbamat, được sử dụng làm thuốc kích thích hô hấp và long đờm, vì hỗn hợp đó ở nhiệt độ phòng tạo ra 2 khí (CO_2 và NH_3) là những chất kích thích phản xạ hữu hiệu:



- Hợp chất vô cơ của carbon có độc tính mạnh là Carbon monoxyl CO (xem mục 1.5, chương 8). Giải độc bằng thở oxy 100%.

1.6.2. Silic

Các silicat thiên nhiên và polymer silicon tổng hợp có nhiều ứng dụng như những chất hấp phụ khí, chất hút ẩm, chất mang, chất lọc, chất bao, chất dính (tùy thuộc vào kích thước tiểu phân, mức độ hydrat hoá, loại bề mặt, độ cứng, độ nhão). Dưới đây chỉ nêu một số ví dụ được dùng.



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

- + Talc là magnesi silicat hydrat thiên nhiên, công thức gần đúng: $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$, hoặc viết dưới dạng các oxyd: $4\text{SiO}_2.3\text{MgO.H}_2\text{O}$ là silicat dạng phiến (cấu trúc, tính chất xem mục 1.5.2 phía trên); được sử dụng làm phấn xoa rôm, bôi rắc vào da mẩn đỏ; làm tá dược trơn trong bào chế viên nén.
- + Kaolin là nhôm silicat hydrat thiên nhiên dạng phiến, công thức gần đúng: $[(\text{OH})_6\text{Al}_4][(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$ hoặc viết dưới dạng các oxyd: $2\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2.4\text{H}_2\text{O}$ và Bentonit (smectit), nhôm silicat hydrat thiên nhiên dạng phiến, công thức gần đúng: $\text{Al}_4[(\text{OH})_4(\text{Si}_8\text{O}_{20})].3\text{H}_2\text{O}$ hoặc viết dưới dạng các oxyd: $2\text{Al}_2\text{O}_3.8\text{SiO}_2.5\text{H}_2\text{O}$, được sử dụng trong thực hành dược khoa (xem cấu tạo mục 1.5, chương 16 và ứng dụng trong Y - Dược mục 1.5, chương 15).
- + Attapulgit là magnesi silicat hydrat dạng chuỗi kép, $(\text{HO})_6\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{10}).\text{H}_2\text{O}$ (cấu trúc xem mục 1.5.2 phía trên) là loại thuốc hấp phụ nhiều vi khuẩn, độc tố và làm giảm mất nước, dùng chống ỉa chảy kèm trướng bụng và bảo vệ niêm mạc do có tác dụng bao phủ mạnh.
- + Smecta là hỗn hợp bentonit (smectit), gel nhôm hydroxyd và magnesi carbonat, có thêm hương vị, là thuốc có tác dụng tương tự attapulgit.
- + Trong thực hành Y - Dược, các loại silicat còn có nhiều ứng dụng khác:
- + chất chống tạo bọt (như polymer diethyl siloxan $\left[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right]_n$); chất hút ẩm, hấp phụ khí độc (như silicagel); chất liệu thay thế, cấy ghép trong phẫu thuật (như các polysiloxan) hay làm răng giả (polymer silicon phiến); vật liệu mới cho các máy chẩn đoán (như sợi quang học trong máy nội soi); vật liệu dùng cho bảo quản, đóng gói hoặc làm các dụng cụ hành nghề (các loại thủy tinh, gốm silicat, gốm composis, đá mã não làm chày cối).
- Bệnh bụi phổi silic (silicatosi) là một bệnh phổi có hình thái như bệnh lao mạn tính, xuất hiện sau thời gian dài tiếp xúc (khoảng 7 năm hoặc hơn) với bụi hô hấp (là những tiểu phân SiO_2 đường kính trung bình $5\mu\text{m}$ hoặc nhỏ hơn). Bệnh bụi phổi amian (amianthus) cũng giống như bệnh bụi phổi silic. Đó là những bệnh nguy hiểm, chưa có thuốc đặc trị. Phòng chống tốt nhất là giữ vệ sinh môi trường, bảo hộ lao động tốt cho người phải tiếp xúc do nghề nghiệp và cách ly nghề nghiệp ngay khi mới sơ nhiễm.

1.6.3. Germani

Đã phát hiện được bis- β -carboxy-ethyl germani sesquioxid là chất có khả năng tăng cường hệ miễn dịch và có tác dụng chống khối u.

1.6.4. Thiếc

- + Thiếc (IV) oxyd, SnO_2 , được dùng ngoài do có tác dụng sát khuẩn, đặc biệt là đối với vi khuẩn staphylococcus là những chủng thường kháng với các thuốc diệt khuẩn khác.
- + Thiếc (II) fluorid, SnF_2 , dùng phòng chống các bệnh về răng. Nó tốt hơn các fluorid khác, nhưng gây ra khó khăn cho bào chế và bảo quản vì SnF_2 nhạy cảm với sự phân huỷ oxy hoá và thủy phân.

1.6.5. Chì

Đã từng có lúc các hợp chất chì được sử dụng trong Dược học và Y học làm thuốc se (săn khô) chống viêm, nhưng do chì tích lũy và có độc tính cao nên từ lâu đã không được dùng nữa.

Chì tấn công toàn diện và làm tổn hại kho hem của cơ thể. Từ đó gây hậu quả nghiêm trọng trên hệ tạo máu, thần kinh, nội tiết, thận và gan. Hội chứng của nhiễm độc chì là thiếu máu; suy giảm trí tuệ; tăng huyết áp; nhồi máu cơ tim; suy giảm chức năng thận, gan; rối loạn phát triển xương, răng; gia tăng gốc tự do độc hại.

Chì và các hợp chất của nó có rất nhiều ứng dụng trong kỹ thuật và đời sống, do đó cũng đang gây ra ô nhiễm môi trường có tính toàn cầu. Thuốc điều trị nhiễm độc chì là những phối tử tạo phức chelat (trình bày ở chuyên đề riêng về thuốc giải độc).

2. NHÓM IVB: Ti - Zr - Hf

2.1. Trạng thái thiên nhiên

- Titan đứng hàng thứ 10 trong số 15 nguyên tố phổ biến nhất trên Trái đất. Khoáng vật chủ yếu của Ti là rutin (TiO_2), imenit (FeTiO_3) và CaTiO_3 .
- Zircon trong khoáng vật zircon (ZrSiO_4) màu vàng chói và ZrO_2 .
- Hafni rất hiếm, phân tán, thường kèm theo khoáng zircon.



2.2. Những đặc tính nguyên tử và vật lý chủ yếu

Bảng 16.4. Những đặc tính nguyên tử và vật lý của nguyên tố nhóm IVB

Nhóm IVB	Tên nguyên tố	Bán kính nguyên tử (Å°)	Bán kính ion (Å°)	Năng lượng ion hoá thứ nhất (eV)	Độ âm điện (thang Pauling)	Khối lượng riêng (g/cm ³)	Nhiệt độ nóng chảy (°C)	Nhiệt độ sôi (°C)	% trong vỏ quả đất
22 Ti 47,88 3d ² 4s ² (+2,+3,+4)	Titan	1,36	1,00 (+2) 0,75 (+4)	6,82	1,40	4,54	1660	3287	0,629
40 Zr 91,224 4d ² 5s ² (+2, +4)	Zirconi	1,45	0,86 (+4)	6,84	-	6,51	1855	4340	0,028
72 Hf 178,49 5d ² 6s ² (+4)	Hafni	1,44	0,85 (+4)	~5,5	-	13,31	2220	5400	5.10 ⁻⁵

2.3. Một số tính chất hoá học

1/ Đơn chất là những kim loại bề ngoài giống thép. Ở dạng khối, chúng bền với nhiều tác dụng hoá học. Ở dạng bột và đốt nóng, cả 3 kim loại hoạt động hoá học khá hơn: tác dụng với các halogen, oxy, lưu huỳnh, nitrogen, carbon cho các hợp chất của E⁴⁺ (E = Ti, Zr, Hf).

Ở ngay nhiệt độ phòng, các kim loại này hấp thụ được hydro. Ví dụ: 1g titan bột hấp thụ khoảng 400mL H₂ khí.

Ti, Zr được dùng chế tạo các hợp kim với nhôm, vanadi cho các vật liệu nhẹ và bền.



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

2/ Oxyd bền nhất của 3 nguyên tố là EO_2 ; có tính lưỡng tính và tính base tăng dần theo chiều $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{HfO}_2$; tan được trong các chất kiềm nóng chảy. Ví dụ:



Các hydroxyd của E^{4+} kết tủa trắng, nhầy; có công thức lý thuyết là $\text{E}(\text{OH})_4$, nhưng thực tế thành phần biến đổi nên được viết gần đúng là $x\text{EO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Các muối E^{4+} phản ứng với H_2O cho sản phẩm trung gian là cation mang đuôi -yl, ví dụ:



TiO_2^{2+} là titanyl. Tương tự, ZrO_2^{2+} là zirconyl, HfO_2^{2+} là hafnyl (cần nhớ loại cation này vì còn gặp nhiều ở phần sau).

2.4. Một số ứng dụng trong kỹ thuật và trong Y - Dược

2.4.1. Các oxyd EO_2 là những chất rắn, màu trắng. TiO_2 dùng để chế tạo thủy tinh, men khó nóng chảy, sơn dầu trắng. ZrO_2 để làm vật liệu chịu nhiệt (chén nung, men, thủy tinh). HfO_2 để chế thủy tinh quang học có chỉ số khúc xạ cao.

2.4.2. Zirconi carbid, ZrC , có độ rắn rất cao, được dùng làm vật liệu mài, dao cắt thủy tinh thay kim cương.

2.4.3. Trong thực hành dược khoa:

- + TiO_2 chính thức được sử dụng làm chất bảo vệ da, chống nắng do có khả năng che phủ mạnh của một màu trắng với chỉ số khúc xạ cao. Vì thế, TiO_2 là thành phần thông dụng trong các loại cream và sữa để bôi, xoa ngoài da.
- + Zirconi dưới dạng oxyd và carbonat hydrat cũng được dùng làm cream và sữa xoa chống viêm da do tiếp xúc.
- + Một số hợp chất của nhôm - zirconi base là thuốc chống đổ mồ hôi, xoa ngoài.

NGUYÊN TỐ NHÓM V

MỤC TIÊU

1. Trình bày cấu tạo và tính chất của đơn chất N, P và các hợp chất giữa N, P, As với O.
2. Chỉ ra những chất được ứng dụng trong Y - Dược hoặc có độc tính cao của các nguyên tố VA.

1. NHÓM VA: N - P - As - Sb - Bi

Hai nguyên tố đầu nhóm: một nguyên tố phi kim khí N và một nguyên tố phi kim rắn P là điều rất đáng chú ý. Tầm quan trọng của 2 nguyên tố này là do vai trò cấu trúc và chức năng của chúng trong các phân tử sinh học. Hai nguyên tố dưới nhóm tiếp theo là những á kim: As và Sb. Dưới nữa là một kim loại duy nhất của nhóm: Bi nguyên tố cuối nhóm cuối cùng của Bảng tuần hoàn không có hoạt tính phóng xạ.

1.1. Trạng thái thiên nhiên. Chế tạo và ứng dụng của đơn chất

Bảng 17.1. Nguồn thiên nhiên, chế tạo và ứng dụng của nguyên tố nhóm VA

Nguyên tố	Nguồn thiên nhiên chủ yếu	Chế tạo nguyên tố	Ứng dụng của đơn chất
Nitrogen	Không khí (N_2 chiếm 78% thể tích); mỏ muối NO_3^-	Cất phân đoạn không khí lỏng	- Làm khí quyển trơ trong luyện kim, chế biến dầu mỏ; bảo quản dược phẩm - Nguyên liệu cho sản xuất NH_3 - N_2 lỏng để bảo quản lâu dài các vật thể sinh học; ứng dụng tương lai trong siêu dẫn
Phosphor	Quặng phosphat (như fluor apatit $Ca_5(PO_4)_3F$)	Khử các quặng phosphat bằng C	Nguyên liệu để chế tạo H_3PO_4 , PCl_3 , P_4S_3 và P_4S_{10} (chất diệt côn trùng)
Arsen	Khoáng arsenopirit ($FeAsS$)	Nhiệt phân văng không khí	Làm hợp kim chì; đèn diode cho phim ảnh
Stibi (antimoni)	Quặng stibnit Sb_2S_3 ; phế thải trong luyện Cu, Pb	Nướng quặng Sb_2S_3 trong không khí, sau khử bằng C	Làm acquy chì - acid (5% Sb)
Bismuth	Quặng bismutinit (Bi_2S_3)	Nướng quặng Bi_2S_3 trong không khí, sau khử bằng Fe	Làm hợp kim; dược chất



THƯ VIỆN
HUBT

1.2. Những đặc tính nguyên tử và vật lý chủ yếu

- Cấu hình electron của nhóm: ns^2np^3 với 3 electron độc thân ở phân lớp np.
- Số trạng thái oxy hoá giảm xuống dưới nhóm, trạng thái thấp +3 trở nên phổ biến hơn.
- Kích thước nguyên tử tăng (~40%) từ N đến P, liên quan đến sự giảm mạnh năng lượng ion hoá và độ âm điện của P.
- Các tính chất vật lý phản ánh sự biến đổi trạng thái từ các phân tử riêng biệt (N, P) sang mạng lưới cộng hoá trị (As, Sb) đến kim loại (Bi). Vì vậy, nhiệt độ nóng chảy tăng, sau đó giảm.
- Khối lượng riêng ở dạng rắn của các nguyên tố tăng dần đều.

Bảng 17.2. Những đặc tính nguyên tử và vật lý của nguyên tố nhóm VA: họ nitrogen

Nhóm VA	Tên nguyên tố	Bán kính nguyên tử (Å°)	Bán kính ion (Å°)	Năng lượng ion hoá thứ nhất (eV)	Độ âm điện (thang Pauling)	Khối lượng riêng (g/cm ³)	Nhiệt độ nóng chảy (°C)	Nhiệt độ sôi (°C)	% trong vỏ quả đất
7 N 14,01 $2s^22p^3$ (-3, +5, +4, +3, +2, +1)	Nitrogen	0,70	0,32 (+3) 0,27 (+5)	14,48	3,0	0,879	-210	-196	$5 \cdot 10^{-8}$
15 P 30,97 $3s^23p^3$ (-3, +5, +3)	Phosphor	1,16	0,58 (+3) 0,52 (+5)	11,10	2,1	1,82	44,1	280	0,12
33 As 74,92 $4s^24p^3$ (-3, +5, +3)	Arsen	1,21	0,72 (+3) 0,60 (+5)	10,5	2,0	5,78	816	615	$5 \cdot 10^{-4}$
51 Sb 121,76 $5s^25p^3$ (-3, +5, +3)	Stibi (antimoni)	1,41	0,90 (+3) 0,74 (+5)	8,5	1,9	6,70	631	1587	10^{-4}
83 Bi 208,98 $6s^26p^3$ (+5, +3)	Bismuth	1,50	1,17 (+3) 0,90 (+5)	8,0	1,9	9,81	271	1564	$2 \cdot 10^{-5}$



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

1.3. Các phản ứng chung

1.3.1. Amoniac được chế tạo trong công nghiệp



(Các phản ứng xa hơn biến đổi NH_3 thành NO , NO_2 và HNO_3 viết ở mục sau).

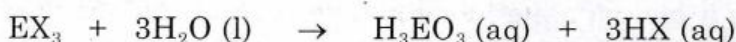
Các hydrid khác tạo thành từ phản ứng giữa phosphid, arsenid... và nước (hoặc H_3O^+), ví dụ:



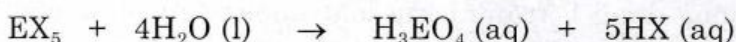
1.3.2. Các halogenid tạo thành bởi phản ứng trực tiếp của halogen với nguyên tố



1.3.3. Các acid có oxy (oxoacid) tạo thành từ phản ứng giữa nước và halogenid của các phi kim:



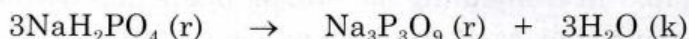
(E = tất cả, trừ N)



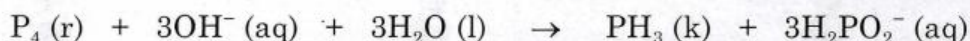
(E = tất cả, trừ N và Bi)

Chú ý: số oxy hóa của E (+3, +5) không thay đổi khi kết hợp nước.

1.3.4. Các ion phosphat mất nước tạo các polyphosphat:



1.3.5. Phosphor P_4 tự oxy hoá khử trong dung dịch kiềm, số oxy hoá của nó vừa giảm vừa tăng



(Phản ứng tương tự như thế này là đặc trưng cho nhiều phi kim khác, như S_8 và các halogen X_2).

1.4. Liên quan giữa cấu tạo và tính chất

1.4.1. Sự đa dạng của tính chất vật lý

Sự thay đổi lớn về lực liên kết và lực nội phân tử được biểu thị ra qua các tính chất vật lý đa dạng nhất của nhóm này so với các nhóm nguyên tố đã nghiên cứu phía trước.



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

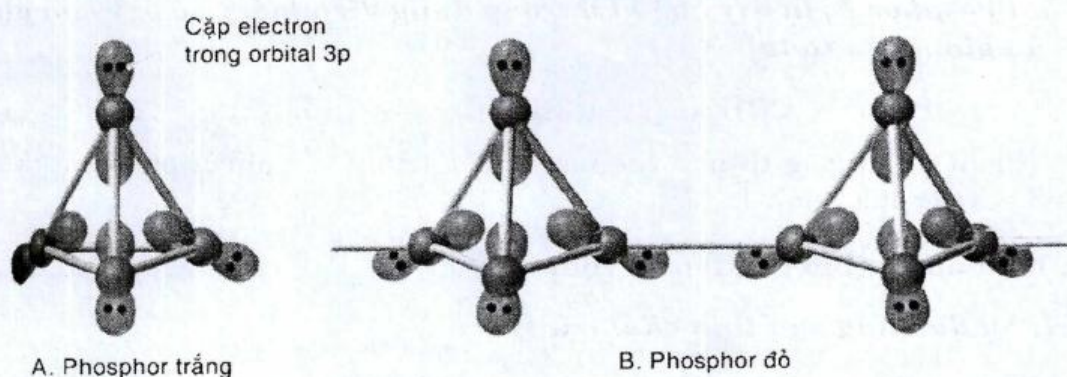
N ở dạng khí, phân tử gồm 2 nguyên tử (N_2), tương tác nhờ lực khuếch tán yếu nên nhiệt độ nóng chảy và sôi rất thấp (xem bảng 17-2). P chủ yếu tồn tại ở dạng phân tử P_4 hình tứ diện, tuy nhiên do P nặng hơn và dễ bị phân cực hơn N, nên lực khuếch tán mạnh hơn; theo đó, nhiệt độ nóng chảy cao hơn nhiệt độ phòng ($25^\circ C$). As cũng gồm các phân tử As_4 hình tứ diện, nhưng được nối với nhau nhờ mạng đồng hoá trị, vì vậy có điểm nóng chảy cao nhất trong nhóm. Mạng đồng hoá trị của Sb với những liên kết dài hơn nên yếu hơn so với As, do đó nhiệt độ nóng chảy thấp hơn As, nhưng cao hơn Bi có liên kết kim loại.

1.4.2. Phosphor có vài dạng thù hình.

P đỏ và P trắng có tính chất rất khác nhau do các liên kết nguyên tử trong chúng khác nhau. P trắng có hoạt tính cao [điều chế từ dạng khí được ngưng tụ thành dạng rắn như sáp ong trong nước để ngăn nó bốc cháy trong không khí], vì 4 nguyên tử P gắn với nhau theo mẫu hình tứ diện không có nguyên tử nào ở trung tâm (hình 17.1A). Mỗi nguyên tử P sử dụng các orbital 3p của nó để liên kết với 3 nguyên tử kia. Ở nguyên tử P cô độc, các orbital 3p tạo góc 90° , còn ở phân tử P_4 góc liên kết là 60° . Với góc liên kết nhỏ hơn, các orbital xen phủ ít hơn và năng lượng liên kết P-P chỉ còn bằng một nửa so với một liên kết bình thường, do đó P trắng rất hoạt động.

Nếu đốt nóng dạng P trắng vắng mặt không khí sẽ bẻ gãy một trong số các liên kết P-P ở mỗi tứ diện và orbital của những phân tử này xen phủ với orbital của những phân tử khác tạo thành một chuỗi đơn vị P_4 , đó chính là P đỏ (hình 17-1B).

Các phân tử riêng biệt P_4 của dạng trắng làm cho nó có hoạt tính cao, điểm nóng chảy thấp, tan trong dung môi không phân cực. Các chuỗi P đỏ thì ít hoạt động, điểm nóng chảy cao hơn nhiều và không tan.



Hình 17.1. Cấu tạo hai dạng thù hình của phosphor



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

1.4.3. Mô hình tính chất hoá học của các nguyên tố trong nhóm phụ thuộc cấu tạo nguyên tử của chúng

- Tương tự nhóm IVA, mô hình tính chất hoá học của các nguyên tố nhóm VA phản ánh những thay đổi từ N phi kim đến Bi kim loại. Trong khi N không thể tạo thành nhiều hơn 4 liên kết thì 3 nguyên tố tiếp theo có thể mở rộng lớp vỏ hoá trị của chúng nhờ những orbital d trống.
- Sự tạo thành anion có vỏ electron của khí hiếm, nghĩa là nhận thêm 3 electron, trong đó 2 electron sau cùng là cần cấp năng lượng lớn. Tuy nhiên, năng lượng mạng khổng lồ được giải phóng khi những anion tích điện cao như vậy hấp dẫn các cation để tạo thành công thức của chúng. Điều này rất điển hình cho trường hợp của N trong các hợp chất với kim loại hoạt động, chẳng hạn Li_3N , Mg_3N_2 (và có thể cả Na_3P cho P).

Bi kim loại trở thành cation trong một số hợp chất do mất 3 trong số 5 electron lớp ngoài, ví dụ như trong BiF_3 và $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

- Quy luật đã quen lại xuất hiện: Từ trên xuống dưới nhóm có ít trạng thái oxy hoá hơn và trạng thái thấp hơn nổi bật hơn. N thể hiện tất cả các trạng thái có thể có của một nguyên tố VA, từ +5 đến -3. Đối với P, As và Sb chỉ có trạng thái +5 và +3 là phổ biến, còn Bi chỉ có +3 là thường gặp.

Tính acid-base của các hợp chất thay đổi từ acid $\rightarrow$ lưỡng tính $\rightarrow$ base đã phản ánh sự tăng tính kim loại. Ngoài ra, các oxyd mà E ở trạng thái oxy hoá thấp hơn mang tính base nhiều hơn các oxyd mà E ở trạng thái oxy hoá cao, phản ánh tính ion lớn hơn của liên kết E-O trong các oxyd mà E ở số oxy hoá thấp.

- Tất cả các nguyên tố VA đều tạo thành các hydrid khí có công thức chung EH_3 . Ngoại trừ NH_3 , các khí còn lại đều cực kỳ độc, hoạt động và có thể được tạo thành từ phosphid, arsenid phản ứng với nước hay dung dịch acid, ví dụ:



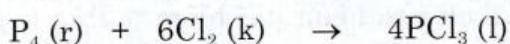
Các hydrid cho thấy một số mô hình liên kết và cấu trúc rất đáng chú ý:

- + Mặc dù khối lượng mol nhỏ nhất nhưng NH_3 nóng chảy và sôi ở nhiệt độ cao hơn các hydrid VA khác do tạo thành liên kết hydro (xem chương 5).
- + Góc liên kết giảm từ $107,3^\circ$ ở NH_3 đến $\sim 90^\circ$ ở các hydrid khác cho thấy ở các nguyên tử lớn hơn sử dụng orbital p chưa lai hoá.

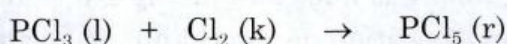


THƯ VIỆN
HUBT

- + Độ dài liên kết E-H tăng từ trên xuống dưới nhóm, do đó độ mạnh của liên kết và tính ổn định nhiệt giảm: AsH_3 phân huỷ ở 250°C ; SbH_3 ở 20°C ; BiH_3 ở -45°C (chú ý rằng, 3 đặc điểm: liên kết hydro ở nguyên tố nhỏ nhất, sự thay đổi góc liên kết và thay đổi năng lượng liên kết, cũng sẽ lặp lại ở các hydrid của nhóm VIA)
- Tất cả các nguyên tố VA đều tạo ra trihalogenid EX_3 và một số tạo pentahalogenid EX_5 được điều chế từ các nguyên tố kết hợp trực tiếp, ví dụ:



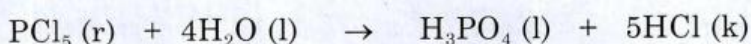
hoặc khi dư halogen:



Chú ý: N và Bi chỉ tạo thành trihalogenid.

Cũng như các hydrid, độ ổn định với nhiệt của các halogenid giảm khi liên kết E-X dài hơn. Chẳng hạn, NF_3 là chất khí ổn định, khó nổ; NCl_3 gây nổ và phản ứng nhanh với nước; NBr_3 chỉ tạo thành ở $< -87^\circ\text{C}$; còn NI_3 chưa được điều chế riêng, nhưng phức hợp $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$ thì nổ ngay khi tiếp xúc nhẹ.

Một sơ đồ phản ứng điển hình cho nhiều halogenid của phi kim VA: khi chúng tác dụng với nước thì cho ra hydro halogenid và oxoacid mà trong đó E không thay đổi trạng thái oxy hoá. Ví dụ:



1.4.4. Những điểm nổi bật về hoá học của nitrogen

- Mặc dù tương đối trơ ở nhiệt độ phòng, nhưng ở nhiệt độ cao hơn N phản ứng với H, Li, các nguyên tố nhóm IIA, B, Al, C, Si, Ge, O và nhiều nguyên tố chuyển tiếp. Hầu như mọi nguyên tố trong bảng tuần hoàn đều tạo liên kết với N. Sau đây, chỉ tập trung vào trình bày các oxyd, oxoacid và muối của chúng.
- Các nitrogen oxyd

N rất đáng chú ý vì có 6 oxyd bền N_2O , NO, N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 và N_2O_5 . Các oxyd đều có enthalpy hình thành dương ($\Delta H_f^\circ > 0$) do liên kết $\text{N} \equiv \text{N}$ rất mạnh.

Không giống như các hydrid và halogenid, các oxyd của nitrogen có cấu tạo phẳng. N thể hiện tất cả các trạng thái oxy hoá dương trong các hợp chất này. Trong N_2O và N_2O_3 , 2 nguyên tử N có các trạng thái oxy hoá khác nhau.

Cấu tạo của các oxyd và một số tính chất của chúng ghi trong bảng 17.3.



Bảng 17.3. Cấu tạo và tính chất của các nitrogen oxyd

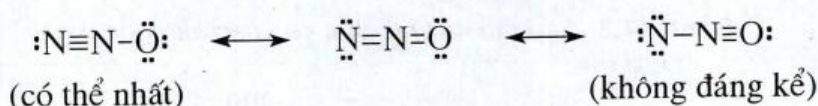
Công thức	Tên	Mô hình không gian	Cấu tạo Lewis	Trạng thái oxy hoá của N	ΔH_f° ở 298K (kJ/mol)	Chú thích
N_2O	Dinitrogen monoxyd (dinitrogen oxyd; nitro oxyd)		$:N \equiv N - \ddot{O}:$	+1 (0, +2)	82,0	Khí không màu; khí cười; gây mê; nhiên liệu
NO	Nitrogen monoxyd (nitrogen oxyd; nitric oxyd)		$:\dot{N} = \ddot{O}:$	+2	90,3	Khí không màu, thuận từ; chất truyền tin sinh học; chất ô nhiễm không khí
N_2O_3	Dinitrogen trioxyd		$\begin{array}{c} \ddot{O} \quad \ddot{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ N - N \\ \diagup \quad \diagdown \\ \ddot{O} \quad \ddot{O} \end{array}$	+3 (+2, +4)	83,7	Khí màu nâu đỏ (phức hợp thuận nghịch của 2 oxyd $NO.NO_2$)
NO_2	Nitrogen dioxyd		$\begin{array}{c} \ddot{O} \quad \dot{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$	+4	33,2	Khí màu nâu da cam và thuận từ; để sản xuất HNO_3 ; độc và gây ô nhiễm không khí
N_2O_4	Dinitrogen tetraoxyd		$\begin{array}{c} \ddot{O} \quad \ddot{O} \quad \ddot{O} \quad \ddot{O} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ N - N \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \ddot{O} \quad \ddot{O} \quad \ddot{O} \quad \ddot{O} \end{array}$	+4	9,16	Chất lỏng không màu đến hơi vàng (phức hợp thuận nghịch $NO_2.NO_2$)
N_2O_5	Dinitrogen pentaoxyd		$\begin{array}{c} \ddot{O} \quad \ddot{O} \quad \ddot{O} \quad \ddot{O} \quad \ddot{O} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ N - O - N \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \ddot{O} \quad \ddot{O} \quad \ddot{O} \quad \ddot{O} \quad \ddot{O} \end{array}$	+5	11,3	Chất rắn không màu và dễ bay hơi của hỗn hợp NO_2^+ và NO_3^- ; trạng thái khí gồm các phân tử N_2O_5

+ Dinitrogen monoxyd N_2O . Chất gây tê răng (“khí cười”) và là khí phun trong cream đóng hộp. Phân tử cấu trúc thẳng có thể mô tả tốt nhất bằng 3 dạng cộng hưởng với các tỷ lệ khác nhau:



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ



- + Nitrogen monoxyd NO là phân tử có electron độc thân (thuyết MO trong chương cấu tạo phân tử đã giải thích). Sản phẩm thương mại của NO (dùng để sản xuất HNO_3) được chế tạo bằng cách đốt (oxy hoá) amoniac:



NO còn được tạo thành khi không khí bị đốt nóng ở nhiệt độ cao (như trong động cơ ô tô, trong cơn dông bão có chớp):



NO có thể chuyển hoá thành 2 oxyd khác:



Phản ứng này gọi là phản ứng dị ly hay phản ứng tự oxy hoá khử.

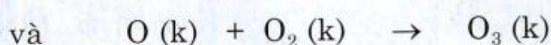
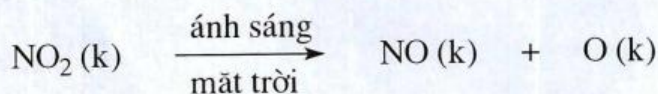
NO có vai trò sinh học quan trọng (xem phần sau).

- + Nitrogen dioxyd NO_2 là khí độc màu nâu hơi da cam; phân tử có electron độc thân định xứ ở N, vì vậy dễ tạo thành dimer thuận nghịch là dinitrogen tetraoxyd:



Đông, bão, sấm chớp tạo ra NO và NO_2 rồi cuốn chúng xuống đất như những phân bón tự nhiên.

[Ô nhiễm do giao thông ở thành phố có thể gây ra “khói quang hoá” vào buổi sớm: NO thải ra từ động cơ ô tô, sau đó bị oxy hoá thành NO_2 . Mặt trời lên cao phát ra ánh sáng giàu năng lượng đã bẻ gãy một số phân tử NO_2 :



Ozôn, một tác nhân oxy hoá mạnh, có khả năng phá huỷ cao su và nhựa tổng hợp.

Một chuỗi các phản ứng giữa NO_2 , O_3 và các hydrocarbon không bị đốt cháy hết trong khói xăng tạo thành các peroxyacylnitrat (PAN) - một nhóm các chất gây kích ứng mắt và mũi mạnh. Hậu quả của các quá trình hoá học là bầu khí quyển xuất hiện lớp “khói quang hoá” màu nâu ngệt thở].

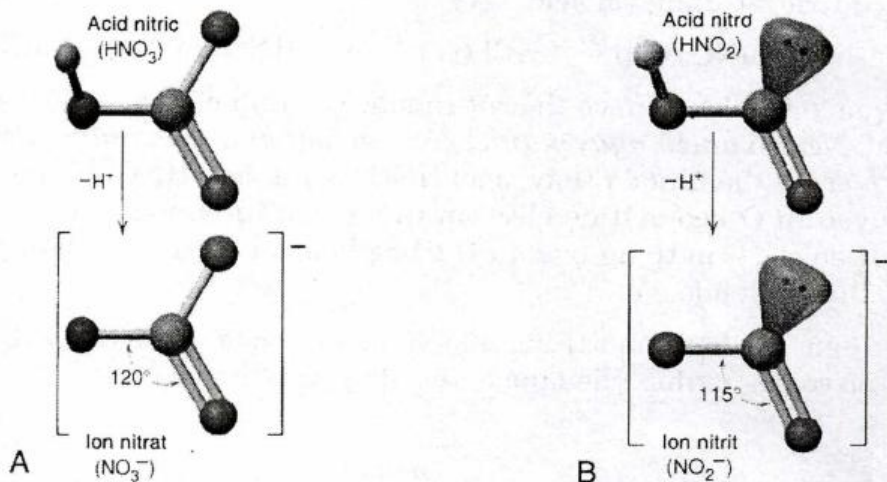


**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

– Các acid chứa oxy của nitrogen (nitrogen oxoacid) và oxoanion

Hai oxoacid quan trọng nhất của nitrogen là acid nitric (HNO_3) và acid nitơ (HNO_2). Hình 17.2 thể hiện cấu tạo của chúng.



Hình 17.2. Cấu tạo của acid nitric, acid nitơ và các oxoanion của chúng

A. Acid nitric tách ra một ion H^+ và tạo ra anion nitrat có cấu tạo phẳng tam giác đều, N lai hoá sp^2 (ở đây chỉ ra một trong 3 trạng thái cộng hưởng).

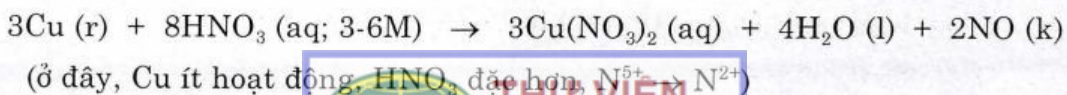
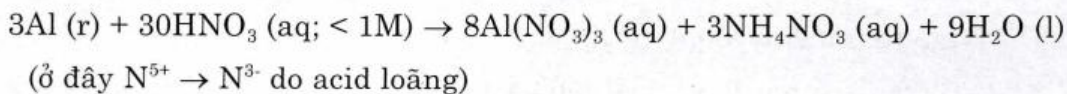
B. Acid nitơ, một acid rất yếu, tạo ra ion nitrit cấu tạo phẳng. Chú ý: cặp electron tự do ở nguyên tử N đã chuyển cấu hình lý tưởng góc 120° thành góc 115° (ở đây chỉ ra một trong 2 trạng thái cộng hưởng).

+ Acid nitric HNO_3 . Chế tạo bằng cách đốt NH_3 thành NO (xem phản ứng phía trước), sau đó oxy hoá thành NO_2 . Cuối cùng là một phản ứng dị ly khi tác dụng với nước và có xúc tác:



Trong acid HNO_3 , cũng như trong tất cả các oxoacid, nguyên tử H có tính acid được gắn vào một trong số các nguyên tử O. Không giống như P và các nguyên tố khác trong nhóm, N không mở rộng phạm vi phối trí nhiều hơn 3. HNO_3 là một meta acid không có ortho acid (giả thiết là H_3NO_4) vì N^{5+} quá nhỏ bé để 4 O có thể cư ngụ.

HNO_3 là tác nhân oxy hoá mạnh: trong phản ứng với các chất khử, sản phẩm thu được thay đổi tùy thuộc vào độ hoạt động của chất khử và nồng độ HNO_3 ; tác dụng với kim loại không bao giờ giải phóng hydro. Trong mọi trường hợp, ion NO_3^- đóng vai trò chất oxy hoá, ví dụ:



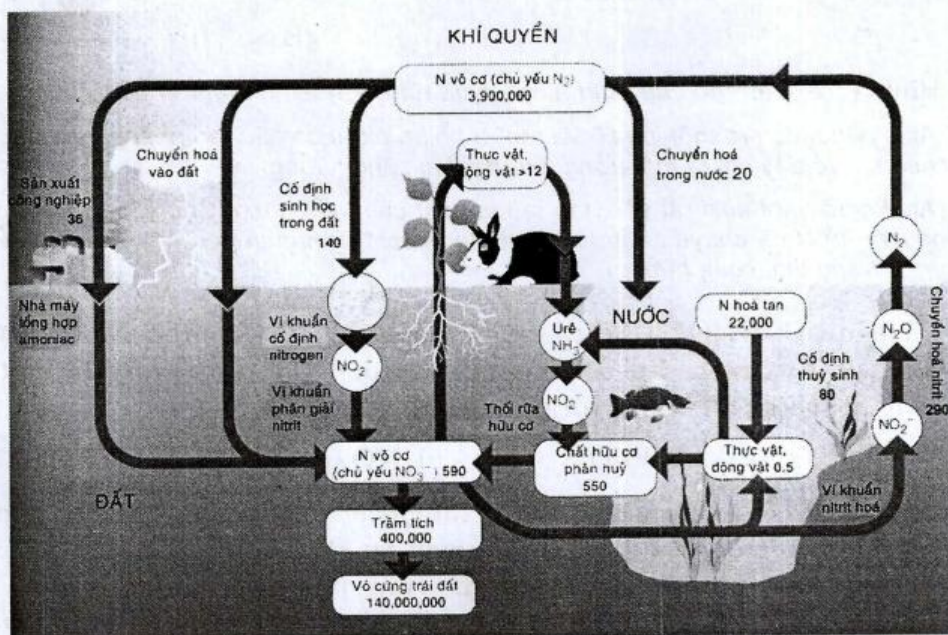
Ion NO_3^- xuất hiện bên phải các phương trình với vai trò là ion cân bằng. Chú ý, tất cả các muối nitrat đều tan trong nước.

- + Acid nitơ HNO_2 . Là acid yếu hơn HNO_3 nhiều, tạo thành khi muối nitrit tác dụng với acid:



Qua 2 acid kể trên, có thể rút ra một mô hình chung về độ mạnh của các oxoacid: Nếu có nhiều nguyên tử O gắn vào phi kim trung tâm hơn thì acid sẽ mạnh hơn. Vì thế như đã thấy, acid HNO_3 mạnh hơn HNO_2 nhiều. Nguyên do là, nguyên tử O kéo mật độ electron từ nguyên tử N, nguyên tử N sau đó lại kéo mật độ electron từ nguyên tử O trong liên kết O-H, làm cho sự giải phóng ion H^+ thuận lợi hơn.

- Điểm nổi bật quan trọng nữa về hoá học của nitrogen là chu trình của nó trong tự nhiên liên quan đến sinh giới (hình 17.3).



Hình 17.3. Chu trình nitrogen

(Chú ý: con số trong khung chỉ độ lớn của nguồn; con số dọc theo các mũi tên chỉ sự chuyển hoá hàng năm của nguyên tố. Giá trị của các số trong hình là $\times 10^9$ tấn).

1.4.5. Những điểm nổi bật về hoá học của phosphor: các oxyd và oxoacid

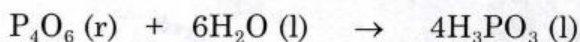
P tạo thành 2 oxyd quan trọng: P_4O_6 và P_4O_{10} .

- Tetraphosphor hexaoxyd P_4O_6 và acid phosphorơ H_3PO_3 . P ở trạng thái oxy hoá +3. P_4O_6 tạo thành khi P trắng cháy trong lượng oxy không dư:

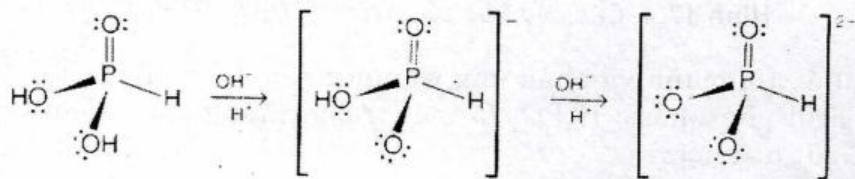


Đó là một chất rắn trắng, dễ bay hơi, nhiệt độ nóng chảy $23,8^{\circ}\text{C}$, sôi ở 175°C . Phân tử P_4O_6 có định hướng tứ diện của các nguyên tử P trong P_4 với 1 nguyên tử O giữa mỗi cặp nguyên tử P (hình 17.4A).

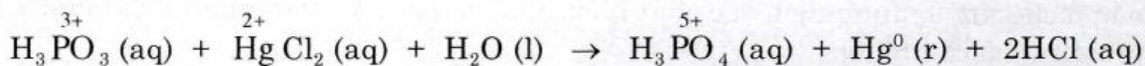
P_4O_6 phản ứng với nước cho acid phosphor:



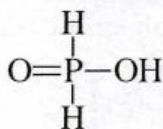
Công thức H_3PO_3 gây nhầm lẫn vì chỉ có 2 nguyên tử H là có tính chất acid, nguyên tử H thứ 3 gắn trực tiếp với P trung tâm không phân ly. Vậy, công thức rõ hơn nên viết $(\text{HO})_2\text{PHO}$ hay H_2HPO_3 như sơ đồ cấu tạo và phản ứng với base mạnh sau:



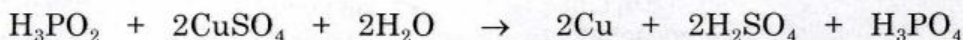
H_2HPO_3 là một acid yếu 2 chức trong nước ($K_1 = 3,0 \times 10^{-2}$; $K_2 = 1,7 \times 10^{-7}$); khi trung hoà bằng kiềm tạo ra các muối phosphit như NaH_2PO_3 , Na_2HPO_3 ; có tính khử khá mạnh, ví dụ:



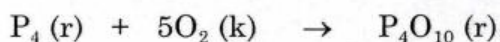
+ Acid hypophosphorơ H_3PO_2 hay $\text{HO}(\text{H}_2\text{PO})$ là một acid mạnh, đơn chức, vì có 2 H gắn trực tiếp với P không điện ly:



Acid này và muối của nó là những chất khử mạnh và chuyển thành phosphat. Ví dụ:



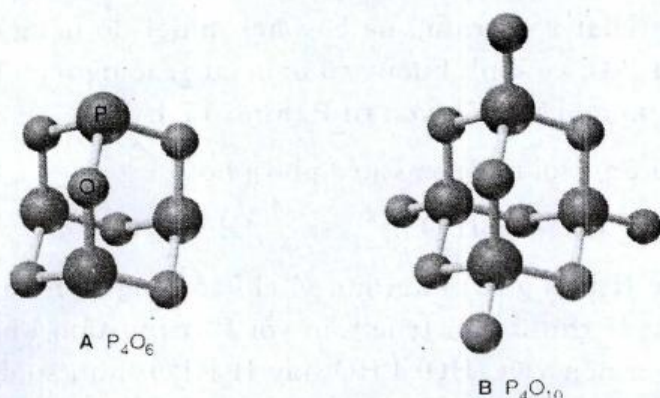
– Tetraphosphor decaoxyd P_4O_{10} và acid phosphoric H_3PO_4 ; P ở trạng thái oxy hoá +5. P_4O_{10} thường được gọi là phosphor pentaoxyd do từ công thức thực nghiệm P_2O_5 . P_4O_{10} được tạo thành khi P_4 cháy trong oxy dư:



Cấu tạo của P_4O_{10} có thể được nhìn thấy như ở P_4O_6 nhưng có thêm 1 nguyên tử O gắn vào mỗi trong số 4 góc ở nguyên tử P (hình 17.4B).

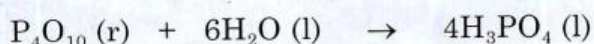


THƯ VIỆN
HUBT



Hình 17.4. Các cấu trúc của oxyd: A. P_4O_6 , B. P_4O_{10}

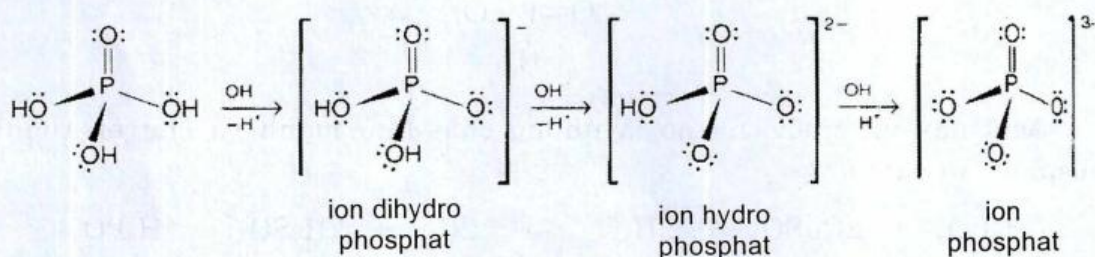
P_4O_{10} hút ẩm mạnh và phản ứng với nước kèm theo phát nhiệt mãnh liệt tạo thành acid phosphoric H_3PO_4 là một trong những chất quan trọng nhất trong sản xuất hoá học:



Do hình thành nhiều liên kết hydro, H_3PO_4 tinh khiết sánh như sirô và nhớt gấp 75 lần nước. H_3PO_4 đậm đặc ở phòng thí nghiệm là 85% theo khối lượng trong nước. H_3PO_4 là một acid 3 chức yếu (giá trị các hằng số phân ly nêu ở chương 9, dung dịch các chất điện ly). Trong nước, gần như nó chỉ mất 1 proton theo cân bằng:



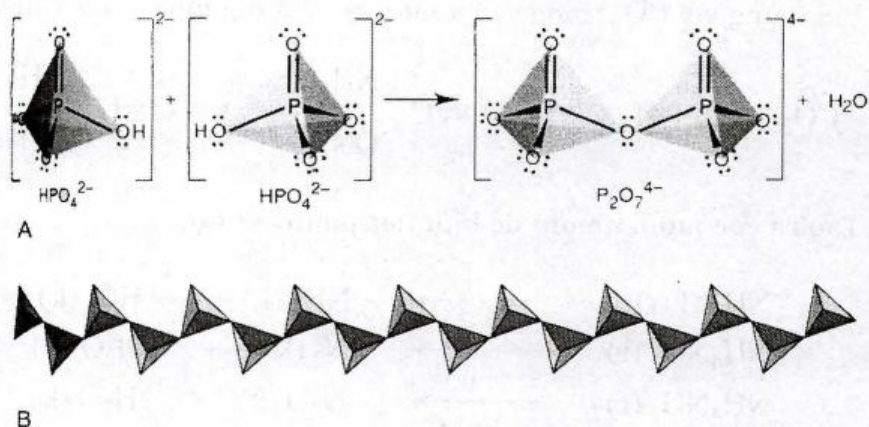
Tuy nhiên, trong base mạnh và dư, cả 3 proton phân ly hoàn toàn theo 3 nấc để tạo thành các oxoanion phosphat:



Các polyphosphat tạo thành khi đốt nóng các muối hydrophosphat, chúng mất nước và tạo cầu P-O-P. Chẳng hạn, natridiphosphat $Na_4P_2O_7$ được điều chế bằng cách đốt nóng natri hydrophosphat:



Ion diphosphat, một polyphosphat nhỏ nhất, gồm 2 đơn vị PO_4 gắn với nhau qua 1 góc O (hình 17.5A). Chuỗi polyphosphat gồm nhiều đơn vị PO_4 hình tứ diện (hình 17.5B) có cấu trúc tương tự chuỗi silicat.



Hình 17.5. Mô hình không gian của

A. Ion diphosphat.

B. Polyphosphat gồm nhiều đơn vị tứ diện PO_4 . Hình dạng các chuỗi phụ thuộc sự định hướng của các đơn vị cấu tạo (tương tự như silicat).

Cần lưu ý: loại phản ứng có sự mất 1 phân tử H_2O khi mỗi cặp OH ghép lại gọi là *sự ngưng tụ do mất nước*, thường xảy ra khi tạo thành các chuỗi polyoxoanion và các cấu trúc polymer khác cho cả loại tự nhiên hay tổng hợp.

1.5. Một số hợp chất thông dụng quan trọng

1.5.1. Hợp chất của nitrogen

– Amoniac NH_3

Các orbital hoá trị của N có sự lai hoá sp^3 nên phân tử NH_3 có cấu tạo hình

tháp đáy là một tam giác, góc liên kết $HNH = 107,3^\circ$. Phân tử có một cặp electron tự do và phân cực mạnh ($\mu = 1,5D$). Giữa các phân tử tồn tại liên kết hydro. $t_{ch}^\circ = -78^\circ C$; $t_s^\circ = -33^\circ C$; độ hoà tan 700 L (khí NH_3)/1L (nước) ở điều kiện thường.

NH_3 là khí mùi khai, sốc, không màu. NH_3 thương mại là dạng lỏng, hoặc dung dịch ~25% theo khối lượng trong nước.

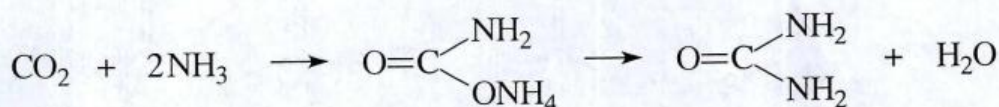
NH_3 có các tính chất chính sau:

- + Tính base trong nước và tính dễ tạo phức chất, vì có cặp electron tự do ở N (nhiều ví dụ đã nêu ở Hoá đại cương).
- + Tính khử (phản ứng cháy trong oxy, trong halogen cho nhiều loại sản phẩm).
- + Phản ứng thay thế H bởi các kim loại ở nhiệt độ cao tạo ra amidid (thay 1H, ví dụ natri amidid $NaNH_2$), imidid (thay 2H, ví dụ valci imidid $CaNH$) và nitrid (thay cả 3 H, ví dụ nhôm nitrid AlN).

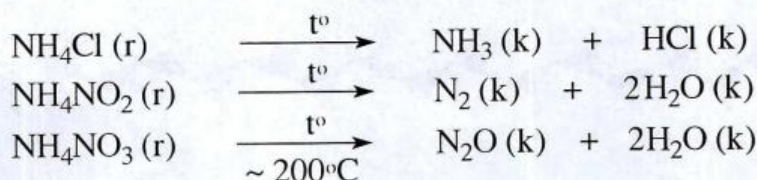


THƯ VIỆN
HUBT

+ Phản ứng với CO_2 trong sản xuất urê công nghiệp (ở 180 atm và 140°C):

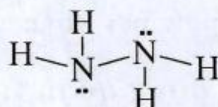


+ Tạo ra các muối amoni dễ bị nhiệt phân. Ví dụ:

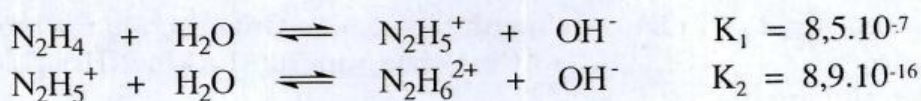


NH_3 là chất đầu tiên tổng hợp từ N_2 khí quyển, từ đó tạo ra các hợp chất chứa N khác. Nhiều triệu tấn NH_3 được sản xuất hàng năm để chế tạo phân bón, thuốc nổ, tơ sợi và các polymer (như nylon, nhựa urê-fomaldehyd và acrylic).

- Hydrazin N_2H_4 . Phân tử có cấu tạo:

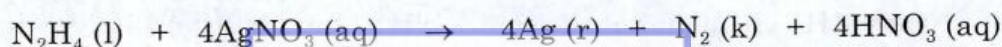
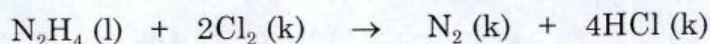
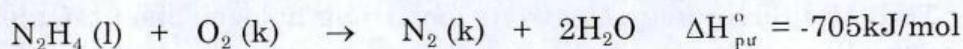


Do cấu hình không gian bất đối xứng nên phân tử phân cực mạnh ($\mu \sim 1,85\text{D}$) giống như H_2O_2 . Hydrazin là chất lỏng không màu; nặng hơn nước; mùi khó chịu; tan vô hạn trong nước và rượu do tạo liên kết hydro mạnh; cũng vì thế hydrat của nó khá bền, như $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Giống như NH_3 , hydrazin có cặp electron ở mỗi N nên nó là một base 2 chức yếu hơn amoniac:



Theo đó, hydrazin tạo ra 2 loại muối, ví dụ $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (hoặc viết $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$) và $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$ (hoặc viết $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$).

Hydrazin kết hợp với muối nhiều kim loại tạo ra dạng hợp chất solvat hoá, như $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$, $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{N}_2\text{H}_4$. N_2H_4 là chất khử mạnh, ví dụ như các phản ứng sau:



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

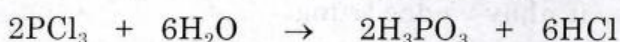
Hydrazin được sử dụng trong các phản ứng tổng hợp hữu cơ; chế chất dẻo, cao su, thuốc trừ sâu, chất nổ; và trong Hoá phân tích.

1.5.2. Hợp chất của phosphor

- Các muối phosphat. Tất cả các loại muối phosphat của amoni và kim loại kiềm đều tan trong nước, như NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 , K_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$. Tất cả các muối dihydrophosphat đều tan, như $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Chỉ có muối HPO_4^{2-} và PO_4^{3-} của kim loại kiềm và amoni là tan, muối của các cation khác đều không tan.

H_3PO_4 và các muối phosphat được dùng nhiều trong lĩnh vực phân bón, chống ăn mòn, thức ăn gia súc, xử lý nước cứng, chất tẩy rửa, làm men sứ...

- Natri tripolyphosphat $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Chất làm mềm nước do liên kết với các ion Mg^{2+} , Ca^{2+} , ngăn các ion này tác dụng với các anion xà phòng nên được dùng làm bột giặt (tỷ lệ 45%).
- Phosphor halogenid PX_3 và PX_5 . Thông dụng là 2 clorid sau đây.
 - + Phosphor triclорid PCl_3 . Phosphor ở trạng thái lai hoá sp^3 ; chất lỏng không màu; nặng hơn nước; mùi sốc làm chảy nước mắt; độc; gây bỏng; tan trong CS_2 , benzen, CCl_4 ; bốc khói mạnh trong không khí ẩm và tác dụng mãnh liệt với nước tạo ra acid phosphorơ:



PCl_3 được sử dụng để điều chế nhiều hợp chất khác của P, để clor hoá các chất hữu cơ trong chế tạo phẩm nhuộm, dược phẩm, thuốc trừ sâu, chất hoạt động bề mặt.

- + Phosphor pentaclorid PCl_5 . Phosphor ở trạng thái lai hoá sp^3d nên phân tử có cấu tạo hình chóp nón kép. Là chất tinh thể màu trắng (hoặc màu lục nhạt nếu có một phần bị phân huỷ thành PCl_3 và Cl_2); dễ tan trong CCl_4 ; phản ứng với nước tạo ra acid phosphoric (xem phản ứng ở mục 1.4.3 phía trước).

PCl_5 là chất tốt nhất để clor hoá các chất hữu cơ trong chế tạo phẩm nhuộm, dược phẩm, thuốc trừ sâu. Nó còn được dùng làm chất xúc tác.

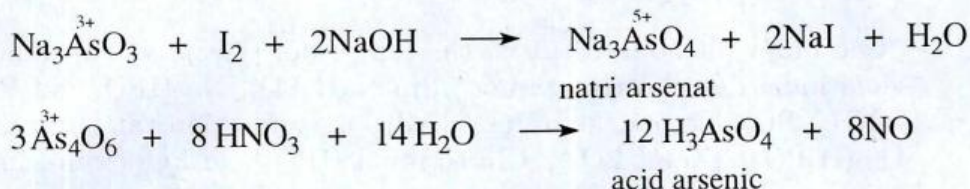
1.5.3. Hợp chất của arsen

- Arsen (III) oxyd, tồn tại dưới dạng phân tử kép As_4O_6 , tương tự P_4O_6 (công thức thực nghiệm thường viết As_2O_3). Tinh thể dạng lập phương ở điều kiện thường, dễ chuyển thành dạng đơn tà ở $\sim 200^\circ\text{C}$. Chất màu trắng; dễ thăng hoa ở 135°C ; tan trong nước tạo ra acid arsenơ (và cả acid metaarsenơ):



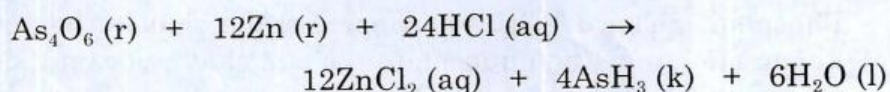
Các acid này tạo ra muối arsenit như Na_3AsO_3 , hoặc *muối metaarsenit* như KAsO_2 .

Các hợp chất của As (III) có tính khử, ví dụ:



Arsen (III) oxyd được dùng chế thuốc trừ sâu, chất màu và thủy tinh trong suốt. Tuy nhiên, nó *rất độc*.

- Để phát hiện As_4O_6 (hoặc nói chung là các hợp chất chứa As^{3+} , As^{5+}) có trong một mẫu vật, người ta tiến hành phản ứng tạo hydro mới sinh (H nguyên tử, do Zn tác dụng với acid hay do Al tác dụng với kiềm) để khử các hợp chất của As thành arsin (AsH_3), chẳng hạn như một mô hình phản ứng viết chung lại như sau:

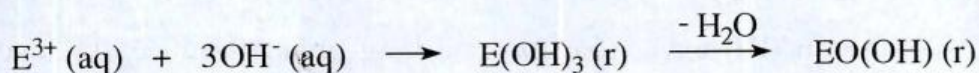


Khí AsH_3 thoát ra từ phản ứng trên được nhận biết bằng nhiều cách (phản ứng) khác nhau, rất nhạy và đặc trưng:

- + Phản ứng *Gutzeit*: tác dụng với AgNO_3 , cho $\text{AsAg}_3 \cdot \text{AgNO}_3$ màu vàng.
- + Phản ứng *Hefti*: cho tác dụng với HgCl_2 (tẩm trên giấy lọc) sẽ sinh ra các hợp chất có màu từ vàng sang nâu đỏ và đen của các chất $\text{AsH}_2(\text{HgCl})$, $\text{AsH}(\text{HgCl})_2$, $\text{As}(\text{HgCl})_3$, As_2Hg_3 .
- + Phản ứng *Marsh-Liebig*: khí AsH_3 bị đốt nóng cho “gương” arsen kim loại ngưng tụ trên thành ống lạnh (màu đen hơi ánh bạc) (chú ý: AsH_3 là khí rất độc).

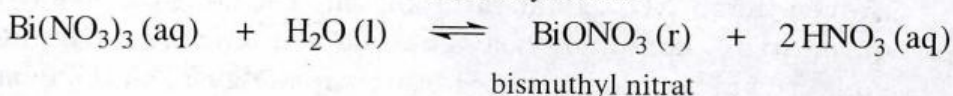
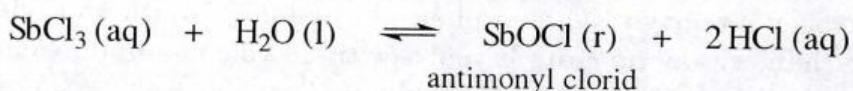
1.5.4. Hợp chất của stibi (antimon) và bismuth

- Hydroxyd $\text{Sb}(\text{OH})_3$ và $\text{Bi}(\text{OH})_3$ là những chất rắn trắng, không tan trong nước, được điều chế từ các muối E^{3+} tác dụng với kiềm:



(EO^+ là cation chứa O có danh pháp mang đuôi yl)

Các muối Sb^{3+} , Bi^{3+} phản ứng với nước (thủy phân) cho môi trường acid:



1.6. Vai trò và ứng dụng trong Y - Dược. Độc tính

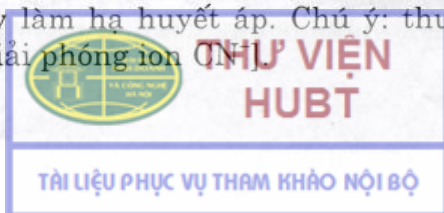
1.6.1. Nitrogen

- N có vai trò lớn lao tạo nên sinh quyển. Nó là nguyên tố phải có mặt ở mỗi chữ trong bảng chữ cái của sự sống là 20 amino acid. Các amino acid tạo ra vô số chất có tên chung là protein (nghĩa là "chất hàng đầu") hay protid, mà mỗi chức năng sống đều được một (hoặc một nhóm) protid nào đó đảm trách (xem Hoá sinh học).
- Nitrogen nguyên tố dùng làm môi trường tro trong ống tiêm và trong đồ bao gói để bảo quản dược chất không bị ảnh hưởng bởi oxy của không khí.
- Nitrogen (I) oxyd, dinitrogen monoxyd (N_2O , khí cười) chứa 20-25% oxy dùng gây mê phẫu thuật thời gian ngắn.
- Natri nitrit $\text{NaNO}_2 = 69,00$ được dùng làm thuốc giải độc cyanid (CN^-), nhờ tiêm tĩnh mạch dung dịch $150\text{mg NaNO}_2/5\text{ml}$ [cơ chế: CN^- ức chế hô hấp tế bào rất nhanh do kết hợp với cytochrom oxydase. NO_2^- kết hợp với hemoglobin tạo methemoglobin, và methemoglobin thu hút CN^- tạo ra cyanmethemoglobin không hoạt động, do đó hô hấp tế bào được bảo vệ. Sau đó CN^- gắn trong cyanmethemoglobin, với sự có mặt của natri thiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) tiêm thêm hoặc có sẵn trong cơ thể, được gan và thận chuyển thành thiocyanat (SCN^-) không độc và đào thải qua nước tiểu].

NaNO_2 cũng có tác dụng giãn mạch và hạ huyết áp, nhưng chậm hơn các nitrit hữu cơ và các ester nitrat chống tăng huyết áp (xem Hoá dược học).

Lưu ý quan trọng: ion nitrit (NO_2^-) là độc. Như đã thấy trên, nó tác dụng với hemoglobin tạo ra methemoglobin làm cho hồng cầu không gắn được oxy. NO_2^- là mối nguy hiểm tiềm tàng vì tạo ra các dẫn chất N-nitroso của amin và amid, gọi chung là nitrosamin - những chất có thể gây ung thư. nitrat (NO_3^-) có thể bị khử thành NO_2^- trong ruột và gây ra methemoglobin máu. Vì những lý do này, việc sử dụng NO_3^- và NO_2^- làm chất bảo quản thực phẩm đang là vấn đề phải được kiểm soát.

- Natri nitroprussiat $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}].2\text{H}_2\text{O} = 297,95$ là thuốc giãn mạch, chống tăng huyết áp, tác dụng nhanh, dùng cấp cứu điều trị tăng huyết áp kịch phát, dưới dạng tiêm [cơ chế: nitrogen oxyd (NO) giải phóng từ thuốc đưa vào, làm giãn mạch ngoại vi mạnh trên cả tĩnh mạch và tiểu động mạch, vì vậy làm hạ huyết áp. Chú ý: thuốc có thể gây độc nếu tiêm quá liều do giải phóng ion CN^-]



- Nitrogen monoxyl NO, một phân tử khí đơn giản, thuận từ do có electron độc thân, vì vậy nó cũng là một gốc tự do vô cơ bé nhỏ. Nó độc, vì có thể chuyển thành NO_2^- . Phát ra từ khí thải các động cơ, nó gây ô nhiễm khí quyển (tạo “khói quang hoá” - như đã nêu phía trên). Nhưng thật kỳ lạ, nó lại có vai trò phi thường và rộng lớn trong các hệ thống sinh học. NO được sinh tổng hợp trong mọi tổ chức và tế bào của các cơ thể sống, từ những loài ký sinh đến con người. Nó là phân tử truyền tin trên hệ thần kinh, tác động đến quá trình đông máu, kiểm soát huyết áp, có khả năng tiêu diệt ung thư và liên quan cả đến sự hình thành trí nhớ [những phát hiện này đã được tặng giải thưởng Nobel Y học năm 1998]. Trong lĩnh vực Dược, nhờ hiểu biết vai trò của phân tử NO mà người ta đã giải thích được chính xác cơ chế tác dụng của các thuốc tim mạch họ nitrit và nitrat vô cơ cũng như hữu cơ - những thuốc mà con người đã sử dụng qua cả 100 năm trước đó nhưng chưa rõ cơ chế vì sao. Sự hiểu biết này lại định hướng để tìm ra những thuốc mới.

1.6.2. Phosphor

- P là nguyên tố thiết yếu đối với đời sống động vật, thực vật. Cơ thể hấp thụ P dưới dạng phosphat (P nguyên tố rất độc). Phần lớn P trong cơ thể (~600g) nằm trong dạng calci phosphat tham gia cấu tạo xương và răng. Phần còn lại (~100g), P tạo thành những chất vô cùng quan trọng: phospholipid cấu tạo nên màng tế bào; ATP (adenosin triphosphat) - phân tử giàu năng lượng cần cho mọi hoạt động; acid nucleic (acid nhân); nhiều enzym chuyển hoá; các ion phosphat trong hệ đệm của các dịch cơ thể.
- Các hợp chất vô cơ của P được sử dụng làm thuốc thường chỉ hạn chế ở những orthophosphat. Ví dụ:
 - + Calci monohydrophosphat, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ = 172,09, bột trắng, không vị, không tan trong nước. Dùng bồi dưỡng calci và phosphor cho các trường hợp lao lực, còi xương, suy nhược thần kinh. Dạng uống.
 - + Calci dihydrophosphat, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ = 252,1, tinh thể không màu, dễ chảy, vị rất chua, tan trong nước. Dùng cho các trường hợp cần bổ sung Ca, P. Uống dưới dạng sirô.
 - + Tricalci phosphat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ = 310,2, bột trắng, không mùi, không vị, không tan trong nước. Dùng bồi dưỡng Ca, P cho trường hợp lao lực, chữa đi lỏng. Dạng uống.
 - + Calci hydroxy phosphat, $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ = 502,32 (hoặc thay Ca^{2+} bằng Mg^{2+} , Al^{3+}) là những chất không tan; dùng làm thuốc kháng acid dạ dày, cũng có thể là nguồn cung cấp Ca, P cho cơ thể.



+ Kali dihydrophosphat, $\text{KH}_2\text{PO}_4 = 136,09$ và kali monohydrophosphat, $\text{K}_2\text{HPO}_4 = 174,18$, là những chất hoà tan trong nước; được dùng để hạ thấp hàm lượng Ca^{2+} trong huyết tương, tăng đào thải Ca^{2+} dưới dạng phức pyrophosphat để điều trị bệnh tăng calci huyết và sỏi thận do calci. Dạng thuốc sử dụng: các dịch truyền ngoài đường tiêu hoá. Các muối này còn được làm các chất đệm cho các dung dịch thuốc, dịch truyền trong khoảng pH sinh lý.

- Acid hypophosphorơ, $\text{H}_3\text{PO}_2 = 66,00$, là một chất chống oxy hoá được dùng để bảo vệ các chế phẩm được có tính khử, ví dụ để bảo quản các muối Iodid (I^-), muối chứa sắt (II).

- Đồng vị phóng xạ ^{32}P được sử dụng trong điều trị [chú ý: P đơn chất, đặc biệt là P trắng, rất độc và ở trên da gây ra những vết bỏng sâu, khó lành. Dung dịch CuSO_4 là chất giải độc P nguyên tố, do phản ứng:



1.6.3. Arsen

- Các hợp chất của arsen, đặc biệt là arsen vô cơ, rất độc. Liều chết của As_2O_3 đối với người chỉ khoảng 100-150mg. Trong cơ thể, As kìm hãm các enzym có nhóm SH, kể cả glutation reductase. Nhiễm độc trường diễn As có thể phát sinh viêm da, ung thư da, ung thư phế quản; khiến các khối ung thư có sẵn trong người phát triển nhanh hơn. [Thuốc giải độc: nếu các hợp chất arsen còn trong đường ruột thì cho uống hỗn hợp Fe(OH)_3 và Mg(OH)_2 . Nếu chúng đã được hấp thụ thì phải dùng dimercaprol tiêm sâu vào bắp (mông)].

- Do có độc tính nên ngày nay không còn hợp chất nào của srsen được sử dụng chính thức trong Y học [trước đây, nhiều hợp chất của srsen đã từng được sử dụng làm thuốc cả ở dạng vô cơ (như As_2O_3 ; dung dịch fowler chứa kali arsenit KAsO_2 ; natri arsenat $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ làm thuốc bổ kích thích ăn uống, thiếu máu với liều dùng vì lượng uống theo miligam), cả ở dạng hữu cơ (như arsenobenzol chữa giang mai; stovarsol, carbarson chữa lỵ amip). Gần đây, có nghiên cứu cho thấy As_2O_3 ngăn chặn được bệnh bạch cầu (leukemia) dạng tiền tủy bào cấp tính M_3].

- Hàm lượng arsen tăng lên trong các nguồn nước ở một số vùng dân cư đang là vấn đề ô nhiễm môi trường và gây độc cho người [cơ chế làm tan arsen từ các địa tầng vào nguồn nước và cách phòng chống, đang là những nghiên cứu có tính thời sự]. Từ 01/2005, mức chuẩn arsen cho phép trong nước uống ở Mỹ là 10 phần tỷ (trước đó là 50 phần tỷ), dự kiến còn tiếp tục giảm hơn nữa.



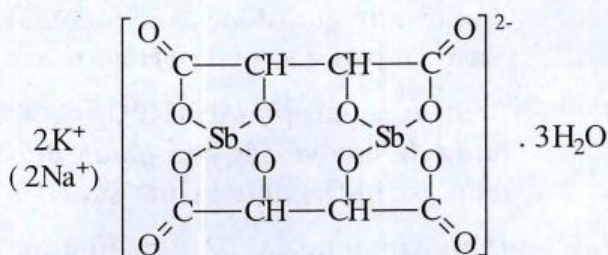
THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

1.6.4. Antimoni (Sb)

- Các hợp chất của antimon có tác dụng sinh lý giống arsen. Vì vậy, chúng có **nguy cơ độc** và hầu như không được sử dụng trong Y học, trừ một vài thuốc sau đây.

- Antimoni kali tartrat
 $C_8H_4K_2Sb_2O_{12} \cdot 3H_2O = 667,85$ (hoặc thay $2K^+$ bằng $2Na^+$) có cấu tạo:



Các chất này gần đây được ứng dụng trong y tế cộng đồng để điều trị bệnh sán máng (schistosomiasis)

- một bệnh ký sinh trùng có liên quan đến sán lá (fluck). Chúng cũng là những chất dễ gây nôn.

1.6.5. Bismuth

Lưu ý rằng, chỉ những hợp chất của Bi ở mức oxy hoá +3 mới được dùng làm thuốc. Trong chúng phải chứa các nhóm OH, cation bismuthyl BiO^+ .

- Các muối base:

- + Bismuth subcarbonat $2(BiO_2)_2CO_3 \cdot H_2O = 1037,95$.
- + Bismuth subgalat $BiC_7H_7O_7 = 412,05$.
- + Bismuth subnitrat $Bi_5O(OH)_9(NO_3)_4 = 1461,99$.

được dùng là những chất làm se, diệt khuẩn nhẹ và kháng acid. Chúng được pha thành sữa bismuth dùng cho điều trị viêm loét dạ dày - tá tràng do trung hoà acid (nhờ các ion OH^- và CO_3^{2-}), tạo lớp bảo vệ (vì ít tan, làm se) và diệt khuẩn (nhờ một lượng nhỏ ion BiO^+ hoà tan).

- + Bismuth subcitrat keo cũng có tác dụng trên lâm sàng để điều trị loét dạ dày - tá tràng.
- Bismuth salicylat $BiO(OH)CO_2C_6H_4 = 362,04$ dùng chữa ỉa chảy, sát trùng đường ruột, dạng uống.

Lưu ý:

- Các hợp chất Bi hoà tan (như $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) không trực tiếp làm thuốc do có độc tính cao [giải độc bằng dimercaprol tiêm bắp].
- H_2S được tạo thành do phân huỷ protein trong ruột, phản ứng với Bi^{3+} tạo ra bismuth sulfid Bi_2S_3 không tan có màu nâu tối. Vì thế phân có màu đen khi sử dụng các thuốc chứa Bi (tránh nhầm với xuất huyết đường tiêu hoá).

2. NHÓM VB: V - Nb - Ta

2.1. Trạng thái thiên nhiên

- Vanadi là nguyên tố tương đối phổ biến trong thiên nhiên, còn nhiều hơn cả trữ lượng của Cu, Zn, Pb. Khoáng vật riêng của V là carnotit $[K(VO_4) \cdot 1,5H_2O]$; $VS_{2-2,5}$; Cu_3VS_4 ; $Pb_5(VO_4)_3Cl$.

V liên kết với C trong thép tạo ra một hợp kim rất cứng và đàn hồi, dùng làm bộ nhíp (lò xo tấm) và trục của xe tải.

- Niobi và tantal là những nguyên tố hiếm. Trong thiên nhiên chúng thường đi kèm nhau do tính chất rất giống nhau. Khoáng vật hay gặp là $(Fe, Mn)(NbO_3)_2$; $(Fe, Mn)(TaO_3)_2$.

Nb là một trong những cấu tử cơ bản của nhiều hợp kim chịu nóng và bền với các tác nhân ăn mòn.

Ta dùng trong kỹ thuật điện làm tụ, đèn công suất; để chế tạo các máy hoá chất tiếp xúc nhiều với acid.

2.2. Những đặc tính nguyên tử và vật lý chủ yếu

Bảng 17.4. Những đặc tính nguyên tử và vật lý của nguyên tố nhóm VB

Nhóm VB	Tên nguyên tố	Bán kính nguyên tử (Å°)	Bán kính ion (Å°)	Năng lượng ion hoá thứ nhất (eV)	Độ âm điện (thang Pauling)	Khối lượng riêng (g/cm ³)	Nhiệt độ nóng chảy (°C)	Nhiệt độ sôi (°C)	% trong vỏ quả đất
23 V 50,94 $3d^34s^2$ (+2, +3, +4, +5)	Vanadi	1,22	0,40 (+5)	6,71	1,50	6,11	1895	3380	0,021
41 Nb 92,91 $4d^45s^1$ (+2, +3, +4, +5)	Niobi	1,34	0,70 (+5)	6,79	1,38	8,57	2470	4760	$2 \cdot 10^{-4}$
73 Ta 180,95 $5d^36s^2$ (+2, +3, +4, +5)	Tantal	1,34	0,73 (+5)	~6,0	1,33	16,65	3015	5500	$2 \cdot 10^{-5}$



**THƯ VIỆN
HUBT**

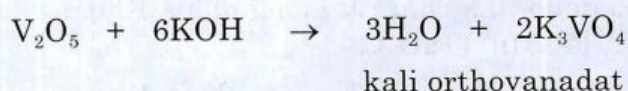
TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

2.3. Một số hợp chất. Ứng dụng trong Y - Dược

1/ Dưới dạng đơn chất, cả 3 kim loại: V, Nb và Ta đều có khả năng **hấp thụ một lượng lớn khí** H_2 , N_2 , O_2 tạo thành các dung dịch rắn - là những hợp chất có thành phần khác nhau.

2/ Các kim loại VB thể hiện đủ các trạng thái oxy hoá +2, +3, +4, +5 trong các oxyd, hydroxyd, muối và phức chất. Tuy nhiên, chỉ có một số hợp chất thông dụng.

- Vanadi pentaoxyd (V_2O_5) là chất màu da cam; tan ít trong nước; dễ tan trong kiềm:



Khi tan trong acid, V_2O_5 tạo các muối chứa cation VO_2^+ như vanadyl nitrat VO_2NO_3 , Vanadyl sulfat $(VO_2)_2SO_4$. V_2O_5 được dùng làm chất xúc tác dị thể trong sản xuất acid sulfuric.

- Amoni metavanadat (NH_4VO_3) là muối của acid metavanadic HVO_3 ; tan ít trong nước; thông dụng thương mại vì là chất đầu để điều chế nhiều hợp chất khác của vanadi dùng trong hoá học.

3/ Các nguyên tố VB ít có vai trò trong Y - Dược. Chỉ có kim loại Ta được dùng dưới dạng phiến trong điều trị phẫu thuật chỉnh hình xương, vì Ta không gây hại cho cơ thể và nó cũng không bị ảnh hưởng bởi các dịch sinh học.



Chương 18

NGUYÊN TỐ NHÓM VI

MỤC TIÊU

1. Trình bày mối liên quan giữa cấu tạo nguyên tử và tính chất các đơn chất và hợp chất của O, S, Se.
2. Viết các phản ứng oxy hoá khử của các hợp chất Cr (III) và Cr (VI).
3. Nêu vai trò trong sinh học và những ứng dụng trong Y - Dược của O, S, Se và Cr.

1. NHÓM VI A: O - S - Se - Te - Po

Hai nguyên tố đầu tiên của nhóm: oxy phi kim dạng khí và lưu huỳnh phi kim dạng rắn - những nguyên tố quan trọng nhất trong công nghiệp, môi trường và cho tất cả các sinh vật sống.

Hai á kim tiếp theo dưới nhóm là Se, Te.

Một kim loại duy nhất có hoạt tính phóng xạ là Po kết thúc nhóm.

1.1. Trạng thái thiên nhiên. Chế tạo và ứng dụng của đơn chất

Bảng 18.1. Nguồn thiên nhiên, chế tạo và ứng dụng của nguyên tố nhóm VIA

Nguyên tố	Nguồn thiên nhiên chủ yếu	Chế tạo nguyên tố	Ứng dụng của đơn chất
Oxy	Không khí	Cắt phân đoạn không khí lỏng	Tác nhân oxy hoá để chế tạo gang, thép; làm sạch nước; tẩy màu bột giấy; làm nhiên liệu tên lửa; dùng trong Y học
Lưu huỳnh	Mỏ S tự do (vùng có núi lửa); khí thiên nhiên H_2S hoặc dầu mỏ; [hợp chất phổ biến là các sulfid FeS_2 , $FeCuS_2$, galen PbS , ZnS]	Hoá lỏng S trong mỏ ngầm bằng hơi nước nóng ở áp suất cao và hút lên mặt đất; oxy hoá H_2S có xúc tác	Dùng chế tạo H_2SO_4 ; lưu hoá cao su; chế các hoá chất cho dược phẩm, vải sợi và thuốc diệt côn trùng
Selen	Dạng tạp chất trong quặng sulfid; bùn lắng ở anod trong tinh chế Cu	Khử H_2SeO_3 bằng SO_2	Trong ngành điện tử, photocopy; thuốc nhuộm cadmi
Telur	Hỗn hợp tellurid và sulfid thành nhóm của 8 đến 11 kim loại; bùn lắng ở anod trong tinh chế Cu	Oxy hoá đến Na_2TeO_3 , sau đó điện phân	Làm thép
Poloni	Nguyên tố vết tạo thành trong phân hủy phóng xạ radi	Mới tách được lượng nhỏ	Làm nguồn nhiệt cho các trạm không gian



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

1.2. Những đặc tính nguyên tử và vật lý chủ yếu

- Cấu hình electron của nhóm: ns^2np^4 .
- Trạng thái oxy hoá thấp hơn +4 trở nên phổ biến hơn ở nguyên tố cuối nhóm.
- Càng xuống dưới nhóm, kích thước nguyên tử và ion tăng dần; thế ion hoá và độ âm điện giảm dần.

Bảng 18.2. Những đặc tính nguyên tử và vật lý của nguyên tố nhóm VIA: họ oxygen

Nhóm VI A	Tên nguyên tố	Bán kính nguyên tử (Å°)	Bán kính ion (Å°)	Năng lượng ion hoá thứ nhất (eV)	Độ âm điện (thang Pauling)	Khối lượng riêng (g/cm ³)	Nhiệt độ nóng chảy (°C)	Nhiệt độ sôi (°C)	% trong vỏ quả đất
8 O 16,00 2s ² 2p ⁴ (-1, -2)	Oxy (oxygen)	0,73	1,40 (O ²⁻)	13,61	3,5	1,50	-219	-183	~50
16 S 32,07 3s ² 3p ⁴ (-2, +6, +4, +2)	Lưu huỳnh (sulfur)	1,03	1,84 (S ²⁻)	10,36	2,5	2,07	113	445	0,052
34 Se 78,96 4s ² 4p ⁴ (-2, +6, +4, +2)	Selen	1,19	1,98 (Se ²⁻)	9,75	2,4	4,28	217	685	10 ⁻⁷
52 Te 127,6 5s ² 5p ⁴ (-2, +6, +4, +2)	Telur	1,42	2,21 (Te ²⁻)	9,0	2,1	6,25	452	990	10 ⁻⁷
84 Po (210) 6s ² 6p ⁴ (+4, +2)	Poloni	1,68	0,94 (Po ⁴⁺)	7,9	2,0	9,14	254	962	10 ⁻¹⁴



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

1.3. Các phản ứng chung

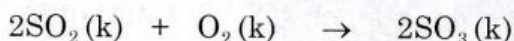
1/ Các halogenid được tạo thành từ phản ứng trực tiếp:



2/ Các nguyên tố trong nhóm bị oxy hoá bởi oxy:

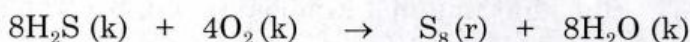


Chú ý là, SO_2 còn bị oxy hoá tiếp thành SO_3 trong sản xuất acid sulfuric:

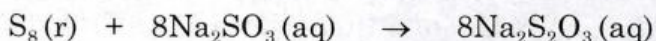


3/ Hai phản ứng đáng nhớ trong Hoá học lưu huỳnh:

– Chế tạo S bằng cách oxy hoá hydro sulfid:



– Chế tạo thiosulfat:



1.4. Liên quan giữa cấu tạo và tính chất. Đơn chất và hợp chất quan trọng

1.4.1. Tính chất vật lý

Mô hình các tính chất vật lý đã xét ở nhóm VA lại xuất hiện trở lại ở nhóm này.

– Giống N, oxy là một khí lưỡng nguyên tử, sôi ở nhiệt độ thấp.

Giống P, lưu huỳnh là chất rắn, phân tử gồm nhiều nguyên tử.

Giống As, selen là một á kim màu xám.

Giống Sb, telur hơi có tính kim loại hơn các nguyên tố phía trên nhóm, nhưng vẫn còn liên kết mạng cộng hoá trị.

Giống Bi, poloni có cấu trúc tinh thể kim loại.

– Đúng như dự đoán, độ dẫn điện tăng dần từ trên xuống dưới nhóm khi có sự thay đổi liên kết từ dạng phân tử đơn lẻ (chất cách điện) đến mạng á kim (bán dẫn) và chất rắn kim loại (dẫn điện).

– Hiện tượng thù hình ở nhóm VIA phổ biến hơn VA. Oxy có hai dạng thù hình là dioxy (O_2) mang lại sự sống và ozon (O_3) độc hại.

Không có nguyên tố nào trong Bảng tuần hoàn lại có nhiều dạng thù hình như S với trên 10 dạng khác nhau, tạo thành từ những phân tử lưu



huỳnh dạng vòng hoặc chuỗi (xem mục 1.4.4 tiếp sau). Se cũng có vài dạng thù hình giống S [thường gặp dạng màu đỏ Se_8 thể hiện tính phi kim, còn dạng màu xám có tính kim loại là những lớp gồm các chuỗi xoắn. Độ dẫn điện của dạng màu xám trong ánh sáng nhìn thấy đã làm nên cuộc cách mạng trong công nghệ photocopy. Hoặc trộn Se xám và cadmi sulfid (CdS) vào thủy tinh nóng chảy sẽ thu được thủy tinh ruby đỏ làm đèn tín hiệu dừng giao thông].

1.4.2. Tính chất hoá học

Những thay đổi về tính chất hoá học của nhóm VIA cũng có nhiều tương tự như ở nhóm trước (VA).

- Mặc dù thường tồn tại ở dạng anion (O^{2-} , S^{2-}) nhưng O và S phi kim (giống như N và P) có liên kết đồng hoá trị với hầu hết các phi kim khác.

Liên kết đồng hoá trị trong các hợp chất của Se và Te giống như ở As và Sb, trong khi đó Po có tính chất như một kim loại (giống Bi) trong các hợp chất muối của nó.

- Ngược với N có nhiều trạng thái oxy hoá, O chỉ có vài số oxy hoá thông dụng. Tuy nhiên, mô hình quen thuộc vẫn xuất hiện trở lại: trạng thái oxy hoá dương thấp hơn (+4, +2) phổ biến ở nguyên tố cuối nhóm (Te, Po) - giống như +3 phổ biến hơn ở Sb, Bi của VA.

Điều đặc biệt xuất hiện ở nhóm VIA là do thay đổi tính chất nguyên tử mà O có độ âm điện lớn (3,5) và khả năng oxy hoá mạnh, đứng thứ hai chỉ sau F.

- Vẫn như nhận xét chung đã rút ra: nguyên tố đầu nhóm (thuộc chu kỳ 2) không đại diện cho nhiều tính chất chung của nhóm. Vì thế các nguyên tố dưới O có độ âm điện nhỏ hơn O nhiều, ít tạo anion hơn (S^{2-} chỉ tạo thành khi phản ứng với kim loại hoạt động) và không có liên kết hydro trong các hợp chất hydrid.
- Các hydrid của VI A là H_2E ($= \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{Se}, \text{H}_2\text{Te}, \text{H}_2\text{Po}$). Ngoại trừ H_2O , còn lại là các khí độc, mùi "kinh khủng", tạo thành khí cho acid tác dụng với các muối sulfid, selenid... ví dụ:



[Khí hydro sulfid H_2S hình thành tự nhiên trong đầm lầy khi các chất hữu cơ chứa S bị phá huỷ. Nó độc như HCN, thậm chí độc hơn. Nó làm tê liệt dây thần kinh khứu giác, vì vậy khi nồng độ H_2S càng đậm đặc ta lại càng ít cảm thấy nó. Các hydrid khác ($\text{H}_2\text{Se}, \text{H}_2\text{Te}$) còn độc hơn H_2S khoảng 100 lần (vì vậy, các hợp chất hữu cơ chứa Se đặc biệt nguy hiểm, mặc dù Se là nguyên tố dinh dưỡng thiết yếu ở nồng độ vi lượng)].



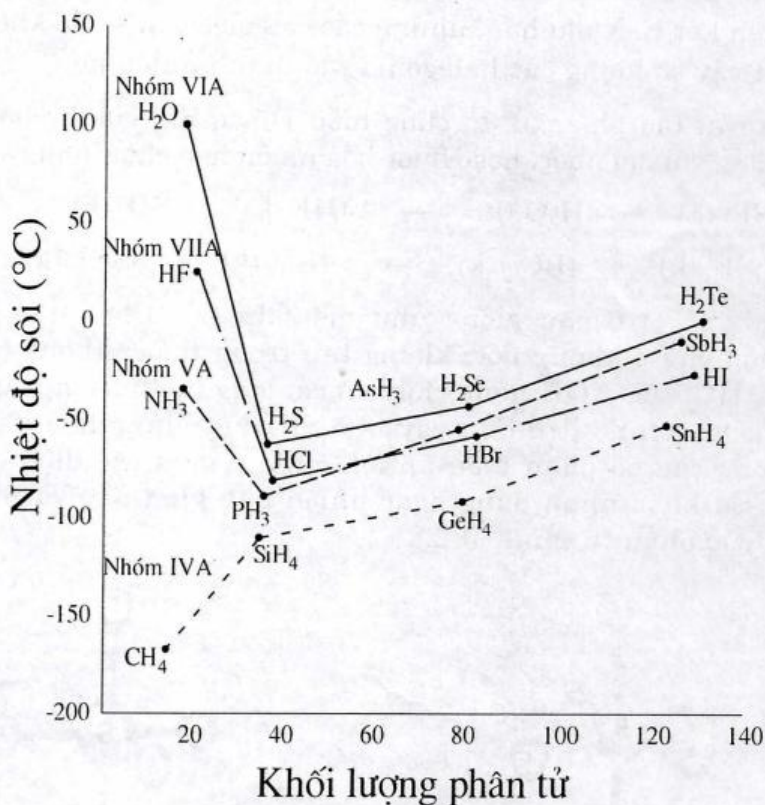
**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

Về liên kết và độ bền với nhiệt thì các hydrid H_2E có những tương đồng với hydrid của nhóm V A:

- + Chỉ có nước (H_2O) là tạo thành liên kết hydro, vì thế nó nóng chảy và sôi ở nhiệt độ cao hơn nhiều so với các H_2E khác (xem hình 18.1).
- + Góc liên kết $\widehat{HEH}$ giảm từ góc gần với góc của tứ diện ($109^{\circ}28'$) đối với phân tử H_2O ($104,5^{\circ}$) đến gần 90° đối với các hydrid lớn hơn. Điều đó cho thấy, nguyên tử trung tâm sử dụng orbital p không lai hoá nhiều hơn.
- + Chiều dài liên kết E-H tăng (do đó năng lượng liên kết giảm) từ trên xuống dưới. Vì vậy, H_2Te bị phân huỷ ở $0^{\circ}C$, còn H_2Po chỉ có thể điều chế được ở nhiệt độ rất lạnh.

Do liên kết dài hơn nên yếu hơn, các hydrid VIA là acid trong nước và độ acid tăng dần từ $H_2S \rightarrow H_2Po$.



Hình 18.1. Nhiệt độ sôi của các hydrid thuộc các nhóm IVA, VA, VIA và VIIA. Các liên kết hydro trong NH_3 , H_2O và HF làm cho nhiệt độ sôi của chúng lớn bất thường so với khối lượng phân tử. Ở CH_4 không có liên kết hydro nên nhiệt độ sôi thấp nhất tương ứng với khối lượng phân tử nhỏ nhất trong dãy hydrid của nhóm IVA

- Ngoại trừ O, các nguyên tố VIA tạo thành nhiều halogenid, những hợp chất mà cấu trúc và tính chất của chúng phụ thuộc nhiều vào kích

thuộc của nguyên tử trung tâm và của các halogen bao xung quanh. Chẳng hạn:

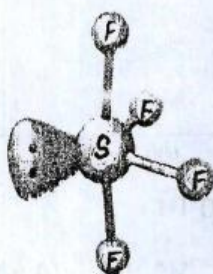
- + S tạo thành nhiều fluorid (SF_2 , SF_4 , S_2F_6 , SF_6 , S_2F_{10}), vài clorid (SCl_2 , SCl_4), một bromid (S_2Br_2), nhưng không tạo được iodid ổn định.
- + Khi thay S kích thước nhỏ ở trung tâm bằng Se, Te, Po kích thước lớn hơn thì các halogenid ổn định hơn. Vì vậy các tetraclorid, tetrabromid của Se (SeCl_4 , SeBr_4), của Te (TeCl_4 , TeBr_4) và của poloni (PoCl_4 , PoBr_4) đã được biết; hoặc TeI_4 , PoI_4 đã được điều chế.

Ở đây, mối quan hệ nghịch giữa chiều dài liên kết và độ bền của liên kết không giải thích được cho mô hình nêu trên, mà phải căn cứ vào hiệu ứng đẩy electron do sự xâm lấn của các cặp electron tự do của các nguyên tử halogen (X) xung quanh nguyên tử trung tâm. Với S nhỏ, các nguyên tử X lớn sẽ xâm lấn nhau nhiều, theo đó sulfur iodid không tạo thành. Thay S bằng Se, Te, Po lớn hơn, tuy liên kết E-X dài hơn, nhưng các cặp electron tự do không xâm lấn nhau nhiều, vì vậy số lượng các halogenid tạo thành nhiều hơn.

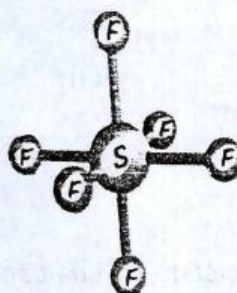
Dựa trên cấu tạo phân tử, ta cũng hiểu vì sao SF_4 cực kỳ hoạt động. Nó phản ứng dễ dàng với hơi nước, hoặc fluor hoá nhiều hợp chất, như các ví dụ sau:



Ngược lại, SF_6 trở gần giống như một khí trơ. Chất này không mùi; không vị; không cháy; không độc; không tan trong nước; không tác dụng với kim loại nóng, HCl sôi, KOH nóng chảy và cả dòng hơi nước áp suất cao cũng không ảnh hưởng đến nó [trơ như vậy nên SF_6 được dùng làm khí cách điện, cách nhiệt trong các bộ phận điện áp lớn $\sim 10^6$ V giữa các điện cực chỉ cách nhau 50mm]. Sự khác nhau đáng ngạc nhiên này giữa SF_4 và SF_6 được giải thích bởi cấu trúc phân tử (hình 18.2).



Sulfur tetrafluorid (SF_4 ; S ở trạng thái lai hoá sp^3d)



Sulfur hexafluorid (SF_6 ; S ở trạng thái lai hoá sp^3d^2)

Hình 18.2. Sự khác nhau về cấu tạo của SF_4 và SF_6



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

SF_4 còn cặp electron tự do và các orbital d trống có thể tham gia liên kết. Còn ở SF_6 , S đã có số liên kết tối đa và các nguyên tử F tạo thành một vỏ bát diện bao quanh ngăn cản sự tấn công hoá học vào nguyên tử trung tâm. Do đó, SF_6 rất trơ về hoá tính.

1.4.3. Những điểm nổi bật về hoá học của oxy

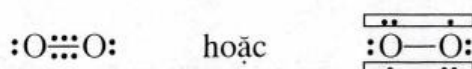
- **Oxy thiên nhiên** là hỗn hợp của 3 đồng vị với các tỷ lệ:

^{16}O	^{17}O	^{18}O
(99,76%)	(0,04%)	(0,2%)

Ở điều kiện thường oxy là chất khí không màu, không mùi, không vị, hoá lỏng và hoá rắn ở nhiệt độ rất thấp. Ở điều kiện chuẩn, 1L oxy nặng 1,429g; độ hoà tan khoảng 30mL (O_2)/1L (nước). Ở trạng thái lỏng và rắn, oxy có màu xanh nhạt. Oxy ở tất cả các trạng thái (rắn, lỏng, khí) đều có tính thuận từ, nghĩa là trong phân tử O_2 chứa electron độc thân. Điều này được thể hiện trong cấu hình electron của phân tử O_2 theo phương pháp MO-LCAO:

$$(\text{KK})(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x)^2 = (\pi_y)^2 (\pi_x^*)^1 = (\pi_y^*)^1$$

phù hợp với cấu tạo:

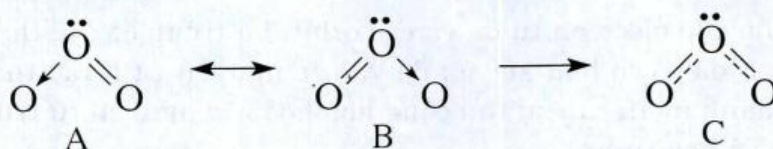


Như vậy, phân tử O_2 có 1 liên kết 2 electron và 2 liên kết đặc biệt, mỗi liên kết gồm 3 electron; độ bội liên kết bằng 2; độ dài liên kết 1,21Å⁰ và năng lượng liên kết 498 kJ/mol. Các thông số đó cho thấy phân tử O_2 khá bền. Nó chỉ bắt đầu phân huỷ thành nguyên tử ở 2000°C.

- Ngược với O_2 , **ozon (O_3)** là khí màu hơi xanh, vị đắng, mùi khét, nghịch từ, tan trong nước nhiều hơn oxy 15 lần, độc.

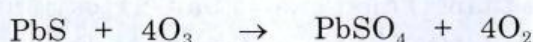
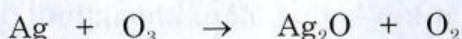
Phân tử O_3 có cấu hình góc.

Nguyên tử O ở trung tâm có lai hoá sp^2 tạo ra 3 mây lai: 1 mây lai chứa cặp electron tạo liên kết cho - nhận với O thứ 2; 1 mây lai chứa 1 electron tạo liên kết σ với O thứ 3; còn 1 mây lai nữa chứa cặp electron tự do (không tham gia liên kết). O trung tâm còn 1 electron p độc thân vuông góc với mặt phẳng các mây lai tạo liên kết π với O thứ 3 cũng còn 1 electron p độc thân. Thực tế, các liên kết O-O trong O_3 là hoàn toàn giống nhau. Liên kết π là không định xứ và tạo thành liên kết 3 tâm (hình 18.3).



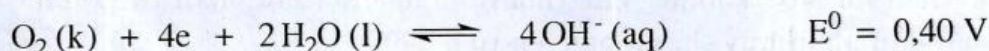
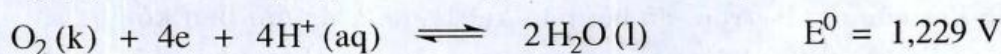
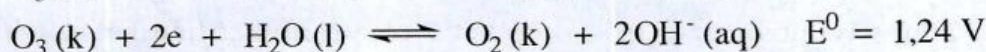
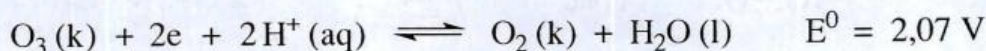
Hình 18.3. Cấu tạo phân tử ozon (O_3): Hai trạng thái cộng hưởng A và B tạo thành trạng thái thực C. Góc liên kết $\widehat{OOO} = 117^\circ$ độ dài liên kết O–O bằng $1,278\text{\AA}$; momen lưỡng cực $\mu = 0,66D$

Ozon có hoạt tính hoá học mạnh hơn O_2 nhiều. Nó có thể oxy hoá nhiều đơn chất và hợp chất trong những điều kiện mà đối với O_2 là trơ. Chẳng hạn, ở các phản ứng sau đây:

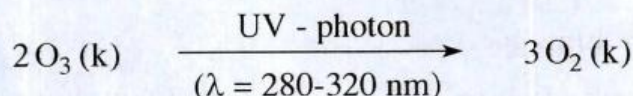


$2KI + O_3 + H_2O \rightarrow I_2 + 2KOH + O_2$ (phản ứng xảy ra hoàn toàn và được dùng để định lượng ozon).

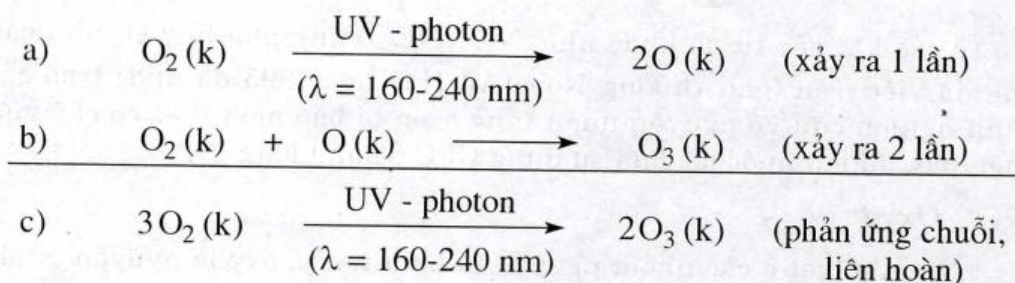
Ozon cũng oxy hoá NH_3 thành nitrit, nitrat; phân huỷ nhiều chất hữu cơ; giết chết các vi khuẩn chỉ bằng nồng độ rất nhỏ trong khí quyển ($< 10^{-6}$ về thể tích) do đó làm cho không khí trong lành (nhưng ở nồng độ cao lại có hại). Tính oxy hoá mạnh của O_3 thể hiện qua thế điện cực chuẩn của nó so với O_2 trong môi trường:



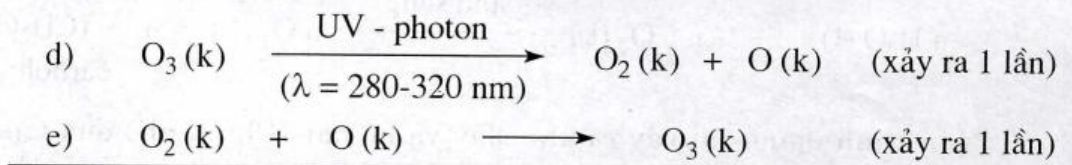
O_3 bị phân huỷ bởi nhiệt, đặc biệt là dưới ánh sáng tử ngoại:



Sự mong manh dễ bị phá huỷ của phân tử này khi có mặt những bức xạ năng lượng cao làm cho O_3 ở tầng bình lưu (cách mặt đất $\sim 10-50\text{ km}$) tối cần thiết cho sự sống [O_3 được hình thành ở tầng cao khí quyển do một số phân tử O_2 hấp thụ bức xạ năng lượng lớn từ mặt trời và phân ly thành O nguyên tử, sau đó O nguyên tử lại kết hợp với O_2 hình thành O_3]:

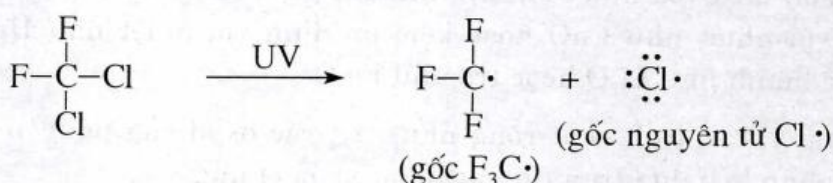


Mặc dù O_3 bị phân huỷ bởi tia tử ngoại ở tầng cao khí quyển, nhưng nó vẫn được bổ sung liên tục bởi quá trình này. Mật độ O_3 ở tầng bình lưu khoảng 10 ppm, trong khi ở gần mặt đất chỉ khoảng 0,04 ppm. Bề dày của tầng O_3 chịu trách nhiệm hấp thụ các tia tử ngoại nguy hiểm từ Mặt trời:

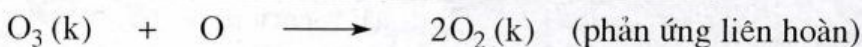


Phản ứng không liên hoàn, bởi vì e) chỉ xảy ra khi 1 O_3 tiêu thụ 1 photon của tia cực tím. Tuy nhiên, ở đây số O_3 được tái tạo đúng bằng số nó mất đi.

Các chất clorofluorocarbon (CFC) như CCl_3F (gọi là freon-11), CCl_2F_2 (gọi là freon-12) là những chất được sử dụng rộng rãi làm chất đẩy trong các bình phun (bình xịt), chất làm lạnh trong các máy điều hoà, tủ lạnh và chất làm xốp cho các chất dẻo (bởi vì, CFC có những đặc tính lý tưởng: không cháy; không độc; rất trơ hoá học và là một dung môi rất tốt). Tuy nhiên, khi các CFC vào không khí và được thổi lên tầng bình lưu thì chúng sẽ phá huỷ tầng ozon theo cơ chế các phản ứng gốc tự do như sau:



và:



Gốc $\text{Cl}\cdot$ khơi mào nhưng luôn được tái sinh; tầng O_3 bị mỏng dần; tia cực tím tấn công nhiều hơn lên sự sống trên bề mặt Trái đất. Lưu ý rằng, ngoài Cl

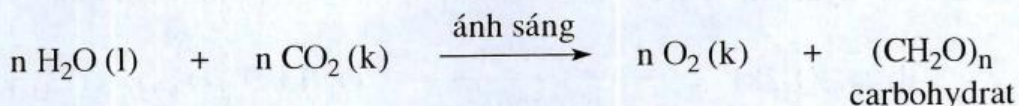


THƯ VIỆN
HUBT

còn có các khí gốc tự do khác như $\dot{\text{NO}}$, $\dot{\text{NO}}_2$ cũng phá huỷ O_3 như các phản ứng đã viết trên (giải thưởng Nobel về Hoá học 1995 đã được trao cho công trình nghiên cứu về nguyên nhân tầng ozon bị bào mòn theo cơ chế vừa nêu). Hiện nay, nhiều nước đã cấm sử dụng CFC ở dạng lỏng.

- Oxyd:

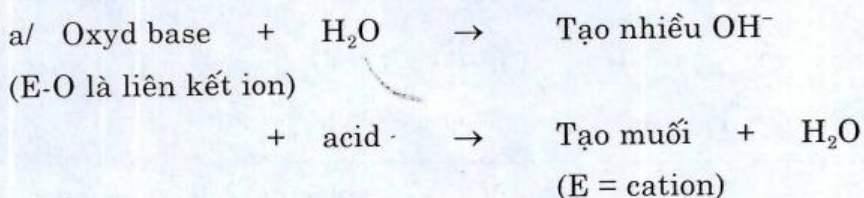
Như đã biết ở các nhóm nguyên tố phía trước, oxy là nguyên tố phổ biến nhất, tồn tại cả ở dạng tự do và trong vô số các oxyd, silicat, carbonat, phosphat và trong nước. Chú ý rằng, hầu như toàn bộ oxy tự do đều có nguồn gốc sinh học, được tạo thành do phản ứng quang hợp của cây xanh thể hiện qua phương trình tổng hợp đơn giản đến không ngờ:



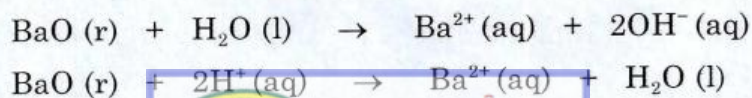
Quá trình ngược lại xảy ra khi cháy và hô hấp. Chính nhờ quá trình tạo O_2 và sử dụng O_2 như thế mà khoảng $1,5 \times 10^9 \text{ km}^3$ nước trên Trái đất, tính trung bình sẽ được sử dụng và tái tạo mỗi 2 triệu năm.

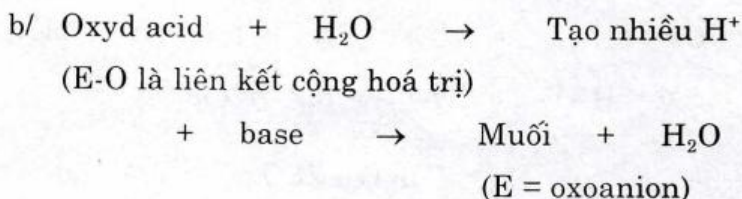
Ngoài hydro oxyd (H_2O) quan trọng nhất kể trên, tất cả các nguyên tố khác (trừ He, Ne, Ar) đều tạo thành ít nhất 1 oxyd. Nhiều oxyd được tạo thành do sự kết hợp trực tiếp. Điểm đặc trưng của các hợp chất này là chúng có một phạm vi tính chất rất rộng: có oxyd ở thể khí và hoá lỏng ở nhiệt độ rất thấp như CO ($t_s^0 = -192^\circ\text{C}$); có oxyd rắn và nóng chảy ở nhiệt độ rất cao như BeO ($t_{nc}^0 = 2530^\circ\text{C}$). MgO là chất cách điện, NiO bán dẫn, ReO_3 là chất dẫn, còn $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ là siêu dẫn. Có Oxyd thu nhiệt khi hình thành (ΔH_f^0 của $\text{NO} = +90,3 \text{ kJ/mol}$) hoặc toả nhiệt khi hình thành (ΔH_f^0 của $\text{CO}_2 = -393,5 \text{ kJ/mol}$). Có thể bền với nhiệt như CaO hoặc kém ổn định với nhiệt như HgO . Hoạt động hoá học mạnh như Li_2O hoặc trơ như Fe_2O_3 .

Do phạm vi các tính chất rộng như vậy, các oxyd của nguyên tố E nói chung được phân loại dựa trên tính acid-base của chúng.

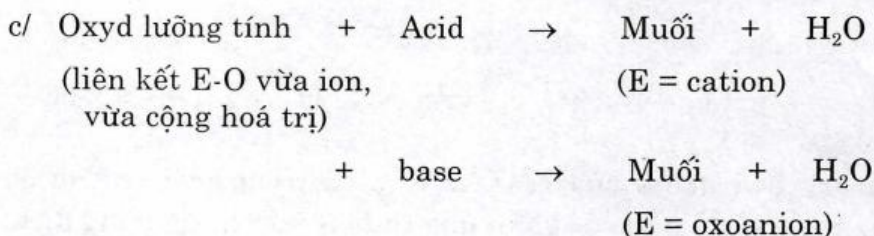
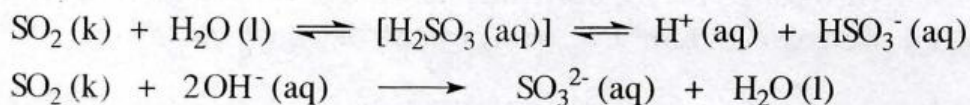


Ví dụ:

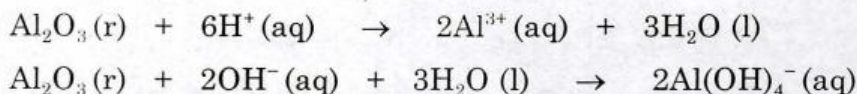




Ví dụ:



Ví dụ:



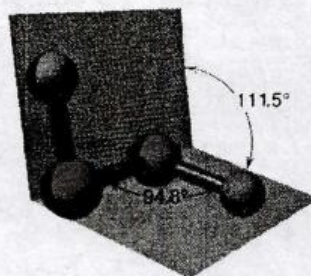
- Hydro peroxyd, H₂O₂ (nước oxy già)

Tính chất: do phân tử bất đối xứng (hình 18.4), liên kết O-H lại phân cực mạnh, nên H₂O₂ có momen lưỡng cực lớn, tạo liên kết hydro giữa các phân tử. Ở điều kiện thường, H₂O₂ tinh khiết là một chất lỏng màu xanh nhạt; hơi nhớt; sôi ở 152,1°C, đông đặc ở -0,89°C; tan vô hạn trong nước, thường sử dụng dung dịch 3% và 30%.

Khi lẫn tạp chất như kim loại nặng và ion của chúng hoặc khi đun nóng, khi chiếu sáng, H₂O₂ phân huỷ mạnh:



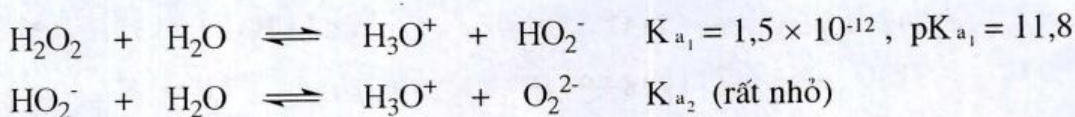
Vì vậy, để bảo quản các dung dịch H₂O₂ người ta phải đựng chúng trong các chai lọ màu; để chỗ tối và nơi mát; thêm chất làm bền như H₃PO₄, H₂SO₄ với vai trò ức chế phản ứng phân huỷ. Nhưng các dung dịch kiềm lại làm tăng phân huỷ H₂O₂, vì trong nước, H₂O₂ có tính acid:



Hình 18.4. Cấu tạo phân tử H₂O₂ (HO-OH).
 Tương tự như hydrazin (H₂N-NH₂), xem mục 1.5, chương 17

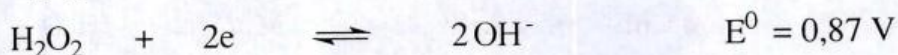


THƯ VIỆN
HUBT

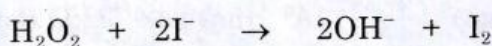
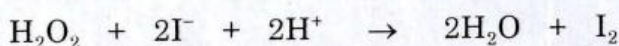


Một số peroxyd kim loại như Na_2O_2 , BaO_2 , ZnO_2 ... vì thế được xem là muối của acid H_2O_2 .

Hydro peroxyd được đặc trưng bởi tính oxy hoá mạnh, tính khử yếu và ít bền do tự oxy hoá - khử. Đặc trưng ấy thể hiện qua các thế điện cực chuẩn:



- Tính oxy hoá mạnh của H_2O_2 xảy ra cả trong môi trường acid và trung tính, ví dụ như các phản ứng thường gặp trong dung dịch:



- Tính khử yếu của H_2O_2 thể hiện khi tác dụng với những chất oxy hoá mạnh (O_3 , KMnO_4 , Cl_2 ...), ví dụ:



- Tính tự oxy hoá - khử (tự phân huỷ) thể hiện qua phản ứng:



Điều chế:

Để điều chế H_2O_2 , người ta sử dụng các phương pháp sau:

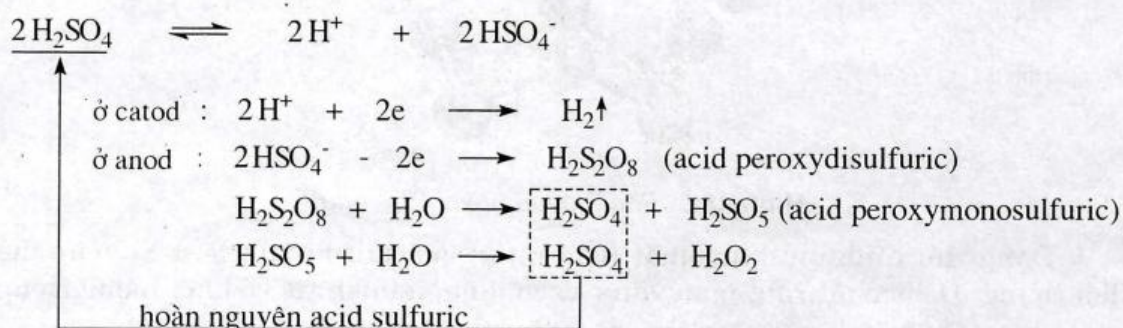
+ Trong phòng thí nghiệm:



bari peroxyd loãng

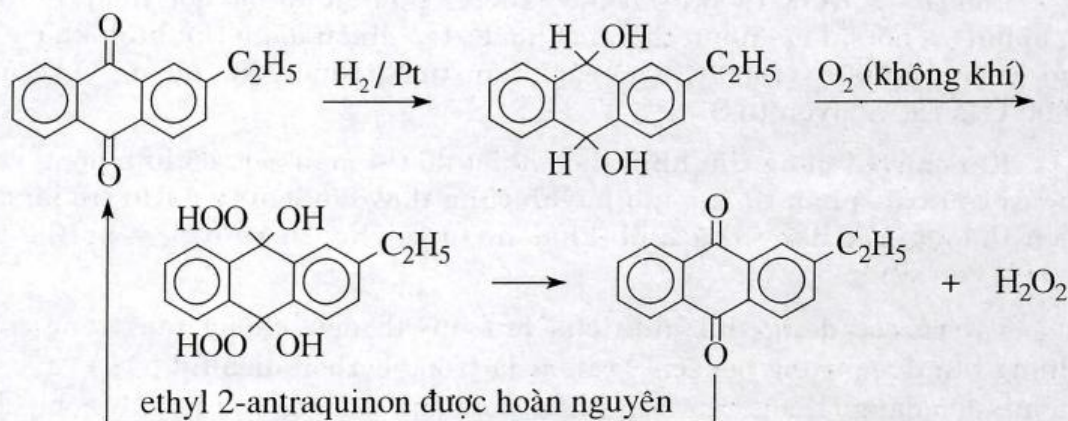
+ Trong công nghiệp, có 2 phương pháp chính:

- Phương pháp điện phân dung dịch H_2SO_4 50%, có thể thấy qua sơ đồ:



Sau khi điện phân, hỗn hợp được chưng cất trong chân không, rồi chưng cất phân đoạn nhiều lần sẽ thu được dung dịch H_2O_2 90 - 99%.

- Phương pháp anthraquinon, tiến hành theo sơ đồ sau:



Phản ứng được thực hiện trong pha lỏng. Dung dịch H_2O_2 thu được có nồng độ 20-25%. Nguyên liệu chủ yếu là H_2 , oxy không khí và nước, nên giá thành rẻ.

Công dụng:

Hydro peroxyd được sử dụng để tẩy trắng sợi, vải, bột giấy; điều chế muối giàu oxy (perborat, percarbonat...), peroxyd hữu cơ, epoxi; khử ô nhiễm nguồn nước (do sulfid, cyanid); là một thành phần của nhiều vật liệu tẩy, rửa; là chất sát trùng trong Y học.

1.4.4. Những điểm nổi bật về hoá học của lưu huỳnh

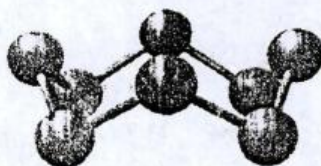
- Các nguyên tử S có khả năng gắn với nhau tạo mạch đồng nhất $\dots\text{S}-\text{S}-\text{S}\dots$ dạng vòng hoặc chuỗi, với độ dài liên kết S-S thay đổi từ $1,8\text{\AA}$ đến $2,6\text{\AA}$ và góc liên kết từ 90° đến 180° .

Ở điều kiện thường, phân tử lưu huỳnh là một vòng hình “vương miện” gồm 8 nguyên tử (S_8) (hình 18.5).



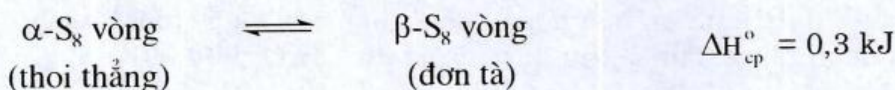
THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ



Hình 18.5. Phân tử lưu huỳnh S_8 vòng

Dạng thù hình ổn định nhất (bền nhất) của lưu huỳnh là α - S_8 vòng, hệ thoi thẳng. Đó là chất rắn, màu vàng, cách điện, nghịch từ, có khối lượng riêng $2,07 \text{ g/cm}^3$. Ở $93,5^\circ\text{C}$ và 1 atm, xảy ra sự biến đổi thuận nghịch:



Còn có γ - S_8 vòng (đơn tà) bền ở $\sim 100^\circ\text{C}$. Ở nhiệt độ cao hơn nữa, các vòng S_8 bị đứt và nối lại với nhau thành chuỗi S_n tạo nhiều dạng thù hình khác. Hơi lưu huỳnh ở $700^\circ - 1000^\circ\text{C}$ gồm các phân tử S_2 thuận từ (giống O_2), còn ở 1600°C là các nguyên tử S.

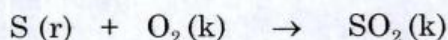
Khi chuyển dạng thù hình theo nhiệt độ thì màu sắc, độ linh động và có thể cả cấu trúc phân tử của lưu huỳnh cũng thay đổi liên tục. Khi trở lại điều kiện thường, các dạng thù hình khác nhau sẽ chuyển về α - S_8 vòng (hệ thoi thẳng) bền vững.

Tất cả các dạng thù hình của lưu huỳnh đều không tan trong nước, nhưng tan được trong benzen và nhất là trong carbon disulfid (CS_2) - trừ lưu huỳnh dẻo dạng chuỗi, kém bền (điều chế bằng cách đổ lưu huỳnh nóng chảy vào nước lạnh).

- Giống như P, lưu huỳnh tạo thành 2 oxyd quan trọng: sulfur dioxyd (SO_2) và sulfur trioxyd (SO_3).

+ Sulfur dioxyd SO_2 và acid sulfurơ H_2SO_3

Trong SO_2 , S ở trạng thái oxy hoá +4. Đó là một khí không màu, gây ngạt thở; được tạo thành khi S, hoặc H_2S , hay một sulfid kim loại cháy và phản ứng với oxy:



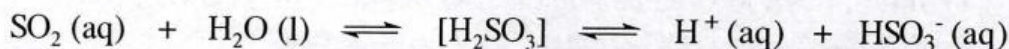
Phân tử SO_2 có cấu tạo gấp khúc giống như O_3 , NO_2 . Các AO hoá trị của S lai hoá sp^2 với góc $\angle OSO = 119^\circ 5'$. SO_2 là hợp chất cộng hoá trị, nên có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi thấp ($t_{\text{nc}}^\circ = -72,7^\circ\text{C}$; $t_s^\circ = -10^\circ\text{C}$). Độ hoà tan của SO_2 ở 20°C là $\sim 40 \text{ L } (SO_2)/1 \text{ L } (H_2O)$.



THƯ VIỆN
HUBT

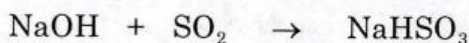
TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

SO_2 là một oxyd acid nên còn gọi là anhydrid sulfurơ. Trong nước, SO_2 tạo thành acid sulfurơ, tồn tại ở dạng SO_2 hydrat hoá nhiều hơn là dạng H_2SO_3 ổn định:

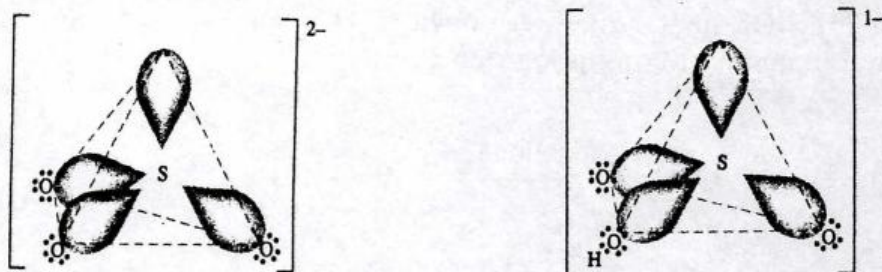


(Chú ý rằng, H_2CO_3 cũng tồn tại dạng hydrat hoá $\text{CO}_2(\text{aq})$ nhiều hơn, chứ không phải H_2CO_3).

Acid sulfurơ yếu và có hai proton mang tính acid, tạo thành muối bisulfit (HSO_3^-) và sulfit (SO_3^{2-}) với base mạnh:

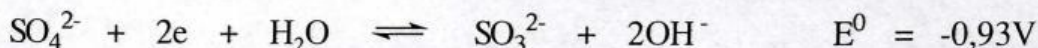
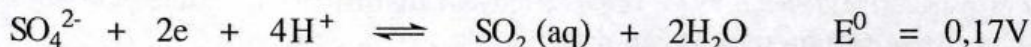


Trong ion sulfit SO_3^{2-} , các AO hoá trị của S lai hoá sp^3 , do đó ion có cấu tạo hình chóp tam giác mà S ở đỉnh và còn cặp electron tự do trên một orbital lai. Vì vậy, dễ hiểu rằng, ion SO_3^{2-} có thể cho cặp electron đó để chuyển thành ion tứ diện HSO_3^- (có 2 đồng phân), hay ion SO_4^{2-} . Hình 18.6 và hình 18.7 minh hoạ cho các giải thích này.



Hình 18.6. Cấu tạo của ion sulfit SO_3^{2-} và ion hydro sulfit HSO_3^-

SO_2 và các sulfit là những chất khử tốt, vì S ở trạng thái S^{4+} còn có thể bị oxy hoá thành S^{6+} . Do các thế điện cực chuẩn:

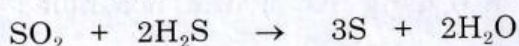


nên S^{4+} có thể bị oxy hoá cả trong môi trường acid, trung tính và kiềm. Ví dụ:



THƯ VIỆN
HUBT

Tuy nhiên, khi gặp chất khử mạnh hơn, SO_2 thể hiện tính oxy hoá. Ví dụ:



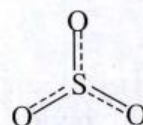
Ở nhiệt độ $> 500^\circ\text{C}$ và có xúc tác, SO_2 oxy hoá được C và CO:



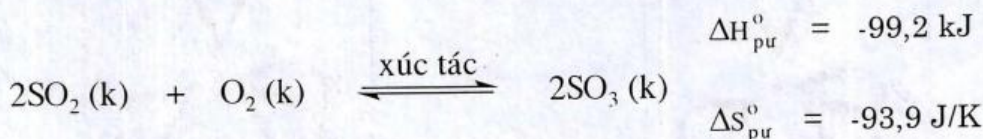
SO_2 dùng để tẩy trắng sợi và đường; để tẩy uế (trừ sâu, diệt côn trùng); để bảo quản một số loại thực phẩm; là tác nhân làm lạnh; đặc biệt là để sản xuất acid sulfuric.

- Sulfur trioxyd SO_3 và acid sulfuric H_2SO_4

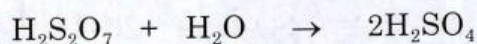
Trong phân tử SO_3 , các AO hoá trị của S lai hoá sp^2 tạo ra cấu hình phẳng tam giác của phân tử với các góc $\text{OSO} = 120^\circ$ và còn liên kết π giữa S và ba nguyên tử oxy là liên kết 4 tâm.



Sulfur trioxyd là một chất lỏng, sôi ở $44,8^\circ\text{C}$. Nó là anhydrid của acid sulfuric H_2SO_4 . Trong quá trình sản xuất H_2SO_4 , trước tiên SO_2 được oxy hoá thành SO_3 (S chuyển thành trạng thái +6) bằng cách đốt trong O_2 và có xúc tác xốp là Pt, SiO_2 , hoặc vanadi (V) oxyd (V_2O_5) ở $400 - 700^\circ\text{C}$ (đây là phương pháp hiện đại, gọi là phương pháp tiếp xúc):



Người ta không hấp thụ SO_3 bằng nước vì dễ tạo những hạt sa mù ($\text{SO}_3 \cdot \text{aq}$) khó lắng, mà hấp thụ bằng H_2SO_4 95% để tạo thành các acid polysulfuric ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 = \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$; $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10} = \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{SO}_3$; ... $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3 = \text{H}_2\text{S}_{n+1}\text{O}_{3n+4}$) là chất lỏng không màu, nặng, nhớt như dầu và bốc khói, nên được gọi là oleum hay acid sulfuric bốc khói. Trong thực tế, oleum chủ yếu là acid pyrosulfuric $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, cũng gọi là acid disulfuric. Để được acid có nồng độ tuỳ ý người ta pha oleum vào nước:



Nếu đun nóng oleum ở điều kiện thường (1 atm), khí SO_3 đã được hấp thụ bay ra và nhiệt độ sôi của oleum tăng lên liên tục, cho đến nồng độ H_2SO_4 98% thì nhiệt độ sôi trở nên hằng định ở 338°C . Vậy, H_2SO_4 98% là một hỗn hợp đẳng phí (xem chương 8).

[Trong số các hoá chất công nghiệp, H_2SO_4 được sản xuất nhiều nhất (ở Mỹ là ~ 40 triệu tấn/năm). Bởi vì, các quá trình sản xuất phân bón, kim loại, chất tạo màu, sản phẩm dệt, xà phòng và thuốc tẩy cũng chỉ là vài ví dụ về những ngành công nghiệp lớn phụ thuộc vào H_2SO_4 .



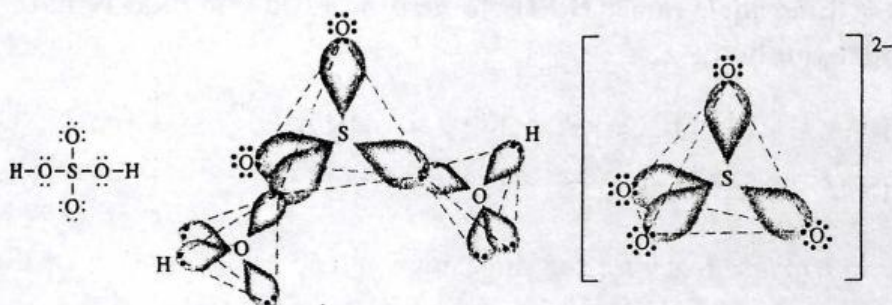
THƯ VIỆN
HUB

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

- Mưa acid. Nước mưa sạch có pH $\sim 5,6 \div 6,5$ do một lượng rất nhỏ CO_2 , SO_2 , SO_3 , NO , NO_2 sinh ra từ các chu trình chuyển hoá tự nhiên hoà tan.

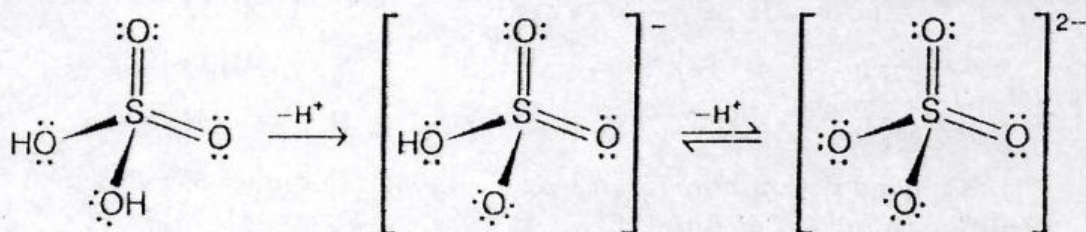
Mưa cho nước có pH $< 5,6$ gọi là mưa acid. Nguyên nhân là vì các loại oxyd kể trên tăng nhiều trong khí quyển do các hoạt động của con người (đốt các nhiên liệu hoá thạch, luyện kim, sản xuất hoá chất...). Người ta đã quan sát được những cơn mưa acid cho nước có pH = 1,5. Mưa acid gây ra những tác hại rất lớn: đe doạ sự sống của các sinh vật trong đất và nước; quá trình quang hợp của cây xanh không hiệu quả; môi trường bị ô nhiễm do các khoáng vật độc trong địa tầng bị hoà tan vào các nguồn nước; các công trình kiến trúc bị phá huỷ vì acid ăn mòn các vật liệu xây dựng bằng đá vôi, cẩm thạch, kim loại. Hạn chế mưa acid để bảo vệ môi trường sinh thái là vấn đề mang tính toàn cầu].

Phân tử H_2SO_4 , cũng như các ion bisulfat, sulfat có cấu tạo tứ diện với S ở trung tâm mà các AO hoá trị của nó lai hoá sp^3 (hình 18.7).



Hình 18.7. Cấu tạo của phân tử H_2SO_4 và ion SO_4^{2-}

(Chú ý: để thể hiện trạng thái oxy hoá +6 của S, người ta cũng sử dụng công thức cấu tạo theo vạch hoá trị tương ứng với H_2SO_4 , ion HSO_4^- và SO_4^{2-} :



Acid sulfuric tinh khiết là chất lỏng không màu, sánh, nặng ($D = 1,827 \text{ g/cm}^3$); giữa các phân tử có liên kết hydro; đông đặc ở $13,37^\circ\text{C}$ và sôi kèm theo sự phân huỷ ở $\sim 280^\circ\text{C}$; là một dung môi lưỡng tính:



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

Do đó, trong acid sulfuric tinh khiết, nhiều acid trở thành base (chất nhận proton). Ví dụ:

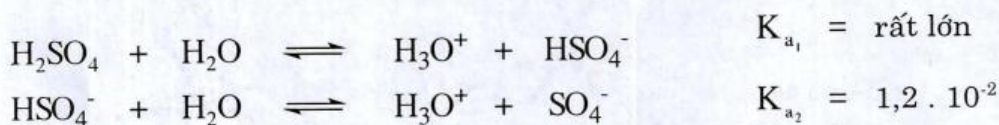


nhưng acid mạnh nhất trong nước HClO_4 vẫn là acid (chất cho proton):

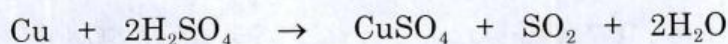


SO_3 hoà tan vô hạn trong H_2SO_4 tinh khiết tạo ra các acid polysulfuric (oleum đã đề cập ở trên). Mặt khác, H_2SO_4 tinh khiết tan vô hạn trong nước và quá trình hoà tan toả rất nhiều nhiệt. Vì vậy, *khi pha loãng H_2SO_4 đặc phải cho dần từng lượng nhỏ acid vào nước và khuấy đều; tuyệt đối không được đổ nước vào acid.*

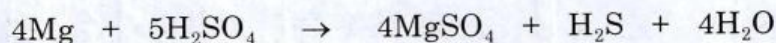
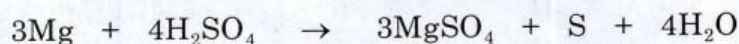
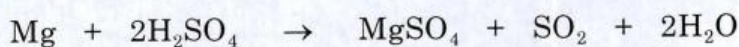
Trong dung dịch nước, H_2SO_4 là acid mạnh ở nấc điện ly đầu, còn nấc điện ly thứ 2 yếu hơn:



Acid sulfuric đặc, nóng oxy hoá được cả các kim loại có $E^0 > 0$ như Cu, Ag, Hg và giải phóng SO_2 :

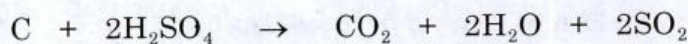


Còn với các kim loại hoạt động ($E^0 < 0$) thì sự khử H_2SO_4 đặc tạo ra các sản phẩm SO_2 , S, H_2S tùy thuộc nồng độ H_2SO_4 và nhiệt độ. Ví dụ:



H_2SO_4 nồng độ lớn hơn 75% và nguội không tác dụng với Fe, nên có thể dùng những thùng sắt để đựng H_2SO_4 đặc.

H_2SO_4 đặc, nóng oxy hoá một số phi kim như P, S, C cho sản phẩm là các oxyd, chẳng hạn:



Các hợp chất hữu cơ vòng thơm bị sulfon hoá bằng H_2SO_4 đặc:



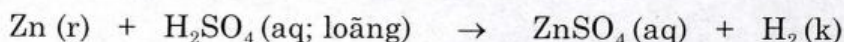
H_2SO_4 đặc là một tác nhân hút nước điển hình. Một proton liên kết lỏng lẻo của nó có thể hút nước trong một quá trình tỏa nhiệt mạnh để tạo ra ion hydroni. Quá trình này xảy ra ngay cả với những chất không chứa nước tự do. Chẳng hạn, H_2SO_4 đặc có thể hút nước của gỗ, chất sợi tự nhiên, và những hợp chất hữu cơ khác, bằng cách lấy đi thành phần H_2O trong cấu trúc phân tử, để lại phần cặn carbon (nên gọi là sự than hoá). Ví dụ đối với glucid:



Chính vì vậy, acid sulfuric đặc làm bỏng da. Cần hết sức cẩn thận khi sử dụng H_2SO_4 đặc, nếu bị acid đây vào da thì phải rửa ngay bằng một lượng lớn nước lạnh.

Do H_2SO_4 đặc hấp thụ mạnh hơi nước nên nó được dùng để làm khô các chất trong bình hút ẩm kín.

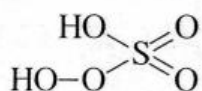
Acid sulfuric loãng, ngược lại với H_2SO_4 đặc, không tác dụng với kim loại có $E^0 > 0$ và các phi kim. Nó chỉ phản ứng với kim loại có $E^0 < 0$ và sản phẩm của sự khử acid là khí hydro được giải phóng. Ví dụ:



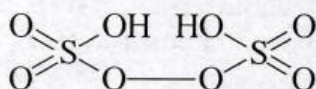
Có rất nhiều muối bisulfat (hydrosulfat HSO_4^-) và sulfat (SO_4^{2-}) thường gặp, hầu hết tan trong nước, trừ muối của kim loại IIA (không kể MgSO_4) và của Pb^{2+} , Hg^{2+} .

– Acid peroxysulfuric và muối

Khi điều chế H_2O_2 bằng phương pháp điện phân dung dịch H_2SO_4 50% (xem mục 1.4.3, phía trên) ta đã gặp 2 acid peroxysulfuric. Chúng có công thức cấu tạo như sau:

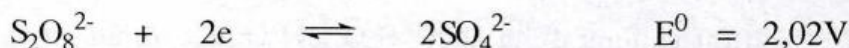


acid peroxymonosulfuric

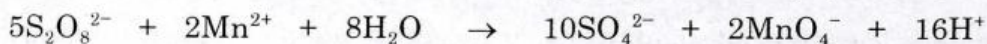


acid peroxydisulfuric

Hai acid này và các muối của chúng đều là những chất oxy hoá rất mạnh. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ và muối của nó bền hơn, tính oxy hoá yếu hơn so với H_2SO_5 . Trong hoá học thường dùng $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ hoặc các muối kali peroxydisulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) và amoni peroxydisulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) làm tác nhân oxy hoá vì thế điện cực chuẩn E^0 của ion $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ lớn:



Ion này có thể oxy hoá Mn^{2+} thành MnO_4^- , Cr^{3+} thành $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Ví dụ:



Do phản ứng thủy phân tạo ra H_2O_2 :



THƯ VIỆN
HUBT

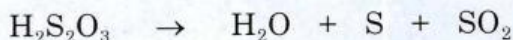
TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ



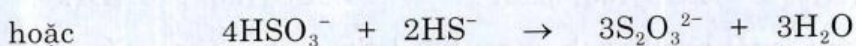
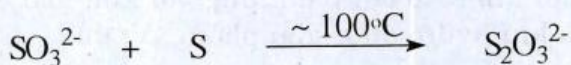
nên amoni peroxydisulfat được dùng để tẩy trắng, sát trùng. Nó cũng là chất đầu để chế tạo $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ và muối $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ít tan hơn.

– **Acid thiosulfuric $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ và muối thiosulfat $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$**

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ là acid có cấu tạo tương tự H_2SO_4 , trong đó 1 nguyên tử S đã thay thế 1 nguyên tử O (thio có nghĩa là S ở vị trí của O). Đó là một acid mạnh (muối $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ của kim loại kiềm không bị thủy phân), nhưng rất kém bền, dễ dàng phân huỷ theo phản ứng:



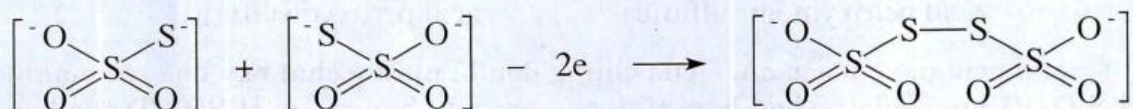
Hầu hết các muối thiosulfat ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) dễ tan trong nước, trừ các muối của Pb^{2+} , Ag^+ , Tl^+ và Ca^{2+} rất ít tan. Muối thiosulfat được điều chế trong dung dịch nước theo các phản ứng:



Ion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ có 3 tính chất chính: phân huỷ trong dung dịch acid, dễ tạo các phức chất tan và dễ bị oxy hoá. Các phản ứng dưới đây minh hoạ cho những tính chất ấy.



Sự chuyển hoá cấu tạo từ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ thành $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ theo sơ đồ ở hình 18.8:



Hình 18.8. Sơ đồ chuyển hoá $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

Ion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ là một chất khử quan trọng có nhiều ứng dụng rộng rãi.

Muối thiosulfat thường dùng là $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (rất nhiều người gọi sai là natri hyposulfit). Đó là chất ở dạng tinh thể đơn tà không màu, trong suốt; rất dễ tan trong nước, quá trình hoà tan thu nhiệt nên làm dung dịch lạnh đi.

Với thế điện cực chuẩn $E^0_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = +0,08 \text{ V}$, natri thiosulfat phản ứng dễ dàng với các chất oxy hoá mạnh như Cl_2 , Br_2 , KMnO_4 , HClO ... tạo ra H_2SO_4 và muối sulfat. Ví dụ:



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ



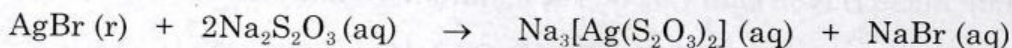
[Phản ứng này dùng để loại hết Cl_2 còn sót lại trong vải, sợi sau khi được tẩy trắng].

Đối với chất oxy hoá yếu như I_2 thì thiosulfat chuyển thành tetrathionat:

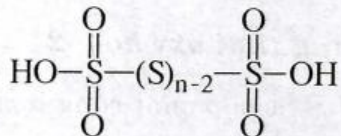


[Phản ứng này được dùng trong phân tích định lượng gọi là *phương pháp chuẩn độ iod*: cho chất oxy hoá cần định lượng (như O_3 , H_2O_2) tác dụng với KI thì I_2 được giải phóng. Dùng dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ đã biết trước nồng độ tác dụng với I_2 . Căn cứ vào định luật đương lượng, dễ dàng suy ra lượng I_2 đã giải phóng, theo đó là lượng chất oxy hoá đã tác dụng với KI].

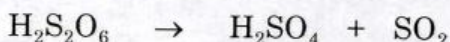
Nhờ tạo thành phức chất dễ tan, dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ có thể hoà tan các muối ít tan như AgCl , AgBr , AgI , HgI_2 , HgSO_4 . Để định hình trong tráng phim và in ảnh, dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ được dùng để loại bỏ AgBr (hoặc AgCl) thừa còn lại trên phim và giấy ảnh nhờ phản ứng:



– **Acid polythionic $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$** (với $n \geq 2$) có công thức cấu tạo chung:



+ Với $n = 2$, ta có acid dithionic $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$. Nó chỉ tồn tại trong dung dịch loãng và bị phân huỷ khi đun nóng:



Ngược lại, muối dithionat $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ rất bền, đến mức nó không tác dụng với rất nhiều chất dù đó là chất oxy hoá hay chất khử.

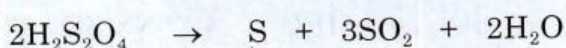
+ Với $n = 4$, ta đã gặp ion $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (sơ đồ ở hình 18.8).

Nói chung, các acid polythionic đều không bền và chỉ tồn tại trong dung dịch. Trái lại, các muối polythionat rất bền và dễ tan trong nước (quy luật phân cực ion đã giải thích tính chất này). Anion $\text{S}_n\text{O}_6^{2-}$ có mạch gấp khúc giữa các nguyên tử S; hai nhóm $\text{S}-\text{SO}_3$ ở 2 đầu mút có dạng gần hình tứ diện.

– **Acid dithionơ $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ và muối dithionit $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$**

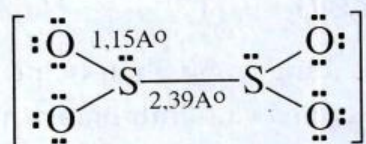
Acid dithionơ rất kém bền, phân huỷ nhanh chóng trong dung dịch:



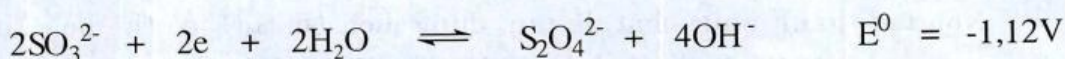


Theo quy luật phân cực ion, muối dithionit bền hơn acid nhiều.

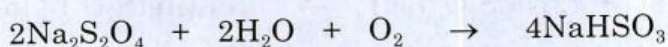
Trong ion $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, độ dài liên kết S-S lớn hơn hai lần độ dài liên kết S-O (và dài hơn nhiều so với liên kết S-S trong sulfid S_n^{2-}):



Do đó, dithionit có tính khử rất mạnh trong dung dịch kiềm với thế điện cực chuẩn rất âm:



Trong thực tế thường dùng muối natri dithionit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dễ tan trong nước. Đây là *chất hút O_2* rất mạnh khi có mặt hơi nước:



[Do đó, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ được dùng trong các hệ thống cần loại bỏ hết oxy tự do].

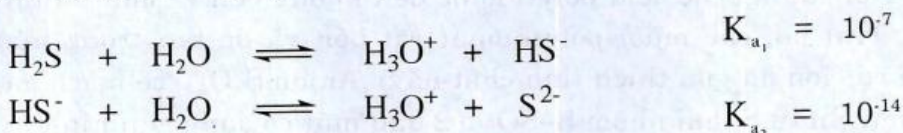
- Hợp chất S ở trạng thái oxy hoá -2

+ *Dihydro sulfid H_2S* là hợp chất cộng hoá trị với góc $\widehat{\text{HSH}} = 92^\circ$; ở điều kiện thường là chất khí; có $t_{\text{nc}}^\circ = -85^\circ\text{C}$, $t_{\text{s}}^\circ = -60^\circ\text{C}$; mùi trứng thối, rất độc; ít tan trong nước. Ở trạng thái lỏng, H_2S là dung môi tự phân proton giống như H_2O :



Với tích số ion $[\text{H}_3\text{S}^+][\text{HS}^-] = 3 \cdot 10^{-33}$, nhỏ hơn tích số ion của H_2O lỏng rất nhiều.

Trong dung dịch nước, H_2S là một acid 2 chức:



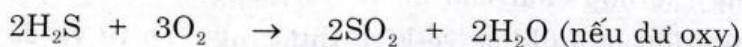
Và do đó nó được gọi là acid hydrosulfuric hay gọn hơn là acid hydrosulfic. Acid này tạo ra 2 loại muối: muối hydrosulfid chứa ion HS^- như NaHS , $\text{Ca}(\text{HS})_2$ và muối sulfid chứa S^{2-} như Na_2S , HgS .



THƯ VIỆN
HUBT

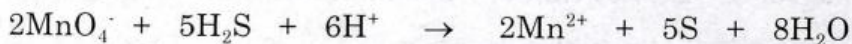
TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

Ngoài tính acid yếu, H_2S cũng như các muối của nó có tính khử mạnh. Chẳng hạn, H_2S cháy trong oxy:



hoặc: $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ (nếu oxy hoá chậm thiếu oxy hay trong dung dịch. Phản ứng được dùng để chế tạo S tự do).

Thế điện cực chuẩn $E^0_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}} = 0,14\text{V}$, nên tất cả các tác nhân oxy hoá của các cặp oxy hoá khử có $E^0 > 0,14\text{V}$ đều có thể oxy hoá được H_2S thành S. Ví dụ:



Các phản ứng trên có thể dùng để định lượng H_2S .

[Năng lượng giải phóng từ phản ứng oxy hoá H_2S thành S chính là nguồn năng lượng sống của một số vi khuẩn và rong. Do đó trong tế bào của chúng, S được tích trữ lại có thể đến 25% khối lượng. Ngược lại, một số loại vi khuẩn khác lại khử SO_4^{2-} thành H_2S . Trong khí thiên nhiên và trong nước một số suối khoáng có chứa H_2S . Nó sinh ra do sự phân huỷ các hợp chất hữu cơ chứa S của sinh vật bị thối rữa].

+ Sulfid kim loại hầu hết là sản phẩm do sự kết hợp trực tiếp giữa kim loại và S. Dựa vào độ tan, các sulfid kim loại được chia thành 3 nhóm:

Nhóm tan trong nước như Na_2S , K_2S , BaS , Al_2S_3 , Cr_2S_3 ...

Nhóm không tan trong nước nhưng tan trong dung dịch acid loãng như MnS , FeS , CoS , NiS , ZnS ...

Nhóm không tan trong nước và cũng không tan trong dung dịch acid loãng như CuS , Ag_2S , CdS , HgS , SnS , SnS_2 , PbS , As_2S_3 , As_2S_5 ...

Dựa trên sự phân loại này, người ta tách các ion kim loại trong dung dịch thành các nhóm để phân tích định tính, bằng cách cho khí H_2S đi qua dung dịch ở những pH khác nhau.

Thực ra, trừ sulfid của kim loại nhóm IA, IIA và $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, hầu hết sulfid của các kim loại khác không có ion S^{2-} riêng biệt. Chẳng hạn, trong sắt pyrit (FeS_2) thì đơn vị cấu trúc là S_2^{2-} . Đơn vị cấu trúc cũng có thể là S_n^{2-} (n có thể từ 1 đến 5), nếu $n \geq 2$ thì gọi là polysulfid. Một số kim loại chuyển tiếp như Cr, Fe, Ni còn tạo thành những hợp chất không hợp thức đồng hoá trị giống như hợp kim với S, ví dụ: $\text{Cr}_{0,88}\text{S}$; $\text{Fe}_{0,86}\text{S}$ đến $\text{FeS}_{1,14}$.



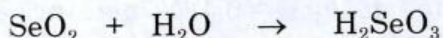
THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

1.4.5. Selen và telur

Nói chung các hợp chất của Se và Te giống với các hợp chất của S. Sự khác nhau phần lớn là do khác về kích thước nguyên tử và độ âm điện. Sau đây chỉ nêu vài hợp chất của selen làm ví dụ.

+ Selen dioxyd SeO_2 dễ tan trong nước và tạo thành acid selenơ:

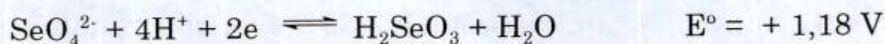
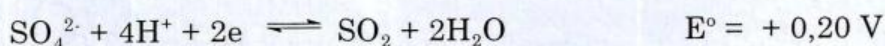


Acid này cho 2 muối là hydroselenit HSeO_3^- và selenit SeO_3^{2-} .

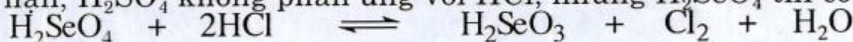
Khác với S^{4+} , Se^{4+} có tính oxy hoá mạnh dễ bị khử về nguyên tố, ví dụ:



+ Selen trioxyd SeO_3 giống như SO_3 , hút nước rất mãnh liệt và tạo ra acid selenic H_2SeO_4 giống acid H_2SO_4 . Acid selenic là acid mạnh 2 chức, nó cho 2 muối tương ứng là hydroselenat HSeO_4^- và selenat SeO_4^{2-} giống như các muối sulfat. Tuy nhiên, H_2SeO_4 kém bền hơn H_2SO_4 do liên kết Se-O dài hơn liên kết S-O, vì thế H_2SeO_4 có tính oxy hoá mạnh hơn H_2SO_4 . Điều này thể hiện qua các E^0 :

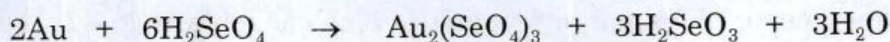


Chẳng hạn, H_2SO_4 không phản ứng với HCl , nhưng H_2SeO_4 thì có xảy ra:



[Người ta dùng hỗn hợp 2 acid này để hoà tan Au, Pt].

Hoặc H_2SeO_4 khan không những hoà tan bạc mà cả vàng:



1.4.6. Cuối cùng, cần nhìn chung về phía trước (nhóm VA, VIA) và về phía sau (nhóm VIIA): nhóm VA và VIA rất giống nhau cả về xu hướng tính chất vật lý và hoá học, tính linh hoạt của P và S. Sự khác nhau lớn nhất của chúng là tính thụ động của N_2 so với tính hoạt động nổi bật của O_2 . Ở cả 2 nhóm, tính kim loại chỉ xuất hiện ở những nguyên tố lớn nhất đứng cuối nhóm. Từ đây trở đi, các kim loại và cả á kim đều lui lại phía sau: tất cả nguyên tố nhóm VIIA đều là phi kim. Sự tạo thành anion, một đặc điểm hiếm ở các nguyên tố VA nhưng phổ biến hơn ở VIA và trở thành đặc điểm nổi bật ở VIIA. Các nguyên



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

tổ VIIA cũng phong phú hơn về số các hợp chất đồng hoá trị với oxy và giữa chúng với nhau.

1.5. Vai trò và ứng dụng trong Y - Dược. Độc tính

1.5.1. Oxy

- Trừ một số sinh vật đơn bào kỵ khí, tất cả các động vật, thực vật và vi khuẩn đều cần O_2 cho quá trình sản xuất năng lượng bằng cách sử dụng chuỗi vận chuyển electron phụ thuộc O_2 . Chuỗi này nằm trong ty thể của mọi tế bào nhân thật, gọi là chuỗi hô hấp tế bào. Năng lượng sinh học được tích trữ trong các phân tử ATP (adenosin triphosphat) có năng lượng Gibbs lớn và được cơ thể sử dụng cho mọi hoạt động sống - sinh trưởng, vận động, cảm thụ, tư duy, đồng hoá, dị hoá, sinh sản. Do vai trò tối quan trọng như vậy nên nhu cầu ở người lớn ngay trong trạng thái nghỉ vẫn vào khoảng 20 lít oxy từ không khí cho mỗi giờ. Con người sẽ chết nếu ngừng thở từ 3 đến 5 phút. Tuy nhiên, nhu cầu thiết yếu về oxy này đã che đi mặt trái có hại của nó. Bởi vì, ngoài việc tham gia vào quá trình sản xuất năng lượng, oxy trong cơ thể còn tạo ra hàng loạt gốc tự do và các dạng oxy hoạt động rất độc hại. Các phân tử vật chất này tích tụ theo thời gian sống và liên tục tấn công vào các phân tử sinh học, vào vật chất di truyền, vào màng tế bào và vào các tế bào miễn dịch làm phát sinh các loại bệnh tật và lão hoá (xem chuyên đề **Gốc tự do và các chất chống oxy hoá**).
- Oxygen, $O_2 = 32,00$, được dùng trong điều trị phải chứa ít nhất 99,0%; dùng để hít trong các trường hợp khó thở, bị hen, đau tim, ngạt thở, lao, ngộ độc do carbon monooxyd (CO) và do một số khí độc khác, trẻ sơ sinh đẻ non cần nuôi trong lồng ấp.

Phối hợp O_2 và N_2O để gây mê.

Còn dùng O_2 để tẩy giun đũa (bơm O_2 vào dạ dày qua ống cao su).

- Hydro peroxyd, $H_2O_2 = 34,02$. Thuốc sát trùng tẩy uế. Dung dịch H_2O_2 thường dùng là 3, 6, 27 và 30%; gel hydro peroxyd 1,5%.

Là chất oxy hoá, H_2O_2 được sử dụng như một thuốc kháng khuẩn dùng ngoài để tẩy uế, làm sạch vết thương và khử mùi. H_2O_2 tác dụng theo cơ chế giải phóng oxy để diệt khuẩn khi tiếp xúc với mô có sẵn enzym catalase tại chỗ bôi. Sự sủi bọt khi giải phóng oxy dẫn đến loại bỏ các mảnh vụn của mô bị thương tổn và đẩy trôi mủ để làm sạch ổ nhiễm trùng. Oxy giải phóng thấm sâu, oxy hoá và đẩy đi các khí độc có mùi của vết thương.

Chú ý: trong thực hành Dược khoa, người ta gọi dung dịch H_2O_2 29,0 - 32,0% là nước oxy già đậm đặc 100 thể tích vì 1 thể tích dung dịch này có thể giải phóng khoảng 100 thể tích khí oxy; còn dung dịch H_2O_2 2,5 - 3,5% là nước oxy già loãng 10 thể tích vì tương ứng với khoảng 10 thể tích oxy. Do giải phóng khí khi tác dụng nên hydro peroxyd chỉ được phép dùng ngoài với dung dịch loãng 3%, không được tiêm hoặc nhỏ vào những khoang kín của cơ thể. Ngoài ra, tránh sử dụng thuốc nhiều lần trong thời gian dài vì H_2O_2 gây kích ứng bỏng da và niêm mạc, có thể gây ung thư.

- Kẽm peroxyd, $ZnO_2 = 97,4$, bột trắng, dễ tan trong các acid loãng và giải phóng H_2O_2 . Hỗn hợp 65% ZnO và 35% ZnO_2 dùng băng bó các vết thương nhiễm trùng, vết bỏng.

1.5.2. Lưu huỳnh

- Ở người trưởng thành, S chiếm khoảng 0,25% khối lượng cơ thể (~ 150 g). S tham gia cấu tạo protein từ 3 amino acid chứa nó là methionin, cystein và cystin (cấu tạo từ 2 gốc cystein). Protid chứa S là thành phần chủ yếu của cơ quan che phủ (da, lông, tóc, móng - chất sừng keratin) và của các mô liên kết. Các hợp chất của S, các enzym chứa nhóm thiol ($-SH$) tham gia quá trình khử độc, quá trình oxy hoá khử trong cơ thể. S cũng có mặt trong hormon như insulin, oxytocin. Với chế độ dinh dưỡng bình thường con người hầu như không bị thiếu lưu huỳnh vì nó rất sẵn trong thực phẩm (hải sản, hành tỏi, cây có dầu, thịt, trứng...).

- Lưu huỳnh đơn chất được dùng gồm 2 loại:

Lưu huỳnh kết tủa điều chế bằng phương pháp kết tủa có hạt mịn, hoạt tính lớn, dùng làm thuốc mỡ hoặc huyền phù để trị ghẻ, trị nấm, làm tróc sừng.

Lưu huỳnh thăng hoa điều chế bằng phương pháp thăng hoa có kích thước hạt lớn, dùng uống làm thuốc tẩy, giải độc chì và thủy ngân.

- Hỗn hợp kali thiosulfat ($K_2S_2O_3$) và kali polysulfid (K_2S_x) chứa khoảng 12,8% S dùng điều trị các bệnh ngoài da rất hiệu quả do tác dụng của lưu huỳnh nguyên tử (S) được giải phóng khi xoa lên vùng da mắc bệnh.

1.5.3. Selen

- Ngày nay, Se được khẳng định là nguyên tố vi lượng rất quan trọng, không thể thiếu cho hệ thống bảo vệ cơ thể chống oxy hoá, loại bỏ các gốc tự do. Selen tạo thành các selenoprotein và nhiều enzym có nhóm

chức $-S-SeH$, $-S-Se-S-$ là những tâm hoạt động sinh học mạnh. Đặc biệt là selen nằm trong nhóm enzym glutathion peroxydase có mặt trong mọi tế bào để phá huỷ H_2O_2 và loại bỏ nhiều gốc tự do độc hại. Selen cần cho sự tạo thành glutathion (GSH, là một tripeptid chứa 3 amino acid glutamic-cystein-glycin, một cơ chất chống oxy hoá); tái tạo vitamin C; vừa hiệp đồng vừa tái tạo vitamin E.

Do những vai trò kể trên, selen tăng cường toàn diện hệ thống bảo vệ, giúp ngăn ngừa nhiều dạng ung thư, bảo vệ hệ tim mạch, duy trì chức năng hoạt động tích cực của hệ miễn dịch, giải độc nhiều hoá chất. Hàng chục loại bệnh tật, đặc biệt là nhiều bệnh ung thư, kể cả bệnh AIDS (hội chứng suy giảm miễn dịch mắc phải), có thể dễ phát sinh chỉ vì thiếu một liều vi lượng selen được cung cấp hàng ngày. Cơ thể người có khoảng 5 - 15 mg Se. Người lớn cần được bổ sung 50 - 100 μg Se/ngày. Nếu thường xuyên dùng quá 10 - 20 lần liều này có thể bị nhiễm độc: hơi thở và mồ hôi có mùi hành, tỏi; tóc và móng tay, chân dễ gãy; ngứa da đầu; chán ăn.

[Selen có nhiều trong các cây họ Đậu, họ cà phê; trong lúa mì, cây xấu hổ, cây nhàu, cây keo giậu, cây ba kích và một số loài nấm. Trong động vật, selen tập trung cao ở da và gan các loại cá, đặc biệt ở cá ngừ. Vì thế, mỡ cá, dầu gan cá có hàm lượng selen lớn.

Thần sa, chu sa (thuỷ ngân (II) sulfid, HgS) dùng trong Đông y có chứa selen.

Nước khoáng một số vùng có hàm lượng selen đáng kể].

- Thuốc bổ sung vi lượng thường chứa selen hữu cơ nằm trong nấm men với hàm lượng 50 μg Se/viên.
- Selen sulfid, $SeS_2 = 143,08$, pha hỗn dịch, kem hoặc thuốc gội đầu 1 - 2,5%, dùng bôi tại chỗ để điều trị lang ben, viêm da đầu và gàu do nấm da.

2. NHÓM VIB: Cr - Mo - W

2.1. Trạng thái thiên nhiên

Crom, molybden và wolfram là những nguyên tố khá phổ biến trong thiên nhiên. Quặng crom thường gặp nhất là cromit $Fe(CrO_2)_2$ hay $FeO.Cr_2O_3$. molybden thường tồn tại dưới dạng quặng molybdenit MoS_2 , còn wolfram dưới dạng quặng wolframit $Fe, Mn[WO_4]$ và selit $CaWO_4$.



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

2.2. Những đặc tính nguyên tử và vật lý chủ yếu

Bảng 18.3. Những đặc tính nguyên tử và vật lý của nguyên tố nhóm VIB

Nhóm VI B	Tên nguyên tố	Bán kính nguyên tử (Å°)	Bán kính ion (Å°)	Năng lượng ion hoá thứ nhất (eV)	Độ âm điện (thang Pauling)	Khối lượng riêng (g/cm ³)	Nhiệt độ nóng chảy (°C)	Nhiệt độ sôi (°C)	% trong vỏ quả đất
24 Cr 52,00 3d ⁵ 4s ¹ (+2, +3, +6)	Crom	1,28	0,57 (+3) 0,52 (+6)	6,77	1,66	7,2	1850	2530	2.10 ⁻²
42 Mo 95,94 4d ⁵ 5s ¹ (+2 ... +6)	Molybden	1,39	0,80 (+4) 0,76 (+6)	7,38	2,2	10,2	2621	4810	~ 5.10 ⁻⁴
74 W 183,85 5d ⁵ 6s ² (+2 ... +6)	Wolfram (tungsten)	1,39	0,80 (+4) 0,77 (+6)	7,98	2,36	19,1	3390	5650	1,5.10 ⁻⁴

2.3. Đơn chất

- Ở điều kiện thường, Cr - Mo - W là những kim loại màu xám. Chúng đứng đầu các kim loại về nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi và nhiệt độ thăng hoa. Đó là do độ bền của liên kết trong tinh thể kim loại được gia tăng bởi số liên kết cộng hoá trị từ số tối đa electron d độc thân. Cần lưu ý rằng, mỗi nguyên tử của các nguyên tố này đều có 6 electron hoá trị, trong khi theo lý thuyết vùng năng lượng thì chỉ cần 1 hoặc 2 electron hoá trị tự do cho vùng dẫn, còn các electron hoá trị khác được ghép đôi để tạo thành liên kết cộng hoá trị giữa các nguyên tử trong kim loại.



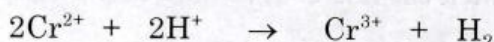
**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

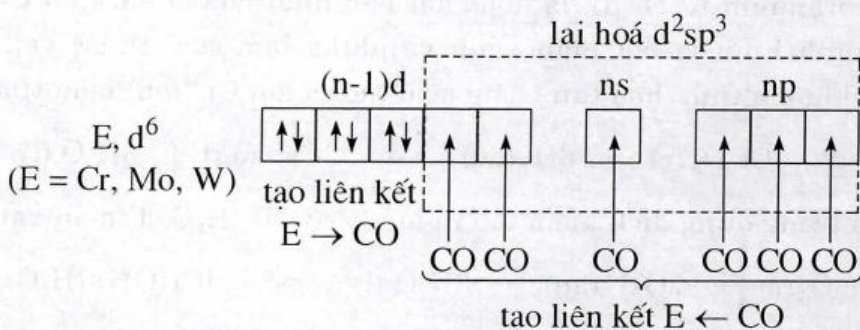
- Trong dãy thế điện cực chuẩn E^0 , Cr - Mo - W có $E^0 < 0$. Tuy nhiên, chúng không tác dụng với nước và acid để giải phóng hydro do có màng oxyd bền bảo vệ, trừ Cr khi đun nóng thì hoà tan trong dung dịch H_2SO_4 loãng hoặc HCl:



Khi vắng mặt oxy, phản ứng còn tiếp tục:



- Cả 3 kim loại đều tạo phức hexacarbonyl $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$ và $W(CO)_6$. Chúng có cấu hình bát diện đều, nguyên tử kim loại với trạng thái lai hoá d^2sp^3 ở trung tâm và phân tử CO ở 6 đỉnh. Đó là những phức nghịch từ. Có thể thấy sự hình thành phức qua sơ đồ sau:



Chú ý là, trên sơ đồ MO, phân tử CO có cặp electron ở σ_{2pz} được sử dụng để tạo liên kết $E \leftarrow CO$ và còn MO π^*_{2py} , π^*_{2px} trống để tạo liên kết $E \rightarrow CO$.

Crom còn tạo phức crom dibenzen $Cr(C_6H_6)_2$. Đó là chất dạng tinh thể màu nâu, nghịch từ. Trong phân tử phức, nguyên tử Cr lai hoá d^2sp^3 nằm giữa 2 mặt phẳng song song của 2 vòng benzen và nhận 6 cặp electron của 6 MO liên kết π_z từ 2 phân tử benzen cho. Mặt khác, các MO phản liên kết π^*_z của 2 phân tử benzen cũng nhận được 3 cặp electron từ nguyên tử Cr cho.

Các phức kể trên không chỉ có ý nghĩa cho lý thuyết cấu tạo chất mà cả về ứng dụng thực tế. Chẳng hạn, ở nhiệt độ $\sim 200^\circ C$, các phức carbonyl bị phân huỷ và giải phóng kim loại Cr, Mo, W tinh khiết, do đó chúng có thể được mạ lên những bề mặt phức tạp của các chi tiết máy.

- Crom, molybden và wolfram được sử dụng chủ yếu làm một trong những cấu tử tạo ra hợp kim có độ rắn cao, bền với các tác nhân ăn mòn và chịu nhiệt. Crom còn được dùng để mạ; wolfram làm dây tóc đèn điện.

2.4. Hợp chất

2.4.1. Các hợp chất của crom

- Với 6 electron hoá trị ($[\text{Ar}]3d^5 4s^1$), crom thể hiện tất cả các trạng thái oxy hóa có thể có: 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6; nhưng quan trọng nhất là 3 trạng thái +2, +3 và +6.

Crom tạo rất nhiều các hợp chất có màu (tiếng Hy Lạp, crom là màu sắc).

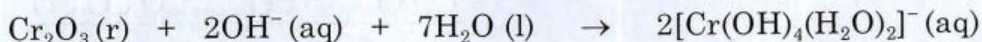
- Crom (II) oxyd CrO có liên kết ion điển hình, chỉ hoà tan trong dung dịch acid:



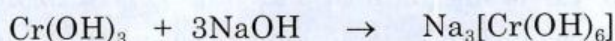
- Crom (III) oxyd Cr_2O_3 dạng tinh thể màu đen ánh kim rất cứng (tương tự corandum $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$), là hợp chất bền nhất của crom. Còn Cr_2O_3 dạng vô định hình là bột màu xanh ve [dùng làm sơn, thuốc vẽ]. Cr_2O_3 là oxyd lưỡng tính, hoà tan trong acid tạo ra ion $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ màu tím:



và hoà tan trong dung dịch kiềm tạo ra ion $[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ màu xanh lá cây:



Các hợp chất Cr^{3+} có nhiều tính chất rất giống các hợp chất Al^{3+} , như Cr_2O_3 và $\text{Cr}(\text{OH})_3$ giống Al_2O_3 và $\text{Al}(\text{OH})_3$, đều không tan trong nước và lưỡng tính. Ví dụ, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ tan trong cả acid và kiềm:



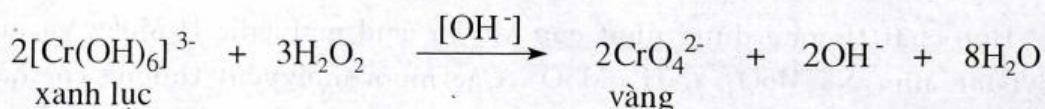
Các muối Cr (III) cũng giống muối Al (III) tương ứng cả về công thức hoá học và tính chất. Chẳng hạn, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; phèn crom $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ và phèn nhôm $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Tất cả chúng đều dễ tan trong nước và bị thủy phân (phản ứng với nước), tạo ra môi trường có $\text{pH} < 7$ và $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ tủa nhầy [do đó, phèn crom dùng để nhuộm da, làm thuốc cắn màu khi nhuộm vải].

Sự giống nhau giữa các hợp chất Cr (III) và nhôm (III) là do có sự tương đồng giữa 2 ion về điện tích (+3) và bán kính ($r_{\text{Cr}^{3+}} = 0,57 \text{ \AA}$; $r_{\text{Al}^{3+}} = 0,54 \text{ \AA}$). Tuy nhiên, do cấu hình electron khác nhau nên các hợp chất Cr (III) có những

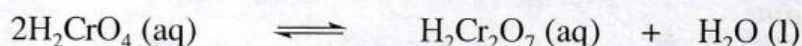
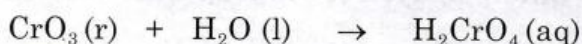
tính chất riêng mà không thấy sự tương tự ở các hợp chất Al (III). Chẳng hạn, các hợp chất crom (III) thường có màu: màu đen hoặc xanh ve của Cr_2O_3 ; màu lục của tủa nhầy $\text{Cr}(\text{OH})_3$ hoặc của nhiều ion phức; màu tím của ion $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$.

Ion Cr^{3+} còn 3 electron hoá trị $3d^3$ nên dễ tạo các phức, như $[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$; $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; $[\text{CrCl}_6]^{3-}$; $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$. Trong dung dịch nước, thực chất tồn tại ion $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ mà thường viết gọn lại là $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$. Muối và phức của Cr (III) có tính thuận từ do còn electron độc thân.

Hợp chất Cr (III) có tính khử dễ chuyển thành Cr (VI) trong môi trường kiềm. Ví dụ phản ứng:



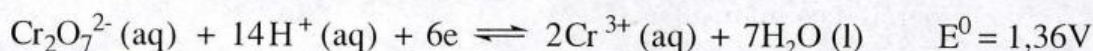
- Crom (VI) oxyd, anhydrid cromic, CrO_3 là chất rắn, màu đỏ thẫm, phân huỷ ở khoảng 200°C . CrO_3 là chất oxy hoá rất mạnh. Rượu ethylic, ether, ceton bốc cháy khi tiếp xúc với CrO_3 . Khi tan trong nước, CrO_3 tạo ra 2 acid là acid cromic H_2CrO_4 và acid dicromic $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, chúng chỉ tồn tại trong dung dịch và thiết lập một cân bằng:



Các muối tương ứng của 2 acid này là cromat CrO_4^{2-} và dicromat $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, đó là những muối bền vững, có màu và trong dung dịch chúng dễ chuyển hoá cho nhau tùy thuộc vào pH:



Các hợp chất Cr (VI) là những tác nhân oxy hoá mạnh, nhất là trong môi trường acid, Cr (VI) rất dễ chuyển thành Cr (III):



Ví dụ:



THƯ VIỆN
HUBT

Các muối Cr (VI) thường dùng là kali cromat K_2CrO_4 , tinh thể màu vàng và kali dicromat $K_2Cr_2O_7$, tinh thể màu da cam. Các muối này đều dễ tan trong nước [chúng được sử dụng trong công nghiệp thuộc da, nhuộm, dệt và trong phòng thí nghiệm để làm chất oxy hoá. Hỗn hợp 2 thể tích bằng nhau của dung dịch $K_2Cr_2O_7$ bão hoà và acid sulfuric đặc gọi là hỗn hợp sulfocromic, dùng để rửa sạch hết các chất hữu cơ bám trên các dụng cụ thủy tinh (chai lọ, cốc, ống sinh hàn, bình cầu, phễu lọc...)].

2.4.2. Giống crom, molybden và wolfram cũng có các oxyd ở trạng thái oxy hoá +6 là MoO_3 và WO_3 . Các oxyd này bền hơn CrO_3 nhiều. Chúng dễ tan trong kiềm và tạo thành các muối molybdat MoO_4^{2-} và wolframat WO_4^{2-} .

Hợp chất thường dùng nhất của Mo và acid molybdic H_2MoO_4 và muối molybdat, như Na_2MoO_4 , $(NH_4)_2MoO_4$. Các muối molybdat thường có thành phần phức tạp. Ví dụ, muối amoni molybdat được dùng để định tính và định lượng acid phosphoric, sản phẩm tạo thành trong quá trình phân tích là một kết tủa màu vàng đặc trưng có công thức $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 6H_2O$.

2.5. Vai trò và ứng dụng trong Y - Dược. Độc tính

Crom và molybden là những nguyên tố vi lượng thiết yếu cho cơ thể.

2.5.1. Crom

- Trong cơ thể người, hàm lượng crom khoảng 0,1 mg cho mỗi kg thể trọng. Người trưởng thành cần được cung cấp qua dinh dưỡng hàng ngày khoảng 0,10 mg Cr.
- Crom tham gia vào quá trình dung nạp glucose bằng cách tăng số lượng các yếu tố thụ cảm với insulin trên màng tế bào. Nó cũng tham gia vào chuyển hoá lipid. Sự thiếu hụt crom trong cơ thể vừa là nguyên nhân góp phần, vừa là một trong các hậu quả của bệnh đái tháo đường và bệnh tim mạch.
- Crom có nhiều trong nấm men bia, mật mía, gan, lòng đỏ trứng và một số gia vị có màu.
- Crom có khoảng an toàn rất rộng giữa liều uống vào và liều có tác dụng bất lợi. Tuy nhiên, trong Y học lao động đã phát hiện bệnh nhiễm độc crom do nghề nghiệp ở những người thường xuyên tiếp xúc với các hợp chất của crom hoặc bụi kim loại Cr với các triệu chứng: tổn thương nặng đường hô hấp, dị ứng, lở loét da.



2.5.2. Molybden

- Cơ thể người có từ 5 - 10 mg Mo. hàng ngày cơ thể cần hấp thu khoảng 0,1 - 0,2 mg molybden từ thức ăn.
- Molybden có vai trò khử độc cho cơ thể trong nhiều cơ chế. Enzym xanthin oxydase chứa Mo có tác dụng điều hoà lượng acid uric - chất chống oxy hoá, loại bỏ gốc tự do có hại trong cơ thể. Mo đào thải lượng Cu dư thừa khi cơ thể có nguy cơ nhiễm độc Cu. Mo làm tăng hiệu lực của vitamin E. Mo chuyển các hợp chất độc hại của lưu huỳnh thành sulfat không độc.

Molybden có nhiều trong ngũ cốc toàn phần, các loại đậu và rau quả.

Khi thừa, molybden làm giảm lượng Cu trong gan gây bệnh thiếu Cu, dễ gây bệnh Goutte (đau nhức ngón chân, các khớp do acid uric gia tăng trong máu và lắng đọng trong các khớp dưới dạng tinh thể).



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

Chương 19

NGUYÊN TỐ NHÓM VII

MỤC TIÊU

- Viết các phản ứng có sự thay đổi số oxy hoá để giải thích sự biến thiên tính oxy hoá và tính khử của các halogen và những hợp chất của chúng.
- Trình bày các tính chất hoá học của họ hợp chất HX, các acid có Oxy của halogen và những hợp chất của mangan.
- Kể ra vai trò sinh học và ứng dụng của họ halogen và Mn trong thực hành Y - Dược.

1. NHÓM VIIA (CÁC HALOGEN): F - Cl - Br - I - At

1.1. Trạng thái thiên nhiên. Chế tạo và ứng dụng của đơn chất

Do hoạt tính hoá học lớn, các halogen không tồn tại tự do trong thiên nhiên.

Bảng 19.1. Nguồn thiên nhiên, chế tạo và ứng dụng của các halogen

Nguyên tố	Nguồn thiên nhiên chủ yếu	Chế tạo nguyên tố	Ứng dụng của đơn chất
Fluor	Trong các khoáng vật: fluorit CaF_2 , criolit Na_3AlF_6 , fluorapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	Điện phân hỗn hợp KHF_2 và HF nóng chảy ở 100°C	Để chế tạo SF_6 (chất cách điện); UF_6 (nguyên liệu hạt nhân); tác nhân fluor hoá; chất dẻo teflon; CFCl_3 , CF_2Cl_2 (chất lỏng lý tưởng cho máy lạnh, nhưng gây tổn hại tầng ozon của khí quyển)
Clor	Muối mỏ (NaCl); nước biển (~2% Cl^-); khoáng cacnalit $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Điện phân muối NaCl nóng chảy hoặc dung dịch NaCl (có hoặc không có màng ngăn)	Tác nhân oxy hoá (tẩy trắng, tẩy uế); sản xuất polyvinyl clorid; anion sinh học chủ yếu (Cl^-)
Brom	Nước biển (~ 10^{-5} % Br^-); hồ nước mặn	Oxy hoá muối Br^- bằng Cl_2	Để chế tạo thuốc nhuộm, dược phẩm, AgBr (cho kỹ thuật ảnh)
Iod	Nước giếng khoan, dầu mỏ, quặng saltpeter (NaIO_3), rong biển	Oxy hoá các muối I^- bằng Cl_2 , hoặc khử IO_3^- bằng HSO_3^-	Nguyên tố vi lượng cho tuyến giáp; tẩy uế, sát trùng, chế tạo dược phẩm
Astatin	Đồng vị phóng xạ vô cùng hiếm	Thu được từ phân tích vết	Không



1.2. Những đặc tính nguyên tử và vật lý của các halogen

Bảng 19.2. Những đặc tính nguyên tử và vật lý của nguyên tố nhóm VII A: họ halogen

Nhóm VII A	Tên nguyên tố	Bán kính nguyên tử (Å°)	Bán kính ion (Å°)	Năng lượng ion hoá thứ nhất (eV)	Độ âm điện (thang Pauling)	Khối lượng riêng dạng lỏng (g/cm ³)	Nhiệt độ nóng chảy (°C)	Nhiệt độ sôi (°C)	% trong vỏ quả đất
9 F 19,00 2s ² 2p ⁵ (-1)	Fluor	0,72	1,33 (F ⁻)	17,42	4,0	1,51 (-188°C)	-219	-188	8.10 ⁻²
17 Cl 35,45 3s ² 3p ⁵ (-1,+1, +3,+5,+7)	Clor	1,00	1,81 (Cl ⁻)	13,01	3,2	1,66 (-70°C)	-101	-34	3.10 ⁻²
35 Br 79,90 4s ² 4p ⁵ (-1, +1, +5, +7)	Brom	1,14	1,96 (Br ⁻)	11,84	2,9	3,19 (0°C)	-7,2	59,5	1,6.10 ⁻⁴
53 I 126,90 5s ² 5p ⁵ (-1, +1, +5, +7)	Iod	1,33	2,20 (I ⁻)	10,44	2,7	3,96 (120°C)	114	185	3.10 ⁻⁵
85 At (210) 6s ² 6p ⁵ (-1)	Astatin	(1,40)	không có số liệu		2,2				



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

- Cấu hình electron của nhóm VIIA, các halogen: ns^2np^5 . Các nguyên tố thiếu một electron để có bộ tám vỏ ngoài giống khí hiếm.
- Do đó trạng thái oxy hoá -1 là phổ biến nhất cho mọi thành viên trong nhóm.

Loại trừ F, các halogen thể hiện tất cả các số oxy hoá lẻ từ +1 đến +7.

- Kích thước nguyên tử và ion tăng đều từ trên xuống dưới nhóm; ngược lại, năng lượng ion hoá và độ âm điện giảm dần.

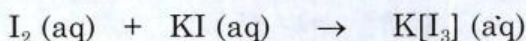
1.3. Liên quan giữa cấu tạo và tính chất. Đơn chất và hợp chất quan trọng

1.3.1. Tính chất vật lý

Giống như kim loại kiềm ở đầu bên kia của Bảng tuần hoàn, các halogen có xu hướng biến đổi đều đặn tính chất vật lý của chúng. Tuy nhiên, trong khi điểm nóng chảy, điểm sôi và enthalpy chuyển pha ($\Delta H^0_{\text{nóng chảy}}$, $\Delta H^0_{\text{hoá hơi}}$) giảm dần từ trên xuống dưới ở IA thì các tính chất này lại tăng dần từ trên xuống dưới ở VIIA. Lý do của 2 xu hướng trái ngược nhau này là sự khác nhau về loại liên kết trong nguyên tố. Đơn chất kim loại kiềm gồm các nguyên tử được gắn với nhau bằng liên kết kim loại, do đó độ bền giảm khi nguyên tử càng lớn hơn. Ngược lại, các halogen tồn tại dưới dạng phân tử lưỡng nguyên tử (X_2) tương tác với nhau nhờ lực khuếch tán. Lực này lớn dần khi kích thước nguyên tử lớn hơn. Vì thế, ở điều kiện thường, F_2 là khí màu vàng rất nhạt, Cl_2 là khí màu vàng - xanh, Br_2 là chất lỏng màu nâu - vàng, còn I_2 là chất rắn màu tím - đen. Mặc dù, ở thể rắn nhưng iod có áp suất hơi rất lớn, khi đun nóng nhanh nó thăng hoa mà không nóng chảy. Nhờ đó người ta tinh chế iod khi làm lạnh nhanh hơi I_2 thăng hoa.

Halogen là những chất không phân cực ($\mu = 0$) nên ít tan trong nước. Khi tan, các phân tử X_2 xâm nhập vào khoảng trống giữa các phân tử nước được tập hợp lại bởi liên kết hydro.

Đơn chất halogen (X_2) tan nhiều hơn trong dung dịch halogenid (X^-) do có sự tạo phức. Ví dụ, I_2 tan nhiều hơn trong dung dịch kali iodid (KI) do phản ứng:



Iod trong dung môi không chứa oxy (như C_6H_6 , CS_2 , CCl_4 , $HCCl_3$) cho dung dịch màu tím; còn trong dung môi chứa Oxy (như H_2O , rượu, ether, aceton) cho dung dịch màu nâu.

Trong hồ tinh bột, dù chỉ là vết, iod vẫn cho màu xanh đặc trưng do hiện tượng phân cực ion tăng mạnh khi các phân tử I_2 xâm nhập vào khoảng trống của các phân tử tinh bột không lồ.



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

1.3.2. Các halogen là những phi kim điển hình, có tính oxy hoá mạnh

Để đạt tới cấu hình khí hiếm, nguyên tử halogen phải nhận thêm 1 electron để làm đầy lớp vỏ ngoài của nó. Có 2 cách làm đầy:

- + Nhận 1 electron từ kim loại để tạo thành ion -1 .
- + Dùng chung cặp electron với một nguyên tử phi kim khác, tạo thành liên kết cộng hoá trị.

Trong nhóm, mức độ hoạt động phản ánh xu hướng về độ âm điện: F_2 là chất oxy hoá mạnh nhất vì có độ âm điện lớn nhất trong tất cả các nguyên tố. Nó đẩy được oxy ra khỏi các hợp chất, ví dụ:



Trong oxy fluorid O_2F , oxy mang điện tích dương.

Độ hoạt động hiếm có của fluor nguyên tố còn gắn liền với liên kết yếu của F-F. Mặc dù liên kết ngắn nhưng năng lượng liên kết nhỏ vì nguyên tử F không có orbital d để tăng độ bội liên kết nội phân tử như ở phân tử Cl-Cl, Br-Br. Hệ quả là F_2 phản ứng với hầu hết các nguyên tố (trừ He, Ne, Ar), trong nhiều trường hợp gây nổ.

Phù hợp với giá trị độ âm điện giảm dần và sự biến đổi của năng lượng liên kết X-X, tính oxy hoá của các halogen giảm dần theo trình tự:



Tính chất này cũng phù hợp với thế điện cực chuẩn của các cặp $X_2/2X^-$:

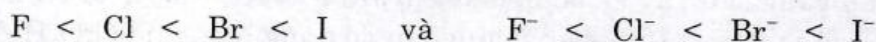
$$E_{F_2/2F^-}^0 = 2,87 \text{ V} \quad ; \quad E_{Cl_2/2Cl^-}^0 = 1,36 \text{ V}$$

$$E_{Br_2/2Br^-}^0 = 1,07 \text{ V} \quad ; \quad E_{I_2/2I^-}^0 = 0,54 \text{ V}$$

Kết quả là, halogen ở phía trên nhóm oxy hoá được halogenid ở phía dưới nhóm:



Và ngược lại, tính khử tăng dần theo chiều:

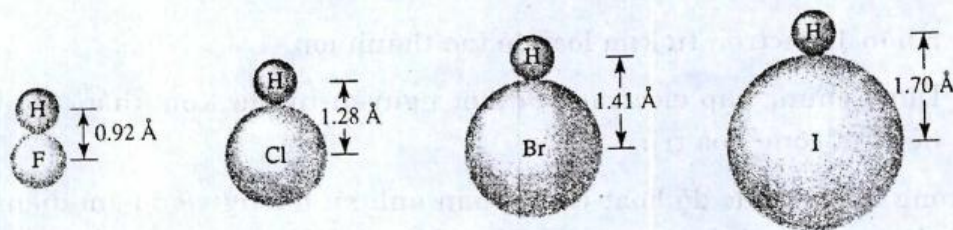


THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

1.3.3. Hydro halogenid/acid hydrohalogenic/HX

- Các hydro halogenid (hình 19.1) là những khí không màu, khi hoà tan trong nước cho các acid hydrohalogenic.



Hình 19.1. Độ lớn tương đối giữa các hydro halogenid (khoảng cách giữa tâm nguyên tử H và tâm nguyên tử halogen X được chỉ ra trên mô hình)

Các khí HX có mùi sốc, kích ứng đường hô hấp. Điểm nóng chảy và điểm sôi bất thường của HF là do liên kết hydro mạnh.

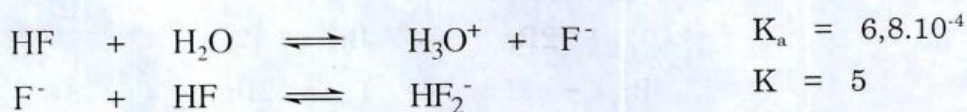
Một số tính chất của các HX ghi trong bảng 19.3.

Bảng 19.3. Một số tính chất của hydro halogenid

Đại lượng	HF	HCl	HBr	HI
Độ dài liên kết H–X (Å)	0,92	1,28	1,41	1,70
Năng lượng liên kết H–X (kJ/mol)	565	427	363	295
Momen lưỡng cực μ (D)	1,91	1,08	0,81	0,38
Nhiệt độ nóng chảy (°C)	-83	-114	-88	-50,8
Nhiệt độ sôi (°C)	+19,5	-84,9	-66,7	-35,3
Độ điện ly α (%) trong nước của dung dịch HX 0,1N	9	92,6	93,5	95
Độ tan ở 0°C: L(khí)/L(nước)	Vô hạn	~ 500	~ 600	~ 425

Những biến thiên các tính chất ghi trong bảng đều có thể giải thích thỏa đáng bằng những kiến thức của Hoá đại cương.

- Acid hydrofluoric là acid yếu, trong nước tồn tại các cân bằng:



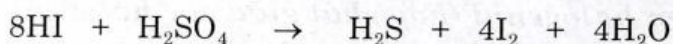
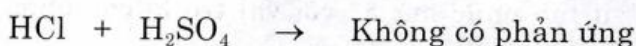
Cân bằng sau xảy ra do liên kết hydro $\text{F}^- \cdots \text{HF}$. Các acid HCl, HBr, HI là những acid mạnh và tính acid mạnh dần do năng lượng liên kết H–X giảm dần (thể hiện qua độ điện ly α của chúng tăng dần – xem bảng 19.3).

- HF không có tính khử. Chỉ riêng nó phản ứng được với SiO_2 :

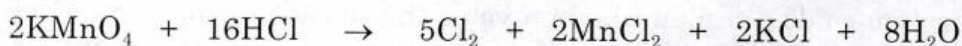


[Nhờ đó, người ta dùng HF bay hơi để khắc trên thủy tinh].

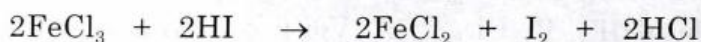
Tính khử tăng dần từ $\text{HCl} \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{HI}$, ví dụ như cách chúng phản ứng với H_2SO_4 đặc:



HCl chỉ bị oxy hoá bởi những tác nhân oxy hoá mạnh như KMnO_4 , MnO_2 , $\text{CaCl}(\text{ClO})$... ví dụ:

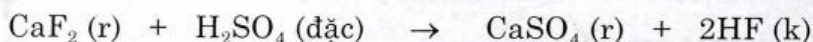


Trái lại, HI bị oxy hoá ngay cả bởi Fe^{3+} :

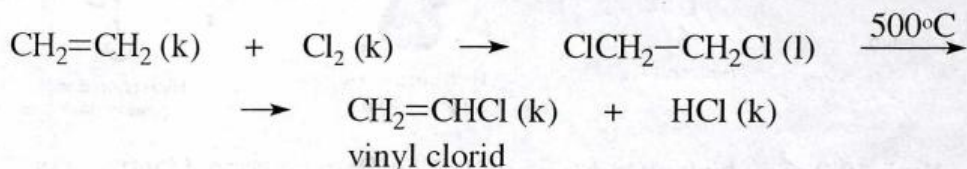


- HX được điều chế bằng nhiều cách:

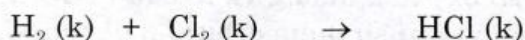
- + Đối với HF, chỉ có một phương pháp duy nhất:



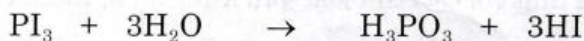
- + Đối với HCl , trong sản xuất công nghiệp thu được như là sản phẩm phụ khi clor hoá các chất hữu cơ, chẳng hạn như trong sản xuất nhựa:



Hoặc trong tổng hợp trực tiếp từ nguyên tố:



- + Còn HBr và HI thu được qua các phản ứng:



- Muối của các acid hydrohalogenic là các halogenid: fluorid (F^-), clorid (Cl^-), bromid (Br^-), iodid (I^-). Đa số fluorid ít tan trong nước, một số dễ tan như NaF , KF , AlF_3 , SnF_2 , AgF .

Hầu hết muối Cl^- , Br^- , I^- dễ tan trong nước, một số ít tan như halogenid của Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^+ và Hg_2^{2+} .



**THƯ VIỆN
HUBT**

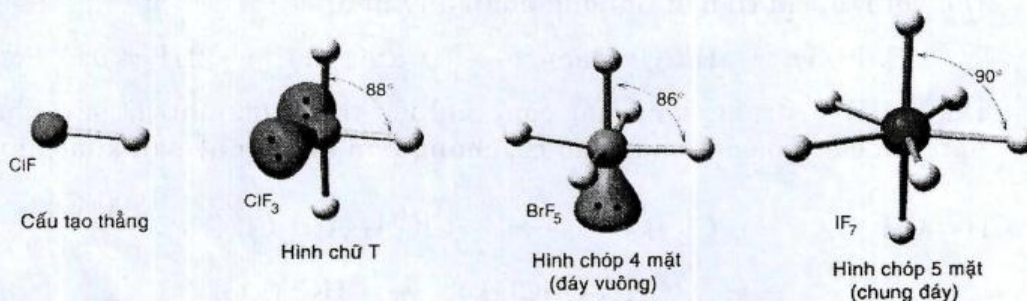
Trong hợp chất, nếu X^- thật sự có tính ion (như halogenid của kim loại IA, IIA, lanthanid) thì muối của một cation có độ tan tăng dần từ F^- đến I^- , bởi vì năng lượng mạng lưới (ΔH_{ml}^0) giảm dần khi bán kính của X^- tăng.

Còn trong hợp chất mà halogenid có rõ rệt mức độ cộng hoá trị do phân cực ion tăng (như ở muối Ag^+ , Hg_2^{2+} ...) thì độ tan lại giảm từ F^- đến I^- .

Ngoài ra, sự tạo phức mà X^- với vai trò là các phối tử cũng ảnh hưởng nhiều đến độ tan của muối.

1.3.4. Halogen halogenid (hợp chất giữa các halogen)

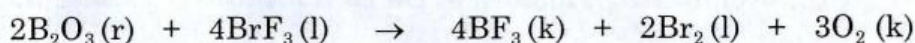
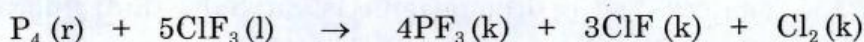
Các halogen phản ứng với nhau toả nhiệt và tạo thành nhiều hợp chất có công thức tổng quát XY_n ($n = 1, 3, 5, 7$), trong đó X là nguyên tử halogen ở trung tâm có độ âm điện nhỏ hơn và có thể có các mức oxy hoá +1, +3, +5, +7 (tất nhiên, X không thể là fluor), còn Y là halogen có độ âm điện lớn hơn và thể hiện trong trạng thái oxy hoá -1. Chẳng hạn, khi $n = 1$, hợp chất gồm 2 nguyên tử như Cl^+F^- , Br^+Cl^- , I^+Br^- . Với $n = 7$ thì halogen ở trung tâm bị oxy hoá hoàn toàn, cả 7 electron của nó rời xa nguyên tử, ví dụ ở $I^{7+}F_7^-$. Hình 19.2 chỉ ra một số mô hình cấu tạo của XY_n .



Hình 19.2. Cấu hình phân tử của một số halogen halogenid thường gặp

Chú ý rằng, số oxy hoá dương và lẻ của nguyên tử ở trung tâm mỗi lần thay đổi 2 đơn vị, bởi vì khi sử dụng orbital d để mở rộng lớp vỏ hoá trị của nó thì có một cặp electron ghép đôi được tách ra (điều này không xảy ra ở fluor).

Các hợp chất XY_n có nhiều ứng dụng. Ví dụ các XF_n là tác nhân fluor hoá mạnh, chúng phản ứng với các kim loại, phi kim, oxyd, thậm chí cả với gỗ và amian:



Phản ứng sau cùng gần như một phản ứng nổ.



THƯ VIỆN
HUBT

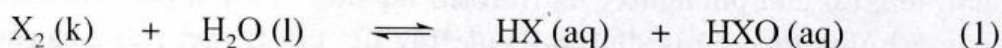
TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

1.3.5. Các hợp chất chứa oxy của halogen

– Phản ứng của halogen với nước:

- + F_2 là tác nhân oxy hoá mạnh đến mức nó có thể xé phân tử nước thành từng phần, tạo ra oxy nguyên tử (O), oxy phân tử (O_2), một phần ozon (O_3) và HFO (acid hypofluorơ).

Các halogen khác có phản ứng dị ly (tự oxy hoá khử):



(Ở đây, $X = Cl, Br, I$)

- + Với $X_2 = Cl_2$, hằng số K của cân bằng (1) là $4 \cdot 10^{-5}$; với $X_2 = Br_2$ là $7 \cdot 10^{-9}$, còn $X_2 = I_2$ thì $K = 2 \cdot 10^{-13}$. Như vậy, từ clor đến iod cân bằng (1) càng chuyển dịch mạnh sang trái.

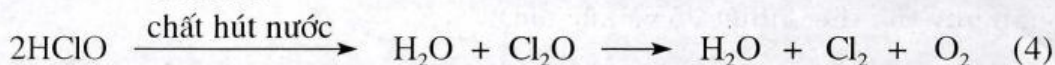
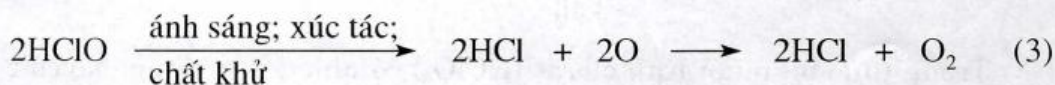
- + Khi $X_2 = Cl_2$, ta thu được nước clor:



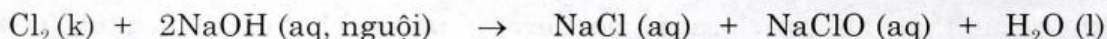
Ở trạng thái cân bằng, rất ít sản phẩm có mặt. Cụ thể là ở $25^\circ C$, trong dung dịch bão hoà Cl_2 tồn tại:

$$[H_3O^+] = [Cl^-] = [HClO] = 0,03M$$

Acid hypoclorơ $HClO$ là một acid yếu ($K_a = 2,9 \cdot 10^{-8}$), nó phân huỷ theo các cách:



Để cân bằng (2) chuyển hẳn sang phải, có thể thêm kiềm như $NaOH$, $Ca(OH)_2$ vào nước clor để trung hoà các acid HCl , $HClO$ kém bền thành các muối bền hơn. Khi đó, có thể xem phản ứng thực tế là một chiều. Trường hợp dùng $NaOH$ để trung hoà sẽ thu được nước javen biểu thị qua phản ứng:



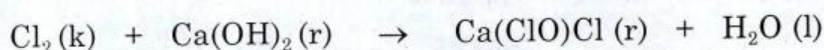
[Trong công nghiệp, nước javen được chế tạo bằng điện phân dung dịch $NaCl$ ~20% không có màng ngăn].



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

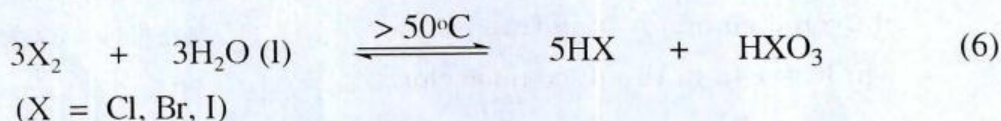
Nếu dùng Ca(OH)_2 để trung hoà thì thu được clorua vôi là muối hỗn hợp clorid và hypoclorit của calci:



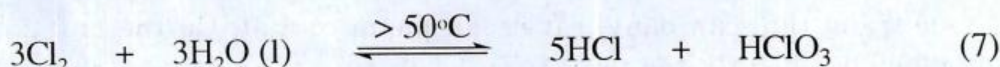
[Clorua vôi được điều chế bằng cách cho khí Cl_2 đi qua huyền phù đặc của Ca(OH)_2 trong nước ở nhiệt độ phòng].

Nước javen và clorua vôi đều chứa hypoclorit (ClO^-) dễ phân huỷ theo phản ứng (3) giải phóng oxy nguyên tử tiêu diệt vi khuẩn và oxy hoá các chất khác. Chúng được dùng để sát trùng, tẩy uế, tẩy trắng; riêng clorua vôi còn dùng để hoá giải các chất độc chiến tranh, tinh chế dầu mỏ.

- Khi đun nóng, XO^- phân huỷ nhanh thành XO_3^- , do đó cân bằng (1) chuyển thành:



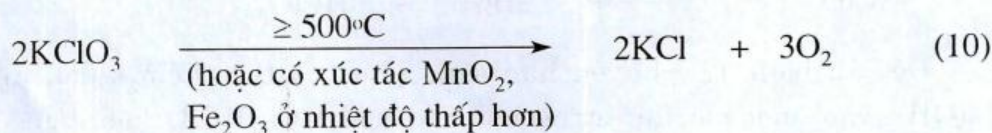
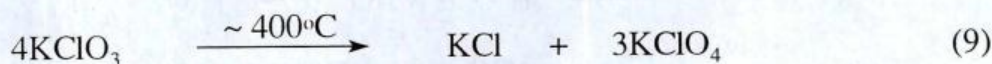
Theo đó, cân bằng (2) được cấp nhiệt sẽ phân huỷ theo phản ứng (5):



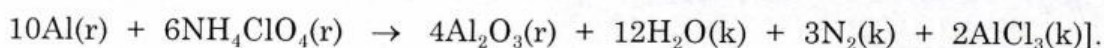
Nếu trung hoà bằng kiềm, cân bằng (7) chuyển hẳn sang phải với các sản phẩm là muối clorid và clorat:



Trong thực tế, muối Kali clorat (KClO_3) có nhiều ứng dụng. Nó có 2 cách phân huỷ tùy theo nhiệt độ và xúc tác:



Phản ứng (9) tạo ra kali perclorat là muối của acid percloric HClO_4 . Phản ứng (10) thường được sử dụng để điều chế oxy ở trong phòng thí nghiệm. Như vậy ở trạng thái rắn, các clorat và perclorat là những chất oxy hoá mạnh [nên được dùng làm thuốc đầu diêm, thuốc pháo khi trộn lẫn KClO_3 với đường, bột S, Mg, Al. Hoặc hỗn hợp amoni perclorat NH_4ClO_4 và bột nhôm là nhiên liệu rắn dùng trong động cơ đẩy của phi thuyền con thoi nhờ phản ứng:



- Những acid chứa oxy của halogen - các oxoacid và muối của chúng chứa gốc oxoanion, thường được chế tạo từ phản ứng của halogen với nước - phản ứng từ (1) đến (9) là một số ví dụ.

Bảng 19.4 cho biết mô hình cấu tạo, công thức hoá học, danh pháp chung và chiều hướng biến đổi một số tính chất của các oxoacid của halogen và muối của các acid đó. Hình 19.3 cho thấy công thức Lewis và cấu tạo của các oxoanion của clor.

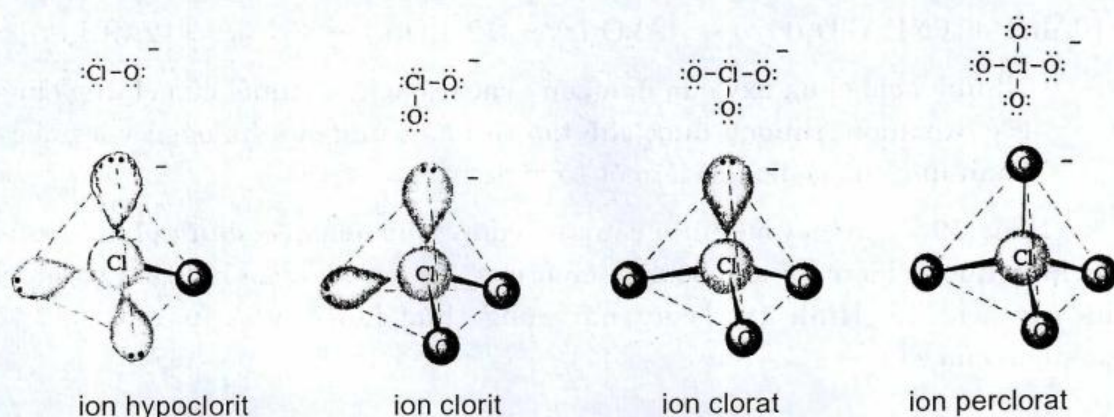
Bảng 19.4. Các oxoacid của halogen (chỉ thể hiện những cặp electron tự do của nguyên tử halogen), muối của chúng và biến thiên một số tính chất

Nguyên tử trung tâm (X)	Acid hypohalogenơ (HXO)	Acid halogenơ (HXO ₂)	Acid halogenic (HXO ₃)	Acid perhalogenic (HXO ₄)
Fluor	HOF	-	-	-
Clor	HOCl	HOCIO	HOCIO ₂	HOCIO ₃
Brom	HOBr	(HOBrO)?	HOBrO ₂	HOBrO ₃
Iod	HOI	-	HOIO ₂	HOIO ₃ , (HO) ₅ IO
• Tính acid và năng lượng liên kết tăng • Tính oxy hoá của acid giảm (trừ (HO)₅IO)				
oxoanion (muối)	hypohalogenit (XO ⁻)	halogenit (XO ₂ ⁻)	halogenat (XO ₃ ⁻)	perhalogenat (XO ₄ ⁻)
• Năng lượng liên kết tăng • Tính oxy hoá và thủy phân của muối giảm				



**THƯ VIỆN
HUBT**

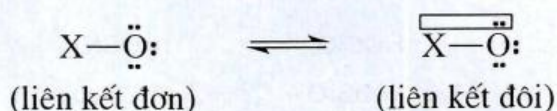
TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ



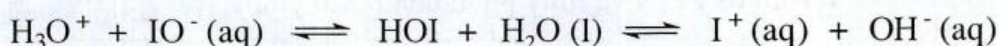
Hình 19.3. Công thức Lewis và cấu tạo của các oxoanion của clor.
Tất cả đều có cấu hình electron tứ diện, nhưng chỉ ClO_4^- có thật
cấu hình ion tứ diện đều, ba ion kia là những tứ diện ảo

Bảng 19.4 ghi những oxoacid đã biết rõ. Chúng là những hydroxyd chứa 1 nhóm OH điện ly kiểu acid. Riêng iod hydroxyd (acid periodic) có 2 công thức cấu tạo: chứa 1 nhóm OH là HOIO_3 hay viết HIO_4 và chứa 5 nhóm OH là $(\text{HO})_5\text{IO}$ hay viết H_5IO_6 .

Liên kết trong dãy HOX là liên kết đơn, còn trong các acid của 3 dãy kia có tồn tại liên kết $\pi_{p \rightarrow d}$ giữa các orbital chứa cặp electron tự do của oxy với orbital d của X (từ clor trở đi) và có sự cộng hưởng giữa các trạng thái:



Do các orbital hoá trị tham gia liên kết nhiều hơn, nên thực tế cho thấy từ HOX đến HOXO_3 độ dài liên kết X-O ngắn dần, độ bội liên kết tăng dần và năng lượng liên kết lớn dần, theo đó độ bền của các hợp chất tăng lên và tính oxy hoá giảm. Tính acid hay độ mạnh của acid tăng dần từ HOX đến HOXO_3 có thể dễ dàng giải thích bằng quy luật phân cực ion (chương 5). Hệ quả là acid percloric HOCLO_3 , hay viết HClO_4 , là acid mạnh nhất trong số tất cả các acid hiện nay đã biết. Mặt khác, acid hypoiodơ HOX là hydroxyd lưỡng tính, có thể điện ly theo cả 2 kiểu acid và base:



Cũng từ hệ quả trên mà được biết, các muối từ XO^- đến XO_4^- thuỷ phân kém dần vì đó là anion của acid mạnh dần (khái niệm acid - base theo Brønsted - Lowry, chương 8).

Hầu hết các oxoacid của halogen chỉ ổn định trong dung dịch nước. Riêng acid perchloric (HClO_4) có thể tồn tại dạng tinh khiết, ở điều kiện thường là chất lỏng, nhớt, có tính oxy hoá mạnh, dễ gây nổ khi gia nhiệt. Acid periodic HIO_4 tồn tại trong dung dịch dưới dạng các ion tứ diện IO_4^- bị hydrat hoá: $\text{IO}_4^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ hay H_2IO_5^- ; $\text{IO}_4^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hay H_4IO_6^- ... Dạng $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hay H_5IO_6 hoặc viết $(\text{HO})_5\text{IO}$ được tách ra dưới dạng tinh khiết, còn gọi là acid paraperiodic, ở điều kiện thường tồn tại trạng thái tinh thể không màu. Các acid periodic và muối periodat là những chất oxy hoá mạnh.

Theo quy luật phân cực ion, các muối của nhiều oxoacid của halogen bền vững hơn các acid tương ứng nên có nhiều ứng dụng trong thực tế, như nước javen, clorua vôi, kali clorat KClO_3 , kali iodat KIO_3 , natri perchlorat KClO_4 , amoni perchlorat NH_4ClO_4 , bạc paraperiodat Ag_5IO_6 , natri paraperiodat $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$...

1.4. Vai trò và ứng dụng trong Y - Dược. Độc tính

Các nguyên tố halogen rất cần cho cơ thể con người, nhưng chúng cũng là những nguyên tố rất độc khi ở trạng thái tự do. Hơi F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 làm tổn thương và kích ứng mạnh đường hô hấp. Brom và iod còn gây bỏng và huỷ hoại các mô (cần rất thận trọng khi làm việc với brom: phải ở nơi thông gió; bình đựng brom chỉ được mở sau khi làm lạnh; da bị dây brom phải được rửa ngay bằng dung dịch NaHCO_3 sau đó xử lý với glycerin).

1.4.1. Fluor

- F là nguyên tố có trong mọi cơ quan và mô của người, tập trung chủ yếu trong xương và răng, có ít ở cơ và não. F chiếm khoảng 0,007% khối lượng cơ thể ($\approx 4 - 6\text{g}$), lớn hơn cả Fe, Zn, Cu và nhiều chất khác. F^- là ion ổn định nhất trong tất cả các anion đơn giản, do đó giúp tạo thành các tế bào xương, xen kẽ vào các phần xốp để xương thêm cứng và răng thêm chắc. F cũng ức chế hoạt động của các vi khuẩn làm hại men răng. Nước uống cần có hàm lượng F^- từ 0,5 đến 1 mg/L. Dân cư sử dụng nguồn nước chứa F^- thấp hơn 0,5 mg/L sẽ bị tổn thương răng (hà răng, sâu răng). Trái lại, nếu nước ăn chứa quá nhiều F^- sẽ bị "nhiễm độc fluor": gây độc cho tế bào thần kinh; kìm hãm quá trình oxy hoá trong tế bào; ảnh hưởng xấu đến chuyển hoá calci, phosphor; cạnh tranh với iod làm tuyến giáp dễ bị bướu; gây hư hại răng và xương (men răng thành màu thâm, có vết mòn và rãnh; xương bị xơ, mềm và rỗ, tăng nguy cơ gãy xương háng).

F có trong nguồn nước tự nhiên; trong một số rau quả (cà chua, cải xoăn, súp lơ); trong cá biển, nước mắm và đặc biệt nhiều trong chè đen (độ 100 đến 1000 mg trong 1 kg chè).



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

- Natri fluorid, $\text{NaF} = 41,99$, bột trắng, tan trong nước. Dùng bổ sung F^- vào nguồn nước nghèo yếu tố vi lượng này, hoặc thêm vào kem đánh răng ngừa sâu răng.
- Natri monofluorometaphosphat, $\text{NaF} \cdot \text{NaPO}_3 = \text{Na}_2\text{FPO}_3 = 143,95$, bột trắng, tan nhiều trong nước. Sử dụng tương tự như NaF .
- F còn được gắn vào các gốc hữu cơ trong thuốc để tăng tác dụng sinh học. Ví dụ:
 - + Flucytosin, $\text{C}_4\text{H}_4\text{FN}_3\text{O} = 109,29$ dùng điều trị các bệnh nhiễm nấm nặng ở máu, đường tiết niệu, nội tâm mạc, màng não, phổi.
 - + Dexamethason, $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{FO}_5 = 392,47$, bột trắng, không tan trong nước. Dùng chống viêm (tác dụng glucocorticoid), mạnh hơn prednisolon 7 lần và hydrocortison 30 lần.

1.4.2. Clor

- Cơ thể người có khoảng 90g clor; hàng ngày cần được bổ sung 6 - 8g (chủ yếu từ ăn vào 10 - 12g NaCl /người/ngày). Cl^- là anion chủ yếu của dịch ngoại tế bào. Cùng với Na^+ , nó có vai trò to lớn duy trì nồng độ đẳng trương ở ngoại bào; tham gia điều chỉnh độ acid - base của máu. Trong dạ dày, Cl^- kết hợp với H^+ tạo HCl làm cho enzym pepsin trở nên hoạt động để bước đầu tiêu hoá protid.
- Natri clorid, $\text{NaCl} = 58,44$, là loại thuốc cung cấp chất điện giải. Dung dịch NaCl 0,9% có áp suất thẩm thấu xấp xỉ với dịch cơ thể (đẳng trương), dùng uống hoặc tiêm truyền tĩnh mạch trong các trường hợp mất nước (ỉa chảy, sốt cao, mất máu, sau phẫu thuật, ra mồ hôi quá nhiều); làm dung môi pha tiêm truyền một số thuốc không tương kỵ; dùng tưới rửa các vết thương và xoang.
- Dung dịch natri hypoclorid, chứa 4,0 - 6,0% NaClO ($= 74,44$) trong nước. Dùng diệt khuẩn, virus, oxy hoá các chất hữu cơ trong tẩy uế, diệt trùng. Dung dịch NaClO 0,025% có pH = 8 trong hệ đệm phosphat và có áp suất thẩm thấu gần với áp suất thẩm thấu của huyết tương, nên được dùng ngoài khi bị bỏng để kháng vi khuẩn, virus mà mô vẫn được tái tạo.
- Calci hypoclorid $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, còn gọi bột tẩy trắng hay clorua vôi, là chất sát khuẩn rẻ tiền nhất; tạo thành khí cho khí Cl_2 đi qua vôi ẩm và lạnh. Thành phần có thể thay đổi, chứa thêm CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Dùng làm chất tẩy uế nhà cửa, diệt trùng nước uống, dùng ngoài chữa các vết thương.
- Kali clorat, $\text{KClO}_3 = 122,6$, có tác dụng sát khuẩn nhẹ. Dung dịch 2 - 4% dùng súc miệng, rửa vết thương, thụt âm đạo.



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

- Cloramin B, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—SO}_2\text{—N} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Na} \end{smallmatrix} \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 267,68$, bột tinh thể trắng hoặc

ngà vàng, thoảng mùi clor, tan trong nước, sát trùng mạnh. Dung dịch 0,5 - 2% dùng rửa vết thương, tiệt trùng dụng cụ y tế, tẩy uế các ổ dịch bệnh.

- Cloramin T, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{SO}_2\text{—N} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Na} \end{smallmatrix} \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 281,7$, bột tinh thể trắng hoặc ngà

vàng, thoảng mùi clor, dễ tan trong nước nóng, sát trùng mạnh. Dung dịch 0,5 - 3% dùng ngoài da, súc miệng, rửa trong phụ khoa, tẩy uế ổ dịch, tiệt trùng nước uống.

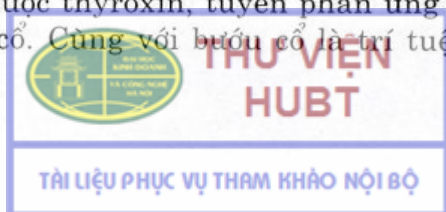
- Amoni clorid, $\text{NH}_4\text{Cl} = 53,49$, thuốc làm tăng độ acid cho cơ thể; kích thích lợi tiểu, làm toát mồ hôi; long đờm; tăng bài tiết calci qua thận. Dùng dạng xirô 2%, uống theo thìa.
- Ion Cl^- là chất mang được lựa chọn để chuyển tải vào cơ thể các cation kim loại có tác dụng làm thuốc như Zn^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Hg_2^{2+} ... Clor được gắn vào khung hữu cơ của nhiều thuốc, góp phần tạo ra những tính chất lý, hoá hoặc tác dụng sinh học riêng, như trong các nhóm thuốc ngủ, an thần (cloral hydrat, diazepam); thuốc ức chế thần kinh, hạ nhiệt, chống co thắt (clopromazin); thuốc tâm thần (haloperidol); kháng sinh (cloramphenicol, clotetracyclin); thuốc điều trị sốt rét (cloroquin); điều trị nấm (griseofulvin); thuốc sát trùng (cloramin B, cloramin T); thuốc gây mê trong phẫu thuật (cloroform)...

1.4.3. Brom

- Br chưa rõ vai trò sinh học. Với những lượng xác định, ion Br^- có tác dụng làm giảm hoạt động thần kinh trung ương, cản trở hấp thu Iod nên làm giảm hoạt động tuyến giáp giúp cơ thể tiết kiệm năng lượng trong chuyển hoá cơ bản.
- Trong dược khoa thường dùng các muối: amoni bromid $\text{NH}_4\text{Br} = 97,96$; kali bromid $\text{KBr} = 119$; natri bromid $\text{NaBr} = 102,9$ làm thuốc an thần, giảm co thắt, giảm đau dưới dạng dung dịch uống.

1.4.4. Iod

- I là một vi chất có vai trò sinh học quan trọng. Tổng số I trong cơ thể người khoảng 20 - 25mg, tập trung chủ yếu ở tuyến giáp (đến 30%) và ở cơ, da, xương. Nhu cầu hàng ngày của cơ thể khoảng từ 0,1 - 0,2mg iod. Hormon thyroxin của tuyến giáp chứa tới 65% iod và rất cần thiết cho sự phát triển hài hoà của cơ thể và não bộ. Thiếu I làm tuyến giáp không sản xuất được thyroxin, tuyến phản ứng lại bằng cách phồng to ra tạo nên bướu cổ. Cùng với bướu cổ là trí tuệ chậm phát triển, dần

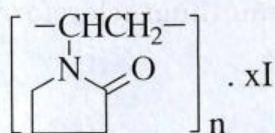


độn và các chứng bệnh khác. Thực vật và động vật biển (như rong biển, cá) là thức ăn giàu iod. Muối bếp thô (NaCl) có chứa thêm I từ nước biển, nhưng vẫn là không đủ cho những địa phương mà nguồn lương thực, thực phẩm hoặc do chế độ ăn quá nghèo iod. Vì vậy, cần bổ sung nhân tạo iod vào muối bếp để chống bệnh bướu cổ địa phương.

- Iod nguyên tố, $I = 126,9$, hoà tan nhiều hơn trong dung dịch chứa KI hay NaI do tạo thành ion polyiod (như I_3^-). Dung dịch này có áp suất hơi iod rất thấp nên làm giảm mạnh sự mất I_2 do bay hơi. Ở các nồng độ khác nhau, từ 0,15 đến 1% dung dịch polyiod được dùng uống để dự phòng và điều trị bướu cổ, hoặc dùng ngoài để sát trùng và chữa một số bệnh ngoài da.

Dung dịch 5% iod trong cồn 95° có thêm KI cũng được pha chế, dùng uống theo giọt để chữa bướu cổ hoặc để sát trùng trên da.

- Kali iodid, $KI = 166,00$, thuốc điều trị cường giáp; bảo vệ tuyến giáp; điều trị thiếu hụt iod; điều trị nấm ngoài da; có tác dụng long đờm nhẹ. Dùng dưới dạng uống (dung dịch, viên nén, viên bao tan).
- Kali iodat, $KIO_3 = 214,00$, được trộn vào muối bếp (NaCl) ở mức hàm lượng iod đạt 500mcg trong 10g muối, dùng nấu ăn hàng ngày để phòng ngừa các hậu quả của thiếu iod. Nóng và ẩm ảnh hưởng đến lượng iod trong quá trình bảo quản. Vì vậy, muối iod cần giữ ở nơi mát, khô và đựng trong túi hoặc bình có nắp đậy kín để đề phòng mất Iod do bay hơi.
- Povidon - iod (tên quốc tế: povidone - iodine) có công thức:



chứa 9 - 12% iod. Povidon là một polymer tổng hợp 1-vinyl -2-pyrrolidinon có ái lực đặc biệt với các phân tử iod, làm giảm sự bay hơi và kích ứng của iod, giải phóng iod từ từ và thấm sâu khi sử dụng. Ở những phân liều khác nhau, povidon - iod được dùng dưới dạng cồn thuốc, khí dung phun xịt, thuốc mỡ, dung dịch súc miệng hoặc dùng ngoài da, gel bôi, viên đặt âm đạo... để khử khuẩn, sát khuẩn, diệt virus, nấm, động vật đơn bào, kén và bào tử ở các vết thương, trong các khoang của cơ thể, trên dụng cụ y tế.

- Iod gắn vào những khung hữu cơ thích hợp sẽ tạo thành những hợp chất hấp thụ X quang nên được dùng rộng rãi làm thuốc cản quang dạng tiêm để chẩn đoán bệnh đường tiết niệu, mật, não thất, khớp, đường tiêu hoá, động mạch, hệ sinh dục. Chẳng hạn như các thuốc cản quang iohexol, iodamin meglumin, diatrizoat, iopamidol... chứa iod, rất thông dụng.

[Chú ý: iod là nguyên tố độc. Chất giải độc hoá học đặc hiệu đối với iod là tinh bột và natri thiosulfat $Na_2S_2O_3$].



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

1.4.5. Astatin

At là nguyên tố phóng xạ nhân tạo, không có ứng dụng trong Dược học.

2. NHÓM VII B: Mn - Tc - Re

2.1. Trạng thái thiên nhiên

- Mangan là nguyên tố khá phổ biến trong thiên nhiên. Quặng mangan thường gặp là pyroluzit MnO_2 ; haumanit Mn_3O_4 ($= \text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$), braunit Mn_2O_3 .
- Techneti là nguyên tố được tổng hợp nhân tạo đầu tiên. Nó là nguyên tố phóng xạ, chu kỳ bán huỷ $2,2 \times 10^5$ năm nên nay lượng techneti ban đầu đã phân rã hết, không còn trên Trái đất.
- Rheni là nguyên tố hiếm, phân bố phân tán, không tồn tại quặng riêng biệt. Nó thường lẫn vào quặng molybden và một số quặng hiếm khác.

2.2. Những đặc tính nguyên tử và vật lý chủ yếu

Bảng 19.5. Những đặc tính nguyên tử và vật lý của nguyên tố nhóm VIIB

Nhóm VII B	Tên nguyên tố	Bán kính nguyên tử ($\text{\AA}$)	Bán kính ion ($\text{\AA}$)	Năng lượng ion hoá thứ nhất (eV)	Độ âm điện (thang Pauling)	Khối lượng riêng (g/cm^3)	Nhiệt độ nóng chảy ($^\circ\text{C}$)	Nhiệt độ sôi ($^\circ\text{C}$)	% trong vỏ quả đất
25 Mn 54,94 $3d^5 4s^2$ (+2, +3, +4, +6, +7)	Mangan	1,29	0,80 (+2)	7,43	1,6	7,21	1247	1962	0,085
43 Tc (97,91) $4d^5 5s^2$ (+2, +3, +4, +7)	Techneti	1,30	0,56 (+7)	7,23	1,9	11,49	2140	3927	0
75 Re 186,21 $5d^5 6s^2$ (+3, +4, +5, +6, +7)	Rheni	1,31	0,81 (+3) 0,69 (+5)	7,79	1,9	20,99	3175	5760	10^{-7}

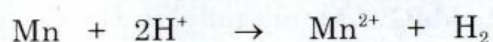
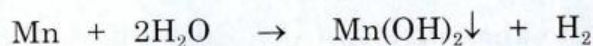


THƯ VIỆN
HUBT

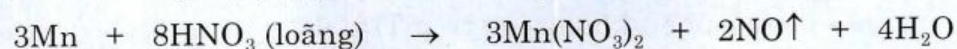
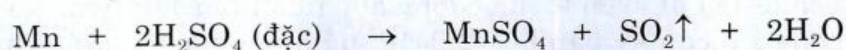
TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

2.3. Đơn chất

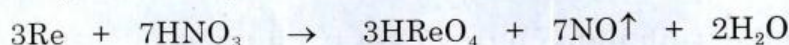
- Mn, Tc, Re là các kim loại, dạng khối màu trắng, dạng bột màu xám.
- Tính kim loại giảm nhanh từ Mn $\rightarrow$ Re. Mangan có $E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 = -1,18\text{V}$, nên bột Mn đẩy được hydro khỏi nước và các acid:



Với các acid oxy hoá mạnh, Mn có các phản ứng:



Techneti và rheni có $E^0 > 0$ nên không giải phóng H_2 khỏi acid, nhưng tan trong acid oxy hoá. Ví dụ đối với Re có phản ứng:



acid perhenic

- Mangan được dùng để chế tạo các thép đặc biệt với Cu, Ni, Al để làm các máy đập, nghiền bi, đường ray xe lửa. Rheni làm hợp kim với W, Mo, để sản xuất đèn điện, dụng cụ điện chân không, cặp nhiệt điện từ 0 - 2500°C, xúc tác oxy hoá NH_3 , CH_4 , hydro hoá ethylen.

2.4. Hợp chất

- Với 7 electron hoá trị $(n-1)d^5ns^2$, các nguyên tố VIIB có thể có các số oxy hoá từ +2 đến +7. Tuy nhiên, chỉ có một số trạng thái oxy hoá bền, ví dụ đối với Mn là +2, +4 và +7.
- Tính acid - base của oxyd hay của hydroxyd biến đổi phụ thuộc vào số oxy hoá: tính base giảm dần, tính acid tăng dần theo số oxy hoá tăng dần của nguyên tố. Ví dụ đối với các hợp chất của mangan:

oxyd base và hydroxyd base: MnO , Mn_2O_3 / $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_3$

oxyd lưỡng tính và hydroxyd lưỡng tính: MnO_2 / $\text{Mn}(\text{OH})_4$ hay H_2MnO_3

oxyd acid và hydroxyd acid: MnO_3 , Mn_2O_7 / H_2MnO_4 , HMnO_4

- $\text{Mn}(\text{OH})_2$ là một base kết tủa màu trắng, tạo thành qua phản ứng trao đổi giữa dung dịch muối Mn^{2+} và kiềm:

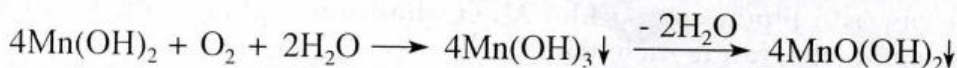


Trong không khí, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ bị oxy hoá từ từ và chuyển thành màu nâu của Mn (III) hydroxyd:



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

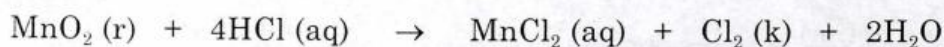


- Các muối Mn^{2+} bền nhất trong số các muối của mangan, cho dung dịch màu hồng, và khác với Cr^{2+} , Fe^{2+} , ion Mn^{2+} không bị oxy hoá trong không khí vì có cấu hình nửa bão hoà d^5 bền vững (cấu hình d^4 của Cr^{2+} và d^6 của Fe^{2+} đều dễ mất 1 electron để trở về d^3 và d^5 bền hơn trong trường tinh thể bát diện spin cao).

Các muối Mn^{2+} thường dùng là $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, chúng có màu hồng nhạt, dễ tan trong nước.

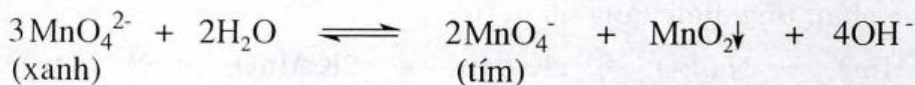
Đã biết các phức của Mn^{2+} như $[\text{Mn(CN)}_6]^{4-}$, $[\text{MnF}_6]^{4-}$, $[\text{Mn(NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{MnCl}_4]^{2-}$.

- Các muối Mn^{3+} không bền; chỉ bền khi ở dạng muối kép $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ có tinh thể màu đỏ thẫm.
- Không tồn tại muối Mn^{4+} , vì thế MnO_2 có tính oxy hoá mạnh và cho muối Mn^{2+} :



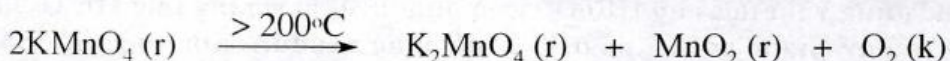
- Ở trạng thái oxy hoá +6, +7, mangan tạo 2 oxoacid: acid manganic H_2MnO_4 màu xanh, cho muối manganat, ví dụ K_2MnO_4 màu xanh và acid permanganic HMnO_4 màu tím, cho muối permanganat, ví dụ KMnO_4 màu tím.

Ion MnO_4^{2-} chỉ bền trong dung dịch kiềm mạnh, đặc; nếu ngược lại nó sẽ bị phân huỷ theo phản ứng:



Như vậy, ở môi trường acid, cân bằng chuyển mạnh sang phải, MnO_4^{2-} càng dễ chuyển thành MnO_4^- .

HMnO_4 là acid mạnh, tồn tại trong dung dịch không quá 20%. Muối của nó được dùng rộng rãi là kali permanganat KMnO_4 có màu tím, dạng tinh thể, dễ tan trong nước. Khi đốt nóng, tinh thể KMnO_4 phân huỷ theo phản ứng:



nên được dùng để điều chế lượng nhỏ oxy trong phòng thí nghiệm.

Ion MnO_4^- có tính oxy hoá mạnh và phụ thuộc vào môi trường phản ứng.

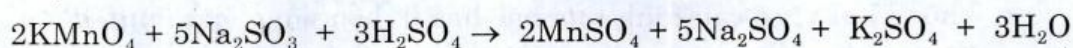
- + Trong môi trường acid mạnh, tồn tại cặp:



Vì vậy, sản phẩm của sự khử MnO_4^- hầu như không màu. Ví dụ xảy ra phản ứng sau trong dung dịch acid:



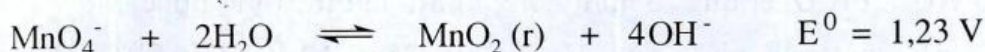
Hoặc viết dưới dạng các phân tử chất thông dụng:



(tím)

(không màu)

+ Trong môi trường trung tính, acid nhẹ hay kiềm nhẹ, tồn tại cặp:



Theo đó, sản phẩm của sự khử MnO_4^- là tủa MnO_2 màu nâu. Ví dụ:



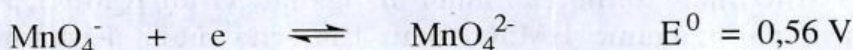
Hoặc phản ứng dưới dạng phân tử:



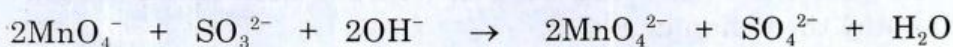
(tím)

(tủa nâu)

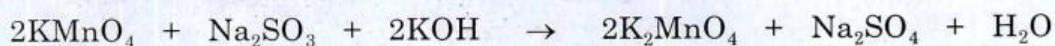
+ Trong môi trường kiềm mạnh, tồn tại cặp:



Theo đó, sản phẩm của sự khử MnO_4^- là MnO_4^{2-} màu xanh. Ví dụ:



Hoặc phản ứng dưới dạng phân tử:



(tím)

(xanh)

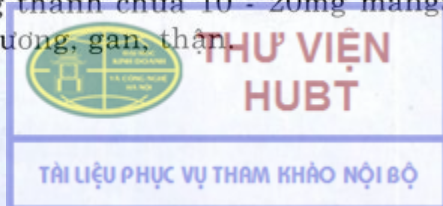
- Rheni có các hợp chất tương ứng là acid perhenic HReO_4 và muối của nó là perhenat ReO_4^- , ví dụ kali perhenat KReO_4 . Tuy nhiên, các hợp chất đó bền hơn nhiều so với HMnO_4 và KMnO_4 .

Tương tự, anhydrid perhenic Re_2O_7 là chất rắn màu vàng, rất bền với nhiệt, tác dụng với nước cho HReO_4 . Còn anhydrid permanganic Mn_2O_7 là chất lỏng, phân huỷ chậm ở 55°C , nổ ở 90°C , dễ dàng tác dụng với nước cho HMnO_4 .

2.5. Vai trò và ứng dụng trong Y - Dược. Độc tính

2.5.1. Mangan

- Mn là nguyên tố vi lượng thiết yếu, có vai trò sinh học quan trọng. Cơ thể người trưởng thành chứa 10 - 20mg mangan, có trong mọi tế bào, tập trung cao ở xương, gan, thận.



Mn hoạt hoá nhiều enzym tham gia tổng hợp protein, hemoglobin, prothrombin, insulin; tham gia điều hoà chức năng sinh dục; làm tăng hoạt tính nhiều vitamin; tạo urê từ amoniac. Đặc biệt, cùng với Cu, Zn, mangan nằm ở trung tâm hoạt động của enzym superoxiddismutase (SOD) có trong ty thể mọi tế bào để loại bỏ gốc tự do O_2^- độc hại. Gần đây đã phát hiện Mn (II) tham gia duy trì cấu trúc chính xác của RNA và DNA.

Hội chứng thiếu hụt mangan thực nghiệm trên động vật quan sát được bao gồm: giảm sinh trưởng và sinh sản; loạn dưỡng sụn và xương; mất điều hoà cơ (run kiểu Parkinson).

Ở người, sự thiếu hụt Mn ít xảy ra, bởi vì Mn là nguyên tố phổ biến trong thiên nhiên, có đủ trong lương thực, thực phẩm. Nhu cầu Mn của cơ thể lại rất ít, chỉ khoảng 2 - 3mg/ngày/người trưởng thành. Trường hợp cơ thể quá dư thừa Mn, có thể xảy ra ở những công nhân ngành luyện kim màu hoặc khai mỏ, dẫn đến nhiễm độc với các triệu chứng: rối loạn thần kinh động vật; tổn hại thận, hệ tim mạch, đường hô hấp, tinh hoàn; rối loạn kinh nguyệt, rụng trứng hoặc làm chết thai nhi.

- Các muối mangan clorid, mangan sulfat, mangan gluconat thường được đưa vào các chế phẩm được để bổ sung khoáng chất trong viên bổ tổng hợp dự phòng.
- Kali permanganat, $KMnO_4 = 158,04$, tinh thể màu tím, ánh kim loại, dễ tan trong nước. Dùng làm thuốc sát trùng, để rửa vết thương, vết loét; rửa dạ dày khi ngộ độc cyanid, morphin; sát trùng nước. Dạng thuốc sử dụng là các dung dịch 0,1 - 0,5 - 1 - 2 - 5%.

2.5.2. Techneti

^{99}Tc được dùng trong nhiều chẩn đoán bệnh của kỹ thuật phóng xạ.

2.5.3. Rheni

Không có ứng dụng trong Y - Dược học.



THƯ VIỆN
HUBT

Chương 20

NGUYÊN TỐ NHÓM VIII

MỤC TIÊU

- Viết các phản ứng tạo phức và giải thích tính chất các phức của Fe, Co, Ni, Pt và Pd.
- Kể ra vai trò sinh học của Fe, Co trong cơ thể và một số hợp chất quan trọng của nguyên tố nhóm VIII được sử dụng trong Y - Dược.

1. NHÓM VIII A (CÁC KHÍ HIẾM): He - Ne - Ar - Kr - Xe - Rn

Đây là nhóm nguyên tố chính cuối cùng gồm các nguyên tử "hiếm" gặp trên Trái đất và rất "hiếm" khi tương tác với các nguyên tử khác.

1.1. Trạng thái thiên nhiên. Chế tạo và ứng dụng của đơn chất

Bảng 20.1. Nguồn thiên nhiên, chế tạo và ứng dụng của các khí hiếm

Nguyên tố	Nguồn thiên nhiên chủ yếu	Chế tạo nguyên tố	Ứng dụng của đơn chất
Heli	~ 0,4% khối lượng của khí thiên nhiên (sản phẩm của phân huỷ phóng xạ α). [Nguyên tố phổ biến thứ 2 trong vũ trụ, sau hydro; là sản phẩm của phản ứng nhiệt hạch chuyển H $\rightarrow$ He].	Chưng cất khí thiên nhiên đã hoá lỏng.	Chất làm lạnh trong siêu dẫn, trong vật lý nhiệt độ thấp; chế tạo nhiệt kế đo nhiệt độ 1 - 80K hoặc < 1K; tạo môi trường trơ chống cháy; thay thế N ₂ trong hỗn hợp thở lặn sâu; làm pha động trong sắc ký khí; làm khí nhẹ cho bóng thám không, khí cầu.
Neon	Không khí.	Chưng cất phân đoạn không khí lỏng.	Nạp vào bóng đèn ống thấp sáng.
Argon			Tạo môi trường trơ cho hàn hồ quang, luyện kim, bóng đèn đốt nóng.
Krypton			Nạp vào bóng đèn đốt nóng.
Xenon			Làm đèn chiếu mạnh (phóng điện qua khí xenon).
Radon			Nguồn phóng xạ trong điều trị một số bệnh ung thư.



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

Các khí hiếm chiếm 1% thể tích khí quyển, chủ yếu là argon.

1.2. Những đặc tính nguyên tử và vật lý của các khí hiếm

Những đặc tính nguyên tử và vật lý của các khí hiếm trình bày trong bảng 20.2.

Bảng 20.2. Những đặc tính nguyên tử và vật lý của nhóm VIIIA: các khí hiếm

Nhóm VIII A	Tên nguyên tố	Bán kính nguyên tử (Å°)	Bán kính ion (Å°)	Năng lượng ion hoá thứ nhất (eV)	Độ âm điện (thang Pauling)	Khối lượng riêng (g/L)	Nhiệt độ nóng chảy (°C)	Nhiệt độ sôi (°C)	% trong thể tích khí quyển
2 He 4,003 1s ² (0)	Heli	0,50	-	24,6	-	0,178	-272,4	-268,9	5.10 ⁻⁴
10 Ne 20,18 2s ² 2p ⁶ (0)	Neon	0,71	-	21,6	-	0,900	-249	-246	15.10 ⁻⁴
18 Ar 39,95 3s ² 3p ⁶ (0)	Argon	0,98	-	15,8	-	1,78	-189	-186	0,94
36 Kr 83,80 4s ² 4p ⁶ (+2)	Krypton	1,09	-	14,0	3,0	3,75	-157	-153	11.10 ⁻⁵
54 Xe 131,29 5s ² 5p ⁶ (+8, +6, +4, +2)	Xenon	1,30	-	11,7	2,6	5,90	-112	-108	9.10 ⁻⁵
86 Rn 222,02 6s ² 6p ⁶ (+2)	Radon	1,40	-	10,4	-	9,73	-71	-62	6.10 ⁻²⁰



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

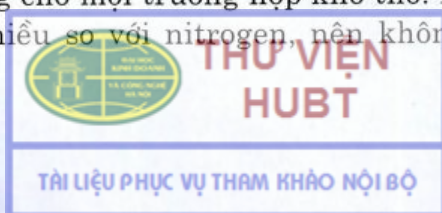
1.3. Liên quan giữa cấu tạo và tính chất

- Nằm ở tận cùng bên phải của Bảng tuần hoàn, các khí hiếm có cấu hình electron ns^2np^6 , riêng He là $1s^2$. Do tất cả electron đã được ghép đôi, nên tính trơ của các nguyên tố này được phản ánh trong các tính chất của chúng. Theo đó, chúng còn có tên là các "khí trơ".
- Khí hiếm là những chất đơn nguyên tử; không màu, không mùi ở điều kiện thường.
- Tính chất của các khí hiếm biến thiên đều đặn, có thể dự đoán được theo quy luật chung:
 - + Nằm cuối cùng ở mỗi chu kỳ, khí hiếm có kích thước nhỏ nhất trong chu kỳ của nó.
 - + Các khí hiếm có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi rất thấp, và tăng dần từ trên xuống dưới trong nhóm do kích thước và khối lượng nguyên tử tăng đã làm tăng lực khuếch tán. Thực ra, He là chất duy nhất không hoá rắn nếu chỉ bằng cách hạ nhiệt độ mà không kèm theo tăng áp suất.
 - + Do cấu hình "trơ" của lớp vỏ electron, các nguyên tử khí hiếm đặc trưng bằng năng lượng ion hoá cực đại, và giảm dần khi kích thước nguyên tử tăng. Chúng có ái lực âm với electron và hoạt tính hoá học rất yếu.
- Tuy nhiên, trong những điều kiện phản ứng đặc biệt, người ta đã điều chế được một số hợp chất của Xe, Kr. Ví dụ: XePtF_6 , XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , XeO_4 và acid perxenic H_4XeO_6 . Đối với Kr cũng có vài hợp chất tương tự.

Như vậy, nhóm VIIIA, một họ nguyên tố có hoạt tính thấp nhất (trơ, có 8 electron lớp ngoài), đứng giữa 2 họ hoạt động mạnh nhất: halogen, những nguyên tố cần nhận thêm 1 electron để làm đầy lớp vỏ ngoài bằng 8 và kim loại kiềm, những nguyên tố cần mất 1 electron để cũng có lớp vỏ như vậy. Đến nhóm VIIIA, sự hiểu biết của chúng ta về cấu tạo, liên kết và mức độ hoạt động của các nguyên tố đã hoàn thành một vòng đầy đủ. Tính đa dạng và thống nhất của tự nhiên được xác nhận thật rõ ràng.

1.4. Vai trò và ứng dụng trong Y - Dược. Độc tính

- He là 1 trong 5 chất khí (N_2 , O_2 , He, CO_2 và N_2O) chính thức được sử dụng trong y học để điều chế không khí nhân tạo. Tùy theo mục đích sử dụng mà số chất khí và tỷ lệ giữa chúng được trộn với nhau. **Không khí He**, gồm 20% Oxy và 80% heli theo thể tích, nhẹ hơn không khí thường, nên dùng cho mọi trường hợp khó thở. Độ hoà tan của He trong máu nhỏ hơn nhiều so với nitrogen, nên không khí He đặc biệt được



dùng cho thợ lặn sâu chịu áp suất cao của nước. Thợ lặn thở không khí He khi lên mặt nước áp suất giảm sẽ không tạo bọt khí trong máu như trường hợp thở không khí thường chứa nitrogen (sự tạo bọt khí trong máu sẽ rất nguy hiểm vì làm tắc mạch).

- Ar tương đối nhiều, vì là sản phẩm phụ của chứng cất phân đoạn không khí lỏng khi sản xuất oxy và nitrogen. Nó được dùng làm môi trường trơ trong quá trình công nghiệp chế tạo hoặc bảo quản một số dược phẩm.
- Kr và Xe cũng được nghiên cứu khả năng ứng dụng gây tê, nhưng rất hạn chế vì sự khan hiếm của chúng trong thiên nhiên.
- ^{133}Xe được dùng trong nghiên cứu chẩn đoán bằng đường thuốc xông cũng như tiêm tĩnh mạch.
- Rn phóng xạ α dùng thay thế radi trong điều trị một số loại ung thư. Các ống hàn kín chứa Rn được nhúng chìm trong mô cần điều trị.

Radon phóng xạ cần là mối quan tâm đối với sức khỏe cộng đồng, bởi vì nó được tìm thấy tự nhiên ở các tầng hầm của một số ngôi nhà, dấu hiệu cho thấy sự tồn tại tiềm ẩn của nguồn phóng xạ độc hại.

2. NHÓM VIIIB: Fe - Co - Ni / Ru - Rh - Pd / Os - Ir - Pt

Nhóm này gồm 9 nguyên tố chiếm 3 cột dọc, và nằm trên 3 hàng ngang của chu kỳ 4, 5, 6 trong Bảng tuần hoàn. Hàng ngang đầu tiên là Fe - Co - Ni có nhiều tính chất giống nhau hơn, gọi là họ sắt. 6 nguyên tố còn lại là họ platin.

2.1. Trạng thái thiên nhiên. Chế tạo và ứng dụng của đơn chất

(Bảng 20.3 cho họ sắt và nội dung ngoài bảng cho họ platin).

Sắt là kim loại phổ biến nhất trong vỏ quả đất sau nhôm (xem 1.1, chương 16). Co, Ni ít phổ biến hơn. 6 kim loại họ platin trong thiên nhiên rất hiếm và phân tán.

- 6 kim loại họ platin hầu như chỉ tồn tại tự do (đơn chất) trong thiên nhiên và thường đi kèm với nhau.

Nguồn nguyên liệu để khai thác các kim loại này là platin thiên nhiên (chứa ~ 80% Pt, ~ 10% kim loại họ Pt và ~ 10% Fe, Au, Cu, Ni) và bùn điện phân thu được trong sản xuất Cu và Ni. Quá trình tách riêng các kim loại họ platin rất phức tạp, nên giá thành đắt. Có nhiều phương pháp tách, nhưng đều bắt đầu từ việc hoà tan hỗn hợp kim loại vào cường thủy: Pt, Pd dễ tan, tạo thành các phức $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$; Ir, Rh chỉ tan một phần; còn Os, Ru không tan. Phải thực hiện nhiều công đoạn để chuyển các kim loại thành những muối phức đặc biệt rồi tinh chế bằng cách nung trong khí quyển H.

Bảng 20.3. Nguồn thiên nhiên, chế tạo và ứng dụng của nguyên tố VIIIB, họ sắt

Nguyên tố	Nguồn thiên nhiên chủ yếu	Chế tạo nguyên tố	Ứng dụng của đơn chất
Sắt	Hematit (Fe_2O_3) Magnetit (Fe_3O_4) Siderit (FeCO_3) Pyrit (FeS_2) Pyrrhotit (FeS)	Dùng H, CO khử FeO ; phân huỷ nhiệt $\text{Fe}(\text{CO})_5$; điện phân dung dịch muối Fe^{2+} .	Làm hợp kim với Carbon và các nguyên tố khác trong ngành luyện kim đen (gang là hợp kim Fe-C chứa > 2% C; thép chứa < 2% C; thép đặc biệt chứa thêm Al, Cr, Co, Mo, Ni, Mn, Ti, W, V...)
Cobalt	Smaltit (CoAs_2); rất nhiều quặng sulfid cùng với Ni, Cu, Pb.	Nướng quặng với O_2 , sau hoà tan trong H_2SO_4 , kết tủa $\text{Co}(\text{OH})_3$ với ClO^- , đốt nóng tạo CoO rồi khử bằng C.	Chế tạo thuỷ tinh màu và sứ màu xanh cobalt; thuốc nhuộm màu cho sơn và mực; xúc tác cho các phản ứng hữu cơ; hợp kim với Cr và W làm mũi khoan, dụng cụ cắt gọt, phẫu thuật; chế hợp kim từ tính, hợp kim siêu cứng; ^{60}Co phóng xạ γ dùng trong y học điều trị khối u và trong kỹ thuật phát hiện vết rỗ của kim loại.
Nickel	Pentlandit $[(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8]$	Nướng quặng với O_2 tới NiO, khử bằng C, tạo phức với CO và phân huỷ: $\text{Ni}(\text{CO})_4 (\text{k}) \rightleftharpoons \text{Ni} (\text{r}) + 4\text{CO} (\text{k})$	Chế thép nickel làm các thiết bị quân sự; thép không gỉ; hợp kim từ tính; hợp kim với Ag làm dụng cụ ăn uống; lớp lót cho mạ Cr; xúc tác cho các quá trình hydrogen hoá.

Các kim loại họ platin được dùng làm xúc tác trong hoá học do chúng có khả năng hoà tan một lượng lớn hydro. Chẳng hạn Pt, Pd và Os xúc tác cho phản ứng tổng hợp NH_3 , Ru cho tổng hợp hydrocarbon. Pt còn dùng làm điện cực hydro.

Do rất bền với các tác dụng hoá học, các kim loại họ platin dạng nguyên khối được dùng để chế tạo một số thiết bị và dụng cụ thí nghiệm: bình phản ứng, chén nung, nhiều bộ phận của máy hoá chất làm bằng bạch kim (Pt); nhiệt kế điện trở, cặp nhiệt điện bằng Pt - Rh, Pt - Ir, Pt - Pd, Pt - Os.

Do rất bền và cứng, Rh và Ir được dùng chế tạo các bộ phận ít mòn, như đầu ngòi bút; Pt và Ir làm thuốc mẫu.

Do phản xạ tốt ánh sáng, Rh được dùng để tráng gương.



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

2.2. Những đặc tính nguyên tử và vật lý

Bảng 20.4. Những đặc tính nguyên tử và vật lý của nguyên tố VIIIB*

Nguyên tố VIIIB	26 Fe 55,85 $3d^6 4s^2$ (+2, +3) Sắt (ferrum/iron)	27 Co 58,93 $3d^7 4s^2$ (+2, +3) Cobalt	28 Ni 58,69 $3d^8 4s^2$ (+2, +3) Nickel
	44 Ru 101,07 $4d^7 5s^1$ (+4, +8) Rutheni	45 Rh 102,91 $4d^8 5s^1$ (+3, +4, +6) Rhodi	46 Pd 106,42 $4d^{10} 5s^0$ (+2, +3, +4) Paladi
	76 Os 190,23 $5d^6 6s^2$ (+6, +8) Osmi	77 Ir 192,22 $5d^7 6s^2$ (+3) Iridi	78 Pt 195,08 $5d^9 6s^1$ (+2, +4) Bạch kim (platin)
	Đặc tính		
Bán kính nguyên tử (Å°)	1,24	1,25	1,24
	1,35	1,35	1,38
	1,34	1,36	1,36
Bán kính ion (Å°)	0,75 (+2)	0,79 (+2)	0,83 (+2)
Năng lượng ion hoá thứ nhất (eV)	7,61	7,60	7,37
	7,11	7,20	8,04
	8,39	8,78	8,60
Độ âm điện (thang Pauling)	1,85	1,88	1,91
Khối lượng riêng (g/cm ³)	7,86	8,83	8,90
	12,8	12,43	12,05
	22,75	22,70	21,45
Nhiệt độ nóng chảy (°C)	1539	1495	1453
	2400	1965	1552
	2710	2452	1769
Nhiệt độ sôi (°C)	2750	2870	2732
	4560	4080	3560
	5500	5300	4050
% nguyên tử trên vỏ quả đất	1,5	10^{-3}	$3 \cdot 10^{-3}$
	$9 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
	$5 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-9}$	10^{-6}



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

* Ở mỗi mục đặc tính, các dữ liệu được ghi trên 3 hàng ngang nhỏ tương ứng với các nguyên tố ở 3 hàng ngang lớn của mục Nguyên tố VIIIB. Một số ô để trống là do chưa tìm thấy tài liệu tham khảo tin cậy.

2.3. Tính chất các kim loại họ sắt

- Cấu hình electron chung: $3d^{6,7,8}4s^2$, trong đó d^6 cho Fe, d^7 cho Co và d^8 cho Ni. Như vậy, các nguyên tử của các nguyên tố nhóm này có 2 phân lớp electron hoá trị 3d và 4s.
- Số oxy hoá đặc trưng thường gặp của họ này là +2 và +3. Tuy nhiên, theo chiều Fe - Co - Ni, trạng thái oxy hoá +2 tăng dần sự ổn định, còn trạng thái +3 kém bền dần. Ở họ sắt không tồn tại trạng thái oxy hoá cực đại (+8) bằng số thứ tự của nhóm: số oxy hoá lớn nhất được phát hiện đối với Fe là +6, đối với Co là +5 và đối với Ni là +4.

2.3.1. Đơn chất

- Fe - Co - Ni đều có các đồng vị bền và đồng vị phóng xạ. Số đồng vị bền của Fe là 4, của Co là 1 và của Ni là 5. Đồng vị phóng xạ ^{60}Co có rất nhiều ứng dụng.
- Fe - Co - Ni có tính chất từ: chúng bị nam châm hút và dưới tác dụng của dòng điện chúng trở thành nam châm.
- Các kim loại họ sắt tạo nên rất nhiều hợp kim có vai trò quan trọng trong đời sống, khoa học và công nghệ (bảng 20.3).
- Fe - Co - Ni là những kim loại có hoạt tính hoá học trung bình và giảm nhanh theo chiều Fe - Co - Ni. Ở dạng khối và tinh khiết đặt trong không khí khô và nhiệt độ thường, Fe - Co - Ni bền vững, không tác dụng ngay cả với các phi kim oxy hoá mạnh như O_2 , Cl_2 , Br_2 , S do lớp bảo vệ. Ngược lại, khi lẫn tạp chất, lại ở nhiệt độ cao và trong không khí ẩm, các kim loại Fe - Co - Ni trở nên hoạt động; các phản ứng xảy ra mãnh liệt nếu kim loại lại ở dạng chia nhỏ (bột). Nguyên nhân là do hiện tượng ăn mòn điện hoá, do bề mặt tiếp xúc lớn, do sự sai lệch mạng lưới tinh thể của kim loại, và cũng do hệ số nhiệt độ của vận tốc phản ứng (γ) tăng.

Ở 500°C , Fe bị oxy hoá thành $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, và ở nhiệt độ cao hơn thành Fe_2O_3 ; còn Co và Ni tạo thành CoO và NiO.

Sắt trong không khí ẩm tạo thành gỉ sắt có thành phần $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ hoặc $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ do sự ăn mòn điện hoá.

- Fe - Co - Ni có thế điện cực chuẩn $E_{\text{M}^{2+}/\text{M}}^0 < 0$. Tuy nhiên, ở nhiệt độ thường chúng không phản ứng với nước. Với H_2SO_4 loãng và HCl, Fe phản ứng dễ dàng:





còn Co và Ni phản ứng xảy ra rất chậm.

Trong HNO_3 loãng, cả 3 kim loại họ sắt đều bị hoà tan, tạo ra các muối nitrat của Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Trong HNO_3 đặc và nguội, Fe - Co - Ni bị thụ động; riêng Fe cũng thụ động sau khi tiếp xúc với H_2SO_4 đặc. Vì vậy, trong thực tế người ta chuyên chở những acid đặc đó trong những bình bằng thép.

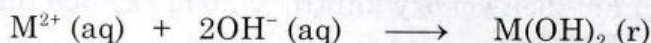
2.3.2. Oxyd

Sắt tạo thành sắt (II) oxyd (FeO) màu đen, sắt (III) oxyd (Fe_2O_3) màu nâu đỏ, oxyd sắt từ ($\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) màu đen và sắt trioxyd (FeO_3) không bền. Quan trọng là Fe_3O_4 và Fe_2O_3 vì chúng tồn tại trong thiên nhiên và là quặng chủ yếu của sắt. Fe_2O_3 tan được trong các acid tạo muối Fe^{3+} , nhưng sau khi đã được nung ở nhiệt độ cao thì nó không tan trong acid nữa, tương tự Al_2O_3 , Cr_2O_3 .

Tương tự như các oxyd của sắt, đối với cobalt và nickel người ta đã biết và sử dụng các oxyd: CoO , Co_2O_3 , Co_3O_4 và NiO , Ni_2O_3 , Ni_3O_4 .

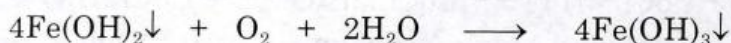
2.3.3. Hydroxyd

- Các hydroxyd $\text{M}(\text{OH})_2$ không tan trong nước, được điều chế bằng phản ứng trao đổi giữa muối M^{2+} và kiềm trong dung dịch:



Các hydroxyd $\text{M}(\text{OH})_3$ cũng là những kết tủa, được điều chế qua phản ứng trao đổi hoặc oxy hoá $\text{M}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{M}(\text{OH})_3$.

- Sắt (II) hydroxyd $\text{Fe}(\text{OH})_2$ màu trắng, do hấp thụ mạnh oxy không khí nên chuyển thành màu xanh rêu của $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$, cuối cùng thành màu nâu đỏ của $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



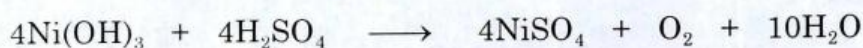
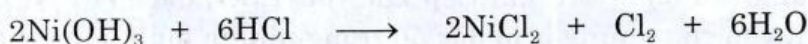
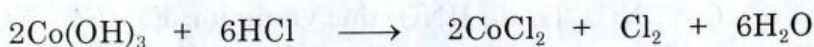
Cobalt (II) hydroxyd $\text{Co}(\text{OH})_2$ có màu xanh khi mới tạo thành, để lâu chuyển thành màu hồng, bị oxy hoá dần trong không khí thành $\text{Co}(\text{OH})_3$ màu nâu.

Tủa $\text{Ni}(\text{OH})_2$ màu xanh, bền, không bị oxy hoá trong không khí; chỉ những tác nhân oxy hoá mạnh mới oxy hoá nó thành $\text{Ni}(\text{OH})_3$ màu đen. Ví dụ:



THƯ VIỆN
HUBT

- Tính oxy hoá của $M(OH)_3$ tăng dần theo dãy: $Fe(OH)_3$ - $Co(OH)_3$ - $Ni(OH)_3$, điều này được minh hoạ qua tác dụng của chúng với các acid:



Hai phản ứng sau cùng cho thấy, Co^{3+} và Ni^{3+} oxy hoá ngay cả O^{2-} của nước; còn Fe^{3+} chỉ tác dụng với chất khử mạnh, ví dụ:

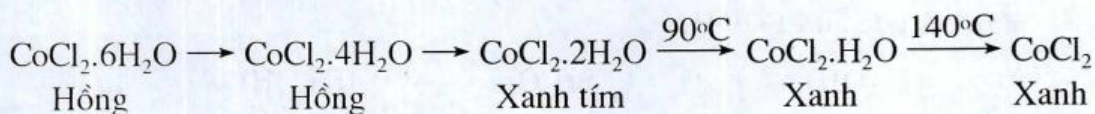


2.3.4. Muối

- Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} tạo muối với hầu hết các anion bền. Muối của acid mạnh dễ tan trong nước, như $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ màu xanh nhạt/ $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ màu hồng/ $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ màu lục. Muối của acid yếu thường khó tan, như FeS , $FeHPO_4/CoF_2$, $CoCO_3/NiS$, $NiCO_3$.

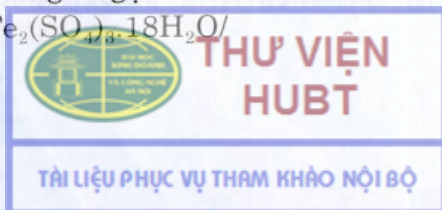
Muối kép $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ có tên là muối Mohr, màu lục, dễ kết tinh, không hút ẩm và Fe^{2+} bền với oxy khí trời, khó bị oxy hoá thành Fe^{3+} hơn muối đơn giản $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Màu của các muối ngậm nước giống như màu của ion kim loại trong nước, chẳng hạn tinh thể $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ và dung dịch $Co^{2+}(aq)$ đều có màu hồng, nhưng màu của muối khan có thể thay đổi, ví dụ khi tăng nhiệt độ để loại dần nước kết tinh thì:



Vận dụng tính chất này người ta thêm cobalt clorid vào chất hút ẩm silicagel (xem mục 1.5.2, chương 16) làm chất chỉ thị độ ẩm. Khi silicagel khô (còn khả năng hút ẩm) thì nó có màu xanh (của $CoCl_2$ khan), còn khi toàn bộ silicagel có màu hồng (của $CoCl_2 \cdot 6H_2O$) thì nghĩa là nó đã hút nước bão hoà, cần phải được sấy khô đến màu xanh để tái sử dụng.

- Fe^{3+} cũng tạo muối với nhiều anion không có tính khử hoặc tính khử yếu, chúng thường ngậm nước và có màu vàng nâu. Ví dụ, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O/Fe_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$





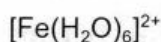
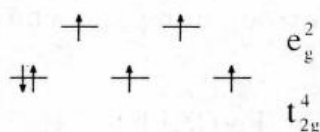
Như đã biết, Co^{3+} và Ni^{3+} có tính oxy hoá mạnh nên chúng không có các muối đơn giản đặc trưng. Chỉ có vài muối, như CoF_3 , $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$... tồn tại ở dạng tinh thể, khi gặp nước chúng bị khử về Co^{2+} và giải phóng Oxy.

2.3.5. Phức chất

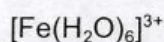
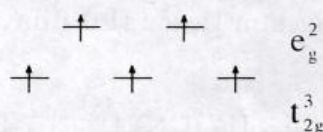
Fe - Co - Ni ở các trạng thái oxy hoá +2, +3, kể cả 0, tạo ra nhiều phức chất quan trọng.

Nhiều muối đơn giản kể trên thực ra có cấu tạo phức chất. Chẳng hạn, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ là phức $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ hoặc $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ là phức $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$.

- Ion Fe^{2+} , Fe^{3+} có cấu hình d^6 , d^5 thường tạo phức bát diện. Trong trường các phối tử yếu (năng lượng tách Δ nhỏ), các ion này tạo phức spin cao, thuận từ. Ví dụ, trong dung dịch nước, Fe^{2+} và Fe^{3+} tạo các phức bát diện $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ và $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ có cấu hình electron:



Phức spin cao, thuận từ /
màu lục nhạt

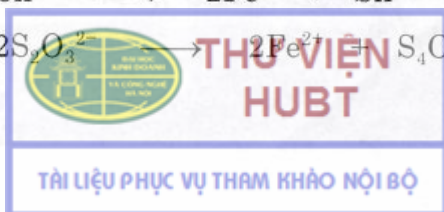
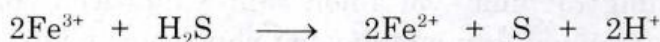


Phức spin cao, thuận từ /
màu vàng nâu

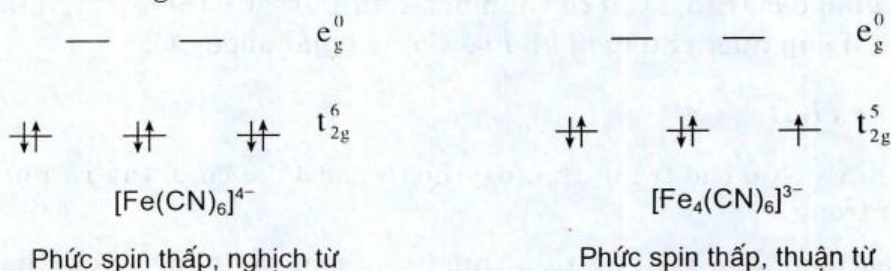
Sơ đồ cấu tạo trên đây cũng cho thấy, ion Fe^{2+} trong nước có tính khử khá mạnh, vì khi mất đi 1 electron sẽ chuyển thành cấu hình $t_{2g}^3 e_g^2$ của phức $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ là cấu tạo bền (tương tự trạng thái d^5 có tổng spin cực đại ở nguyên tử). Tính chất này được vận dụng trong phản ứng định lượng Fe^{2+} bằng permanganat:



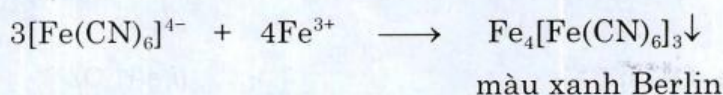
Tuy nhiên, Fe^{3+} cũng thuận lợi khi nhận vào 1 electron vì electron này sẽ được phân phối vào mức năng lượng thấp t_{2g} . Điều này phù hợp với thực tế là các muối Fe^{3+} trong dung dịch nước thể hiện tính oxy hoá khá dễ với các chất khử I^- , S^{2-} , Sn^{2+} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$:



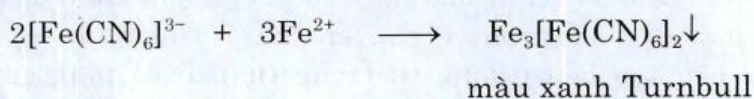
Trái lại, trong trường phối tử mạnh, các ion Fe^{2+} , Fe^{3+} tạo phức bát diện spin thấp, có thể nghịch từ hoặc thuận từ. Điển hình là các phức với phối tử cyanid CN^- . Chúng có sơ đồ cấu hình electron như sau:



Như vậy, theo sơ đồ trên, và thực tế cũng phù hợp là, các ion phức $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ và $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ đặc biệt bền (hằng số bền $K_b \sim 10^{44}$ và 10^{37}) vì tất cả các electron d đều được phân phối vào mức năng lượng thấp (t_{2g}^6 hoặc t_{2g}^5) với tổng spin bằng 0 hoặc thấp nhất có thể. Có 2 phức chất thông dụng trong hoá học chứa 2 ion phức vừa nêu. Đó là kali hexacyanoferrat (II), gọi tắt là kali ferocyanid, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, chất tinh thể đơn tà, màu vàng, dễ tan trong nước, dùng làm thuốc thử nhạy của ion Fe^{3+} vì trong dung dịch cho phản ứng kết tủa:

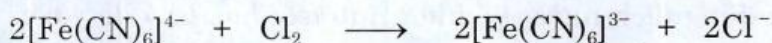


và kali hexacyanoferrat (III), còn gọi là kali fericyanid, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, chất tinh thể đơn tà, màu đỏ, dễ tan trong nước, là thuốc thử để nhận biết ion Fe^{2+} vì trong dung dịch cho phản ứng kết tủa:



[Kết quả nghiên cứu gần đây bằng tia Röntgen cho thấy 2 kết tủa xanh Berlin và xanh Turnbull là có cùng thành phần $\text{KFeFe}(\text{CN})_6$, có thể viết $\text{KFe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]$ cho xanh Berlin và $\text{KFe}^{2+}[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]$ cho xanh Turnbull].

Các ion trung tâm Fe^{2+} và Fe^{3+} trong các ion phức ferocyanid và fericyanid thể hiện tính khử và tính oxy hoá trong những điều kiện thích hợp. Ví dụ:



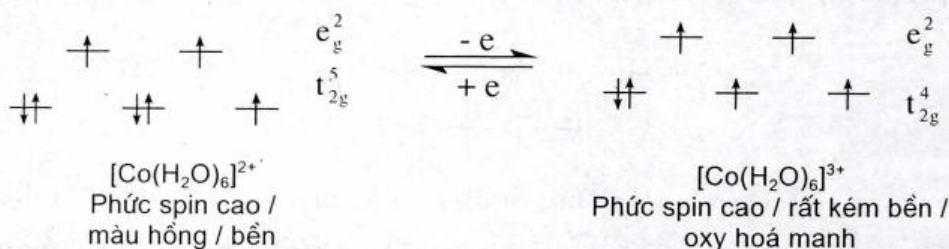
Ion Fe^{3+} phản ứng rất nhạy với anion sulfocyanid (còn gọi thiocyanid) SCN^- , tạo thành màu đỏ máu của một dãy ion phức và cả phân tử trung hoà: $[\text{FeSCN}]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$, $\text{Fe}(\text{SCN})_3$... $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$. Phản ứng này được vận dụng trong hoá học phân tích.

[Gi sắt được tẩy sạch bằng acid oxalic $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ là do tạo phức vòng càng $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ dễ tan].

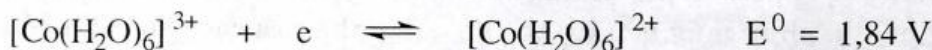
Ion Fe^{2+} , Fe^{3+} còn tạo rất nhiều phức với các phân tử vô cơ và hữu cơ khác, chúng có nhiều ứng dụng trong thực tế. Một nhóm phức sinh học có vai trò cực kỳ quan trọng đối với sự sống cũng là những phức mà các ion Fe^{2+} , Fe^{3+} chiếm vị trí trung tâm (xem mục 2.5, chương 20 phía sau).

- Ion Co^{2+} , Co^{3+} có cấu hình electron d^7 , d^6 thường tạo phức bát diện hoặc tứ diện.

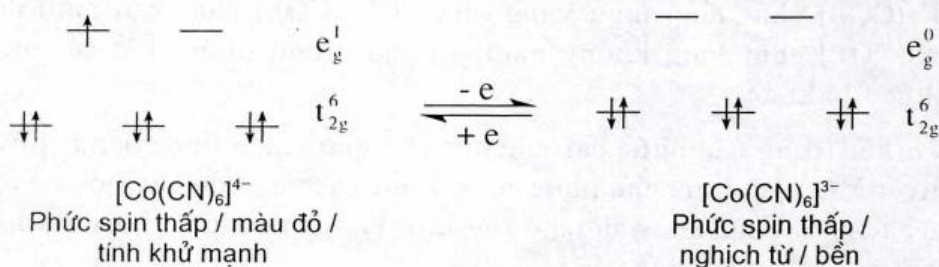
Trong trường phối tử yếu, ví dụ H_2O , các ion phức bát diện có cấu tạo như sau:



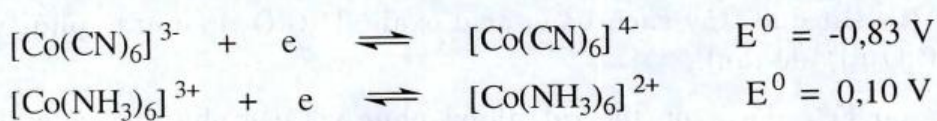
Từ sơ đồ electron dễ hiểu rằng, trong trường phối tử yếu các phức của Co^{2+} như $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{CoF}_6]^{4-}$ rất bền, vì cấu tạo $t_{2g}^5 e_g^2$ khó mất electron nằm ở mức năng lượng thấp (t_{2g}). Ngược lại, như đã biết, ion Co^{3+} trong nước có tính oxy hoá rất mạnh vì electron nhận vào sẽ phân phối vào mức năng lượng thấp (t_{2g}). Điều này được thể hiện qua thế điện cực chuẩn:



Các tính chất trên đây sẽ khác khi Co^{2+} , Co^{3+} tạo phức với những phối tử gây trường mạnh, ví dụ với cyanid CN^- , cấu hình electron của các ion phức là:

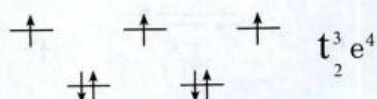


Như vậy, trong trường phối tử mạnh (như CN^- , NH_3), Co^{2+} có tính khử mạnh vì dễ mất 1 electron năng lượng cao (e_g); ngược lại, Co^{3+} bền và tính oxy hoá yếu do cấu hình $t_{2g}^6 e_g^0$ rất ổn định. Điều này được thể hiện qua các thế điện cực chuẩn sau:



Trong hoá học phân tích người ta sử dụng natri hexanitrocobaltat (III) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, một phức bát diện của Co^{3+} , làm thuốc thử để định tính, định lượng K^+ , Rb^+ và Cs^+ vì tạo thành những hợp chất kết tủa màu vàng của $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{Rb}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ và $\text{Cs}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Các ion phức của Co^{2+} cũng thường có cấu hình tứ diện như $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{CoBr}_4]^{2-}$, $[\text{CoI}_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$... vì trạng thái d^7 đạt được cấu tạo bền:



mặc dù thông số tách Δ của trường tứ diện nhỏ hơn so với trường bát diện.

- Như đã biết, ion Ni^{3+} (tương tự Co^{3+}) có tính oxy hoá rất mạnh, các trường phối tử cũng khó làm bền được nó. Vì vậy, Ni^{3+} hầu như không có hợp chất đơn giản hoặc phức chất bền và đặc trưng cho nó ở điều kiện thường.

Trái lại, ion Ni^{2+} với cấu hình d^8 rất bền cả trong các hợp chất đơn giản, cũng như trong các phức chất bát diện như $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, tứ diện như $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, hay vuông phẳng như $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. Phối tử gây trường tinh thể càng mạnh, phức càng bền (có thể dễ dàng nhận ra các cấu hình bền qua sơ đồ tách các orbital của d^8 trong trường phối tử bát diện và vuông phẳng - xem chương phức chất).

- Ở trạng thái oxy hoá số không, Fe - Co - Ni tạo các phức carbonyl: $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ chất lỏng màu vàng nhạt; $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ chất rắn màu đỏ cam; $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ chất lỏng không màu; và còn nhiều phức chất có công thức phức tạp khác.

Liên kết trong các phức carbonyl có thể giải thích được bằng thuyết VB hoặc thuyết MO vận dụng cho phức chất. Phức carbonyl dễ bay hơi, dễ bị nhiệt phân huỷ nên thường dùng để chế tạo kim loại tinh khiết, hoặc dùng trong tổng hợp hữu cơ như là chất xúc tác.

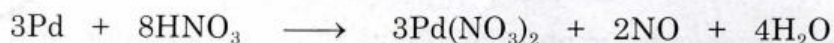
2.4. Tính chất các kim loại họ platin

- Tương tự họ Sắt, 6 nguyên tử của kim loại họ platin đều có 2 phân lớp electron hoá trị $(n-1)d^{6,7,8}$ và ns^2 . Tuy nhiên, electron ở phân lớp ns

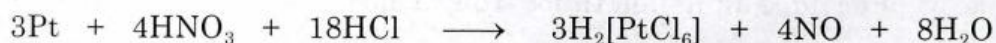


thường vội vã chuyển vào orbital hoá trị lớp trong nên chỉ còn ns^1 (như ở Ru, Rh, Pt), thậm chí ở Pd là ns^0 , theo đó Pd là nguyên tố duy nhất trong Bảng tuần hoàn ở trạng thái cơ bản có số lớp electron (bảng 4) ít hơn số thứ tự của chu kỳ chứa nó (bảng 5).

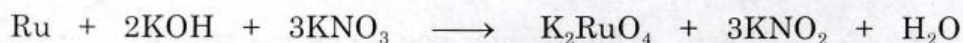
- Số oxy hoá đặc trưng của các kim loại họ Platin là +2, +3, +4, riêng Ru và Os là +6, +8.
- Ở dạng đơn chất, các kim loại họ platin có ánh kim trắng bạc; khó nóng chảy, khó sôi (nhất là Os); đa số có khả năng hoà tan nhiều thể tích hydro (1 thể tích Pd có thể hoà tan 1000 thể tích khí H_2); tạo nhiều hợp kim với nhau và với các kim loại khác.
- Về tương tác hoá học, các kim loại họ platin kém hoạt động hơn nhiều so với họ sắt; chúng là những kim loại quý tương tự Ag, Au. Paladi hoà tan được trong HNO_3 :



và Platin hoà tan trong cường thủy:



Cả 6 kim loại họ platin đều phản ứng trong kiềm nóng chảy với chất oxy hoá. Ví dụ:



Kali ruthenat

- Những hợp chất đơn giản, thông dụng nhất của các kim loại họ platin thường là các hợp chất của Pd^{2+} , $Pt^{2+,4+}$. Ví dụ: $Pd(NO_3)_2$ màu vàng; $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ màu nâu đỏ (dùng để phát hiện khí độc CO, xem phần 1/ mục 1.5, chương 16); các muối hoặc các dẫn chất phức của acid tetrachloroplatinơ $H_2[PtCl_4]$, acid tetracyanoplatinơ $H_2[Pt(CN)_4]$ và acid hexachloroplatinic $H_2[PtCl_6]$ (ion $[PtCl_6]^{2-}$ có thể dùng để xác định các ion NH_4^+ , K^+ , Rb^+ và Cs^+ trong dung dịch, vì phản ứng tạo ra những kết tủa màu vàng).
- Điểm nổi trội của các nguyên tố họ platin là chúng tạo nên hàng ngàn phức chất.
- + Tất cả 6 kim loại họ này đều cấu thành những phức carbonyl hoặc phức hỗn hợp halogenocarbonyl. Ví dụ: $[Os(CO)_5]$, $[Ru_2(CO)_9]$, $[Rh_6(CO)_{16}]$, $[Pt(CO)_2Cl_2]$...

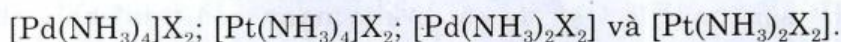
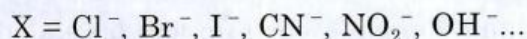


THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

- + Đối với các phối tử khác, phong phú và rất bền là các phức của Pd^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} .

Với cấu hình d^8 giống Ni^{2+} , các ion Pd^{2+} và Pt^{2+} tạo nhiều phức vuông phẳng do có lợi về mặt năng lượng. Để ví dụ, có thể nêu công thức chung cho vài kiểu phức vuông phẳng như:



Ở đây cũng gặp cả kiểu phức chất tạo ra bởi 2 ion phức. Ví dụ: $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$ là một kết tủa màu đỏ; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ là kết tủa màu lục.

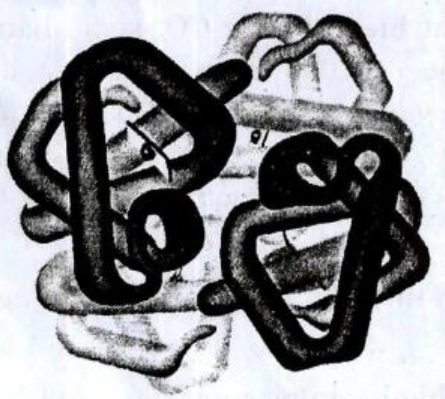
Với cấu hình d^6 , ion Pt^{4+} cũng tạo nên một số lượng lớn phức bát diện có độ bền cao không kém so với các phức của Pt^{2+} . Ví dụ: $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$; $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$; $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$; $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \dots$

Nhờ nghiên cứu các phức của Pd và Pt người ta đã làm sáng tỏ nhiều vấn đề lý thuyết của cấu tạo phức chất, chế tạo nhiều phức được ứng dụng thiết thực, có phức được dùng làm thuốc trong Y học.

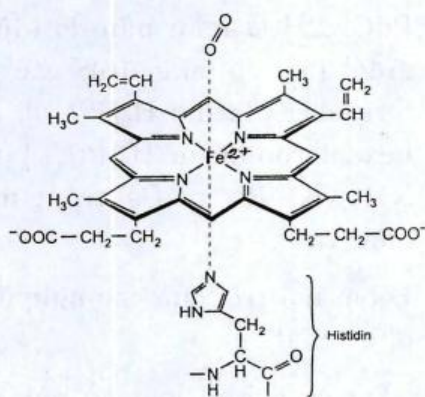
2.5. Vai trò và ứng dụng trong Y - Dược. Độc tính

2.5.1. Sắt

- Fe là nguyên tố vi lượng thiết yếu, đóng vai trò tối quan trọng trong vận chuyển oxy ở tất cả các động vật có xương sống. Protein có chức năng vận chuyển oxy là hemoglobin (hình 20.1A) gồm 4 chuỗi protein gọi là globin, mỗi chuỗi gắn với 1 phức heme chứa 1 ion Fe^{2+} (hình 20.1B)



A) Hemoglobin



B) Heme

Hình 20.1. Hemoglobin và Heme



**THƯ VIỆN
HUB**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

A) Hemoglobin: cấu trúc từ 4 chuỗi protein, mỗi chuỗi gắn với một hem (ở đây tượng trưng là 1 hình vuông phẳng với điểm đậm màu ở chính giữa là Fe^{2+}).

B) Hem: ion Fe^{2+} ở trung tâm tạo thành phức bát diện với 4 nguyên tử N nằm trong mặt phẳng vuông của vòng porphin (thuộc dị vòng porphyrin), 1 nguyên tử N của histidin (thuộc globin), và 1 phân tử O_2 .

Hemoglobin (huyết cầu tố), chiếm ~ 34% khối lượng tế bào hồng cầu, tồn tại ở 2 dạng tùy thuộc vào bản chất của phối tử thứ 6 là O_2 hay H_2O . Trong mạch máu ở phổi, nơi có nồng độ O_2 cao, hem gắn với O_2 tạo thành oxyhemoglobin (ký hiệu Hb-O_2) được vận chuyển trong động mạch đến mô ít O_2 . Ở mô O_2 được giải phóng và được thay thế bởi phân tử H_2O , tạo ra deoxyhemoglobin (ký hiệu $\text{Hb-H}_2\text{O}$) được vận chuyển trong tĩnh mạch về phổi. Do nước là phối tử gây trường yếu, thông số tách Δ nhỏ, nên ion $d^6\text{-Fe}^{2+}$ trong $\text{Hb-H}_2\text{O}$ tạo phức spin cao và hấp thụ ánh sáng tận cùng đỏ (năng lượng thấp) của phổ, do đó trông có màu xanh - đỏ tía. Điều này giải thích vì sao máu tĩnh mạch có màu đỏ tối. Ngược lại, O_2 là phối tử gây trường mạnh (Δ lớn) nên Hb-O_2 hấp thụ ánh sáng ở tận cùng xanh (năng lượng cao) của phổ. Điều này giải thích cho màu đỏ tươi của máu động mạch. Vị trí tương đối của Fe^{2+} so với mặt phẳng của vòng porphin cũng phụ thuộc vào phối tử thứ 6 là O_2 hay H_2O . Nếu được gắn với O_2 , Fe^{2+} sẽ nằm trong mặt phẳng của vòng; còn nếu gắn với H_2O , nó hơi lệch khỏi mặt phẳng vòng. Sự thay đổi nhỏ ($\sim 0,70\text{\AA}$) này về vị trí của Fe^{2+} (do gắn hay giải phóng O_2) ảnh hưởng đến hình dạng của chuỗi globin chứa nó, từ đó lại làm thay đổi hình dạng của chuỗi globin bên cạnh, và cứ thế khởi động cho cả quá trình gắn hay giải phóng O_2 . Nhờ sự tác động hài hòa của 4 chuỗi globin, hemoglobin nhanh chóng nạp O_2 từ phổi rồi tải xuống mô, và ngược lại. [Carbon monooxyd (CO) là chất độc mạnh vì nó gắn vào ion Fe^{2+} bền gấp 200 lần so với O_2 , chuyển hemoglobin thành methemoglobin (Hb-CO) không còn khả năng vận chuyển O_2 nữa (xem thêm 1.5, chương 16)]. Bản thân hem không chỉ được tìm thấy trong hemoglobin, mà còn trong myoglobin (là một chuỗi protein chỉ mang 1 nhóm heme chứa ion Fe^{2+} , như vậy $\approx 1/4$ phân tử hemoglobin, có ái lực với O_2 lớn hơn hemoglobin nhiều nên vẫn thu giữ được O_2 ở nồng độ thấp để dự trữ O_2 ở cơ và các tổ chức); trong các enzym oxy hoá như catalase, oxydase (có hem chứa Fe^{3+}); trong hệ vận chuyển electron như các cytochrom (có hem chứa cả Fe^{2+} , Fe^{3+}). Như vậy, sắt trong cơ thể dưới dạng phức chất của protein có 3 chức năng quyết định sự sống:

+ Vận chuyển oxy.

+ Dự trữ oxy.



- + Vận chuyển electron (trong quá trình sản xuất năng lượng của tế bào).

[Rất hữu ích khi lưu ý thêm rằng, vòng porphin của heme là một trong các phân tử vòng còng sinh học phổ biến nhất không chỉ riêng cho sắt như đã nêu trên. Chlorophyll, một sắc tố quang hợp của cây xanh, là một phức porphyrin với Mg^{2+} ở trung tâm của vòng porphin; và vitamin B_{12} với Co^{3+} ở trung tâm. Máu của nhiều loài động vật không xương sống có màu khác màu đỏ vì phức chất hem - protein của chúng chứa các nguyên tố vi lượng khác nhau. Chẳng hạn, máu của ốc sên, tôm, cua có màu xanh đen vì hem chứa Cu^{2+}].

- Cơ thể người trưởng thành chứa 3 - 4g Fe. 2/3 số đó có mặt trong hemoglobin / phần lớn số còn lại nằm trong các protein dự trữ Fe nội bào (là ferritin và hemosiderin ở gan, lách, tủy xương, niêm mạc ruột, tụy, cơ tim và các mô khác) / một phần nhỏ phân bố trong myoglobin (để dự trữ O_2 cho cơ), trong các cytochrom, các enzym, các protein-S-Fe, và trong transferrin (là một protein vận tải Fe trong huyết tương).
- + Nhu cầu về sắt hàng ngày từ 1 - 3mg (nhưng thức ăn phải có 10 - 30mg sắt vì ruột chỉ hấp thu được ~ 10% số đó). Lượng sắt cần được cung cấp phụ thuộc vào nhiều đặc điểm và tình trạng cơ thể: nam hay nữ; người già hay trẻ đang lớn; phụ nữ trong thời kỳ kinh nguyệt, có thai hay đang cho con bú; người có một loại bệnh...
- + Thiếu sắt dẫn đến bệnh thiếu máu nhược sắc (là sự giảm sút về số lượng và chất lượng của hemoglobin trong hồng cầu, chứ không hẳn là thiếu số lượng hồng cầu). Sự thiếu hụt sắt ở trẻ đang lớn có thể làm giảm phát triển trí tuệ. Những triệu chứng của bệnh thiếu sắt có thể suy ra từ 3 chức năng của sắt trong cơ thể như đã tóm tắt phía trước.
- + Thức ăn chứa nhiều sắt là thịt nạc, gan, tim, thận, tiết, lòng đỏ trứng, đậu, cần tây, nấm hương, quả mơ, quả lê... Trong thức ăn, hầu hết sắt vô cơ tồn tại ở trạng thái oxy hoá ổn định nhất của nó là Fe^{3+} , trong khi ở tá tràng chỉ có Fe^{2+} được hấp thu nhờ một protein vận chuyển. Sự khử Fe^{3+} về Fe^{2+} xảy ra ở pH thấp trong dạ dày với sự có mặt các chất khử mà chủ yếu là vitamin C. Vì vậy, sự hấp thu sắt tăng khi thức ăn giàu vitamin C, và giảm xuống ở những người bệnh thiếu acid dịch vị (HCl) hoặc sau cắt bỏ dạ dày. Sự hấp thu sắt cũng giảm bởi các tanin, oxalat, inositol, hexaphosphat, một lượng lớn phosphat vô cơ và một vài antacid, vì chúng tạo thành những phức sắt không tan hoặc không thể hấp thu. Những điều nêu trên giải thích vì sao chỉ ~ 5% sắt không hem vào được cơ thể ở người bình thường.



Sắt có hem trong thực phẩm được hấp thu nhiều hơn theo một cơ chế khác, nhờ enzym oxygenase biến đổi, do đó không bị ảnh hưởng bởi các tác nhân liên kết sắt trong thức ăn như ở trường hợp sắt vô cơ.

- Sắt cũng như đồng, vừa thiết yếu lại vừa nguy hiểm khi chúng quá tải. Quá tải sắt xảy ra khi trong cơ thể xuất hiện một lượng sắt thừa tự do không trong liên kết phức bền vững với protein hoặc không gắn với heme. Quá tải sắt gặp trong các trường hợp: uống nhiều “viên sắt” (chứa muối sắt) hoặc dinh dưỡng quá thừa sắt trong khi cơ thể đã đủ, dẫn đến transferrin không còn khả năng dung nạp/bệnh di truyền hay do biến đổi gen, gây ra hấp thu sắt dư thừa vào hồng cầu và quá nhiều qua đường ruột/hậu quả do điều trị các bệnh khác, như điều trị ung thư bằng hoá trị liệu, hoặc truyền máu nhiều lần.

Sắt và đồng dư thừa rất nguy hại vì chúng xúc tác vận chuyển electron trong hệ phản ứng fenton sinh ra các dạng oxy hoạt động và gốc tự do - những phần tử vật chất có tính oxy hoá mãnh liệt nên huỷ hoại tế bào và làm hư hỏng các phân tử sinh học (chuyên đề: gốc tự do và các chất chống oxy hoá).

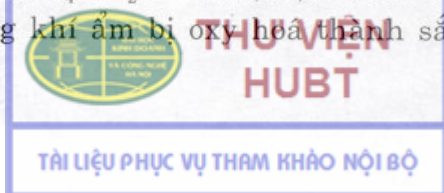
Quá tải sắt dẫn đến nhiều bệnh tật: xơ gan (vì cùng với lách, gan là nơi dự trữ một lượng lớn sắt), nguy cơ ung thư gan cao / đái đường (vì tế bào β của tuyến tụy bị phá huỷ) / suy giảm chức năng tim / tình trạng viêm mãn tính (thường gặp như viêm khớp dạng thấp) / parkinson / hemochromatosis tự phát (bệnh nhiễm sắt gây biến đổi gen) / suy nhược cơ thể / lão hoá sớm.

Thuốc điều trị ngộ độc sắt và dư thừa sắt mạn tính là deferoxamin monomethansulfonat, $C_{25}H_{18}N_6O_8 \cdot CH_3SO_3H = 656,79$, tác dụng theo cơ chế tạo phức chelat với Fe^{3+} dễ dàng bài xuất qua thận, dùng dạng tiêm. Tuy nhiên, cách điều trị này trên thực tế lâm sàng cần rất thận trọng.

- Trước đây, nhiều hợp chất đơn giản (các muối) hoặc phức chất của Fe^{2+} , Fe^{3+} được sử dụng làm thuốc bổ máu do thiếu sắt. Tuy nhiên, nay ít dùng do tính chất dễ kích ứng dạ dày - ruột của chúng, đặc biệt là do những cảnh báo độc hại khi sắt dư thừa (vì dùng quá liều hay không đúng bệnh). Sắt khử (Fe^{2+}) cần cho điều trị thiếu máu nhược sắc, nay được đưa vào thức ăn cho người, giống như bổ sung fluor vì lượng vào nước uống.

Một số hợp chất hiện vẫn ghi trong các Dược điển dùng làm thuốc bổ máu do thiếu sắt, gồm:

- + Sắt (II) sulfat, $FeSO_4 \cdot 7H_2O = 278,01$; tinh thể nhỏ màu xanh nhạt, dễ tan; trong không khí ẩm bị oxy hoá thành sắt (III) sulfat base màu



vàng nâu; dùng uống dạng viên nén bao phim, viên nang.

- + Sắt (II) fumarat, $C_4H_2FeO_4 = 169,90$; bột màu đỏ cam; dạng bào chế như Sắt (II) sulfat, hoặc làm viên giải phóng chậm (kết hợp với natri docusat).
- + Sắt (II) gluconat, $C_{12}H_{22}FeO_{14} \cdot 2H_2O = 482,17$; bột hoặc hạt nhỏ mịn, màu vàng xanh, dễ tan; dùng uống dạng viên nén, viên nang hay cồn thuốc.
- + Sắt (III) dextran, là $Fe(OH)_3$ dạng keo và dextran thủy phân một phần; dung dịch keo, nhớt, màu nâu tối; dùng dạng tiêm bắp hay tĩnh mạch cho người kém hoặc không hấp thu được sắt qua đường ruột.
- + Sắt (III) sorbitex, một phức chất của sắt với sorbitol ($C_6H_{14}O_6 = 182,17$) và acid citric ($C_6H_8O_7 = 192,12$); dùng tiêm bắp hay tĩnh mạch cho người kém hoặc không hấp thu được sắt qua đường ruột.
- Natri nitroprussiat, natri nitroprussid, $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O = 297,95$; một phức chất của Fe^{3+} , tinh thể hoặc bột màu nâu đỏ; dùng dạng tiêm truyền tĩnh mạch làm thuốc giãn mạch, chống tăng huyết áp, tác dụng theo cơ chế giải phóng khí nitrogen monoxyl NO tác động trực tiếp lên cả tĩnh mạch và động mạch (giải Nobel y học 1998, xem mục 1.6, chương 17).

2.5.2. Cobalt

- Cobalt là nguyên tố vi lượng rất cần thiết cho sự sống, được phát hiện trong hầu hết sinh vật. Cơ thể người có khoảng 4 - 5mg cobalt, chủ yếu tích lũy ở gan; hàng ngày cần được bổ sung 15 - 100 mcg qua dinh dưỡng.

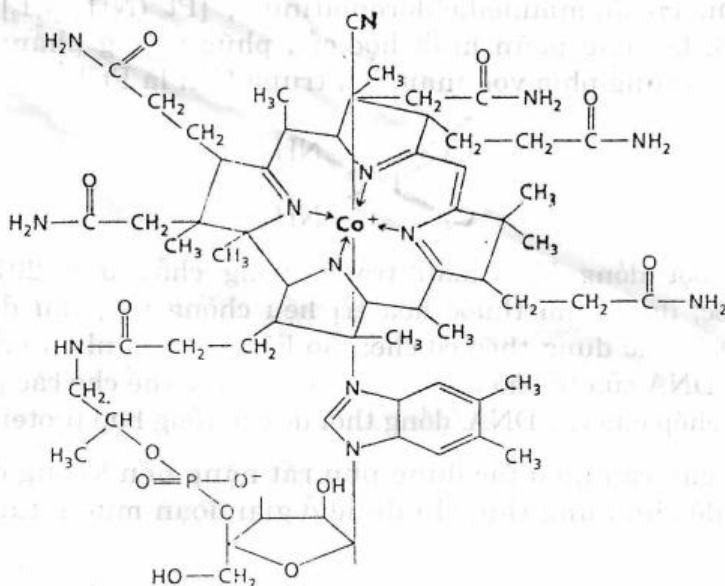
Cobalt có vai trò rất lớn trong sự tạo huyết, giúp sắt nhanh chóng tham gia cấu tạo hemoglobin; giúp cơ thể hấp thu vitamin B_2 , B_6 , B_{12} và aminoacid; giúp gan tích lũy vitamin B_{12} và tuyến giáp tích lũy Iod; tăng cường hay bất hoạt một số enzym.

Thiếu cobalt gây thiếu máu nặng, chán ăn, gầy yếu, giảm tiết sữa... mọi bệnh cảnh đều biến mất khi được chữa bằng các chế phẩm của Cobalt.

Nguồn thực phẩm giàu cobalt là gan, sữa, thịt, trứng - đây cũng là nguồn chủ yếu cung cấp B_{12} , một vitamin chứa Co ở trung tâm. Thực phẩm thực vật nghèo cobalt, hầu như không có vitamin B_{12} .

- Cyanocobalamin, vitamin B_{12} , $C_{63}H_{88}CoN_{14}O_{14}P = 1355,38$; tinh thể nhỏ hình kim, màu đỏ, tan trong nước; là phức vòng càng chứa 1 vòng porphin với ion Co^{3+} ở trung tâm tạo ra phức bát diện có 6 liên kết (5 liên kết với 5

N và 1 liên kết với cyanid CN^- . Khi thay phối tử CN^- bằng OH^- thì gọi là hydroxocobalamin, thay bằng H_2O là aquocobalamin, thay bằng $-\text{CH}_3$ là methylcobalamin...). Lưu ý rằng, ion $d^6\text{-Co}^{3+}$ trong B_{12} được làm bền vững bởi trường phối tử mạnh, do đó B_{12} là phức spin thấp, hấp thụ ánh sáng ở tận cùng xanh của phổ nên phức cho màu đỏ.



Hàng ngày, cơ thể người cần được cung cấp 0,5 - 3mcg vitamin B_{12} qua dinh dưỡng, trẻ nhỏ cần ít hơn, phụ nữ mang thai cần nhiều hơn. Vitamin B_{12} là một trong những nhân tố hoạt động sinh học mạnh nhất với liều tác dụng cực nhỏ để thực hiện các chức năng của vi lượng cobalt (xem trên).

Vitamin B_{12} dùng làm thuốc tạo máu trong điều trị thiếu máu ác tính, cũng dùng điều trị đau dây thần kinh, làm thuốc bổ cho người dễ bị mệt mỏi.

– Đồng vị phóng xạ ^{57}Co và ^{60}Co được dùng trong chẩn đoán và điều trị.

2.5.3. Nickel

Tới nay, chưa thấy hợp chất nào của nickel có vai trò và được sử dụng trong Y - Dược học.

Tuy nhiên, trong cơ thể người có chừng vài mg nickel, và hàng ngày ~ 0,1mg nickel được hấp thu qua đường ăn uống rồi tích lũy trong xương, động mạch chủ, phổi, tuyến thượng thận, não và da. Vai trò sinh học của nickel chưa được làm rõ, nhưng tác dụng độc và gây dị ứng của nó đã được biết ở nhiều người khi ăn phải các muối nickel hoặc tiếp xúc với các đồ vật mạ nickel.



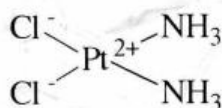
THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

2.5.4. Các kim loại họ platin

Cả 2 bộ ba của họ nguyên tố này: Ru - Rh - Pd và Os - Ir - Pt đều không có vai trò sinh học. Riêng một số phức của platin được dùng trong điều trị ung thư.

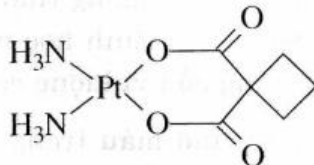
- Cisplatin, cis-diamminedichloroplatinum, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2] = \text{Cl}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{Pt}$ = 300,06; là đồng phân hình học của phức vuông phẳng có 2 phối tử cùng loại ở cùng phía với nhau, ion trung tâm là Pt^{2+} :



Thuốc là bột đông khô, màu trắng, nóng chảy ở $\sim 207^\circ\text{C}$, độ tan $\sim 1\text{g}/1000\text{mL}$ nước; dùng làm thuốc hoá trị liệu chống ung thư dưới dạng tiêm truyền tĩnh mạch; tác dụng theo cơ chế: tạo liên kết cho nhận bền vững giữa 2 chuỗi xoắn kép DNA của tế bào ung thư và Pt^{2+} (thay thế cho các phối tử Cl^-), vì vậy cản trở sao chép của các DNA, đồng thời ức chế tổng hợp protein và RNA.

Cisplatin gây ra nhiều tác dụng phụ rất nặng nên không được coi là lựa chọn đầu tiên để chữa ung thư, chỉ dùng ở giai đoạn muộn, tái phát hoặc đã di căn.

- Carboplatin, cis-diammine (1,1-cyclobutamedicarboxylato) platinum, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{Pt} = 371,25$, công thức cấu tạo:



Thuốc có tinh thể màu trắng; dùng điều trị ung thư, cơ chế tác dụng giống như cisplatin, nhưng ít độc hại hơn đối với thận và cơ quan thính giác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bộ Y tế, Dược điển Việt Nam, Lần xuất bản thứ 3, NXB Y học, Hà Nội, 2002.
2. Đàm Trung Bảo, Hóa Đại cương và vô cơ, Tập 2, NXB Y học, Hà Nội, 1978.
3. Hoàng Nhâm, Hoá học vô cơ, NXB Giáo dục, 1999.
4. Lê Thành Phước, Bài giảng Hóa vô cơ, Đại học Dược Hà Nội, 1998.
5. Lê Mậu Quyền, Hoá học vô cơ, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2002.
6. Alfred Martin, Physical Pharmacy - Physical Chemical Principles in the Pharmaceutical Sciences, Lea & Febiger - Philadelphia, London, 1995.
7. Remington, The Science and Practice of Pharmacy, Twentieth Edition, USA, 2000.
8. Martin Silberberg, Chemistry, The Molecular Nature of Matter and Change, WCB Mc Graw-Hill, 2000.
9. The United States Pharmacopoeia 27, 2004.
10. Steven S. Zumdahl, Chemical Principles, University of Illinois, USA, 2007.

NHÀ XUẤT BẢN Y HỌC

HÓA ĐẠI CƯƠNG - VÔ CƠ

Tập 2

Chịu trách nhiệm xuất bản

HOÀNG TRỌNG QUANG

Biên tập:

BÙI THANH KHIẾT

Sửa bản in:

BÙI THANH KHIẾT

Trình bày bìa:

CHU HÙNG

Kt vi tính:

BÙI HUỆ CHI



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

TRƯỜNG ĐẠI HỌC Y DƯỢC HÀN

TRƯỜNG ĐẠI HỌC Y DƯỢC HÀN

TRƯỜNG ĐẠI HỌC Y DƯỢC HÀN

TRƯỜNG ĐẠI HỌC Y DƯỢC HÀN

TRƯỜNG ĐẠI HỌC Y DƯỢC HÀN

In 1000 cuốn, khổ 19 x 27cm tại Xưởng in Nhà xuất bản Y học.

Giấy phép xuất bản số: 25 - 2009/CXB/381- 168/YH

In xong và nộp lưu chiểu quý I năm 2009.



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ



A-2013-0067

NHÀ XUẤT BẢN Y HỌC

Địa chỉ: 352 Đội Cấn - Ba Đình - Hà Nội

Tel: 04.7.625922 - 7.625934 - Fax: 04.7625923

Website: www.xuatbanyhoc.vn

E-mail: Xuatbanyhoc@fpt.vn

Chi nhánh: 699 Trần Hưng Đạo - Quận 5 - TP. Hồ Chí Minh

Điện thoại: 08.9235648 * Fax: 08.9230562



GIÁ: 91.000Đ



**THƯ VIỆN
HUBT**

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ