

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC TÂY ĐÔ**



GIÁO TRÌNH
HÓA ĐẠI CƯƠNG – VÔ CƠ
(DÙNG CHO ĐÀO TẠO DƯỢC SĨ ĐẠI HỌC)

CẦN THƠ - 2016

MỤC LỤC

	<i>biên soạn</i>	Trang
Lời mở đầu		03
Danh mục viết tắt và ký hiệu		04
Chương 1		
CẤU TẠO NGUYÊN TỬ		
ĐỊNH LUẬT TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ	<i>ThS. Nguyễn Minh Kha.....</i>	05
1.1 THÀNH PHẦN CẤU TẠO NGUYÊN TỬ.....		05
1.2 CẤU TẠO NGUYÊN TỬ.....		12
1.3 BẢNG HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HÓA HỌC.....		26
Chương 2		
CẤU TẠO PHÂN TỬ		
LIÊN KẾT HÓA HỌC	<i>ThS. Nguyễn Minh Kha.....</i>	36
2.1 MỘT SỐ ĐẠI LƯỢNG CÓ LIÊN QUAN ĐẾN LIÊN KẾT.....		36
2.2 SỰ PHÂN CỰC CỦA PHÂN TỬ		44
Chương 3		
PHỨC CHẤT	<i>ThS. Nguyễn Minh Kha.....</i>	47
3.1 KHÁI NIỆM VỀ PHỨC CHẤT.....		47
3.2 PHÂN LOẠI PHỨC CHẤT.....		48
3.3 GỌI TÊN HỢP CHẤT PHỨC.....		49
3.4 MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA PHỨC CHẤT.....		51
3.5 ĐIỀU CHẾ PHỨC CHẤT.....		53
Chương 4		
NHIỆT – ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG HÓA HỌC		

	<i>ThS. Nguyễn Minh Kha</i>	56
4.1 KHÁI NIỆM.....		56
4.2 NGUYÊN LÝ THỨ II CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG – DỰ ĐOÁN KHẢ NĂNG TỰ DIỄN BIẾN CỦA PHẢN ỨNG HÓA HỌC		63
Chương 5		
ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG – CÂN BẰNG HÓA HỌC	<i>ThS. Nguyễn Minh Kha</i>	73
5.1 KHÁI NIỆM VÀ CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG.....		73
5.2 CÂN BẰNG HÓA HỌC.....		82
Chương 6		
ĐẠI CƯƠNG VỀ DUNG DỊCH	<i>ThS. Phạm Quang Khôi</i>	86
6.1 ĐỊNH NGHĨA VÀ PHÂN LOẠI DUNG DỊCH.....		86
6.2 NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH.....		86
6.3 DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LI.....		89
6.4 THUYẾT PROTON VỀ ACID VÀ BASE. BRONSTED.....		92
6.5 DUNG DỊCH ĐỆM.....		98
Chương 7		
HÓA HỌC CÁC NGUYÊN TỐ	<i>ThS. Phạm Quang Khôi</i>	102
7.1 NGUYÊN TỐ NHÓM A.....		102
7.2 CÁC KIM LOẠI NHÓM B.....		114
TÀI LIỆU THAM KHẢO		124

LỜI NÓI ĐẦU

Trong chương trình đào tạo được sĩ đại học của Đại học Tây Đô, học phần Hóa đại cương – Vô cơ là môn cơ sở ngành làm nền tảng cho các em sinh viên năm thứ nhất có kiến thức căn bản về hóa đại cương và tính chất hóa học của các nguyên tố nhóm chính và phụ ứng dụng trong ngành dược. Học phần này được viết ra cho sinh viên có chuẩn đầu vào căn bản nên nội dung được chọn lọc và cô đọng để các em tiếp thu những kiến thức cần thiết nhất cho các học phần sau.

Giáo trình **Hóa đại cương – Vô cơ** bao gồm 7 chương được trình bày theo thứ tự:

Chương 1: **Cấu tạo nguyên tử - Định luật tuần hoàn các nguyên tố hóa học**

Chương 2: **Cấu tạo phân tử - Liên kết hóa học**

Chương 3: **Phức chất**

Chương 4: **Nhiệt – Động học phản ứng hóa học**

Chương 5: **Động học phản ứng – Cân bằng hóa học**

Chương 6: **Đại cương về dung dịch**

Chương 7: **Hóa học các nguyên tố**

Trong quá trình biên soạn, các tác giả đã cố gắng dùng những hình ảnh trực quan và một số câu hỏi tự lượng giá để sinh viên tự đánh giá khả năng của mình. Tuy nhiên, giáo trình này cũng có thể mắc những sai sót, chúng tôi xin chân thành nhận được những ý kiến đóng góp quý báu của quý thầy cô, các bạn đồng nghiệp, sinh viên để sửa chữa, bổ sung hoàn thiện hơn.

Chân thành cảm ơn!

CÁC TÁC GIẢ

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

P	Proton
N	Nơtron
E	Electron
Z	Số hiệu nguyên tử
Z+	Điện tích hạt nhân
A	Số khối
M	Khối lượng mol nguyên tử/khối lượng mol phân tử
g	Gram
C	Culong
đ.v.C	Đơn vị Cacbon
u	Unit
Å	Ăngstron
λ	Bước sóng
AO	Atomic orbital
Ψ	hàm sóng
CHLT	Cơ học lượng tử

Chương 1

CẤU TẠO NGUYÊN TỬ - ĐỊNH LUẬT TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ

MỤC TIÊU BÀI HỌC

Khi học xong chương này, sinh viên chuyên ngành Dược học có khả năng biết, hiểu và vận dụng các vấn đề sau:

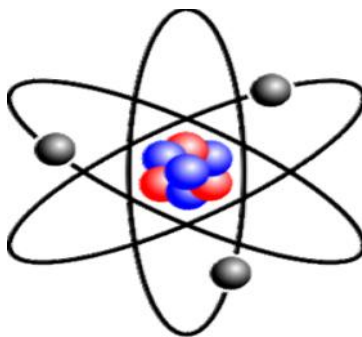
1. Thành phần cấu tạo một nguyên tử nhất định, các khái niệm cơ bản.
2. Thuyết lượng tử ánh sáng, cấu tạo vỏ electron theo mô hình Niels Bohr.
3. Bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học.
4. Định luật tuần hoàn các nguyên tố hóa học.

1.1 THÀNH PHẦN CẤU TẠO NGUYÊN TỬ

1.1.1 THÀNH PHẦN NGUYÊN TỬ

Nguyên tử là hạt nhỏ nhất của nguyên tố hóa học không thể chia nhỏ hơn được nữa về mặt hóa học.

Nguyên tử của các nguyên tố có kích thước vô cùng nhỏ. Nếu xem gần đúng, nguyên tử như quả cầu thì nguyên tử nguyên tố hidro là nhỏ nhất với đường kính vào khoảng $0,68 \text{ \AA}$. Khối lượng của nguyên tử nguyên tố hidro cũng chỉ đạt $1,673 \cdot 10^{-23} \text{ g}$.



Hình 1.1 Mẫu nguyên tử đơn giản.

Tuy nhiên về mặt vật lí, nguyên tử chưa phải là nhỏ nhất. Nó được cấu tạo bởi 3 loại hạt cơ bản (như ở hình 1.1) là electron (kí hiệu là e^-) tích điện âm – tồn tại ở lớp vỏ, proton (kí hiệu là p) tích điện dương và hạt nơtron (kí hiệu là n) không mang điện tích cùng tồn tại với p ở nhân của nguyên tử.

Có thể thấy, nguyên tử được cấu thành bởi *lớp vỏ electron* và *hạt nhân*. Trong hạt nhân nguyên tử có 2 loại hạt cơ bản: *proton* và *nơtron*.. Như vậy, khối lượng của hạt nhân là tổng khối lượng p và n :

$$m_{\text{hạt nhân}} = m_p + m_n \quad (1)$$

Electron tồn tại ở lớp vỏ bao quanh hạt nhân. Chúng tích điện âm. Khối lượng của electron cũng rất nhỏ so với khối lượng của hạt proton và nơtron:

$$m_{e^-} \sim 10^{-4} \cdot m_p \sim 10^{-4} \cdot m_n$$

Điện tích của mỗi proton và electron có cùng giá trị tuyệt đối, chỉ khác nhau về dấu. Bất kỳ nguyên tử của nguyên tố nào, nó luôn trung hòa về điện. Do đó, mỗi nguyên tử đều có số lượng hạt p bằng số hạt e^- :

$$p = e \quad (2)$$

Mỗi hạt nhân chứa số lượng p nhất định khác nhau (mà về sau chúng quyết định sự khác biệt tính chất) nên người ta còn gọi chúng là *số hiệu nguyên tử*, ký hiệu là Z . Vì vậy, $Z+$ được gọi là điện tích hạt nhân.

Nguyên tử rất nhỏ, nhỏ đến mức trí tưởng tượng của chúng ta cũng chưa tiệm cận được kích thước thật của nó. Chính vì vậy, các hạt cơ bản cấu thành nó cũng rất – rất – rất nhỏ. Khi đó, vô số các hạt p và n được nén chặt trong hạt nhân đến cực kỳ đặc khít. Vì thế, khối lượng của nguyên tử xem như tập trung ở hạt nhân. Nếu qui ước khối lượng của 1 hạt p là đơn vị khối lượng nguyên tử u (unit) hay đ.v.C (đơn vị cacbon) thì mỗi hạt nặng $1u$. Hạt nơtron cũng tương đương $1u$, do đó khối lượng một nguyên tử xem như số khối A :

$$A = p + n \quad (3)$$

Chính vì thế, mỗi nguyên tử sẽ có giá trị A nhất định. Mà sau này chúng ta sẽ thấy mối liên hệ giữa A và khối lượng mol nguyên tử M .

Nguyên tố hóa học. Trong thế giới khách quan, vật chất được cấu thành từ rất nhiều loại nguyên tử. *Các nguyên tử có cùng điện tích hạt nhân được gọi là một nguyên tố hóa học.*

Nhiều nguyên tố là hỗn hợp của nhiều đồng vị. *Đồng vị là các nguyên tử có cùng điện tích hạt nhân nhưng khác nhau về số nơtron trong hạt nhân.*

Ví dụ: Khí hidro thiên nhiên là hỗn hợp của 3 đồng vị là proti (${}^1_1\text{H}$), đơteri (${}^2_1\text{H}$) và triti (${}^3_1\text{H}$). Tuy nhiên, hai đồng vị proti và đơteri là tồn tại đủ lâu để nghiên cứu nên một thời gian dài người ta chỉ biết đến hidro chỉ có 2 loại đồng vị.

Ngày nay, người ta đã biết đến hơn 119 nguyên tố tự nhiên và nhân tạo nên việc nghiên cứu trở nên phong phú và cần ký hiệu thống nhất. *Ký hiệu nguyên tố* được chấp nhận có dạng:



trong đó – A là số khối

- p là số proton

- X là ký hiệu tên nguyên tố

Ví dụ: Nguyên tử sắt được ký hiệu ${}^{56}_{26}\text{Fe}$ - Fe là ký hiệu tên của sắt, 26 là số hạt proton trong hạt nhân nguyên tử sắt, 56 là tổng số hạt nơtron và proton trong nguyên tử sắt.

Phân tử. Phân tử cũng là hạt vi mô, nhưng chúng có tất cả tính chất hóa học của chất nào đó. Phân tử có thể có từ 2 hay hàng ngàn nguyên tử liên kết với nhau (trừ các khí hiếm tồn tại dưới dạng tự do là nguyên tử).

Công thức hóa học. Trong hóa học, người ta biểu diễn phân tử bằng *công thức hóa học*. công thức hóa học bao gồm ký hiệu hóa học của các nguyên tố tạo nên phân tử cùng với các chỉ số phía dưới bên phải để chỉ số lượng nguyên tử của nguyên tố tương ứng trong phân tử.

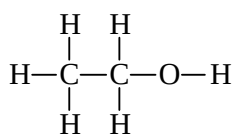
Ví dụ: Phân tử nước được ký hiệu là H_2O . Tức là, một phân tử nước chứa 2 nguyên tử hidro và một nguyên tử ôxi.

Đơn chất. Những nguyên tử của cùng một nguyên tố liên kết với nhau tạo thành phân tử được gọi là các *đơn chất*. Ví dụ như phân tử khí ôxi (O_2).

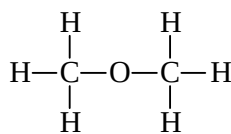
Hợp chất. Phân tử được tạo bởi từ 2 nguyên tố trở lên được gọi là *hợp chất*. Một hợp chất luôn luôn có thành phần xác định. Nhưng một thành phần xác định không phải luôn luôn ứng với một chất. Ví dụ như C_2H_6O có thành phần xác định – 2 nguyên tử cacbon, 6 nguyên tử hidro và 1 nguyên tử ôxi – lại ứng với 2 chất là etanol và dimethyl ete. Chúng là các chất *đồng phân* với nhau. Chính vì vậy, người ta cần quan tâm kỹ hơn về mặt cấu tạo của chúng.

Công thức cấu tạo. Công thức hóa học cho biết trật tự và cách thức liên kết giữa các nguyên tử được gọi là *công thức cấu tạo*.

Ví dụ: 2 đồng phân etanol và dimethyl ete được biết với 2 cấu tạo:



etanol



dimethyl ete

Ngày nay, người ta còn biết đến các chất có thành phần biến đổi. Những hợp chất đó gọi là hợp chất *không hợp thức*.

Ví dụ: Titan oxit được biết với thành phần biến đổi từ $TiO_{0,58}$ đến $TiO_{1,33}$. Thành phần biến đổi nhưng kiến trúc tinh thể titan oxit không thay đổi nên tính chất hóa học không thay đổi mà chỉ làm thay đổi tính chất vật lí như tính chất điện và quang.

1.1.2 CÁC ĐẠI LƯỢNG ĐẶC TRƯNG CỦA HẠT

Các giá trị trọng lượng và điện tích đã được các nhà khoa học tính toán và thể hiện trong bảng sau:

Bảng 1.1 Bảng giá trị khối lượng và điện tích của các loại hạt

Hạt	Khối lượng (g)	Điện tích (culong)
electron (E)	$9,1.10^{-28}$	$-1,6.10^{-19}$
proton (P)	$1,673.10^{-24}$	$+1,6.10^{-19}$
neutron (N)	$1,675.10^{-24}$	0

Qua đó, chúng ta nhận thấy: *khối lượng mỗi hạt n hay p rất lớn hơn mỗi hạt e^- (khoảng 10^4 lần), điện tích mỗi hạt p và e^- là giống nhau về trị tuyệt đối nhưng trái dấu.* Ta có:

$$1 \text{ (u)} = 1 \text{ (đ.v.C)} = 1,661.10^{-24} \text{ (g)}$$

$$1,6.10^{-19} \text{ (C)} = 1 \text{ đơn vị điện tích} = +1$$

Chính vì vậy, 1 hạt p hay n được xem là có trọng lượng 1u. Mỗi hạt e^- có điện tích -1, còn p là +1.

Ví dụ: 1 nguyên tử natri (Na) có trọng lượng 23u, trong đó, hạt nhân tích điện +11 cân bằng điện với lớp vỏ electron -11. Vì trong 1 nguyên tử Na có 11 hạt p, 12 hạt n và 11 hạt e^- nên 23 chính là A .

Mol là đơn vị đo lường dùng trong hóa học nhằm diễn tả *lượng chất có chứa số hạt nguyên tử hay ion* và được nhà khoa học, Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro di Quaregna e di Cerreto, phát minh ra số **$6,02214179 \times 10^{23}$** . Gọi tắt là hằng số Avogadro. Như vậy, 1 mol nguyên tử bất kỳ có chứa $6,02214179 \times 10^{23}$ nguyên tử. Ta thấy:

$$M_{\text{Na}} \text{ (g)} = 6,02214179 \times 10^{23} \text{ (nguyên tử)} \times 23 \times 1,661.10^{-24} \text{ (g)} = 22,98 \text{ (g)}$$

Do đó, M_{Na} gần bằng 23 g là khối lượng của 1 mol natri được tính theo đơn vị gam. A_{Na} gần bằng 23 u là khối lượng của 1 nguyên tử natri được tính theo đơn vị u. Như vậy, M và A có mối quan hệ chặt chẽ, nhìn thấy thông số A có thể suy ra giá trị M theo đơn vị gam tương ứng.

Thông thường, người ta xem nguyên tử là hạt hình cầu. Do đó, mỗi nguyên tử có một thể tích riêng và liên hệ với bán kính (r) của chúng:

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad (4)$$

trong đó, V – thể tích mỗi nguyên tử

r – bán kính nguyên tử

Bán kính nguyên tử được đo bằng đơn vị Ångstron ($\text{\AA}$) và cho biết *độ lớn tương đối của nguyên tử*. Theo công thức (4), người ta suy ra bán kính nguyên tử.

Chúng ta có thể kể một số thông số quan trọng của nguyên tử lần lượt sau đây:

a. Đại lượng trọng lượng

Số khối (A) cho biết trọng lượng tương đối của một nguyên tử:

$$A = p + n$$

Khối lượng mol (M) cho biết trọng lượng của 1 mol nguyên tử chứa số lượng rất lớn nguyên tử ($6,022 \times 10^{23}$):

$$M = A \times 6,022 \times 10^{23} \quad \text{u} \quad (5)$$

hay

$$M = A \times 6,022 \times 10^{23} \times 1,661 \cdot 10^{-24} \quad \text{g} \quad (6)$$

b. Đại lượng độ đặc

Khối lượng riêng cho biết trọng lượng chất được chứa trong một đơn vị thể tích nhất định:

$$d = \frac{m}{V} \quad (7)$$

trong đó: - d khối lượng riêng

- m khối lượng

- V thể tích

Đơn vị của khối lượng riêng tùy vào đơn vị m và V.

Nồng độ là đại lượng biểu thị lượng chất nào đó được chứa trong một hệ nhiều chất tính trên 1 đơn vị nhất định. Nồng độ thường được ký hiệu rất đa dạng, có thể là C_M (số mol trong 1 lít dung dịch); C_N (số đương lượng gam trong 1 lít dung dịch); C% (khối lượng chất tan trong 100 gam dung dịch); P (khối lượng hoặc thể tích chất tan trong 1 lít dung dịch hoặc dung môi); % (khối lượng hoặc thể tích chất trong 100 phần hỗn hợp);... .

$$\text{- } C_M \text{ (mol/L):} \quad C_M = \frac{n}{V_{dd}} \quad (8)$$

$$\text{- } C_N \text{ (N):} \quad C_N = \frac{N}{V_{dd}} \quad (9)$$

trong đó: N là số đương lượng gam.

$$N = \frac{m}{D} \quad , D - \text{đường lượng gam}; \quad D = \frac{M}{g} \quad , \gamma - \text{hệ số đường lượng.}$$

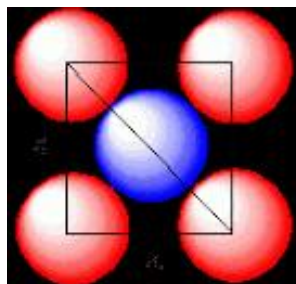
$$- C\% : \quad C\% = \frac{m_{ct}}{m_{dd}} \cdot 100\% \quad (10)$$

$$- P \text{ (g/L)}: \quad P = \frac{m}{V} \quad (11)$$

Ví dụ: Bán kính nguyên tử của sắt (cho gần đúng) là $1,28\text{\AA}$ (biết $1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$), khối lượng mol của sắt là 56 g.mol^{-1} . Khối lượng riêng của sắt là (biết trong tinh thể sắt chỉ chiếm 74% thể tích, còn lại là phần rỗng) bao nhiêu?

Giải

Xem nguyên tử Fe là hạt hình cầu. Trong tinh thể, chúng xếp chồng lên nhau nên sẽ xuất hiện các khe trống:



Hình 1.2 Mẫu tinh thể nguyên tử cùng các khe trống

Theo (7), ta có: $d = \frac{m}{V}$

V là tổng thể tích của mạng tinh thể, bao gồm thể tích tổng của 1 mol nguyên tử V_{mol} và thể tích các khe trống V_{tr} : $V = V_{\text{mol}} + V_{\text{tr}}$ (*)

$$V_{\text{mol}} = V_{\text{hạt}} \times 6,22 \times 10^{23} \quad V_{\text{hạt}} = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$V_{\text{tr}} = \frac{26\%}{74\%} \times V_{\text{hạt}}$$

Từ (*) suy ra: $V = \frac{4}{3} \pi r^3 \times 6,22 \times 10^{23} + \frac{26\%}{74\%} \times \frac{4}{3} \pi r^3$. Thay giá trị $\pi = 3,14$ và $r = 1,28\text{\AA}$ vào ta được V . Thay V vào (5) ta được d và đổi về đơn vị g/cm^3 thì $d = 7,84\text{g/cm}^3$.

c. Đại lượng độ lớn

Thông thường, để biết về độ lớn của nguyên tử người ta sử dụng đại lượng *bán kính hiệu dụng của nguyên tử*. Tuy nhiên, bán kính hiệu dụng thường thay đổi bởi điều kiện tồn tại nguyên tử nên không thể nói chúng có giá trị xác thực nào. Người ta có thể tham khảo qua giá trị bán kính nguyên tử suy ra từ (4):

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \times V}{4 \times p}} \quad (12)$$

Ví dụ: Cho $d_{\text{Ca}} = 1,55 \text{ g.cm}^{-3}$, $M_{\text{Ca}} = 40,08 \text{ g.mol}^{-1}$. Trong tinh thể, các nguyên tử Ca chỉ chiếm 74% thể tích, còn lại là các khe trống. Bán kính gần đúng của Ca là (cho $N_A = 6.10^{23}$) bao nhiêu?

Giải

Theo (7) suy ra: 1 cm^3 tinh thể Ca nặng 1,55 g. Tức là có chứa lượng mol = $\frac{1,55}{40,08} = 0,039 \text{ mol}$.

Ta có: $V = V_{\text{mol}} + V_{\text{tr}}$, V_{mol} – thể tích tổng các nguyên tử trong 0,039 mol;
 V_{tr} – thể tích các khe rỗng:

$$V_{\text{mol}} = V_{\text{hạt}} \times 6,22 \times 10^{23} \times 0,039 \quad V_{\text{hạt}} = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$V_{\text{tr}} = \frac{26\%}{74\%} \times V_{\text{hạt}}$$

Suy ra: $V = \frac{4}{3} \pi r^3 \times 6,22 \times 10^{23} \times 0,039 + \frac{26\%}{74\%} \times \frac{4}{3} \pi r^3 = 1 \text{ (cm}^3) \Rightarrow r = 1,97.10^{-8} \text{ cm}$
 $\sim 1,97 \text{ Å}$.

Hydro là nguyên tử nhỏ nhất có bán kính vào khoảng 0,53 Å. Sau các ví dụ trên đây ta thấy nguyên tử Ca lớn hơn gấp 4 lần hydro (1,97 Å) và Fe lớn hơn hydro khoảng 2 lần (1,28 Å).

1.2 CẤU TẠO NGUYÊN TỬ

1.2.1 MẪU NGUYÊN TỬ NIELS BOHR

Dựa trên thuyết lượng tử của Planck (Plăng) và những định luật của vật lí cổ điển, Bohr đã đưa ra *hai định đề*:

- Trong nguyên tử, electron chỉ có thể quay trên những quỹ đạo tròn xác định gọi là các quỹ đạo lượng tử. Mỗi quỹ đạo ứng với một mức năng lượng xác định

Bán kính các quỹ đạo được tính theo công thức:

$$r_n = n^2 \cdot 0,53 \cdot 10^{-8} \text{ (cm)} = n^2 \cdot 0,53 \text{ (}\overset{\circ}{\text{A}}\text{)}. \quad (13)$$

n là các số tự nhiên 1,2,3... n

Như vậy các quỹ đạo thứ nhất, thứ hai... thứ n lần lượt có các bán kính như sau:

$$r_1 = 1^2 \cdot 0,53 \overset{\circ}{\text{A}} = 0,53 \overset{\circ}{\text{A}}$$

$$r_2 = 2^2 \cdot 0,53 \overset{\circ}{\text{A}} = 4r_1$$

$$r_n = n^2 \cdot 0,53 \overset{\circ}{\text{A}} = n^2 r_1$$

Năng lượng toàn phần của electron trên mỗi quỹ đạo được tính theo công thức:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} 13,6 \text{ eV} = -13,6 \text{ eV} \quad (14)$$

Như vậy năng lượng của electron trên các quỹ đạo thứ nhất, thứ hai, thứ n tương ứng là:

$$E_1 - \frac{1}{1^2} 13,6 \text{ eV} = -13,6 \text{ eV}$$

$$E_2 - \frac{1}{2^2} 13,6 \text{ eV} = \frac{E_1}{4} \text{ eV}$$

$$E_n - \frac{1}{n^2} 13,6 \text{ eV} = \frac{E_1}{n^2} \text{ eV}$$

- Khi quay trên các quỹ đạo, năng lượng của electron được bảo toàn. Nó chỉ phát hay thu năng lượng khi chuyển từ một quỹ đạo này sang một quỹ đạo khác.

Thuyết Bohr đã tính toán được quỹ đạo, năng lượng của electron và giải thích quang phổ vạch của nguyên tử hidro là nguyên tử đơn giản nhất, tuy nhiên không giải thích được quang phổ của các nguyên tử phức tạp.

Điều đó cho thấy rằng đối với những hạt hay hệ hạt vi mô như electron, nguyên tử thì không thể áp dụng những định luật của vật lý cổ điển. Các hệ này có những đặc tính khác với hệ vĩ mô và phải được nghiên cứu bằng cơ học lượng tử.

1.2.2 Thuyết lượng tử ánh sáng

Trước khi tìm hiểu về thuyết lượng tử ánh sáng, chúng ta phải biết về đặc tính của các loại hạt vi mô:

a. Bản chất sóng của hạt vi mô (electron, nguyên tử...)

Năm 1924 De Brogli (Đơ Bơri - Pháp) trên cơ sở thuyết sóng - hạt của ánh sáng đã đề ra thuyết sóng - hạt của vật chất:

Mỗi hạt vật chất chuyển động đều liên kết với một sóng gọi là sóng vật chất hay sóng liên kết, có bước sóng λ tính theo hệ thức:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (15)$$

trong đó

h : hằng số Planck

m : khối lượng của hạt

v : tốc độ chuyển động của hạt

Ví dụ: Electron khối lượng $9,1.10^{-28}$ g chuyển động với vận tốc khoảng 10^8 cm/s sẽ có một sóng liên kết với λ tính theo biểu thức (15):

$$\lambda = \frac{6,62.10^{-27}}{9,1.10^{-28}.10^8} \approx 7.10^{-8} \text{ cm}$$

Năm 1924 người ta đã xác định được khối lượng của electron nghĩa là thừa nhận electron có bản chất hạt.

Năm 1927 Devison và Germe đã thực nghiệm cho thấy hiện tượng nhiễu xạ chùm electron. Điều đó chứng tỏ bản chất sóng của electron.

Như vậy: Electron vừa có bản chất sóng vừa có bản chất hạt.

b. Nguyên lý bất định Heisenberg (Haixenbec - Đức) 1927

Đối với hạt vi mô không thể xác định chính xác đồng thời cả tốc độ và vị trí

$$\Delta x. \Delta v \geq \frac{h}{2\pi m} \quad (16)$$

Δv : độ bất định về tốc độ

Δx : độ bất định về vị trí

m : khối lượng hạt

Theo hệ thức này thì việc xác định toạ độ càng chính xác bao nhiêu thì xác định tốc độ càng kém chính xác bấy nhiêu.

Thuyết lượng tử ánh sáng rất phức tạp, chúng ta có thể biết và hiểu nó đơn giản hơn thông qua các khái niệm cơ bản sau:

c. Hàm sóng

Trạng thái của một hệ vĩ mô sẽ hoàn toàn được xác định nếu biết quỹ đạo và tốc độ chuyển động của nó. Trong khi đó đối với những hệ vi mô như electron, do bản chất sóng - hạt và nguyên lý bất định, không thể xác định được quỹ đạo của chúng trong nguyên tử.

Thay cho khái niệm quỹ đạo, *cơ học lượng tử* mô tả mỗi trạng thái của electron trong nguyên tử bằng một hàm số gọi là *hàm sóng*, kí hiệu là Ψ (đọc là *pơxi*).

Bình phương của hàm sóng Ψ^2 có ý nghĩa vật lí rất quan trọng:

Ψ^2 biểu thị xác suất có mặt của electron tại một điểm nhất định trong vùng không gian quanh hạt nhân nguyên tử.

Hàm sóng Ψ nhận được khi giải phương trình sóng đối với nguyên tử.

1.2.3 Phương trình sóng hay phương trình Schrodinger (Srôđingơ)

Cơ sở của cơ học lượng tử là phương trình sóng do nhà bác học người Áo *Schrodinger* đưa ra năm 1926. Đó là phương trình mô tả trạng thái chuyển động của hạt vi mô trong không gian.

Phương trình Schrodinger thường được viết ở dạng rút gọn:

$$\Delta y + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) y = 0 \quad (17)$$

U : thế năng của hạt

E : năng lượng toàn phần của hạt

3d

3,..... d.

Như vậy: Orbital nguyên tử là những hàm sóng mô tả các trạng thái khác nhau của electron trong nguyên tử.

Ví dụ: hàm sóng đơn giản nhất (1s) mô tả trạng thái cơ bản của electron (trạng thái có năng lượng thấp nhất) trong nguyên tử H có dạng:

$$y = \frac{1}{\sqrt{\rho}} e^{-r} \quad \text{từ đó} \quad y^2 = e^{-2r} \frac{1}{\rho}$$

Hàm này chỉ phụ thuộc vào biến số tọa độ r . Từ hàm này ta biết được $\Psi^2(r)$ biểu thị xác suất có mặt electron tại một điểm cách nhân một khoảng r .

Nếu biểu diễn sự phụ thuộc của hàm Ψ^2 theo khoảng cách r ta được đường cong phân bố xác suất có mặt của electron ở trạng thái cơ bản (hình 2.3). Ta nhận thấy:



Hình 1.3. Xác suất có mặt electron theo r và hình dạng mây electron s

Xác suất có mặt của electron ở gần hạt nhân rất lớn và giảm dần khi càng xa hạt nhân.

Một cách hình ảnh người ta có thể biểu diễn sự phân bố xác suất có mặt electron trong nguyên tử bằng những dấu chấm. Mật độ của các chấm sẽ lớn ở gần hạt nhân và thưa dần khi càng xa nhân. Khi đó orbital nguyên tử giống như một đám mây vì vậy gọi là mây electron. Để dễ hình dung người ta thường coi:

Mây electron là vùng không gian chung quanh hạt nhân, trong đó tập trung phần lớn xác suất có mặt electron (khoảng 90 - 95% xác suất).

Như vậy mây electron có thể coi là hình ảnh không gian của orbital nguyên tử.

Hình dạng của các mây electron

Nếu biểu diễn các hàm sóng (các AO) trong không gian ta được hình dạng của các orbital hay các mây electron (Hình 1.3).

Mây s có dạng hình cầu.

Các mây p có hình số 8 nổi hướng theo 3 trục ox, oy, oz được kí hiệu là p_x , p_y và p_z

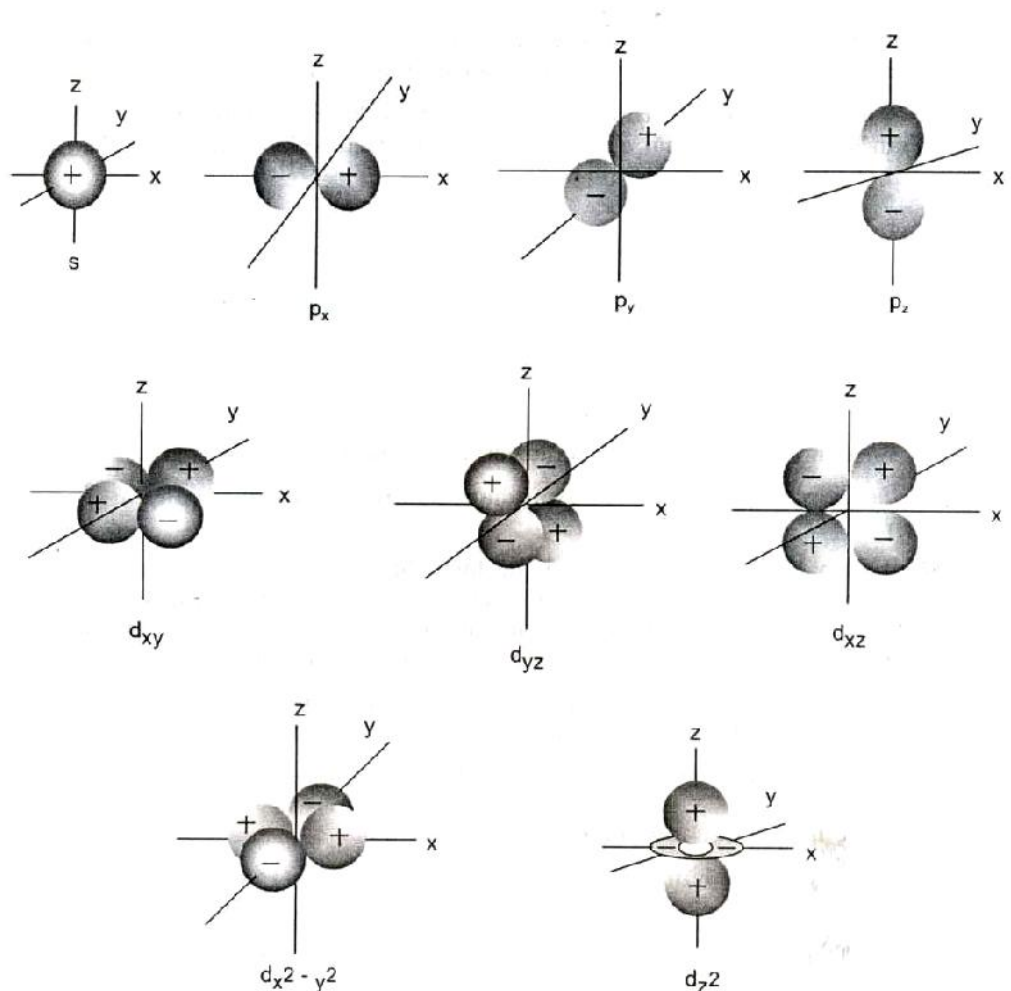
Các mây d có hình dạng khác nhau:

d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} hình hoa thị (4 cánh) hướng theo đường phân giác của các góc tương ứng xoy , yoz , zox.

$d_{x^2-y^2}$ có dạng hoa thị nhưng hướng theo 2 trục ox và oy.

Riêng mây d_{z^2} gồm hình số 8 nổi hướng theo trục oz và một vành khăn nằm trên mặt phẳng xoy

Dưới đây là hình dạng của một số AO:



Hình 1.4. Hình dạng các obitan nguyên tử

1.2.6 Các số lượng tử

Mỗi hàm sóng Ψ (hay mỗi AO) được đặc trưng bởi 4 tham số n, l, m, m_s gọi là các *số lượng tử*. Các số lượng tử xuất hiện trong quá trình giải phương trình Schrodinger để tìm một số đại lượng vật lý đặc trưng cho một AO như *năng lượng*, *momen động lượng*, *hình chiếu của momen động lượng*, *momen quay* của electron trên AO đó.

- Số lượng tử chính n

+ n nhận các giá trị từ 1, 2, 3.... n .

+ Các AO có n giống nhau sẽ có cùng một mức năng lượng và tạo ra một lớp orbital nguyên tử

Lớp AO	n	1	2	3	4 ... n
Mức năng lượng		E_1	E_2	E_3	$E_4 \dots E_n$

- Số lượng tử phụ l

+ Các giá trị của l phụ thuộc vào số lượng tử chính $l = 0, 1, 2 \dots n-1$.

+ ứng với một giá trị của n (một lớp) có n giá trị của l (n phân lớp)

Lớp n	Phân lớp s	Phân lớp p	Phân lớp d	Phân lớp f
$n = 1$	$l = 0$			
$n = 2$	$l = 0$	$l = 1$		
$n = 3$	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	
$n = 4$	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	$l = 3$

Muốn chỉ ra một phân lớp thuộc lớp nào người ta viết số thứ tự lớp trước kí hiệu phân lớp.

Ví dụ: 2s chỉ electron (hay AO) thuộc phân lớp s ($l = 0$) của lớp 2 ($n = 2$).

3d d ($l = 2$). . . 3 ($n = 3$).

- Số lượng tử từ m

m nhận các giá trị từ -1 đến $+1$ kể cả số 0 . Như vậy ứng với một giá trị của l có $2l + 1$ giá trị của m .

Như vậy các AO có m khác nhau sẽ định hướng khác nhau trong không gian, m quyết định hướng của AO hay hướng của mây electron.

Phân lớp s $l = 0$ $m = 0$ chỉ có một cách định hướng

Phân lớp p $l = 1$ $m = -1, 0, +1$ có ba cách định hướng tương ứng:

p_x, p_y, p_z

Phân lớp d $l = 2$ $m = -2, -1, 0, +1, +2$ có năm cách định hướng tương ứng:

$d_{xy}, d_{yz}, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{zx}$

- Số lượng tử spin m_s

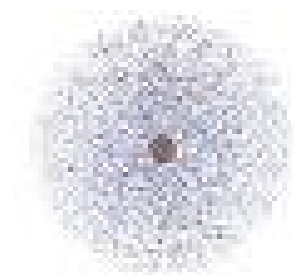
Nghiên cứu quang phổ của các nguyên tố người ta thấy cần giả thiết thêm rằng electron ngoài chuyển động quanh nhân còn tự quay quanh trục riêng của nó. Chuyển động này được gọi là *spin* và được đặc trưng bằng số lượng tử spin m_s . m_s chỉ có hai giá trị là $+1/2$ và $-1/2$.

Như vậy trạng thái của mỗi electron trong nguyên tử được đặc trưng bởi bốn số lượng tử n, l, m, m_s :

$\Psi_{n l m m_s}$ được gọi là orbital toàn phần

$\Psi_{n l m}$ được gọi là orbital không gian

Qua đó, chúng ta sẽ có thể hình dung cấu tạo nguyên tử một cách chính xác qua mô hình hiện đại về nguyên tử theo hình sau:



Hình 1.5. Hình dạng nguyên tử theo thuyết lượng tử hiện đại

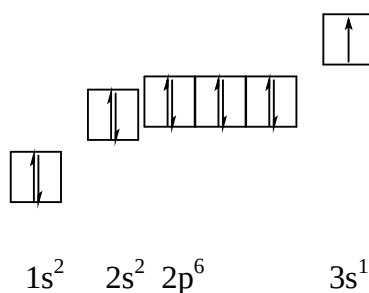
1.2.7 Cấu hình electron nguyên tử

Cấu hình electron nguyên tử chính là cách thức mô tả cấu tạo nguyên tử một cách đơn giản nhưng đầy đủ về đặc điểm cấu tạo của nguyên tử. Có 2 dạng biểu diễn cấu hình electron nguyên tử: *dạng chữ* và *dạng orbital*.

Ví dụ: Cho biết nguyên tử Na có $Z = 11$. Ta suy ra, Na có 11 hạt electron trong lớp vỏ:

- Dạng chữ: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

- Dạng orbital:



Vấn đề là: *Làm cách nào để viết được cấu hình electron như vậy? Nhìn vào cấu hình electron ta có thể hiểu biết gì về nguyên tử?*

Giải quyết vấn đề 1

- Trước tiên, chúng ta cần biết được các *qui luật phân bố* các electron sau đây: Trong nguyên tử nhiều electron, các electron được phân bố vào các AO tuân theo một số *nguyên lí* và *qui luật* như sau:

Nguyên lí ngoại trừ Paoli (Paoli - Thuyết S) (Paoli - Thuyết S)

Theo nguyên lí này, trong mỗi AO chỉ có thể có tối đa hai electron có chiều tự quay (spin) khác nhau là $+1/2$ và $-1/2$.

Ví dụ:

Phân mức s có 1 AO (s), có tối đa 2 electron

Phân mức p có 3 AO (p_x , p_y , p_z) có tối đa 6 electron

Phân mức d có 5 AO (d_{xy} , d_{yz} , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{zx}) có tối đa 10 electron

Phân mức f có 7 AO, có tối đa 14 electron

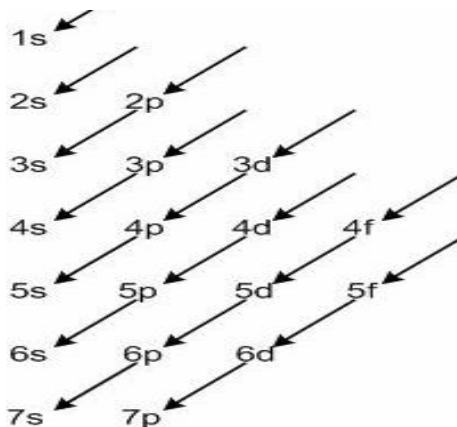
Nguyên lí vững bền. Cấu hình electron của nguyên tử

Trong nguyên tử các electron chiếm lần lượt các orbital có năng lượng *từ thấp đến cao*.

Bằng phương pháp quang phổ nghiệm và tính toán lí thuyết người ta đã xác định được thứ tự tăng dần năng lượng của các AO theo dãy sau đây:

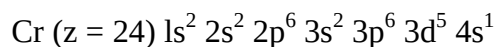
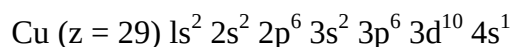


Để nhớ được thứ tự bậc thang năng lượng này ta dùng sơ đồ sau:



Dựa vào nguyên lí ngoại trừ Paoli và nguyên lí vững bền người ta có thể biểu diễn nguyên tử của một nguyên tố bằng cấu hình electron.

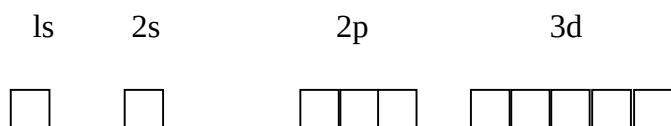
- Sau đó, chúng ta hãy để ý đến các ngoại lệ và *quy tắc Hund*: “Các electron của một nguyên tử có xu hướng chiếm khắp các obitan có năng lượng như nhau theo cách nào đó để tổng spin của chúng là tối đa”.



Cấu hình $3d^{10} \ 4s^1$ (trạng thái vệt bão hoà) bền hơn cấu hình $3d^9 \ 4s^2$

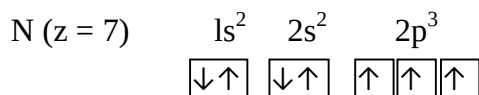
Cấu hình $3d^5 \ 4s^1$ (trạng thái vệt nửa bão hoà) bền hơn cấu hình $3d^4 \ 4s^2$

Ngoài cách biểu diễn các AO dưới dạng công thức như trên, người ta còn biểu diễn mỗi AO bằng một ô vuông gọi là *ô lượng tử*. Các AO của cùng một phân mức được biểu diễn bằng những ô vuông liền nhau. Ví dụ:



Trong mỗi ô lượng tử (mỗi AO) chỉ có thể có 2 electron có spin ngược nhau được biểu diễn bằng 2 mũi tên ngược nhau $\uparrow\downarrow$

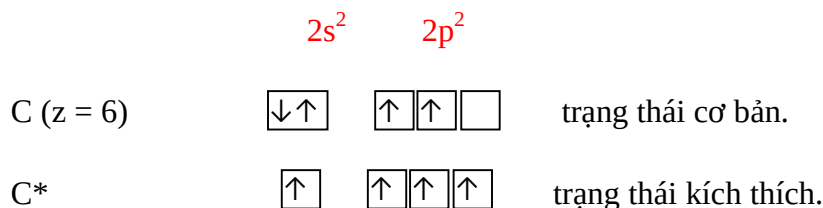
Ví dụ :



Thông thường chỉ cần viết cấu hình electron đối với các phân mức ở lớp ngoài cùng và phân mức d hoặc f ở lớp sát ngoài cùng mà chưa bão hoà.

Cần lưu ý rằng cấu hình nói trên là đối với các nguyên tử ở trạng thái cơ bản. Khi bị kích thích electron có thể nhảy lên những phân mức cao hơn trong cùng một mức.

Ví dụ:



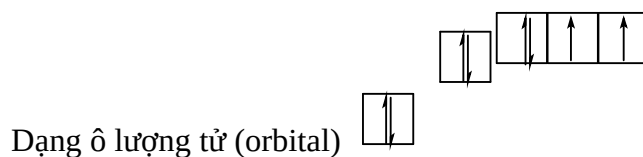
Như vậy ở trạng thái cơ bản C có hai electron độc thân còn ở trạng thái kích thích nó có bốn electron độc thân. Chính các electron độc thân này là các electron hoá trị.

Chú ý: biểu diễn 2 electron cùng một orbital có thể là $\uparrow\downarrow$ hoặc $\downarrow\uparrow$; nhưng nếu là electron độc thân phải là $\uparrow$

Một số ví dụ:

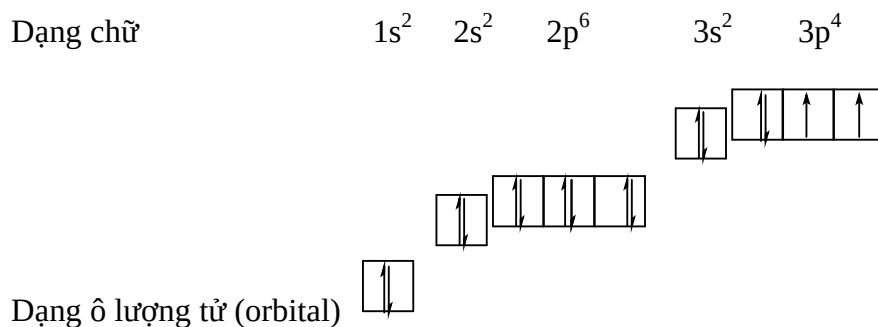
a) O (Z = 8) $\Rightarrow$ Cấu hình electron:

Dạng chữ $1s^2$ $2s^2$ $2p^4$



Nhưng ta cũng có thể biểu diễn đơn giản hơn: $[\text{He}] 2s^2 2p^4$

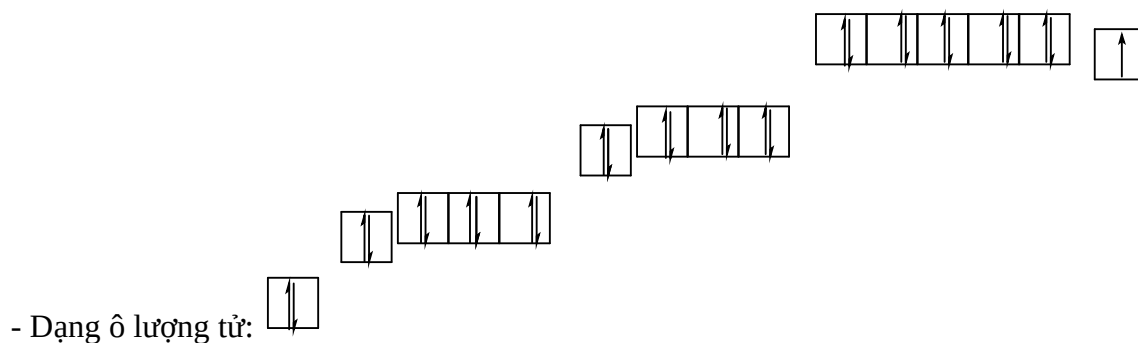
b) S (Z=16) $\Rightarrow$ Cấu hình electron:



Biểu diễn đơn giản hơn: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$

c) Cu (Z = 29) $\Rightarrow$ cấu hình electron

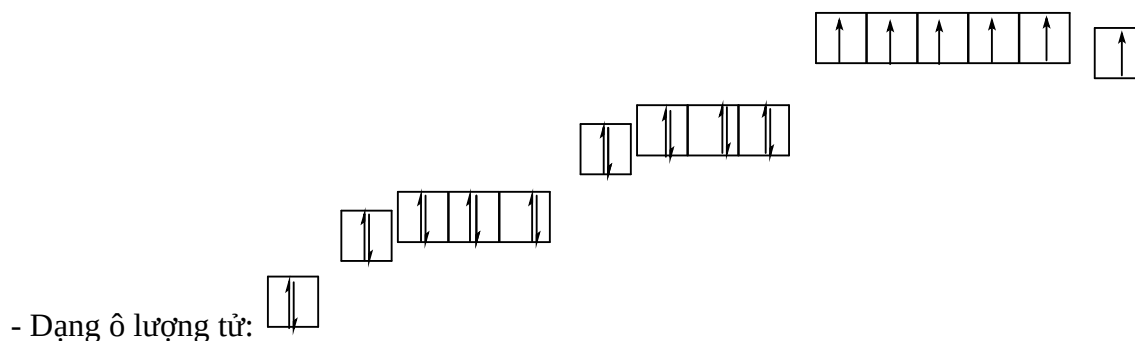
- Dạng chữ (chưa hoàn chỉnh): $1s^2 \quad 2s^2 2p^6 \quad 3s^2 3p^6 \quad 4s^2 \quad 3d^9$
- Dạng hoàn chỉnh (có sự vội bão hòa): $1s^2 \quad 2s^2 2p^6 \quad 3s^2 3p^6 3d^{10} \quad 4s^1$



Biểu diễn ngắn gọn: $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$

d) Cr (Z=24) $\Rightarrow$ cấu hình electron

- Dạng chữ (chưa hoàn chỉnh): $1s^2 \quad 2s^2 2p^6 \quad 3s^2 3p^6 \quad 4s^2 \quad 3d^4$
- Dạng hoàn chỉnh (có sự vội bán bão hòa): $1s^2 \quad 2s^2 2p^6 \quad 3s^2 3p^6 3d^5 \quad 4s^1$



Biểu diễn ngắn gọn: $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$

Giải quyết vấn đề 2

Khi có cấu hình electron, chúng ta dễ dàng biết được đặc điểm cấu tạo nguyên tử: có bao nhiêu lớp electron, mỗi lớp có bao nhiêu electron, lớp ngoài cùng chứa bao nhiêu electron, nguyên tử có bao nhiêu electron hóa trị...

Ví dụ:

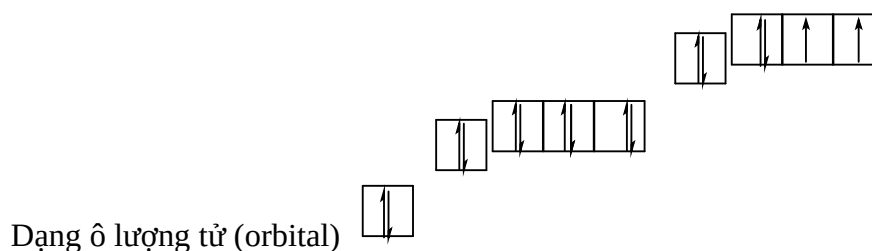
S ($Z=16$) $\Rightarrow$ Cấu hình electron:

Dạng chữ $1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^6 \quad 3s^2 \quad 3p^4$

suy ra:

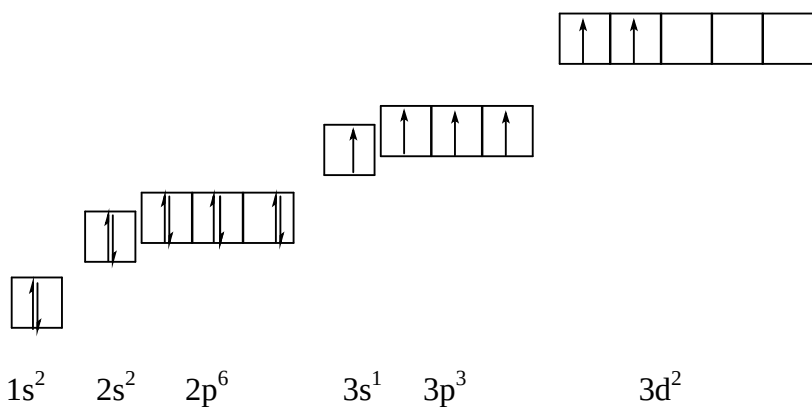
- Nguyên tử S có 3 lớp electron, lớp 1 có 2e, lớp 2 có 8 và lớp cuối cùng có 6e.

- Lớp ngoài cùng có 6e



cho thấy ở trạng thái cơ bản S có hóa trị 2, tuy nhiên lớp thứ 3 có phân lớp 3d có thể cho electron nhảy lên từ 3p lên 3d nên chúng có thể có hóa trị 6 là tối đa:

S^* (ở trạng thái bị kích thích)



O (Z=8) $\Rightarrow$ Cấu hình electron:

Dạng chữ 1s² 2s² 2p⁴

Dạng ô lượng tử (orbital)

Suy ra, O chỉ có 2 lớp electron, chỉ có 2 electron hóa trị và O không bị kích thích như S nên O chỉ có hóa trị 2 duy nhất.

1.3 BẢNG HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HÓA HỌC

1.3.1 Lịch sử ra đời

Năm 1869, nhà hoá học người Nga D. Mendeleev sắp xếp các nguyên tố theo chiều tăng dần của trọng lượng nguyên tử.

Dựa vào tính chất của chúng, Ông đã đính chính lại khối lượng nguyên tử của 1/3 số nguyên tố đã biết. Ông đã bỏ trống một số ô dành cho những nguyên tố chưa tìm ra, dự đoán sự tồn tại của 11 nguyên tố chưa biết đồng thời dự đoán trước tính chất cận kề của 3 nguyên tố chưa tìm thấy trong các ô trống đó.

Nhưng khi ra đời thì bảng tuần hoàn bị đón tiếp một cách lạnh nhạt. Tác giả của định luật bị công kích vì " chỉ dựa vào định luật do mình tìm ra, chưa được thừa nhận mà

đã sửa đổi những dữ kiện đã được thừa nhận ... Việc tiên đoán tính chất của các nguyên tố chưa biết có phải là chuyện viển vông không ?".

Mendeleev vững tin vào sự đúng đắn của định luật nhưng không dám tin vào rằng mình sẽ sống cho tới "cái ngày vĩ đại ấy, khi mà các nguyên tố do ông tiên đoán được tìm ra" bởi vì lúc ấy việc tìm ra các nguyên tố chỉ là ngẫu nhiên.

Chỉ trong vòng 15 năm, 3 nguyên tố mong đợi (gali, germani, scandi) đã được tìm ra, với sự trùng hợp kì lạ với tính chất do Mendeleev dự đoán.

1.3.2 Đặc điểm của bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học

a. Nguyên tắc sắp xếp

Bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố được sắp xếp theo các nguyên tắc cơ bản sau:

- Các nguyên tố được sắp xếp theo trật tự tăng dần số hiệu nguyên tử (số thứ tự) từ trái sang phải và từ trên xuống dưới.
- Những nguyên tố mà nguyên tử có cùng số lớp vỏ electron được xếp trong cùng 1 hàng; cùng số electron hóa trị thuộc phân lớp s, p được xếp trên cùng một cột. Các nguyên tố mà nguyên tử có electron cuối cùng thuộc phân lớp d, f được xếp vào cột phụ (phân nhóm phụ).
- Các nguyên tố mà nguyên tử có electron cuối cùng thuộc phân lớp s, p được xếp vào nhóm chính, nhóm A. Nhóm phụ được ký hiệu là nhóm B.

b. Các đặc điểm nổi bật

Theo kết quả nghiên cứu tính đến năm 2015, bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học chứa số lượng các nguyên tố được xếp trong 7 chu kỳ (hàng) và 8 nhóm (cột) có một số đặc điểm:

- Hàng ngang được gọi là chu kỳ, ký hiệu bằng số thường từ 1 đến 7. Cột đứng gọi là nhóm, đánh dấu bằng số La mã từ I đến VIII và có ghi kèm theo ký tự A (đối với phân nhóm chính) và B (đối với phân nhóm phụ).
- Chu kỳ 1 chỉ có 2 nguyên tố, chu kỳ 3 và 4 có 8 nguyên tố trong mỗi chu kỳ. Từ chu kỳ 4 trở đi có đến 18 nguyên tố. Đặc biệt, chu kỳ 6 và 7 có thêm

các nguyên tố thuộc họ Lantan và Actini nên số lượng nhiều hơn 18 nguyên tố.

- Các nguyên tố thuộc phân nhóm IA, IIA gọi là các nguyên tố *kim loại điển hình*. Các nguyên tố thuộc phân nhóm VIA và VIIA là các nguyên tố *phi kim điển hình*. Các nguyên tố thuộc phân nhóm VIIIA gọi là các nguyên tố hiếm hay khí trơ vì chúng tồn tại với số lượng giới hạn và trơ về mặt hóa học ở điều kiện thường, do đó chúng tồn tại được ở dạng tự do (đơn chất).
- Các nguyên tố thuộc phân nhóm phụ (nhóm B) thông thường là các nguyên tố *kim loại chuyển tiếp* vì chúng có đặc điểm và các tính chất lý hóa trung gian giữa kim loại và phi kim.

1.3.3 Mối liên hệ giữa vị trí nguyên tố trong Bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố và cấu hình electron

Chúng ta có thể suy đoán vị trí của các nguyên tố từ cấu hình electron của nguyên tử nguyên tố đó và ngược lại như sau:

Cấu hình electron $\Leftrightarrow$ biết: số lớp (chu kỳ), tổng số electron (số hiệu nguyên tử), số electron ở lớp ngoài cùng (nhóm).

Ví dụ 1: Nguyên tử của nguyên tố Ca ($Z = 20$). Xác định vị trí của nguyên tố Ca trong bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học?

Giải:

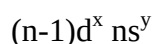
Cấu hình electron: $\text{Ca} [\text{Ar}]4s^2 \Leftrightarrow$ có 4 lớp electron, có 20 electron, có 2 electron thuộc lớp ngoài cùng $\Leftrightarrow$ Ca ở chu kỳ 4, ô thứ 20, thuộc nhóm IIA.

* Các nguyên tố có electron cuối cùng được phân bố vào phân lớp $s, p (ns^x np^y)$ thì chúng thuộc phân nhóm chính (nhóm A) tức là phân nhóm $(x+y)A$.

Ví dụ 2: Mn là nguyên tố thuộc chu kỳ 4, nhóm VIIB. Xác định cấu hình electron của nguyên tử Mn?

Giải:

Mn là nguyên tố nhóm B nên có cấu hình electron ngoài cùng có dạng:



Mn là nguyên tố thuộc chu kỳ 4, nhóm VIIB nên: $(4-1)d^5 4s^2 \Leftrightarrow 3d^5 4s^2$

$\Rightarrow$ Cấu hình electron của Mn: Mn [Ar] $3d^5 4s^2$

* Các nguyên tố có electron cuối cùng được phân bố vào phân lớp d, f thì chúng thuộc phân nhóm phụ (nhóm B):

$$(n-1)d^x ns^y : x+y \leq 8 \Leftrightarrow \text{nhóm } (x+y)B$$

$$(n-1)d^x ns^y : 8 < x+y \leq 10 \Leftrightarrow \text{nhóm VIIB}$$

$$(n-1)d^x ns^y : x+y \geq 10 \Leftrightarrow \text{nhóm } \{(x+y) - 10\}B$$

1.3.4 Định luật tuần hoàn các nguyên tố

a. Phát biểu định luật

Tính chất của đơn chất cũng như tính chất và dạng của hợp chất của các nguyên tố hóa học biến đổi tuần hoàn theo điện tích hạt nhân.

Các tính chất của chất có thể hiểu rằng:

b. Biến thiên tính chất trong một chu kì

Khi đi từ đầu đến cuối chu kì, điện tích hạt nhân tăng đồng thời bán kính lại giảm đi. Kết quả là làm tăng lực hút giữa hạt nhân và electron lớp ngoài cùng, có nghĩa là làm giảm tính khử và tăng tính oxy hoá.

Các nguyên tố phân nhóm VIIIA có cấu hình bão hoà ($ns^2 np^6$) nên rất bền vững, không cho và cũng không thu thêm electron ở điều kiện thường nên hầu như không tham gia vào phản ứng hoá học (trừ điều kiện rất thích hợp). Như vậy mỗi chu kì (trừ chu kì 1) được bắt đầu bằng một kim loại kiềm và kết thúc bằng một nguyên tố hiếm.

Tốc độ biến thiên tính chất của các nguyên tố ở các chu kì nhỏ rất nhanh. Trong khi đó ở các chu kì lớn chậm hơn nhiều, chu kì càng lớn tốc độ biến thiên càng chậm. Ví dụ ở chu kì 2 chỉ ba nguyên tố đầu (Li, Be, B) đã chuyển từ một kim loại mạnh (Li) sang một phi kim. Nhưng ở chu kì 4, từ K đầu chu kì đến Ga (qua 11 nguyên tố) vẫn là kim loại.

Sau đây là bảng số liệu về bán kính nguyên tử của các nguyên tố biến thiên tuần hoàn theo chiều tăng điện tích hạt nhân:

Bảng 1.2 Bán kính nguyên tử của một số nguyên tố (đơn vị: Å)

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
H 0,37							He 1,22
Li 1,52	Be 1,13	B 0,88	C 0,77	N 0,70	O 0,66	F 0,64	Ne 1,60
Na 1,86	Mg 1,60	Al 1,43	Si 1,17	P 1,70	S 1,04	Cl 0,99	Ar 1,91
K 2,31	Ca 1,97	Ga 1,22	Ge 1,22	As 1,21	Se 1,17	Br 1,14	Kr 2,01
Rb 2,44	Sr 2,15	In 1,62	Sn 1,40	Sb 1,41	Te 1,37	I 1,33	Xe 2,20
Cs 2,62	Ba 1,17	Tl 1,71	Pb 1,75	Bi 1,46	Po 1,40	At 1,40	Rn -
Fr 2,70	Ra 2,20						

c. Biến thiên tính chất trong một phân nhóm chính

Trong mỗi phân nhóm chính, theo chiều từ trên xuống dưới, tính khử tăng và tính oxy hoá giảm. Đó là vì, đi từ trên xuống, bán kính nguyên tử tăng dần (tăng số lớp electron), điện tích hạt nhân cũng tăng, nhưng bán kính tăng nhiều, ảnh hưởng lớn đến lực hút giữa hạt nhân và electron ngoài cùng.

d. Biến thiên tính chất trong một phân nhóm phụ

Tính chất hoá học của các nguyên tố giữa các phân nhóm chính rất khác nhau. Từ kim loại điển hình đến phi kim, khí trơ. Còn các nguyên tố thuộc phân nhóm phụ dù cho có tính chất khác nhau cũng đều là kim loại. Điều đó cho thấy sự biến thiên tính chất ở các nguyên tố thuộc phân nhóm này (nguyên tố d và f) là rất chậm chạp.

Các nguyên tố d thuộc cùng một phân nhóm phụ có phân lớp d sát lớp ngoài cùng và lớp ngoài cùng giống nhau. Chúng chỉ khác nhau về bán kính nguyên tử và điện tích hạt nhân. Theo chiều từ trên xuống, điện tích hạt nhân tăng nhiều nhưng bán kính nguyên

tử tăng không đáng kể, dẫn đến tăng lực hút của hạt nhân đối với electron ở lớp ngoài cùng. Do đó tính kim loại giảm.

Ví dụ:

Phân nhóm IB	Phân nhóm IIB
Cu	Zn
Ag	Cd
Au	Hg

Trong nhóm IB Cu là kim loại tương đối hoạt động nhưng Au là kim loại tương đối bền và khó tham gia phản ứng như Cu (trong cùng điều kiện).

Trong nhóm IIB cũng tương tự: Zn có tính khử mạnh, Hg có tính khử yếu, đứng sau H trong dãy hoạt động của kim loại.

1.3.3 Lý luận quy luật biến đổi các tính chất

a. Độ âm điện của nguyên tố χ

Độ âm điện là đại lượng cho biết khả năng nguyên tử của một nguyên tố hút electron liên kết về phía nó. χ càng lớn thì nguyên tử càng dễ thu electron.

Độ âm điện của một nguyên tố A nào đó được tính bằng biểu thức:

$$\chi_A = \frac{I_A + E_A}{2} \quad (18)$$

I_A : Năng lượng ion hoá, đó là năng lượng cần để tách một electron ra khỏi nguyên tử A. I càng lớn thì nguyên tử càng khó nhường electron.

E_A : ái lực electron, đó là năng lượng toả ra khi nguyên tử A nhận được một electron. E càng lớn chứng tỏ nguyên tử càng dễ thu electron.

Trong liên kết giữa 2 nguyên tử A và B để tạo ra phân tử AB.

Nếu $\chi_B > \chi_A$ thì electron liên kết sẽ lệch hoặc di chuyển về phía nguyên tử B.

Độ âm điện tương đối của một số nguyên tố theo Paoling được cho ở bảng sau:

Bảng 1.3. Độ điện âm của nguyên tử một số nguyên tố

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
H 2,20							He
Li 0,98	Be 1,57	B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98	Ne -
Na 0,93	Mg 1,31	Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16	Ar -
K 0,82	Ca 1,00	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96	Kr 2,90
Rb 0,82	Sr 0,95	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05	Te 2,10	I 2,66	Xe 2,6
Cs 0,79	Ba 0,89	Tl 2,04	Pb 2,33	Bi 2,02	Po 2,00	At 2,20	Rn -
Fr 0,7	Ra 0,89						

Nhận xét:

Trong một chu kì, từ trái sang phải độ âm điện của các nguyên tố tăng dần

Trong một phân nhóm chính, từ trên xuống dưới độ âm điện giảm dần.

Các nguyên tố kim loại kiềm có $\chi < 1$. Fr có χ nhỏ nhất.

Các nguyên tố phi kim có $\chi > 2$. F có χ lớn nhất.

b. Năng lượng liên kết

Đó là năng lượng cần thiết để phá vỡ mỗi liên kết và tạo ra các nguyên tử ở thể khí.

Năng lượng liên kết thường kí hiệu E và tính bằng Kcal cho một mol liên kết.

Ví dụ: $E_{H-H} = 104 \text{ kcal/mol}$, E_{O-H} trong $H_2O = 110 \text{ kcal/mol}$ Năng lượng liên kết càng lớn thì liên kết càng bền.

c. Độ dài liên kết

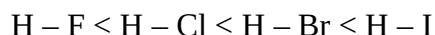
Đó là khoảng cách giữa hai nhân nguyên tử khi đã hình thành liên kết. Độ dài liên kết thường kí hiệu r_0 và tính bằng Å.

Độ dài liên kết càng nhỏ thì liên kết càng bền **vững**.

Bảng 1.4 Độ dài liên kết và năng lượng liên kết của một số liên kết

Liên kết	Phân tử	$r_0(\text{Å})$	E (kcal/mol)
C-H	CH ₄	1,09	98,7
C-Cl	CHCl ₃	1,77	75,8
C-F	CH ₃ F	1,38	116,3
C-C	C ₆ H ₆		
C-C	C _n H _{2n+2}	1,54	79,3
C=C	C _n H _{2n}	1,34	140,5
C≡C	C _n H _{2n-2}	1,20	196,7
H-H	H ₂	0,74	104,0
O=O	O ₂	1,21	118,2
O-H	H ₂ O	0,96	109,4
S-H	H ₂ S	1,35	96,8
N-H	NH ₃	1,01	92,0

Độ dài liên kết cũng có phụ thuộc vào bán kính nguyên tử hình thành liên kết đó. Ví dụ: H – F, H – Cl, H – Br, H – I có độ dài liên kết tỉ lệ thuận với bán kính các nguyên tử: $F < Cl < Br < I$, nên độ dài liên kết của chúng cũng là:



d. Bán kính nguyên tử

Trong cùng chu kỳ, bán kính nguyên tử *giảm* từ trái sang phải. Trong cùng một nhóm, bán kính lại *tăng* lên theo sự tăng của chu kỳ.

Giải thích: Trong cùng chu kỳ, các nguyên tử mỗi nguyên tố tương ứng xem như có cùng số lớp (bán kính tương đối như nhau). Tuy nhiên, điện tích hạt nhân tăng làm cho lực hút của hạt nhân và electron cuối cùng tăng mạnh theo chiều tăng điện tích hạt nhân, do đó, nguyên tử có khuynh hướng co bán kính, bán kính giảm theo chiều từ trái sang phải.

Khi đó, cùng nhóm theo chiều từ trên xuống, số lớp electron tăng nên bán kính tăng rõ hơn.

Có thể nói, bán kính nguyên tử có tác động đến khả năng thu nhận hoặc cho đi các electron hóa trị nên tính chất hóa học cũng biến đổi tuần hoàn theo sự biến đổi bán kính nguyên tử.

e. Biến đổi tính chất của đơn chất

Trong cùng chu kỳ, tính khử (cũng như tính kim loại) các đơn chất của nguyên tố giảm dần theo chiều tăng điện tích hạt nhân. Tức là, tính ôxi hóa tăng tương ứng (tính phi kim tăng).

Ví dụ: Ở cùng chu kỳ 3: tính kim loại $\text{Na} > \text{Mg} > \text{Al} > \text{Si} > \text{P} > \text{O}_2 \dots$

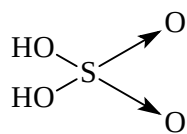
tính khử $\text{Na} > \text{Mg} > \text{Al} > \text{Si} > \text{O}_2 \dots$

Chúng ta có thể hiểu nguyên nhân là do khả năng cho electron của đơn chất tương ứng giảm vì lực hút hạt nhân tăng và độ âm điện nguyên tử tăng làm cho các electron hóa trị khó bị bức ra (cho đi).

Cùng nhóm các nguyên tử của nguyên tố tương ứng theo chiều tăng điện tích hạt nhân (từ trên xuống), đơn chất dễ dàng bức electron ra nên tính khử tăng, tính ôxi hóa giảm mạnh.

f. Tính axit, tính bazơ của các oxit hoặc hydroxid tương ứng

Ôxit là các hợp chất tạo bởi nguyên tố khác (trừ H) và ôxi. Hydroxit là các hợp chất có chứa nhóm OH. Ví dụ như CaO , SO_2 , $\text{SiO}_2, \dots$ gọi là các ôxit; H_2SO_4 là hydroxit khác với HCl không phải là hydroxit:

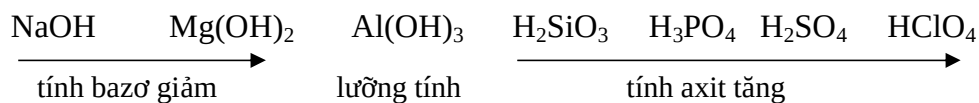


H_2SO_4

HCl là $\text{H} - \text{Cl}$ không chứa nhóm $-\text{OH}$.

Trong một chu kỳ, theo chiều tăng dần điện tích hạt nhân tính axit bazơ của ôxit cũng như các hydroxit tương ứng biến đổi từ từ theo chiều giảm tính bazơ đi qua tính lưỡng tính rồi tăng dần tính axit.

Quy luật này thể hiện rõ nhất ở chu kỳ 3.



CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP TỰ LƯỢNG GIÁ

1.1 Viết cấu hình electron của 2 nguyên tử có $Z = 55$ và 79 . Hai nguyên tố này có quan hệ gì với nhau. Nguyên tố nào là kim loại chuyển tiếp, vì sao? Nguyên tố nào có năng lượng ion hóa nhỏ hơn?

1.2 Vì sao 2 nguyên tố $Z = 43$ và $Z = 53$ có số ôxi hóa cao nhất bằng nhau mà số ôxi hóa thấp nhất lại khác nhau?

1.3 Viết cấu hình của các ion sau đây ở trạng thái cơ bản:

Sr^{2+} , Br^- , Sn^{2+} , Fe^{3+} , S^{2-} và Cu^+ .

1.4 Năng lượng ion hóa thứ nhất và thứ hai của K (tính ra $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) là 419 và 3052; của Ca là 590 và 1145. Hãy so sánh và nêu nhận xét, giải thích.

1.5 Dùng cấu hình electron giải thích vì sao ion Fe^{2+} dễ bị ôxi hóa thành ion Fe^{3+} hơn là quá trình ôxi hóa Mn^{2+} thành Mn^{3+} .

1.6 Hãy nêu và giải thích quy luật biến đổi tính kim loại, phi kim khi đi từ đầu đến cuối mỗi chu kỳ và khi đi từ trên xuống dưới trong một phân nhóm A và trong một phân nhóm B.

Chương 2

CẤU TẠO PHÂN TỬ - LIÊN KẾT HÓA HỌC

MỤC TIÊU Sau khi học xong, sinh viên có thể:

1. Nêu được bản chất và cho ví dụ các thuyết cổ điển về liên kết.
2. Trình bày được các đặc điểm của mỗi loại liên hóa học.
3. Mô tả và giải thích được các dạng tập hợp phân tử của chất.

Trừ một số khí trơ, các nguyên tử không tồn tại độc lập mà chúng thường liên kết với nhau tạo nên các phân tử. Vậy các phân tử được hình thành như thế nào? Bản chất của các liên kết là gì?

2.1 MỘT SỐ ĐẠI LƯỢNG CÓ LIÊN QUAN ĐẾN LIÊN KẾT

2.1.1 Một số khái niệm

Để tìm hiểu các vấn đề về các loại liên kết hóa học một cách dễ dàng, chúng ta cần phải biết và hiểu một số khái niệm sau đây:

a. Liên kết hóa học

Liên kết hóa học là sự liên kết giữa các nguyên tử với nhau bằng phương thức tương tác tĩnh điện hoặc góp chung các electron hóa trị với nhau hoặc theo cách thức tương tự khác để hình thành các phân tử hóa học.

Ví dụ: Trong phân tử HCl có 1 liên kết H với Cl theo cách góp chung 1 cặp electron được biểu diễn: H – Cl

Trong phân tử NaCl có liên kết ion do sự hút tĩnh điện giữa Na^+ và Cl^- .

b. Năng lượng liên kết

Đó là năng lượng cần thiết để phá vỡ mỗi liên kết và tạo ra các nguyên tử ở thể khí. Năng lượng liên kết thường kí hiệu E và tính bằng kcal cho một mol liên kết.

Ví dụ: $E_{H-H} = 104 \text{ kcal/mol}$, E_{O-H} trong $H_2O = 110 \text{ kcal/mol}$ Năng lượng liên kết càng lớn thì liên kết càng bền.

c. Độ bội của liên kết

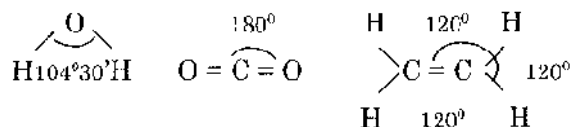
Độ bội của liên kết hay bậc liên kết là số cặp electron liên kết được hình thành giữa hai nguyên tử cho trước được gọi là độ bội của liên kết. Ví dụ độ bội của liên kết giữa các nguyên tử C trong ethan, ethylen, acetylen lần lượt là 1,2,3.

Độ bội của liên kết càng lớn thì liên kết càng bền, năng lượng liên kết càng lớn và độ dài liên kết càng nhỏ

d. Góc liên kết (góc hoá trị)

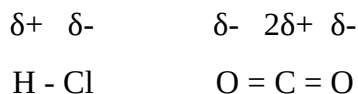
Đó là góc tạo bởi hai mối liên kết giữa một nguyên tử với hai nguyên tử khác.

Ví dụ góc liên kết trong các phân tử H_2O , CO_2 , C_2H_4 như sau:



e. Độ phân cực của liên kết. Mômen lưỡng cực

Trong những liên kết giữa hai nguyên tử khác nhau, do có sự chênh lệch về độ âm điện, electron liên kết bị lệch về phía nguyên tử có độ âm điện lớn hơn, tạo ra ở đây một phân cực điện tích âm nào đó (thường kí hiệu δ^-) còn ở nguyên tử kia mang một phân cực điện tích δ^+ . Khi đó người ta nói liên kết bị phân cực.



Độ phân cực của liên kết được đánh giá qua mômen lưỡng cực μ (muy). μ thường được tính bằng đơn vị gọi là Đơ bai (D).

Độ phân cực của liên kết phụ thuộc vào điện tích trên cực và độ dài liên kết.

Bảng 2.1 Giá trị mômen lưỡng cực của một số liên kết

Liên kết	H-	H-Cl	H-Br	H-I	N=O	C=O
$\mu(\text{D})$	1,9	1,07	0,79	0,38	0,16	0,11

Nhận xét: nguyên tử của hai nguyên tố có độ chênh lệch độ âm điện càng lớn thì liên kết giữa chúng càng phân cực.

2.1.2 Những thuyết kinh điển về liên kết

a. Quy tắc bát tử

Những thuyết kinh điển về liên kết dựa trên quy tắc bát tử (octet). Xuất phát từ nhận xét sau đây:

Tất cả các khí trơ (trừ Heli) đều có 8 electron ở lớp ngoài cùng.

Chúng rất ít hoạt động hoá học: không liên kết với nhau và hầu như không liên kết với những nguyên tử khác để tạo thành phân tử, tồn tại trong tự nhiên dưới dạng nguyên tử tự do.

Vì vậy cấu trúc 8 electron lớp ngoài cùng là một cấu trúc đặc biệt bền vững. Do đó các nguyên tử có xu hướng liên kết với nhau để đạt được cấu trúc electron bền vững của các khí trơ với 8 (hoặc 2 đối với heli) electron ở lớp ngoài cùng.

Ngoài xu hướng liên kết theo quy tắc octet, liên kết hóa học dẫn đến hình thành trạng thái tập hợp các chất còn có liên kết hidro, liên kết Van de Waals, liên kết lưỡng cực nhất thời,... Chúng ta có thể khái quát liên kết hóa học thành 2 nhóm chính:

- Liên kết có năng lượng liên kết lớn (vài trăm kcal/mol): Liên kết cộng hóa trị, liên kết ion, liên kết kim loại.

- Liên kết có năng lượng liên kết nhỏ (vài kcal/mol): Liên kết hidro, liên kết Van de Waal,...

Liên kết có năng lượng lớn hình thành chất, còn liên kết có năng lượng liên kết nhỏ hình thành trạng thái tập hợp của chất.

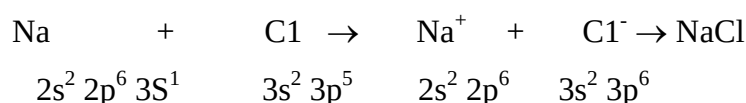
Dựa trên quy tắc này người ta đã đưa ra một số thuyết về liên kết như sau:

b. Liên kết ion. Kossel (Kotzen - Đức) 1916

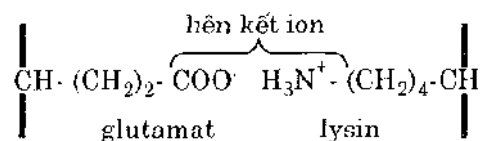
Liên kết ion được hình thành giữa những nguyên tử của hai nguyên tố có sự chênh lệch nhiều về độ âm điện (thường $\Delta\chi > 2$).

Khi hình thành liên kết, nguyên tử của nguyên tố có χ nhỏ nhường hẳn 1, 2 hay 3 electron cho nguyên tử của nguyên tố có χ lớn hơn, khi đó nó trở thành các ion dương và nguyên tử nhận electron trở thành các ion âm có cấu trúc electron giống khí trơ. Các ion dương và âm hút nhau tạo ra phân tử.

Ví dụ:



Liên kết ngang giữa hai chuỗi peptid trong cấu trúc bậc ba của protein cũng được hình thành do tương tác giữa các nhóm $-\text{COO}^-$ và NH_3^+ của các phân tử acid amin. Ví dụ:



Như vậy bản chất của liên kết ion là lực hút tĩnh điện giữa các ion trái dấu.

Trong liên kết ion, hoá trị của nguyên tố bằng số điện tích của ion với dấu tương ứng được gọi là *điện hóa trị* của nguyên tố. Trong ví dụ trên Na có điện hoá trị $1+$, Cl có điện hoá trị $1-$.

Liên kết ion là liên kết bền, năng lượng liên kết khá lớn ≈ 100 kcal/mol).

Lực hút tĩnh điện giữa các ion không định hướng, một ion dương có tác dụng hút nhiều ion âm xung quanh nó và ngược lại. Vì vậy người ta nói *liên kết ion không có định hướng*.

Những hợp chất ion thường ở dạng tinh thể bền vững và có nhiệt độ nóng chảy rất cao.

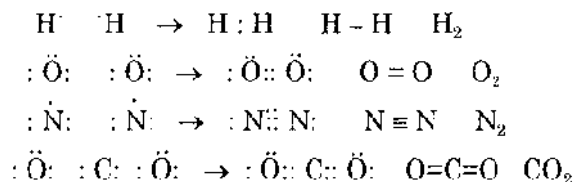
c. Liên kết cộng hóa trị Lewis (Liuyt - Mĩ) 1916

Thuyết liên kết ion đã không giải thích được sự hình thành phân tử, ví dụ H_2 , O_2 ... ($\Delta\chi = 0$) hoặc HCl , H_2O ... ($\Delta\chi$ nhỏ). Vì vậy Lewis đã đưa ra thuyết liên kết cộng hoá trị (còn gọi là liên kết đồng hoá trị)

Theo Lewis, liên kết cộng hoá trị được hình thành giữa các nguyên tử của cùng một nguyên tố ($\Delta\chi = 0$) hay giữa nguyên tử của các nguyên tố có sự chênh lệch nhỏ về độ âm điện (thường $\Delta\chi < 1,7$).

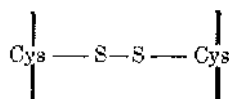
Trong liên kết cộng hoá trị các nguyên tử tham gia liên kết bỏ ra 1,2,3 hay 4 electron dùng chung để mỗi nguyên tử đạt được cấu trúc 8 electron (hoặc 2e) ở lớp ngoài cùng.

Ví dụ:



Các electron góp chung được gọi là các electron liên kết, một cặp electron góp chung tạo ra một liên kết và cũng được biểu diễn bằng một gạch.

Cầu nối disulfid - S-S- giữa hai phân tử cystein của hai chuỗi peptid tham gia vào cấu trúc bậc ba của protein cũng là liên kết cộng hóa trị



Trong hợp chất cộng hoá trị, hoá trị của nguyên tố bằng số liên kết hình thành giữa một nguyên tử của nguyên tố đó với các nguyên tử khác hoặc bằng số electron mà nguyên tử đưa ra góp chung.

Ví dụ: Trong phân tử CO_2 hoá trị của O là 2 của C là 4, trong phân tử NH_3 hoá trị của N là 3 của H là 1.

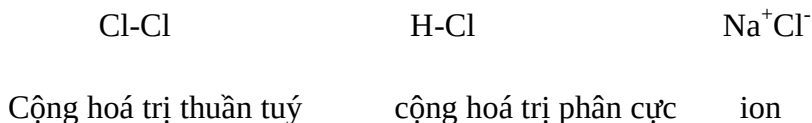
Người ta phân biệt *hai loại liên kết cộng hoá trị*:

Liên kết cộng hoá trị *không phân cực* hay liên kết cộng hoá trị thuần túy. Ví dụ liên kết trong các phân tử H_2 , O_2 , N_2 ... ($\Delta\chi = 0$), liên kết C - H trong các hợp chất hữu cơ. Trong đó cặp electron liên kết phân bố đều giữa hai nguyên tử.

Liên kết cộng hoá trị *phân cực*. Ví dụ liên kết trong phân tử HCl, HF liên kết O-H trong phân tử H_2O , N-H trong NH_3 ... Trong đó cặp electron liên kết bị lệch về phía nguyên tử có độ âm điện lớn hơn.



Như vậy mức độ phân cực của liên kết phụ thuộc vào $\Delta\chi$ mà theo bảng các giá trị độ âm điện thì $\Delta\chi$ có thể biến thiên từ 0 đến cao nhất là 3,2. Do đó có thể coi liên kết cộng thuần túy và liên kết ion là hai trường hợp giới hạn của liên kết cộng hoá trị phân cực. Dựa vào $\Delta\chi$ có thể đánh giá gần đúng mức độ ion của một liên kết giữa hai nguyên tố.



Bảng 2.2. Phần trăm đặc tính của các liên kết theo hiệu độ âm điện

$\Delta\chi$	0	0,5	1,0	1,5	1,8	2,0	2,5	3,0	3,2
Đặc tính liên kết ion %	0	6	22	43	55	63	79	89	92
Đặc tính liên kết cộng hoá trị %	100	94	78	47	45	37	21	11	8

Qua bảng trên ta nhận thấy khi $\Delta\chi = 0$ liên kết mang 100% đặc tính cộng hoá trị (liên kết cộng hoá trị thuần túy), ở giá trị $\Delta\chi = 1,8$ mới chỉ đạt 55% đặc tính ion. Ngoài ra ta cũng thấy không có liên kết hoá học nào mang 100% đặc tính ion.

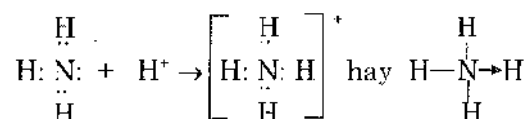
Liên kết cộng hoá trị tương đối bền. Năng lượng liên kết vào cỡ hàng chục kcal/mol.

Liên kết cho nhận

Liên kết cho nhận còn gọi là liên kết phối trí có thể xem là *một dạng đặc biệt của liên kết cộng hoá trị*. Trong liên kết này cặp electron dùng chung chỉ do một nguyên tử đưa ra gọi là chất cho, còn nguyên tử kia có orbital trống gọi là chất nhận.

Ví dụ sự hình thành ion amoni từ phân tử amoniac và ion hydro.

Nguyên tử N trong NH₃ còn một đôi electron chưa liên kết (đóng vai trò chất cho), ion H⁺ có orbital trống do đó có thể nhận đôi electron của N.



Như vậy *điều kiện để hình thành liên kết cho - nhận* là chất cho phải có ít nhất một đôi electron chưa liên kết và chất nhận phải có orbital trống.

Người ta thường dùng dấu mũi tên để chỉ liên kết cho nhận. Tuy nhiên trong thực tế các liên kết này hoàn toàn giống liên kết cộng hóa trị thông thường. Liên kết này thường tồn tại trong các phân tử phức chất. Khi đó, ion trung tâm là nguyên tử có nhiều orbital trống, các phối tử là các nhóm có cặp electron chưa liên kết.

d. Liên kết kim loại

Là loại liên kết tổ hợp giữa liên kết ion và liên kết cộng hóa trị, tức là, có sự xen phủ điện tích âm chung của các electron toàn mạng tinh thể và lực hút tĩnh điện giữa các electron tự do và ion dương ở nút mạng. Liên kết này vững bền tạo ra sự đặt khít và rắn chắc cho khối kim loại.

Ngoài ra, các electron tự do còn tạo ra sự đặc trưng cho tính ánh kim của kim loại khác nhau. Nó quy định bởi số lượng electron tự do, kiểu mạng tinh thể và số electron hóa trị của nguyên tử kim loại.

Ví dụ: Au có màu vàng; Ag có màu trắng ánh xám; Cu có màu cam đỏ...

c. Liên kết Van de Waal

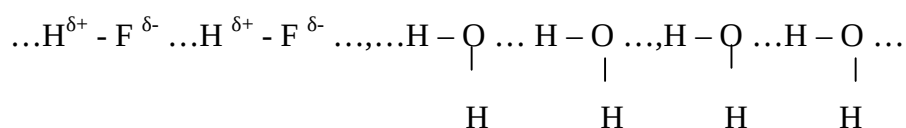
Tập hợp các loại lực tương tác lưỡng cực – lưỡng cực nhất thời, tương tác hấp dẫn và tương tác khuếch tán gọi là *lực Van de Waal*. Chúng chỉ có độ lớn chỉ vài cal/mol nhỏ hơn nhiều so với vài chục, thậm chí vài trăm cal/mol của các loại liên kết trên đây. Tuy nhiên, liên kết Van de Waal quyết định nhiều tính chất vật lý của vật chất, chẳng hạn, nhiệt độ sôi (điểm sôi), nhiệt độ nóng chảy (điểm chảy), nhiệt độ chuyển pha, độ tan, trạng thái tập hợp (rắn-lỏng-khí).

c. Liên kết hydro

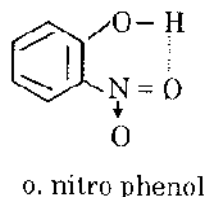
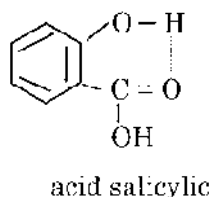
Liên kết hydro được hình thành ở những hợp chất trong đó hydro liên kết với nguyên tử của nguyên tố khác có độ âm điện lớn ($\chi > 3,0$) và bán kính nhỏ như N, O, F. Các liên kết này bị phân cực và trên nguyên tử H có một phần điện tích dương. Trong khi đó các nguyên tử N, O, F mang một phần điện âm và do đó ngoài liên kết cộng hóa trị nó còn có thể tương tác với các nguyên tử H của phân tử bên cạnh hình thành một liên kết yếu gọi là liên kết hydro. Các liên kết này thường được biểu diễn bằng những dấu chấm.

Có 2 dạng liên kết hydro: *Liên kết hydro liên phân tử* và *liên kết hydro nội phân tử*.

- Liên kết hydro liên phân tử: liên kết hydro có thể hình thành giữa các phân tử. Ví dụ:



- Liên kết hydro nội phân tử: liên kết hydro xuất hiện trong cùng một phân tử. **Ví dụ:**



Liên kết hydro là liên kết yếu, năng lượng liên kết nhỏ và độ dài liên kết lớn. Tuy nhiên nó có ảnh hưởng nhiều đến tính chất vật lí và hoá học của phân tử. Ví dụ:

Do có liên kết hydro, H_2O có nhiệt độ sôi cao hơn H_2S có cấu tạo tương tự với nó.

Các phân tử hữu cơ mang nhóm O - H có nhiệt độ sôi cao hơn các đồng phân của chúng không chứa liên kết này; alcol so với ether; acid so với ester...

Alcol tan vô hạn trong nước là do tạo được liên kết hydro với nước.

Liên kết hydro tạo ra giữa các nhóm $-\text{C}=\text{O}$ và $-\text{NH}$ của acid amin trong các chuỗi polypeptid đã duy trì được cấu trúc không gian của phân tử protein.

Tóm lại các thuyết cổ điển về liên kết cho phép mô tả và phân loại một cách đơn giản liên kết hoá học, từ đó giải thích được một số tính chất của phân tử. Tuy nhiên các thuyết này có một số hạn chế sau đây:

- Nhiều hợp chất hay ion không thoả mãn qui tắc bát tử nhưng vẫn tồn tại một cách bền vững, ví dụ : NO , NO_2 , Fe^{2+} ...
- Chưa chỉ ra được bản chất của lực liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử là gì.
- Không cho biết cấu trúc không gian của các phân tử.

Phân tử là những hệ hạt vi mô, vì vậy lí thuyết về liên kết và cấu tạo phân tử phải được xây dựng trên cơ sở của cơ học lượng tử (CHLT).

Năm 1927 ra đời hai thuyết CHLT về liên kết bổ xung cho nhau. Đó là thuyết liên kết hoá trị - hóa trị của nguyên tử và thuyết orbital phân tử (MO).

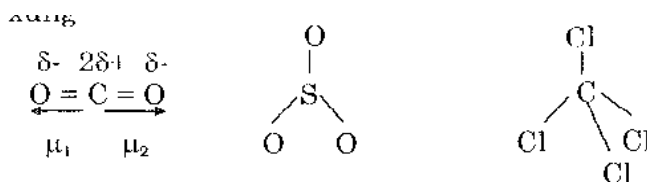
Luận điểm chủ yếu của các thuyết này là liên kết hoá học được hình thành do sự tổ hợp các AO của các các nguyên tử liên kết để tạo ra một hệ mới có năng lượng nhỏ hơn hệ ban đầu mà đó chính là phân tử.

2.2 SỰ PHÂN CỰC CỦA PHÂN TỬ

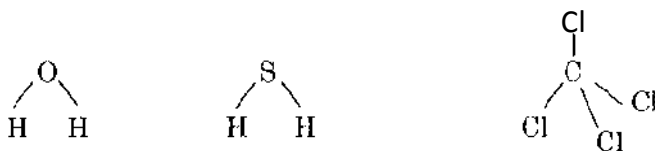
Một phân tử được gọi là phân cực khi trọng tâm điện tích dương không trùng với trọng tâm điện tích âm. Khoảng cách giữa hai trọng tâm gọi là độ dài lưỡng cực .

Khi phân tử chỉ gồm hai nguyên tử nếu liên kết là phân cực thì phân tử cũng phân cực và độ dài lưỡng cực chính là độ dài liên kết. Ví dụ các phân tử HCl, HBr, CO, NO... là các phân tử phân cực.

Những phân tử có 3 nguyên tử trở lên chỉ phân cực khi trong phân tử có liên kết phân cực và các liên kết phân cực không triệt tiêu nhau (phân tử có cấu trúc bất đối xứng). Ví dụ CO₂, SO₃, CCl₄ là các phân tử không phân cực vì chúng có cấu trúc đối:



Trong khi đó các phân tử H₂O, SO₂, CHCl₃ là các phân tử phân cực vì có cấu trúc phân tử bất đối xứng



Để đánh giá độ phân cực của phân tử người ta dùng đại lượng momen lưỡng cực, cũng được kí hiệu là μ , và tính bằng Đơbai. Độ phân cực của phân tử phụ thuộc vào điện tích của trọng tâm và khoảng cách giữa 2 trọng tâm điện tích.

Bảng 2.3. Momen lưỡng cực của một số phân tử

Phân tử	BeCl ₂	CO ₂	SO ₃	H ₂ O	H ₂ S	SO ₂	NH ₃	CH ₃ Cl
μ p.t (D)	0	0	0	1,86	1,02	1,60	1,46	1,86

Momen lưỡng cực của nhiều phân tử có thể xác định được bằng con đường thực nghiệm hoặc tính toán dựa vào momen lưỡng cực của liên kết.

Momen lưỡng cực là một thông số được sử dụng trong nghiên cứu cấu trúc của phân tử.

Sự phân cực của phân tử có ảnh hưởng đặc biệt đến một số tính chất vật lí của phân tử: các phân tử phân cực dễ dàng tan trong dung môi phân cực. Ngược lại các phân tử không phân cực lại dễ dàng tan trong dung môi không phân cực.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP TỰ LƯỢNG GIÁ

2.1. Theo qui tắc bát tử hãy biểu diễn liên kết trong các phân tử và ion sau đây: H₂O ; NH₃; NH₄⁺; CO₂; SO₂; SO₃; HNO₂; HNO₃; H₂SO₄.

2.2. Sự phân loại các liên kết dựa vào độ điện âm. Cho các ví dụ và nêu các điều kiện, quá trình hình thành các liên kết ion, liên kết cộng hoá trị, liên kết cho nhận.

2.3. Điều kiện hình thành liên kết hydro, năng lượng liên kết. Nêu những ví dụ cho thấy ảnh hưởng của liên kết hydro đến tính chất vật lý của các chất.

2.4. Hãy nêu những luận điểm cơ bản của thuyết liên kết hoá trị (VB).

2.5. Cho ví dụ, đặc điểm của liên kết π và liên kết σ . So sánh và giải thích về độ bền của hai liên kết này.

2.6. So sánh độ dài liên kết và độ bền liên kết trong các ion và phân tử:

O-O (trong H₂O₂) và O₂.

2.7. Khi nào một liên kết bị phân cực? một phân tử phân cực? Phân tử nào sau đây bị phân cực: CO₂, H₂O, CHCl₃, SO₂, SO₃ tại sao?

2.8. Tại sao CCl_4 không tan trong nước còn $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ lại tan vô hạn trong nước.

2.9. Dựa vào độ âm điện, hãy so sánh độ phân cực của các mối liên kết : Na – F; K – Cl; CaO; H – P; C – H.

2.10. Viết cấu trúc Lewis cho các phân tử sau:



Chương 3

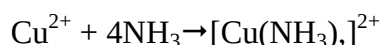
PHỨC CHẤT

Mục tiêu bài học: sau khi ọc xong sinh viên có khả năng

1. Gọi được tên của các hợp chất phức.
2. Biết được khái quát một số tính chất của phức.
3. Biết được một số phương pháp điều chế một số hợp chất phức

3.1 KHÁI NIỆM VỀ PHỨC CHẤT

Trong dung dịch, một số ion kim loại có thể kết hợp với các anion hay phân tử trung hoà tạo ra những tổ hợp mới gọi là phức chất. Như vậy, *Phức chất là những hợp chất được cấu tạo từ những phân tử hay ion cấu thành cầu nội có sự phối trí phức tạp và chúng tồn tại các nút mạng tinh thể và trong dung dịch.*



glycin (gly)

Nhiều phức chất phổ biến trong tự nhiên và đóng vai trò quan trọng trong các quá trình sinh học.

Ví dụ: Hemoglobin của máu là phức của Fe^{2+} , clorophyl của cây xanh là phức của Mg^{2+} .

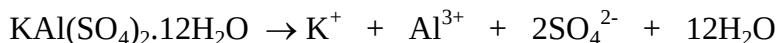
Phản ứng tạo phức có ứng dụng rộng rãi trong phân tích hoá học và trong điều trị (phương pháp phân tích complexon, điều trị nhiễm độc chì...).

3.1.1 Phân biệt phức chất và muối kép

- Muối kép là muối chứa nhiều thành phần cation và anion, khi phân li trong

dung dịch giải phóng các ion đơn có tính chất là chất điện li. Ví dụ như phèn chua $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O, \dots$

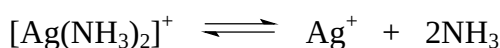
Khi hòa tan vào nước:



- Phức chất của Ag^+ với NH_3 chẳng hạn: $[Ag(NH_3)_2]Cl$ khi tan trong nước, chúng phân li như sau:



sau đó, ion phức $[Ag(NH_3)_2]^+$ rất bền và điện li rất ít và không hoàn toàn:



3.1.2 Cấu tạo phức chất

Phức chất thường gồm hai phần: *[cầu nội]* và *cầu ngoại*.

Ví dụ: $K_4[Fe(CN)_6]$ Kali hexacyano ferat (II)

$[Cu(NH_3)_4] SO_4$ Tetraamin đồng(II) sulfat

Cầu nội được viết trong ngoặc vuông và thường là cation hoặc anion $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Phức có cầu nội trung hoà thì không có cầu ngoại, ví dụ $[Cu(gly)_2]$.

Ion kim loại nằm trong cầu nội được gọi là ion tạo phức hay ion trung tâm và thường là ion của các kim loại chuyển tiếp như: Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; Co^{3+} ; Ni^{2+} ; Cu^{2+} ...

Các phân tử hay anion liên kết với ion trung tâm gọi là các phối tử hay Ligan. Các phối tử có thể có một hoặc nhiều cặp electron chưa chia sẻ, ví dụ: NH_3 ; H_2O ; OH^- ; ...

Ion trung tâm và phối tử liên kết với nhau bằng các liên kết phối trí.

3.2 PHÂN LOẠI HỢP CHẤT PHỨC

Về cơ bản, hợp chất phức được chia thành 4 loại:

3.2.1 Phức cation

Phức chất này có cầu nội là ion phức mang điện tích dương bao gồm: ion trung tâm phối trí (liên kết) với các phối tử xung quanh. Ví dụ: $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$, ...

3.2.2 Phức anion

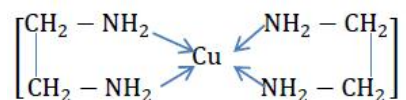
Phức chất này có cầu nội là ion phức mang điện tích âm bao gồm: ion trung tâm phối trí (liên kết) với các phối tử xung quanh. Ví dụ: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, ...

3.2.3 Phức trung hòa

Phức chất này chỉ có cầu nội là ion phức không mang điện tích bao gồm: ion trung tâm phối trí (liên kết) với các phối tử xung quanh làm triệt tiêu điện tích. Ví dụ: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4]$, ...

3.3.4 Phức chelat (phức vòng càng hay càng cua)

Những phối tử có số phối trí từ 2 trở lên thường phối trí với ion trung tâm thành các vòng tạo thành các loại phức càng hay phức chelat. ví dụ:



3.3 GỌI TÊN HỢP CHẤT PHỨC

Tên gọi của phức chất được gọi như sau: **Tên cation + tên anion.**

Tùy theo loại phức chất mà tên cầu nội được gọi khác nhau tương ứng với Ligan tương ứng. Tên Ligan được qui định như sau:

* Ligan trung hòa

H_2O	Aqua hoặc aquo
NH_3	Ammin
CO	Cacbonyl
NO	Nitrosyl
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	Pyridin

* Ligan anion

HO^-	Hidroxo
X^-	Halogeno

ví dụ: Cl^- Cloro Br^- Bromo

I^-	Iodo
^-CN	cyano
$^-\text{NH}_2$	amido
SO_4^{2-}	sunfato
CO_3^{2-}	cacbonato
O^{2-}	Oxo
NO_2^-	Nitrito
$^-\text{NO}_2$	Nitro
CH_3COO^-	Axetato

*** Ligan cation**

Các phối tử này được thêm sau là đuôi –ium.

Số lượng phối tử được đọc theo tiếng hy Lạp: 1 – mono (thông thường không ghi); 2 – đi; 3 – tri; 4 – tetra; 5 – penta...

Tên ion trung tâm của kim loại gọi theo tiếng Latin thêm đuôi “at”: Sắt – ferat; thủy ngân – mercurat; nhôm – aluminat; đồng – cuprat; ...

Khi cầu nội chứa nhiều loại Ligan thì thứ tự gọi: Ligan trung hòa → Ligan cation → Ligan anion.

Khi các Ligan cùng loại ta ưu tiên gọi lần lượt theo thứ tự chữ cái alphabet.

Theo nguyên tắc:

Cation (đọc trước) + Anion (đọc sau)

3.3.1 Phức cation

Trình tự gọi: $[\text{Cầu nội}]$ + cầu ngoại

$[\text{Cầu nội}]$: **Tên ion trung tâm(số ôxi hóa) + số phối tử + tên phối tử + “o”**

Ví dụ: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} \rightarrow$ Bạc(I)điammin clorua hay Bạc điammin clorua

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \rightarrow$ Coban(III)têtramminđiclô clorua

Một số tài liệu còn gọi tên ion phức chất theo công thức sau:

Số phối tử + tên phối tử “o” + tên ion trung tâm (số ôxi hóa)

3.3.2 Phức anion

Trình tự gọi: Cầu ngoại + [cầu nội]

[Cầu nội] : Số phối tử + tên phối tử + tên ion trung tâm “at”(số ôxi hóa)

Ví dụ: $K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow$ Kali hexacyanoferrat(II)

3.3.3 Phức trung hòa

Trình tự gọi: [cầu nội]

Cách gọi tên tương tự tên phức anion nhưng ion trung tâm không thêm đuôi “at” và số ôxi hóa:

[Cầu nội] : Số phối tử + tên phối tử + tên ion trung tâm

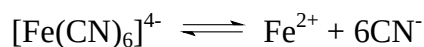
Ví dụ: $[Pt(NH_3)_2Cl_2] \rightarrow$ Diamminđicloroplatin

3.4 MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA PHỨC CHẤT

Trong dung dịch phức chất phân li hoàn toàn thành ion phức (cầu nội) và ion đơn (cầu ngoại), Ví dụ:



Sau đó các ion phức chỉ điện li một phần thành ion trung tâm và phối tử:



Hằng số cân bằng của quá trình điện li một ion phức gọi là *hằng số không bền* của phức, kí hiệu là K_{KB}

$$K_{Kb} = \frac{[Fe^{2+}][CN^-]^6}{[Fe(CN)_6]^{4-}}$$

Tương tự như các hằng số K_a ; K_b đặc trưng cho khả năng điện li của acid và base yếu, hằng số K_{Kb} của phức càng lớn thì phức càng không bền.

Sự tạo phức có ảnh hưởng lớn đến độ tan của những chất điện li ít tan.

Ví dụ: tích số tan của AgCl bằng $1,8 \cdot 10^{-10}$ chứng tỏ AgCl rất ít tan trong nước. Nhưng nếu hoà tan AgCl trong dung dịch có chứa NH_3 thì độ tan của nó sẽ tăng lên hàng ngàn hay chục ngàn lần do khả năng tạo phức của Ag^+ với amoniac.

Như vậy sự tạo phức làm tăng độ tan của một chất điện li khó tan.

Tính chất từ

Tính chất từ của các phức chất có liên quan với cấu trúc electron của chúng. Tính chất từ của một phân tử được xác định bởi momen từ của nó.

Hai kiểu từ tính phổ biến nhất trong các phức chất vô cơ là :

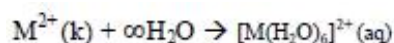
Nếu hệ thống nguyên tử trong phân tử phức chất không có momen từ riêng thì phức chất có **tính chất nghịch từ**.

Khi có mặt momen từ riêng thì phức chất có **tính thuận từ**.

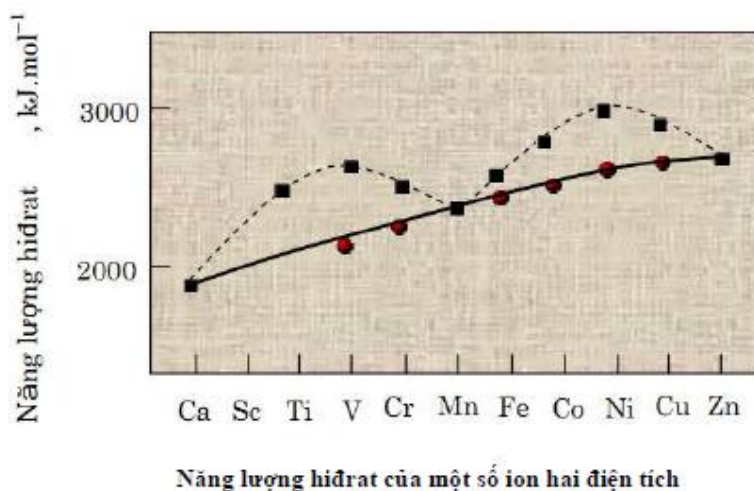
Nói cách khác, các phức chất nghịch từ không chứa electron độc thân (tất cả các electron đều cặp đôi) và không bị nam châm hút.

Hiệu ứng nhiệt động

Trước hết, chúng ta xét nhiệt hydrat hoá của các ion kim loại chuyển tiếp dãy 3d, nghĩa là năng lượng của phản ứng:



Năng lượng hydrat hoá này (ΔH_h) có thể xác định được bằng thực nghiệm dựa trên chu trình nhiệt động học và trên hình chúng được biểu diễn bằng các chấm vuông.



Từ hình vẽ trên ta thấy rằng nếu nối các điểm tương ứng với ba ion Ca^{2+} nghĩa là tương ứng với các ion có năng lượng bền hoá bởi trường tinh thể bằng không thì thu được một đường cong đều gần với đường thẳng. Các trị số ΔH_h của các ion khác đều nằm cao hơn đường cong này. Nếu lấy các trị số ΔH_h xác định bằng thực nghiệm trừ đi năng lượng bền hoá tương ứng của mỗi ion thì các kết quả thu được (biểu diễn bằng các hình tròn

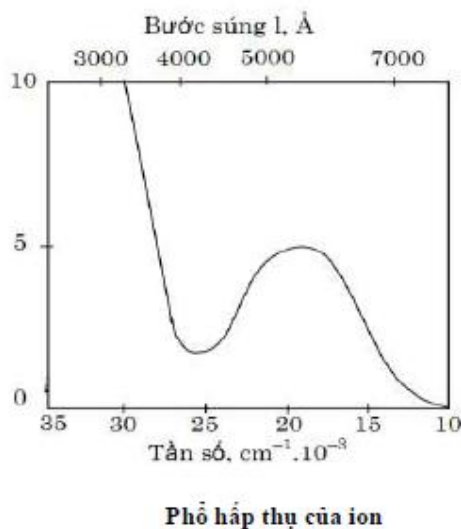
nhỏ) vừa vặn nằm trên đường cong đều. Nếu làm ngược lại, ta có thể tìm được năng lượng bền hóa từ các dữ kiện ΔH_h thực nghiệm và từ đó có thể tính được đại lượng thông số tách Δ_o .

Đối với các phức chất hydrat của các kim loại chuyển tiếp ở trạng thái hoá trị ba, các đường cong thu được cũng tương tự như của các kim loại chuyển tiếp hoá trị hai.

Sự phù hợp giữa các giá trị Δ_o thu được từ các dữ kiện quang phổ và các dữ kiện nhiệt động là một minh chứng về sự đúng đắn của sự tách mức năng lượng của các obitan d.

Quang phổ hấp phụ

Đa số phức chất của kim loại chuyển tiếp là những hợp chất có màu, nghĩa là chúng có khả năng hấp thụ chọn lọc năng lượng ở vùng trông thấy của quang phổ. Chúng còn có khả năng hấp thụ năng lượng cả trong vùng tử ngoại (phổ tử ngoại) và vùng hồng ngoại (phổ hồng ngoại).



Có thể sử dụng hệ số hấp thụ mol ϵ để đánh giá cường độ của các dải phổ của phức chất kim loại chuyển tiếp.

3.5 ĐIỀU CHẾ PHỨC CHẤT

Khi sử dụng một phản ứng nào đó để tổng hợp phức chất thì điều kiện cần là phản ứng đó phải có khả năng tiến hành việc chọn phương pháp tổng hợp phụ thuộc vào hệ nghiên cứu và không phải tất cả các phương pháp đều có thể được sử dụng để tổng hợp

các phức chất. Cần phải tìm được phản ứng cho hiệu suất tổng hợp cao. Tiếp theo là tìm phương pháp thích hợp để tách được sản phẩm ra khỏi hỗn hợp phản ứng. Thông thường người ta sử dụng phương pháp làm bay hơi dung môi và làm lạnh hỗn hợp phản ứng đậm đặc bằng nước đá và muối.

Có thể phải thêm một vài tinh thể nhỏ của hợp chất để tạo mầm hoặc khuấy nhẹ để gây ra sự kết tinh.

– Thêm từ từ dung môi trộn lẫn với dung môi của hỗn hợp phản ứng, nhưng không hòa tan hợp chất, để làm kết tủa sản phẩm từ hỗn hợp dung môi (cũng có thể sử dụng thêm các biện pháp như cách ở trên).

– Nếu phức chất điều chế là anion (hoặc cation) thì có thể tách nó bằng cách thêm cation

(hoặc anion) thích hợp để tạo thành hợp chất ít tan.

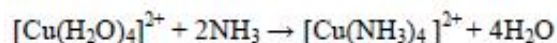
Đối với các phức chất có chứa liên kết kim loại-carbon, ví dụ các phức chất cơ kim, cacbonyl kim loại v.v... thì để tách chúng ngoài các phương pháp trên còn có thể tinh chế chúng bằng cách thăng hoa, chưng cất hoặc sắc ký.

Tổng hợp các phức chất dựa vào phản ứng thế

Phản ứng thế được sử dụng để tổng hợp các phức chất linh động cũng như các phức chất tro

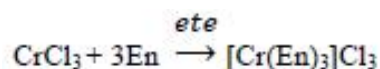
Phản ứng thế trong dung dịch nước

Đây là phương pháp thông thường nhất để tổng hợp các phức chất kim loại. , phức chất $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ dễ dàng được điều chế bằng cách cho lượng dư amoniac tác dụng với dung dịch nước của CuSO_4 :

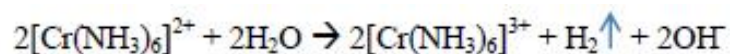


Phản ứng thế trong dung môi không nước

Các phản ứng điều chế phức chất kim loại trong dung môi không nước hoặc trong hỗn hợp nước-dung môi hữu cơ hiện nay được tiến hành rộng rãi. Nếu dùng muối khan của crom (III) và dung môi không nước thì phản ứng sẽ diễn ra dễ dàng

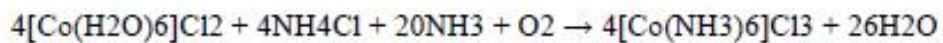


Tổng hợp các phức chất dựa vào phản ứng oxi hoá - khử



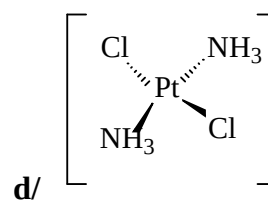
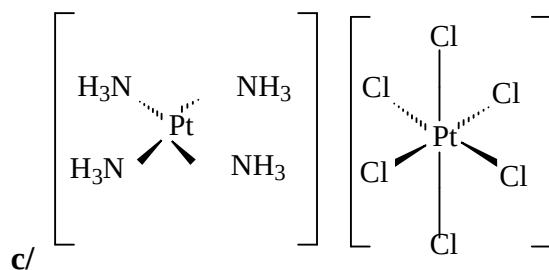
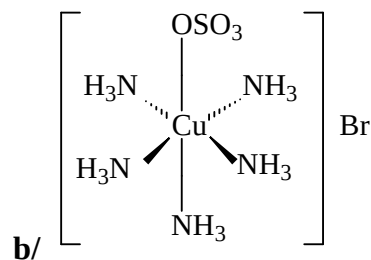
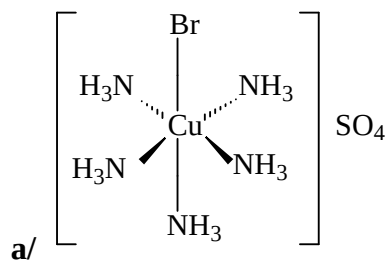
Chẳng hạn, phức chất

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ được điều chế bằng cách dùng O_2 không khí (hoặc một chất oxi hóa khác) oxihoá hỗn hợp muối CoCl_2 và NH_3 khi có mặt muối amoni clorua:



CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP TỰ LƯỢNG GIÁ

3.1. Gọi tên một số phức chất sau:



3.2. Vitamin B12 được dùng để trị bệnh thiếu máu ác tính và nhiều bệnh khác. Chúng là phức chất của ion trung tâm nào? Viết công thức cấu tạo của phức chất này?

3.3. Hãy viết công thức cấu của 5 hợp chất phức chelat?

Chương 4

NHIỆT – ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG HÓA HỌC

Mục tiêu bài học: Sau khi học xong chương này, sinh viên có khả năng:

1. Trình bày được khái niệm enthalpy.
2. Vận dụng được những định luật của nhiệt hoá học để tính toán hiệu ứng nhiệt của những phản ứng hoá học khác nhau.
3. Trình bày được nội dung và giải thích biểu thức nguyên lý thứ hai của nhiệt động học.
4. Nêu được ý nghĩa của các hàm trạng thái: entropy và năng lượng tự do trong nghiên cứu các phản ứng hoá học.

- Nhiệt động học nghiên cứu những qui luật chuyển hoá giữa các dạng năng lượng khác nhau.

- Cơ sở của nhiệt động học là hai nguyên lý rút ra từ cuộc sống của con người. Gọi là các nguyên lý vì sự đúng đắn của chúng không thể chứng minh được bằng con đường toán học mà chỉ được kiểm nghiệm bằng thực tiễn.

- Nhiệt động học hoá học sử dụng những kết quả nghiên cứu của nhiệt động học vào hoá học để tính toán về biến đổi năng lượng trong các phản ứng và rút ra một số đại lượng để xét đoán chiều hướng của một phản ứng hoá học.

4.1 KHÁI NIỆM

4.1.1 Enthalpy, hiệu ứng nhiệt

Trong một quá trình đẳng áp (áp suất không đổi) nếu hệ không sinh công có ích ta có:

$$\Delta U = Q - P \cdot \Delta V \quad \text{hay} \quad Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

$$Q_p = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1 = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Kí hiệu $U + PV = H$ ta có:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (4.1)$$

Như vậy ***nhiệt trao đổi trong một quá trình đẳng áp bằng biến thiên của một đại lượng mới gọi là enthalpy kí hiệu bằng H***. Nội năng và enthalpy có bản chất giống nhau, đều là năng lượng tiềm tàng bên trong một hệ hay vật bất kì.

$$H = U + PV \quad \text{hay} \quad \Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

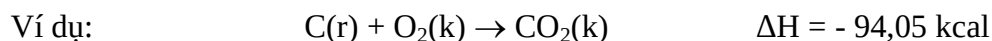
Các phản ứng hoá học thường được thực hiện trong điều kiện áp suất khí quyển không đổi và nếu không có sự thoát ra hay hấp thụ các chất khí ($\Delta V = 0$) thì

$$\Delta H = \Delta U \quad H = U$$

Lượng nhiệt toả ra hay hấp thu vào trong một phản ứng hoá học được gọi là nhiệt (hay hiệu ứng nhiệt) của phản ứng.

Hiệu ứng nhiệt của phản ứng thường được kí hiệu bằng biến thiên của enthalpy ΔH (vì phản ứng hoá học thường thực hiện ở áp suất không đổi và không sinh công có ích).

Phương trình phản ứng hoá học có ghi rõ trạng thái của các chất và hiệu ứng nhiệt được gọi là phương trình nhiệt hoá học.



Tùy thuộc vào bản chất của phản ứng mà nhiệt phản ứng được gọi theo những tên khác nhau: *nhiệt sinh* (hay nhiệt tạo thành) *nhiệt cháy* (hay nhiệt đốt cháy) *nhiệt nguyên tử hoá*, *nhiệt phá vỡ liên kết* (hay năng lượng liên kết).

4.1.2 Nhiệt tạo thành

Nhiệt tạo thành của một chất là hiệu ứng nhiệt của phản ứng tạo ra 1 mol chất đó từ các đơn chất ở trạng thái bền vững. Ký hiệu là ΔH_s . Nếu nhiệt tạo thành được xác định ở điều kiện tiêu chuẩn, ta có: ΔH_s° .

Ví dụ nhiệt của phản ứng:



gọi là nhiệt sinh của Al_2O_3 và kí hiệu là ΔH°_s

Lưu ý:

- Nhiệt sinh xác định ở điều kiện 1 atm và 298°K được gọi là nhiệt sinh tiêu chuẩn và kí hiệu là ΔH°_s .

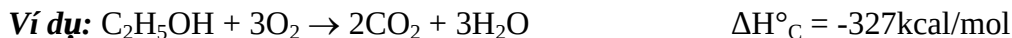
- Nhiệt sinh của các đơn chất bền bằng 0.

Bảng 4.1. Nhiệt sinh tiêu chuẩn, entropy tuyệt đối và biến thiên năng lượng tự do sinh tiêu chuẩn của một số hợp chất

Hợp chất	Công thức	Trạng thái	$\Delta H^\circ_s(\text{kcal/mol})$	$S^\circ (\text{cal/mol.K})$
Hydro	H_2	k	0	31,2
Oxy	O_2	k	0	49,0
Nitơ	N_2	k	0	45,8
Clo	Cl_2	k	0	53,3
Carbon	C	r	0	1,4
Natri	Na	r	0	12,2
Nước	H_2O	l	-68,3	16,7
Carbon oxyd	CO	k	- 26,4	47,3
Carbon dioxyd	CO_2	k	-94,1	51,1
Amoniac	NH_3	k	- 11,0	45,8
Amoniac	NH_3	dd	- 19,3	
Hydroclorid	HCl	k	-22,1	44,7
Natri clorid	NaCl	r	-98,6	17,32
Anhydrid sulfurơ	SO_2	k	-71,0	59,3
Anhydrid sulfuric	SO_3	k	-94,5	61,4
Methan	CH_4	k	-17,9	44,5
Ethan	C_2H_6	k	-20,4	54,8
Ethylen	C_2H_4	k	+12,5	52,5
Acetylen	C_2H_2	k	+54,2	48,0
Benzen	C_6H_6	l	+11,7	64,4
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	l	-66,4	38,4
Acetaldehyd	CH_3CHO	l	- 39,8	63,56
Aceton	CH_3COCH_3	l	- 59,3	47,55
a.Acetic	CH_3COOH	l	1 lò 7	38,2
L Alanin	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	r	-134,6	30,91
Glycin	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	r	-128,5	24,76
Ure	CH_2CONH_2	r	-76,3	25
Saccharose	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	r	-531,5	86,19
Glycerin	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	l	-160,45	48,95

4.1.3 Nhiệt đốt cháy

Nhiệt đốt cháy của một chất là hiệu ứng nhiệt của phản ứng đốt cháy 1 mol chất đó để tạo ra các oxit cao nhất.



Lưu ý:

- Nhiệt cháy xác định ở điều kiện tiêu chuẩn được gọi là nhiệt cháy tiêu chuẩn và được kí hiệu là ΔH°_c
- Nhiệt cháy của các oxit cao nhất bằng 0.

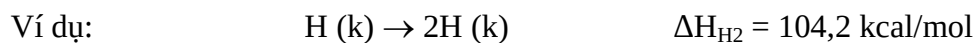
Bảng 4.2. Nhiệt đốt cháy tiêu chuẩn của một số chất

Hợp chất	Trạng thái	ΔH°_c (kcal/mol)	Hợp chất	Trạng thái	ΔH°_c (kcal/mol)
Hydro	k	-68,3	Phenol	l	- 372,0
Methan	k	-212,8	Aceton	l	- 430,9
Ethan	k	-372,8	a.Acetic	l	- 208,3
Ethylen	k	-337,2	a.Benzoic	r	-771,8
Acetylen	k	-310,6	Ethyl acetat	l	- 538,0
Benzen	l	- 783,4	Anilin	l	-811,9
Naphtalen	r	-123,0	Toluen	l	- 934,5
Clorotorm	l	-89,2	Methanol	l	- 173,7
CCl_4	l	-37,3	Ethanol	l	- 326,7

4.1.4 Nhiệt nguyên tử hoá

Nhiệt nguyên tử hoá của một chất là nhiệt lượng cần thiết để phân huỷ 1 mol chất ở thể khí thành các nguyên tử ở thể khí (nhiệt của phản ứng phân huỷ 1 mol chất ở thể khí thành các nguyên tử ở thể khí)

Nhiệt nguyên tử hoá được kí hiệu bằng ΔH



4.1.5 Năng lượng liên kết

Năng lượng liên kết là năng lượng cần thiết để phá vỡ 1 mol liên kết thành các nguyên tử ở thể khí (nhiệt của phản ứng phá vỡ 1 mol liên kết để tạo thành các nguyên tử).

Năng lượng liên kết được kí hiệu bằng E.

Bảng 4.3. Năng lượng liên kết trung bình của một số liên kết

Liên kết	Phân tử	E (kcal/mol)	Liên kết	Phân tử	E (kcal/mol)
H – H	H ₂	104,2	O – H	H ₂ O	110,0
C – H	CH ₄	99,0	O – H	ROH	104,7
C – C	C ₂ H ₆	78,0	N – H	NH ₃	93,4
C = C	C ₂ H ₄	140,0	C – N	RNH ₂	65,9
C ≡ C	C ₂ H ₂	193,0	N ≡ N	N ₂	225,4
C – C	C ₆ H ₆	120,0	S – H	H ₂ S	82,0
C – O	C ₂ H ₅ OH	75,0	S = O	SO ₂	92,0
C = O	Ceton	156,0	Cl – Cl	Cl ₂	58,0
C = O	Aldehyd	150,0	H – Cl	HCl	103,2
C = O	CO ₂	168,0	O – O	H ₂ O ₂	33,0
C ≡ N	HCN	207,9	O = O	O ₂	117,0

Lưu ý: giữa nhiệt nguyên tử hoá và năng lượng liên kết có mối liên hệ với nhau

Ví dụ: E_{H-H} là năng lượng liên kết giữa hai nguyên tử hydro trong phân tử H₂. Năng lượng này cũng chính bằng nhiệt nguyên tử hoá của H₂ $\Delta H_{H_2} = E_{H-H}$

Như vậy đối với phân tử gồm 2 nguyên tử thì nhiệt nguyên tử hoá bằng năng lượng liên kết nhưng đối với phân tử có nhiều nguyên tử thì nhiệt nguyên tử hoá bằng tổng năng lượng của các liên kết.

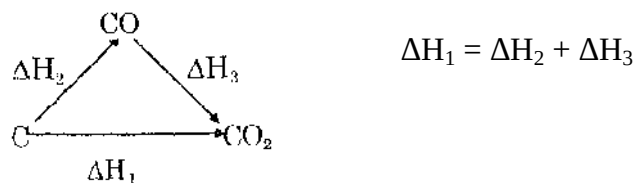
Ví dụ với phân tử CH₄ thì $\Delta H_{CH_4} = 4E_{C-H}$ (vì trong phân tử này có 4 liên kết C-H)

Một cách tương tự $\Delta H_{C_2H_4} = 4E_{C-H} + E_{C=C}$ (vì trong phân tử này có 4 liên kết C-H và 1 liên kết C=C)

4.1.6 Định luật Hess – Xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng

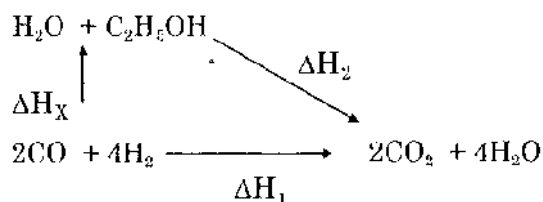
Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng chỉ phụ thuộc vào bản chất và trạng thái của các chất đầu và cuối mà không phụ thuộc vào cách thức diễn biến của phản ứng. Ví dụ với phản ứng $C \rightarrow CO_2$ có thể tiến hành theo 2 cách với các hiệu ứng nhiệt tương ứng:

Bằng thực nghiệm người ta xác định được:



$$\Delta H_1 = -94,1; \Delta H_2 = -26,4; \Delta H_3 = -67,6 \text{ kcal}$$

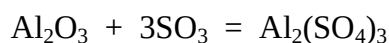
Cách 2:



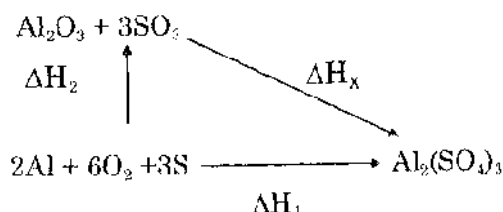
Ứng dụng của định luật Hess

Tính hiệu ứng nhiệt của một phản ứng dựa vào nhiệt tạo thành của các chất

Ví dụ: Xác định hiệu ứng nhiệt ΔH_x của phản ứng :



Biết ΔH_f° -399,1 -94,5 -821,0 kcal/mol



Theo định luật Hess ta có:

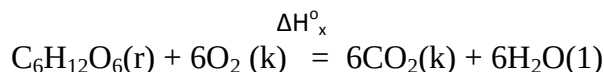
$$\Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

$$\Delta H_x = \sum \Delta H_{s(sp)}^\circ - \sum \Delta H_{s(tg)}^\circ$$

$$\Delta H_X = -821 - [3(-94,5) - 399,1] = 138,5 \text{ kcal.}$$

Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng bằng tổng nhiệt sinh của các chất sản phẩm trừ đi tổng nhiệt sinh của các chất, tham gia phản ứng.

Ví dụ: Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng Oxy-hoá glucose ở điều kiện chuẩn.

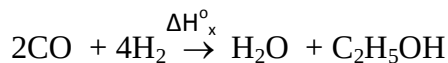


Biết ΔH_s° -304,6 -94,1 -68,3

$$\Delta H_x^\circ = 6(-94,1) + 6(-68,3) - (-304,6 + 0) = -670,0 \text{ kcal.}$$

Tính hiệu ứng nhiệt của một phản ứng dựa vào nhiệt đốt cháy của các chất

Ví dụ: Xác định hiệu ứng nhiệt ΔH_x của phản ứng:



Biết ΔH_c° -67,6 -68,3 -326,7 kcal/mol

Theo định luật Hess ta có:

$$\Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

$$\Delta H_X = \sum \Delta H_{C(tg)}^\circ - \sum \Delta H_{C(sp)}^\circ$$

$$\Delta H_X = [2(-67,6) + 4(-68,3)] - (-326,7) = -81,8 \text{ kcal}$$

Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng bằng tổng nhiệt đốt cháy của các chất tham gia trừ đi tổng nhiệt cháy của các chất sản phẩm phản ứng.

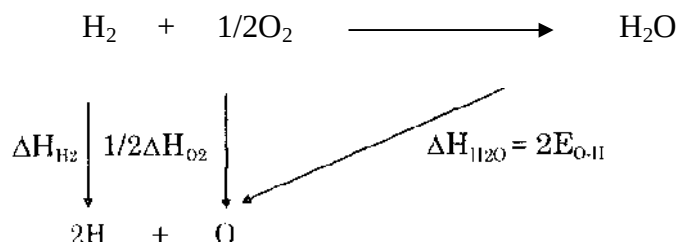
Những tính toán dựa vào nhiệt nguyên tử hoá và năng lượng liên kết

Ví dụ 1: Tính năng lượng liên kết O - H trong phân tử H_2O biết:

$$\Delta H_{S H_2O}^\circ = -57,8 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{H_2} = 104,2 \text{ kcal/mol} \quad \Delta H_2^\circ = 117,0 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_s^\circ$$



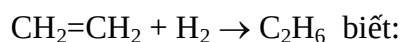
Theo định luật Hess ta có:

$$2E_{\text{O-H}} = \Delta H_{\text{H}_2} + 1/2\Delta H_{\text{O}_2} - \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$E_{\text{O-H}} = 1/2 (104,2 + 58,5 - 57,8) = 110 \text{ kcal/mol}$$

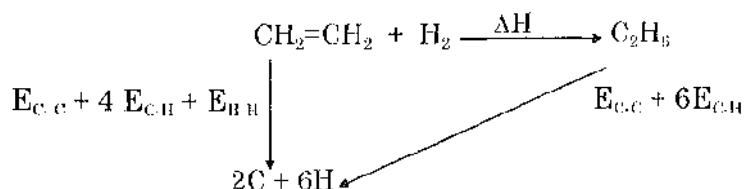
Ví dụ 2:

Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng hydro hoá ethylen:



$$E_{\text{C}=\text{C}} = 142,5 \text{ kcal/mol}; E_{\text{H-H}} = 104,2 \text{ kcal/mol}$$

$$E_{\text{C-H}} = 99,0 \text{ kcal/mol}; E_{\text{C}\equiv\text{C}} = 78,0 \text{ kcal/mol}$$



Theo định luật Hess ta có:

$$\Delta H = E_{\text{C}=\text{C}} + E_{\text{C}\equiv\text{C}} - 2E_{\text{C-H}} - E_{\text{H-H}}$$

$$= 142,5 + 104,2 - 2 \cdot 99,0 - 78,0 = -29,3 \text{ kcal/mol}$$

Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng bằng tổng năng lượng liên kết trong các chất tham gia trừ đi tổng năng lượng liên kết trong các chất sản phẩm phản ứng.

4.2 NGUYÊN LÝ THỨ II CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC – DỰ ĐOÁN KHẢ NĂNG TỰ DIỄN BIẾN CỦA PHẢN ỨNG HÓA HỌC

4.2.1 Nội dung và các cách phát biểu

Nội dung:

Nguyên lý thứ II đề cập đến một đặc tính khác của năng lượng. Đó là trong khi các dạng năng lượng khác có thể biến hoàn toàn thành nhiệt thì nhiệt lại chỉ có thể biến một phần thành các dạng năng lượng khác.

Phát biểu:

- Không thể có động cơ vĩnh cửu loại 2 là động cơ biến hoàn toàn nhiệt nhận được thành công (nói một cách khác là không thể có động cơ nhiệt làm việc mà không chịu một sự mất mát nhiệt nào).

- Nhiệt không thể tự truyền từ một vật lạnh sang một vật nóng hơn (Clausius 1850).

Nghiên cứu nguyên lý thứ II cho phép rút ra một số đại lượng làm tiêu chuẩn để xét đoán một phản ứng nhất định có thể tự xảy ra không.

4.2.2 Khái niệm về entropy

a. Quá trình tự diễn biến

Các quá trình tự diễn biến là quá trình tự nó có khả năng xảy ra mà không cần tác động từ bên ngoài.

Ví dụ:

Nhóm quá trình A

- Nước chảy từ chỗ cao đến chỗ thấp.
- Khí chuyển từ nơi có áp suất cao đến nơi có áp suất thấp.
- Nhiệt truyền từ vật nóng sang vật lạnh.

Trong nhóm này hệ mất dần khả năng sinh công (giảm năng lượng) và chuyển dần đến trạng thái cân bằng.

Nhóm quá trình B

- Cục nước đá tự chảy thành nước.

- Sự khuếch tán vào nhau của hai khí khác nhau,
- Nhiều phản ứng phân huỷ chất cũng tự xảy ra ví dụ: $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$

Trong nhóm này hệ chuyển từ trạng thái sắp xếp có trật tự sang trạng thái kém trật tự hơn.

Tất cả các quá trình tự diễn biến nói trên đều không thể tự xảy ra theo chiều ngược lại, chúng là những quá trình bất thuận nghịch.

b. Entropy

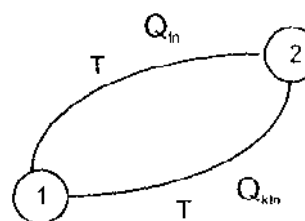
Trong các ví dụ ở nhóm A dễ dàng tìm thấy tiêu chuẩn để quá trình tự diễn biến. Đó là sự chênh lệch về độ cao (Δh), về áp suất (Δp), và về nhiệt độ (ΔT). Vậy nhóm B tiêu chuẩn tự diễn biến là gì? và tiêu chuẩn nào có thể áp dụng chung cho các quá trình tự diễn biến? đó là biến thiên của một đại lượng mới S gọi là entropy và kí hiệu là (ΔS).

Về ý nghĩa vật lí entropy là thước đo mức độ hỗn độn của vật chất: ứng với trạng thái có trật tự (ít hỗn độn) S có giá trị nhỏ, hệ ở trạng thái càng hỗn độn S có giá trị càng lớn.

Quá trình tự diễn biến có xu hướng đưa hệ từ trạng thái có trật tự sang trạng thái mất trật tự cũng có nghĩa là theo chiều tăng entropy ($\Delta S > 0$).

Đối với những quá trình có liên quan đến nhiệt

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T} \quad (4.2)$$



Q là nhiệt lượng mà hệ đã trao đổi trong quá trình hệ chuyển từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 còn T là nhiệt độ tại đó xảy ra sự trao đổi nhiệt.

Dấu $=$ đối với quá trình thuận nghịch, dấu $>$ đối với quá trình bất thuận nghịch.

Ví dụ: Tính biến thiên entropy của 1 mol nước đá nóng chảy chậm chạp (coi là thuận nghịch) ở $0^\circ\text{C} = 273\text{K}$, biết nhiệt nóng chảy của nước đá là $1436,3\text{cal/mol}$.

$$\Delta S = \frac{Q_{tn}}{T} = \frac{+1436,3}{273} = +5,26 \text{ cal} / \text{mol.K}$$

Từ biểu thức (2) có thể rút ra kết luận:

Trong một hệ cô lập ($Q=0$) thì một quá trình tự diễn biến (bất thuận nghịch) kèm theo sự tăng entropy của hệ $\Delta S > 0$, một quá trình thuận nghịch hay cân bằng có $\Delta S = 0$.

Nói một cách khác trong một hệ cô lập nếu biến thiên entropy của một quá trình có giá trị dương thì quá trình đó có thể tự diễn biến, nếu bằng 0 thì hệ nằm ở trạng thái cân bằng. Như vậy biến thiên entropy là một tiêu chuẩn để xét đoán một quá trình có tự xảy ra không trong hệ cô lập.

4.2.3 Năng lượng tự do và tiêu chuẩn tự diễn biến của một quá trình

Từ hai nhóm quá trình tự diễn biến nói trên ta thấy có hai khuynh hướng:

- Hệ giải phóng năng lượng ($\Delta H < 0$) và đạt tới trạng thái bền vững hơn.
- Hệ từ trạng thái có trật tự chuyển đến trạng thái vô trật tự ($\Delta S > 0$).

Như vậy cả hai yếu tố enthalpy và entropy quyết định khuynh hướng tự diễn biến của một quá trình nhất định. Để xét đoán một quá trình có thể tự xảy ra hay không cần phải đánh giá đồng thời hai yếu tố trên.

Nếu một quá trình nào đó có $\Delta H < 0$ và $\Delta S > 0$ thì chắc chắn là một quá trình tự diễn biến. Tuy nhiên điều gì sẽ xảy ra nếu một quá trình không đồng thời thoả mãn hai tiêu chuẩn trên và khi đó thì tiêu chuẩn nào cho phép đánh giá chiều hướng tự diễn biến.

Giải pháp này được thực hiện khi sử dụng một hàm trạng thái mới bao gồm cả hai yếu tố nói trên. Đó là *thế đẳng áp đẳng nhiệt* hay *năng lượng tự do*, kí hiệu G.

$$G = H - TS$$

Biến thiên năng lượng tự do khi hệ chuyển từ một trạng thái này sang một trạng thái khác được xác định bằng biểu thức:

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S \quad (4.3)$$

Như vậy ΔG là năng lượng liên quan với biến thiên năng lượng toàn phần của hệ ΔH trừ đi năng lượng làm tăng độ hỗn loạn của hệ $Q = T\Delta S$. Nói một cách khác ΔG là năng lượng được giải phóng bởi hệ và có thể thực hiện công có ích.

Vì rằng một hệ bất kì luôn luôn có xu hướng giảm năng lượng và sinh công nên một quá trình sẽ tự diễn biến khi $\Delta G < 0$. Khi $\Delta G = 0$ hệ đạt đến trạng thái cân bằng.

Từ biểu thức nguyên lí I: $\Delta U = Q + A' - P\Delta V$

Từ nguyên lí II ta có: $Q = T\Delta S$

Từ đó:

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

Nếu thay $H - TS = G$ ta có: $A' = G_2 - G_1 \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Từ biểu thức $G = H - TS$ ta thấy năng lượng tự do là một phần năng lượng toàn phần của hệ, phần đó trong biến đổi có thể sinh công có ích ($A' = \Delta G$), phần còn lại ($T\Delta S = Q$) không thể sinh công, tồn tại dưới dạng nhiệt, làm tăng độ hỗn loạn của hệ.

Như vậy để xem xét một quá trình có thể tự xảy ra không ta phải xác định ΔG .

4.2.4 Các phương pháp tính biến thiên năng lượng tự do của phản ứng

a. Tính theo biến thiên enthalpy và entropy

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Kí hiệu “ $^\circ$ ” để chỉ các giá trị lấy ở điều kiện tiêu chuẩn ($T = 298^\circ\text{K}$, $p = 1 \text{ atm}$)

ΔH° là hiệu ứng nhiệt của phản ứng ở điều kiện tiêu chuẩn, có thể tính được dựa vào nhiệt sinh hay nhiệt cháy của các chất.

ΔS° là biến thiên entropy của phản ứng, có thể tính được qua các giá trị entropy chuẩn của các chất S° (bảng 4.1). Vì S là hàm trạng thái nên:

$$\Delta S_{pu}^0 = \sum S_{sp}^0 - \sum S_{tg}^0$$

Ví dụ 1: Cho phản ứng $\text{CaCO}_3(\text{r}) \rightarrow \text{CaO}(\text{r}) + \text{CO}_2(\text{k})$

Biết $\Delta H^\circ_{\text{S}}$ (kcal/mol) -288,5 -151,9 -94,0

S° (cal/mol) 22,2 9,5 51,1

- Hỏi ở điều kiện chuẩn phản ứng trên diễn ra theo chiều nào?

Giải: $\Delta G^\circ_{\text{pr}} = \Delta H^\circ_{\text{pr}} - T\Delta S^\circ_{\text{pr}}$

$$\Delta H^\circ_{\text{pr}} = -151,9 - 94,0 + 288,5 = 42,6 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{pr}} = 51,1 + 9,5 - 22,2 = 38,4 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{pr}} = 42,6 \cdot 1000 - 298 \cdot 38,4 = 31156,8 \text{ cal/mol} > 0$$

Vậy ở điều kiện chuẩn phản ứng không tự xảy ra theo chiều thuận vì có $\Delta G^\circ > 0$ mà sẽ theo chiều nghịch vì phản ứng nghịch có $\Delta G^\circ < 0$

b. Tính theo thế oxy hóa khử tiêu chuẩn

Biến thiên năng lượng tự do chuẩn của một phản ứng oxy-hoá khử liên quan với suất điện động tiêu chuẩn E° của nguyên tố galvanic trong đó xảy ra phản ứng đó bằng biểu thức:

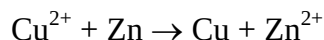
$$\Delta G^\circ = - n F E^\circ$$

Trong đó n : Số electron trao đổi trong phản ứng

E° : Suất điện động tiêu chuẩn = $\epsilon^\circ_{(+)} - \epsilon^\circ_{(-)}$

F : Số Faraday bằng 23061 calo/đlg

Ví dụ: Tính ΔG° của phản ứng xảy ra trong pin Daniells -Iacob:



$$\text{ta có } E^\circ = \epsilon^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \epsilon^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,11\text{V} \quad n = 2$$

$$\text{Vậy } \Delta G^\circ = -2 \times 23061 \times 0,11 = - 5080 \text{ calo/mol}$$

c. Tính theo hằng số cân bằng của phản ứng

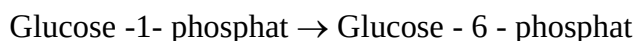
Biến thiên năng lượng tự do tiêu chuẩn của một phản ứng liên quan với hằng số cân bằng K của nó qua biểu thức :

$$\Delta G^{\circ} = - 2,303RT \lg K \quad (4.4)$$

Trong đó T: Nhiệt độ tuyệt đối (°K)

R: Hằng số khí lí tưởng bằng 1,987 calo/mol.K

Ví dụ: Tính ΔG° của một trong những giai đoạn chuyển hoá glycogen:



Bằng phương pháp hoá học người ta đã xác định được rằng ở pH = 7 và 25°C hằng số cân bằng của phản ứng là 19.

$$\Delta G^{\circ} = - 2303. 1,987 . \lg 19 = - 1745 \text{ calo/ mol}$$

Kết quả cho thấy ở điều kiện chuẩn, quá trình là tự diễn biến.

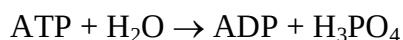
4.2.4 *Thế chuyển nhóm - Các hợp chất giàu năng lượng (cao năng)*

Cũng như những phản ứng hoá học thông thường, các phản ứng của quá trình trao đổi chất trong cơ thể luôn luôn kèm theo một biến thiên năng lượng tự do (ΔG hay ΔG°).

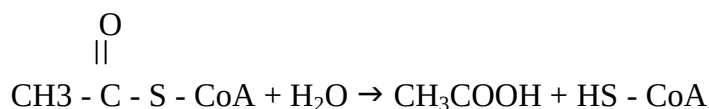
Các nhà hoá sinh thường quan tâm đến những phản ứng có biến thiên năng lượng tự do âm (ΔG hay $\Delta G^{\circ} < 0$) với ý nghĩa đây là phần năng lượng mà cơ thể có thể dùng để thực hiện công có ích như các quá trình sinh tổng hợp, vận chuyển ion, co cơ, thực hiện các sung điện của tế bào thần kinh...

Người ta thường sử dụng danh từ *thế chuyển nhóm* để chỉ biến thiên năng lượng tự do của phản ứng chuyển một nhóm nhất định từ một phân tử chất này (chất cho) sang một chất khác (chất nhận) thường là nước. Như vậy thế chuyển nhóm theo một nghĩa hẹp chính là biến thiên năng lượng tự do của phản ứng thủy phân một hợp chất sinh học (chính xác hơn là thủy phân một liên kết).

Ví dụ: phản ứng thủy phân ATP trong điều kiện cơ thể:



$\Delta G^{\circ} = -7,3 \text{ kcal/mol}$ được gọi là thế chuyển nhóm phosphat của ATP. Phản ứng thủy phân acetyl CoA:



$\Delta G^\circ = -8,2 \text{ kcal/mol}$ là thể chuyển nhóm acetyl của acetyl CoA sang nước.

Bảng 4.4. Thể chuyển nhóm của một số hợp chất

Hợp chất	$\Delta G^\circ \text{ kcal/mol}$	Hợp chất	$\Delta G^\circ \text{ kcal/mol}$
Creatinphosphat	-10,3	Glucose-1 -phosphat	-5,0
Acetyl-S-CoA	-8,2	Glucose-6-phosphat	-3,3
Argininphosphat	-7,7	Alanylglycin	-4,1
ATP	-7,3	Acetyl choline	-3,2

Những hợp chất có $\Delta G^\circ > -6 \text{ kcal/mol}$ thường được gọi là những hợp chất giàu năng lượng (hay hợp chất cao năng). Trong công thức cấu tạo của các hợp chất này, liên kết tại đó xảy ra sự thủy phân được kí hiệu bằng dấu - .

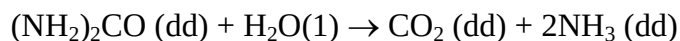
Ví dụ phân tử ATP: Adenosin - P - P-P

Acetyl-S-CoA: $\text{CH}_3\text{COO} - \text{S-CoA}$

Các phản ứng thủy phân của các chất cao năng thường đóng vai trò “kèm” những phản ứng đòi hỏi năng lượng theo cơ chế phản ứng liên hợp rất phổ biến trong cơ thể.

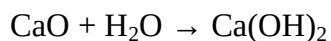
CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

- 4.1. Nội dung và biểu thức của nguyên lí thứ nhất của nhiệt động học.
- 4.2. Hiệu ứng nhiệt của phản ứng. Phát biểu định luật Hess về hiệu ứng nhiệt của phản ứng.
- 4.3. Định nghĩa nhiệt tạo thành, nhiệt đốt cháy của một chất. Công thức tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng dựa vào nhiệt tạo thành, nhiệt đốt cháy.
- 4.4. Định nghĩa nhiệt nguyên tử hoá của một chất. Năng lượng liên kết là gì? Chúng có quan hệ với nhau như thế nào?
- 4.5. Tính hiệu ứng nhiệt (ΔH°_x) của phản ứng thủy phân urê thành CO_2 và NH_3



Biết ΔH°_s - 76,3 - 68,3 - 98,7 -19,3 kcal/mol

4.6. Tính ΔH_s° của Ca(OH)_2 biết hiệu ứng nhiệt của phản ứng:



$$\Delta H = -15,26 \text{ kcal/mol}$$

ΔH_s° của CaO và H_2O tương ứng là: -151,8 và -68,3 kcal/mol.

4.7. Khi đốt cháy 1 mol glucose thấy thoát ra 673 Kcal. Tính ΔH_s° của glucose biết ΔH_s° của CO_2 và H_2O tương ứng là: -94,1 và -68,3 kcal/mol.

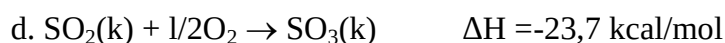
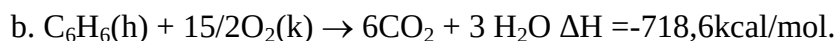
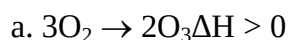
4.8. Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ biết năng lượng liên kết $E_{\text{H-H}} = 104$; $E_{\text{C=C}} = 147$; $E_{\text{C-C}} = 83$; $E_{\text{C-H}} = 98,8$ Kcal/mol.

4.9. Nội dung và cách phát biểu nguyên lý thứ hai của nhiệt động học. Entropy là gì? ý nghĩa của hàm số này?

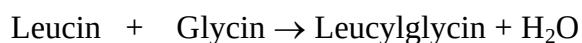
4.10. Năng lượng tự do là gì? Dựa vào nó khi nào một phản ứng tự diễn biến?

4.11. Tác động của các yếu tố enthalpy và entropy lên chiều hướng diễn biến của một phản ứng.

4.12. Các phản ứng sau đây có xảy ra không ở điều kiện chuẩn?



4.13. Tính biến thiên năng lượng tự do của phản ứng trùng ngưng :

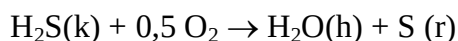


Biết ΔH_s° -154,2 -126,7 -207,1 -68,3 (kcal/mol)

S° 49,5 21,6 67,2 16,7 (cal/mol)

Ở điều kiện chuẩn phản ứng này có tự xảy ra không?

4.14. Phản ứng sau đây xảy ra theo chiều nào ở điều kiện tiêu chuẩn:



Biết ΔH_s° -4,8 -57,8 kcal/mol.

S°	29849,1	49,0	45,1	7,6	cal/mol.K
-----------	---------	------	------	-----	-----------

4.15. Nêu một vài phương pháp xác định biến thiên năng lượng tự do của phản ứng. Thế chuyển nhóm là gì? Hãy cho biết ý nghĩa của bảng thế chuyển nhóm. Thế nào là liên kết giàu năng lượng (liên kết có năng lượng cao)?

Chương 5

ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG – CÂN BẰNG HÓA HỌC

Mục tiêu bài học: sau khi học xong chương này sinh viên có khả năng:

1. Trình bày được các khái niệm về tốc độ phản ứng và các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng hóa học.
2. Vận dụng được các hằng số cân bằng: hằng số phân li axit và bazơ.

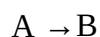
Động hoá học nghiên cứu về tốc độ của các phản ứng hoá học và các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ như: *nồng độ chất phản ứng, nhiệt độ, các chất xúc tác*. Trên cơ sở đó cho phép tìm hiểu về cơ chế của các phản ứng và vận dụng cách tính toán các đại lượng thông qua các hằng số cân bằng..

5.1 KHÁI NIỆM VÀ CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG

5.1.1 Các khái niệm

a. Tốc độ phản ứng

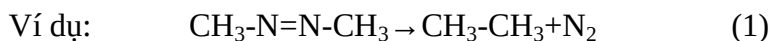
Nếu ta có phản ứng hoá học:



Tốc độ trung bình của phản ứng được xác định bằng biến thiên nồng độ của chất tham gia hay chất sản phẩm của phản ứng trong một đơn vị thời gian.

$$\bar{v} = \frac{[B]_2 - [B]_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

b. Phản ứng đơn giản và phản ứng phức tạp



Mỗi phản ứng trên được gọi là một phản ứng cơ sở.

Phản ứng phức tạp là phản ứng diễn ra qua một số giai đoạn (gồm nhiều phản ứng cơ sở). Ví dụ các phản ứng thuận nghịch, nối tiếp, song song.

Để xác định cơ chế của một phản ứng phức tạp cần phải biết toàn bộ các phản ứng cơ sở.

5.1.2 Các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng

a. Nồng độ - Định luật tác dụng khối lượng

Xuất phát từ quan điểm cho rằng muốn có phản ứng xảy ra thì các phân tử hay nguyên tử phản ứng phải va chạm vào nhau, vì vậy nếu số va chạm càng lớn thì tốc độ phản ứng càng lớn, mà số va chạm lại phụ thuộc vào nồng độ.

Vào những năm 1864 - 1867 Gulberg và WahGer (Na Uy) đã nêu ra một định luật có nội dung như sau:

"Ở một nhiệt độ không đổi tốc độ phản ứng tỉ lệ thuận với tích số nồng độ các chất tham gia phản ứng với những lũy thừa xác định"

Nếu có phản ứng :



thì theo định luật ta có :

$$v = k[\text{A}]^m[\text{B}]^n \quad (5.1)$$

Các lũy thừa m, n được xác định bằng con đường thực nghiệm. Trong trường hợp phản ứng đơn giản nó trùng với hệ số của A và B trong phương trình phản ứng.

Ví dụ:

Đối với các phản ứng (1) (2) (3) ở trên ta có:

$$v = k_1 [\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2]$$

$$v = k_2[H_2][I_2]$$

$$v = k_3[NO]^2[O_2]$$

Trong phương trình của định luật tác dụng khối lượng (phương trình 5.1):

[A], [B]: nồng độ chất A và B tính bằng mol/l.

k: hằng số tốc độ phản ứng. Nếu [A] = 1, [B] = 1 khi đó $v = k$.

Như vậy k chính là tốc độ của phản ứng khi nồng độ các chất phản ứng là 1 đơn vị. Vì vậy k còn được gọi là tốc độ riêng của phản ứng.

Giá trị của k không phụ thuộc vào nồng độ, chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ và bản chất của các chất phản ứng.

Bậc và phân tử số của phản ứng

Trong động hoá học các phản ứng được phân loại theo bậc và phân tử số

Bậc phản ứng

Bậc phản ứng là tổng các số mũ của nồng độ viết trong biểu thức của định luật tác dụng khối lượng, tức là bằng $m + n$.

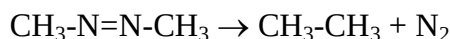
Ví dụ: Các phản ứng (1), (2), (3) tương ứng là các phản ứng bậc 1, 2, 3.

Bậc phản ứng có thể là số nguyên nhưng cũng có thể là phân số (thường đối với phản ứng phức tạp).

Phân tử số của phản ứng

Sự phân loại phản ứng theo phân tử số liên quan trực tiếp với cơ chế thực của phản ứng. Phân tử số là số tiểu phân (phân tử, nguyên tử hay ion) đồng thời tương tác với nhau trong một phản ứng đơn giản. Vì vậy phân tử số chỉ có thể là số nguyên.

Ví dụ: trong phản ứng:



Tham gia vào tương tác chỉ có một phân tử. Vì vậy phản ứng có phân tử số là một hay phản ứng *đơn phân tử*.

Trong phản ứng : $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ để tạo thành sản phẩm hai phân tử H_2 và I_2 phải đồng thời tham gia vào một tương tác vì vậy phản ứng có phân tử số bằng hai hay phản

ứng *lượng phân tử*. Những phản ứng có phân tử số bằng 3 hay cao hơn thường ít gặp vì xác suất để đồng thời 3 phân tử phản ứng với nhau rất nhỏ.

Lưu ý:

- Trong những phản ứng đơn giản thì bậc phản ứng thường trùng với phân tử số.
- Phương trình tốc độ của các phản ứng xúc tác bằng enzym có dạng đặc biệt:

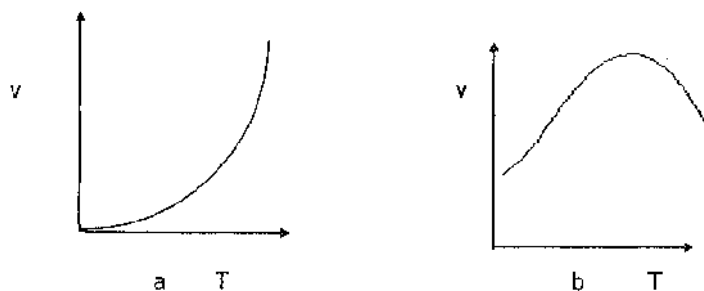
$$v = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]} \quad (5.2)$$

Trong đó $[S]$ là nồng độ chất phản ứng hay thường gọi là nồng độ cơ chất, $[E]_0$ là nồng độ enzym, K_M là hằng số. Trong các phản ứng enzym người ta không sử dụng khái niệm bậc phản ứng vì chúng là những phản ứng phức tạp.

b. Nhiệt độ

Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng cho phép tìm hiểu bản chất của những tương tác hoá học đồng thời tìm được chế độ nhiệt tối ưu cho phản ứng hoá học

Nhiệt độ đã ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng theo những cách khác nhau.



Hình 5.1. Đường biểu diễn các dạng khác nhau ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng

Dạng đường cong (5.1 a) là phổ biến đối với phản ứng hoá học.

Dạng đường cong (5.1b) thường gặp ở những phản ứng có liên quan đến các hợp chất sinh học như các protein enzym. Với các protein, ở trạng thái tự nhiên, tốc độ tăng theo nhiệt độ nhưng khi đạt đến một nhiệt độ nào đó chúng bị biến tính, mất hiệu quả xúc tác và do đó tốc độ phản ứng giảm.

Nói chung tốc độ của đa số phản ứng hoá học tăng lên khi tăng nhiệt độ. Ảnh hưởng này tuân theo một số qui tắc sau đây.

Qui tắc van't Hoff (Van Hốp)

"Khi nhiệt độ của phản ứng tăng lên 10°C thì hằng số tốc độ phản ứng (cũng là tốc độ phản ứng) tăng lên từ 2 đến 4 lần",

$$g = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 \div 4 \quad (5.3)$$

k_{T+10} : hằng số tốc độ ở nhiệt độ $T+10$

k_T : hằng số tốc độ ở nhiệt độ T

γ : hệ số nhiệt độ của phản ứng.

Trong trường hợp tổng quát biểu thức của định luật van't Hoff có dạng:

$$g^n = \frac{k_{T+n10}}{k_T}$$

Ví dụ: một phản ứng có hệ số nhiệt độ $\gamma = 3$. Hỏi tăng nhiệt độ lên 40° thì tốc độ phản ứng tăng lên bao nhiêu lần.

Giải: theo qui tắc van't Hoff ta có:

$$\frac{k_{T+4.10}}{k_T} = 3^4 = 81$$

Biểu thức Arrhenius (Arêniux)

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng được biểu thị một cách chính xác hơn và áp dụng được trong một khoảng nhiệt độ rộng hơn qua biểu thức Arrhenius :

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + B \quad (5.4)$$

R : hằng số khí, có giá trị bằng $1,98 \text{ cal/mol.K}$

B : bằng số.

E : hằng số đối với một phản ứng xác định, nghĩa là nó phụ thuộc vào bản chất của các chất phản ứng. E được gọi là *năng lượng hoạt hoá* của phản ứng.

Từ biểu thức Arrhenius ta thấy khi nhiệt độ tăng tốc độ phản ứng tăng. Mặt khác

phản ứng có năng lượng hoạt hoá càng lớn sẽ diễn ra với tốc độ càng nhỏ.

Thuyết va chạm hoạt động và năng lượng hoạt hoá

Thuyết va chạm

Để các nguyên tử hay phân tử có thể phản ứng được với nhau chúng phải va chạm vào nhau. Do đó tốc độ phản ứng sẽ tăng lên khi số va chạm (hay tần số va chạm) tăng.

Thuyết va chạm không giải thích được sự khác biệt rất lớn giữa kết quả tính toán lí thuyết và các kết quả thực nghiệm. **Ví dụ:**

Theo tính toán khi nhiệt độ tăng 10°C số va chạm chỉ tăng ~ 2% nghĩa là tốc độ chỉ có thể tăng ~ 2% nhưng trong thực tế theo qui tắc Van't Hoff tốc độ phản ứng lại tăng ít nhất là 200%. Điều này không thể giải thích được nếu chỉ dựa vào số va chạm đơn thuần.

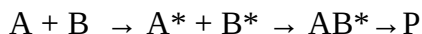
Thuyết va chạm hoạt động (hay thuyết hoạt hoá) và năng lượng hoạt hoá:

Thuyết này cho rằng không phải mọi va chạm, mà chỉ những va chạm của các nguyên tử hay phân tử hoạt động (gọi là các va chạm hoạt động) mới dẫn đến phản ứng.

Các nguyên tử hay phân tử hoạt động là các nguyên tử hay phân tử có một năng lượng dư đủ lớn so với năng lượng trung bình của chúng.

Năng lượng tối thiểu mà một mol chất phản ứng cần phải có để chuyển các phân tử của chúng từ trạng thái không hoạt động trở thành hoạt động gọi là năng lượng hoạt hoá của phản ứng.

Như vậy theo thuyết hoạt hoá, phản ứng: $A + B \rightarrow P$ có thể hình dung như sau:



Các phân tử A và B cần phải được hoạt hoá thành A^* và B^* khi đó tạo thành hợp chất trung gian hoạt động AB^* và cuối cùng phân huỷ để tạo ra sản phẩm P.

Như vậy để có thể phản ứng được với nhau phân tử các chất phản ứng dường như phải vượt qua một hàng rào năng lượng. Đó chính là năng lượng hoạt hoá của phản ứng (hình 5.2). Nếu năng lượng hoạt hoá càng nhỏ thì tốc độ phản ứng sẽ càng lớn. Vì vậy khi xét khả năng phản ứng người ta thường dùng đại lượng này để so sánh.

Xác định năng lượng hoạt hoá của phản ứng

Bằng thực nghiệm xác định hằng số tốc độ của phản ứng ở ít nhất hai nhiệt độ khác nhau T_1 và T_2 . Khi đó ta có:

$$\ln k_{T_1} = -\frac{E}{RT_1} + B \text{ và } \ln k_{T_2} = -\frac{E}{RT_2} \quad \text{từ đó:}$$

$$E = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \quad (5.5)$$

Ví dụ: Xác định năng lượng hoạt hoá của một phản ứng biết rằng trong khoảng nhiệt độ từ 17 đến 27°C phản ứng có hệ số nhiệt độ $\gamma = 2,8$.

Giải: $T_1 = 17 + 273 = 290^\circ\text{K}$

$T_2 = 27 + 273 = 300^\circ\text{K}$

$$E = \frac{1,98 \cdot 290 \cdot 300}{10} 2,303 \lg 2,8 = 17850 \text{ cal / mol}$$

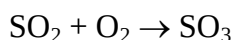
c. Ảnh hưởng của xúc tác

Một số khái niệm về xúc tác

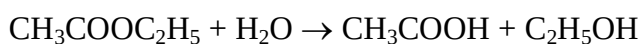
- Xúc tác là hiện tượng làm tăng tốc độ của phản ứng khi có mặt những chất đặc biệt, gọi là những chất xúc tác, các chất này sau khi tham gia vào phản ứng được hoàn trở lại về lượng và chất.

Thường xúc tác được chia thành 3 loại:

- *Xúc tác đồng thể:* các chất phản ứng và chất xúc tác tạo thành một pha đồng nhất khí hoặc lỏng. Ví dụ:



đồng pha khí

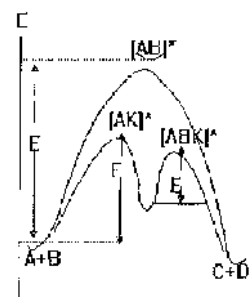


đồng pha lỏng

Trong xúc tác đồng thể phản ứng xảy ra trong toàn bộ thể tích của hệ phản ứng (trong không gian ba chiều), tốc độ phản ứng tỉ lệ thuận với nồng độ chất xúc tác.

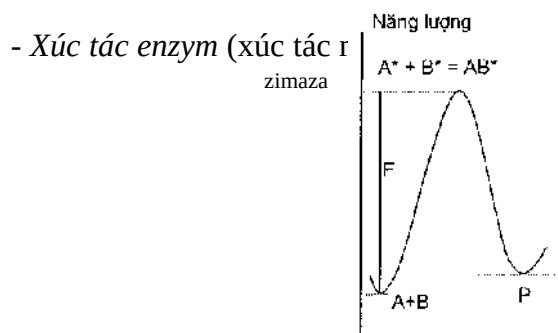
Xúc tác dị thể: các chất phản ứng và chất xúc tác tạo thành một hệ dị thể (không đồng nhất).

Trong xúc tác dị thể phản ứng diễn ra trên bề mặt chất xúc tác (trong không gian hai chiều). Tốc độ phản ứng tỉ lệ thuận với bề mặt chất xúc tác.



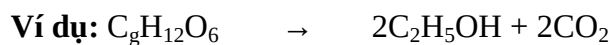
Tiến trình phản ứng

Hình 5.2. **Biến đổi năng lượng trong phản ứng khi có và không có mặt chất tiếp xúc**



Tiến trình phản ứng

Hình 5.3. Đường biểu diễn biến đổi năng lượng trong quá trình phản ứng

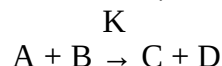


Enzym là các chất xúc tác sinh học - chất xúc tác của cơ thể sống, nó có bản chất là protein.

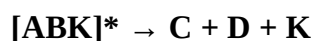
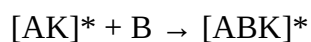
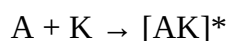
Cơ chế và vai **trò** của xúc tác

Phản ứng có xúc tác thường diễn ra qua nhiều giai đoạn trung gian (tạo ra các hợp chất trung gian):

Ví dụ phản ứng giữa 2 chất A và B khi có mặt chất xúc tác K



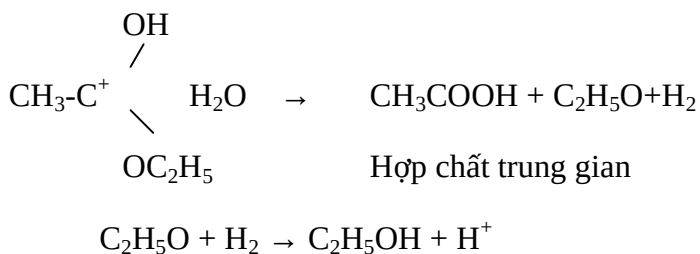
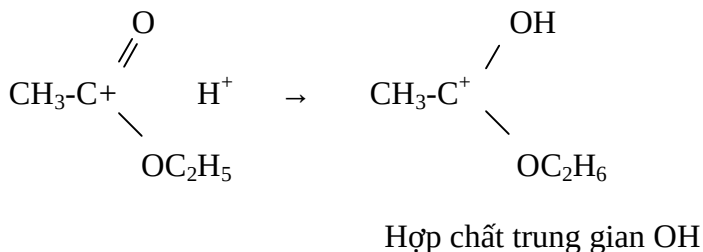
Cơ chế diễn ra như sau: trước hết một trong những chất phản ứng sẽ phản ứng với chất xúc tác tạo ra một hợp chất trung gian $[AK]^*$, sau đó hợp chất này lại phản ứng tiếp với chất phản ứng thứ hai tạo ra hợp chất trung gian $[ABK]^*$. Cuối cùng $[ABK]^*$ phân huỷ tạo ra sản phẩm và hoàn trả lại chất xúc tác



Các hợp chất trung gian (có dấu sao) thường có năng lượng cao, không bền, chỉ tồn tại trong một khoảng thời gian rất ngắn của tiến trình phản ứng xúc tác.

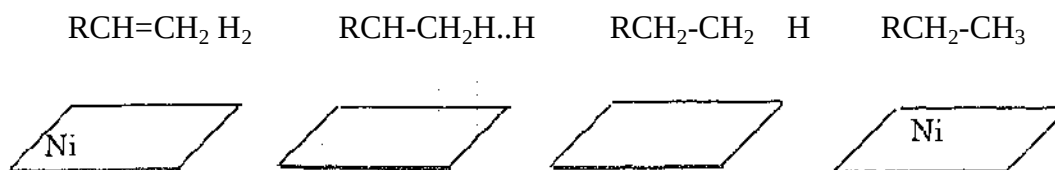
Ví dụ:

Phản ứng thủy phân acetat ethyl có xúc tác H diễn ra như sau:



Trong xúc tác dị thể các hợp chất trung gian hình thành giữa các nguyên tử trên bề mặt xúc tác và các chất phản ứng.

Ví dụ: phản ứng hydro hoá hydrocarbon không no có xúc tác Ni.



Giai đoạn 1: sự hấp phụ các chất phản ứng lên bề mặt chất xúc tác.

Giai đoạn 2, 3: hình thành hợp chất trung gian và phản ứng trên bề mặt xúc tác.

Giai đoạn 4: tạo thành sản phẩm phản ứng và tách ra khỏi bề mặt.

Trong xúc tác enzyme các chất phản ứng được gọi là cơ chất. Giữa cơ chất và trung tâm xúc tác của enzyme hình thành các hợp chất trung gian enzyme cơ chất.

Như vậy sự có mặt của chất xúc tác làm cho phản ứng diễn ra qua một số phản ứng trung gian có năng lượng hoạt hoá thấp hơn so với phản ứng không có xúc tác (hình 5.5) và do đó làm tăng tốc độ phản ứng.

Thông thường năng lượng hoạt hoá của nhiều phản ứng nằm trong những giới hạn sau:

Phản ứng	E (kcal/mol)
Không xúc tác	30 – 45
Xúc tác vô cơ	15- 30
Xúc tác enzym	8 - 12

Các phản ứng xúc tác bằng enzym có năng lượng hoạt hoá thấp hơn nhiều so với những phản ứng không có xúc tác hoặc có xúc tác vô cơ. Do đó nó có thể làm cho các phản ứng trong cơ thể diễn ra vô cùng nhanh chóng.

Ví dụ phản ứng phân huỷ hydro peroxyd: $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. Nếu không có xúc tác thì đòi hỏi một năng lượng hoạt hoá là 35,96 kcal/mol. Khi có xúc tác platin E = 24,02 kcal/mol, còn khi được xúc tác bằng enzym citalaza chỉ cần một năng lượng hoạt hoá 14 kcal/mol.

Một số đặc điểm của xúc tác

- Chất xúc tác chỉ có thể làm tăng tốc độ của phản ứng mà không thể gây ra được phản ứng. Điều này có nghĩa là đối với những phản ứng không có khả năng xảy ra khi xét về tiêu chuẩn nhiệt động học thì không thể tìm được chất xúc tác cho nó.

- Chất xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng thuận bao nhiêu lần thì cũng làm tăng tốc độ phản ứng nghịch bấy nhiêu lần.

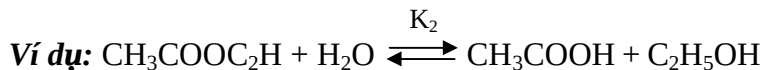
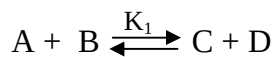
- Chất xúc tác có tính chọn lọc. Một chất xúc tác thường chỉ có thể xúc tác cho một phản ứng hoặc một loại phản ứng nhất định. Tính chọn lọc thể hiện đặc biệt rõ đối với các enzym vì vậy người ta thường nói các enzym có tính đặc hiệu cao.

- Một lượng nhỏ chất xúc tác có thể xúc tác cho một lượng lớn chất phản ứng. Sở dĩ như vậy là vì, về nguyên tắc, xúc tác không bị thay đổi sau phản ứng.

5.2 CÂN BẰNG HOÁ HỌC

5.2.1 *Phản ứng thuận nghịch - Hằng số cân bằng*

Phản ứng thuận nghịch là phản ứng diễn ra theo hai chiều



Tốc độ phản ứng thuận $v_t = k_1 [A] [B]$

Tốc độ phản ứng nghịch $v_n = k_2 [C] [D]$

Trong quá trình phản ứng tốc độ phản ứng thuận giảm dần còn tốc độ phản ứng nghịch tăng dần. Khi $v_t = v_n$ người ta nói phản ứng đạt tới trạng thái cân bằng:

$$k_1[A]' [B]' = k_2 [C]' [D]'$$

Từ đó rút ra:

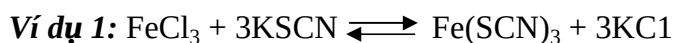
$$K_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]'[D]'}{[A]'[B]'} \quad (5.6)$$

Như vậy K_C là tỉ số giữa tích số nồng độ các chất sản phẩm phản ứng và tích số nồng độ các chất tham gia phản ứng nó được gọi là hằng số cân bằng của phản ứng.

K_C là đại lượng đặc trưng cho một cân bằng, K_C có giá trị càng lớn chứng tỏ cân bằng chuyển nhiều hơn theo chiều thuận.

5.2.2 Nguyên lí chuyển dịch cân bằng *Le chatelier*

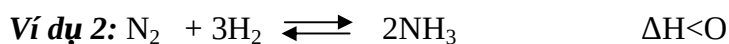
"Khi một trong những điều kiện tồn tại của cân bằng như: nồng độ, nhiệt độ, áp suất bị thay đổi thì cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều chống lại tác dụng thay đổi đó"



vàng nhạt

đỏ đậm

Khi cân bằng đã được thiết lập nếu ta thêm vào hệ một ít tinh thể KCl ta nhận thấy màu nhạt đi. Điều đó chứng tỏ cân bằng đã chuyển dịch theo chiều nghịch tức là chiều làm giảm bớt nồng độ KCl. Ngược lại màu đỏ sẽ đậm lên nếu ta thêm KSCN hay FeCl_3 chứng tỏ cân bằng đã chuyển dịch theo chiều thuận đã làm giảm nồng độ các chất thêm vào.



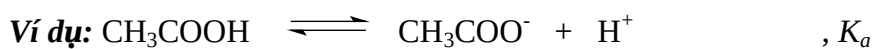
Phản ứng theo chiều thuận tỏa nhiệt làm cho hệ nóng lên đồng thời lại tạo ra ít số phân tử hơn do đó làm giảm áp suất trong hệ. Vì vậy nếu giảm nhiệt độ (làm lạnh hệ phản ứng) thì cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều thuận là chiều tỏa nhiệt. Nếu tăng áp suất (ví

dụ bằng cách nén hệ) thì cân bằng sẽ phải chuyển dịch theo tạo ra ít số phân tử hơn, tức là chiều thuận.

Trong tổng hợp amoniac, để tăng hiệu suất của phản ứng người ta thường thực hiện ở áp suất rất cao và nhiệt độ tương đối thấp.

5.2.3 Hằng số phân li acid, base

Đối với các phản ứng thuận nghịch là sự phân li không hoàn toàn của các acid hoặc base thì hằng số cân bằng chính là *hằng số phân li acid* (K_a) hoặc *hằng số phân li base* (K_b).



Khi đó: $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$



Khi đó: $K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$

Dựa vào giá trị hằng số phân li của acid, base người ta có thể so sánh độ mạnh, yếu của chúng.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

5.1. Nồng độ các chất phản ứng ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng như thế nào? Hãy phát biểu và viết biểu thức của định luật tác dụng khối lượng. Bậc phản ứng là gì?

5.2. Phân biệt bậc phản ứng và phân tử số của phản ứng.

5.3. Phản ứng $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ là một phản ứng đơn giản. Tốc độ phản ứng thay đổi như thế nào khi:

Tăng nồng độ O_2 lên 4 lần

Tăng nồng độ NO và O_2 lên 3 lần.

5.4. Nhiệt độ ảnh hưởng như thế nào đến tốc độ phản ứng, thể hiện qua biểu thức và qui tắc nào?

5.5. Một phản ứng có hệ số nhiệt độ $\gamma = 3,1$. Hỏi khi tăng nhiệt độ thêm 40° tốc độ phản ứng tăng lên bao nhiêu lần.

5.6. Hệ số nhiệt độ của một phản ứng bằng 3. Hỏi cần phải tăng nhiệt độ lên bao

nhiều độ để tốc độ phản ứng tăng lên 243 lần.

5.7. Trình bày nội dung cơ bản của thuyết hoạt hoá. Năng lượng hoạt hoá của một phản ứng là gì?

5.8. Tại sao sự có mặt của chất xúc tác lại làm tăng tốc độ phản ứng. Vẽ và giải thích giản đồ năng lượng của phản ứng khi có và không có mặt chất xúc tác.

5.9. Hằng số cân bằng của một phản ứng là gì? Hãy phát biểu và minh hoạ nguyên lí chuyển dịch cân bằng qua các ví dụ.

Các cân bằng sau đây chuyển dịch thế nào khi tăng nhiệt độ, khi tăng áp suất:



5.11. Thế nào là phản ứng thuận nghịch, phản ứng nối tiếp? Cho ví dụ.

5.12. Cho ví dụ về phản ứng dây chuyền. Những giai đoạn cơ bản của một phản ứng dây chuyền.

CHƯƠNG 6

ĐẠI CƯƠNG VỀ DUNG DỊCH

Mục tiêu bài học: sau khi học xong chương này sinh viên có khả năng:

1. Định nghĩa đúng và tính toán được các loại nồng độ khác nhau sử dụng trong dung dịch.
2. Định nghĩa đúng dung dịch chất điện li.
2. Nhận biết và tính toán được pH của dung dịch acid, base.
4. Định nghĩa đúng và phân biệt được các loại dung dịch đệm.

6.1 ĐỊNH NGHĨA VÀ PHÂN LOẠI DUNG DỊCH

Dung dịch là một hệ đồng nhất của hai hay nhiều chất có tỉ lệ khác nhau.

Ví dụ: dung dịch NaCl, dung dịch NH_3 , O_2 trong nước.

Trong các dung dịch này nước là môi trường hoà tan, được gọi là dung môi, các chất khác gọi là các *chất tan*.

Theo bản chất của chất tan người ta phân chia thành ;

- *Dung dịch không điện li*: chất tan tồn tại trong dung dịch dưới dạng phân tử. Ví dụ: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, O_2 trong nước.

- *Dung dịch điện li*: trong dung dịch có mặt cả phân tử và ion. Ví dụ dung dịch của các muối, acid, base... trong nước.

6.2 NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH

Nồng độ dung dịch là đại lượng biểu thị lượng chất tan trong dung dịch.

Trong thực tế có *một số* cách biểu thị nồng độ như sau:

6.2.1 Nồng độ phần trăm. Kí hiệu %

Nồng độ phần trăm biểu thị bằng số gam chất tan trong 100gam dung dịch.

$$C\% = \frac{m_{CT}}{m_{dd}} \times 100\% \quad (6.1)$$

Ví dụ: Dung dịch nước muối sinh lý 5% (trong 100 gam dung dịch có 5 gam NaCl)

6.2.2 Nồng độ mol hay mol/lít. Kí hiệu M

Nồng độ mol được biểu thị bằng số mol chất tan trong 1 lít dung dịch.

$$C_M = \frac{n_{CT}}{V_{dd}} \quad (6.2)$$

Ví dụ: Dung dịch NaOH 0,1M là dung dịch có 0,4167gam NaOH (1mol NaOH) trong 1 lít dung dịch.

6.2.3 Nồng độ đương lượng. Kí hiệu N

Nồng độ đương lượng được biểu thị số đương lượng gam chất tan trong 1 lít dung dịch.

$$C_N$$

Với m_{CT} : Khối lượng chất tan (g)

E : Đương lượng gam của chất tan (g)

V_{dd} : Thể tích dung dịch (lít)

Đương lượng gam của một chất là lượng chất đó tính bằng gam trong phản ứng kết hợp (hay thay thế) 1mol nguyên tử hydro (1,008g).

$$E = \frac{M}{g} \quad (6.3)$$

Cách xác định số đương lượng gam (γ)

Nếu là acid, n là số H^+ có trong phân tử acid.

$$\gamma = \sum H^+$$

Ví dụ: $\gamma_{HCl} = 1$

Nếu là base, n là số OH^- có trong phân tử base.

$$\gamma = \sum OH^-$$

Ví dụ: $\gamma_{NaOH} = 1$

Nếu là muối, n bằng tổng số hóa trị của các kim loại (hoặc phi kim) có trong muối.

$$\gamma = \sum (+) = \sum (-)$$

Ví dụ: $\gamma_{NaCl} = 1$

Nếu là chất oxy hóa hoặc chất khử, n là số electron cho hay nhận của chất đó.

$$\gamma = \sum \text{số electron trao đổi}$$

Ví dụ: trong phản ứng



một phân tử FeSO_4 nhận 2 electron $\rightarrow \gamma = 2$

Đương lượng gam của hợp chất trong phản trao đổi

Đương lượng gam của một acid H_nA bằng khối lượng mol của nó chia cho số đương lượng gam acid.

$$E = \frac{M}{g_{\text{Acid}}} = \frac{M}{\sum \text{H}^+}$$

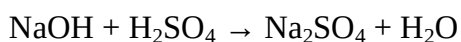
Đương lượng gam của một base $\text{M}(\text{OH})_n$ bằng khối lượng mol của nó chia cho số đương lượng gam base.

$$E = \frac{M}{g_{\text{Base}}} = \frac{M}{\sum \text{OH}^-}$$

Đương lượng gam của một muối bằng khối lượng mol của nó chia cho số đương lượng gam của muối.

$$E = \frac{M}{g_{\text{Muối}}} = \frac{M}{\sum (+)}$$

Ví dụ: trong phản ứng



$$E_{\text{NaOH}} = \frac{M_{\text{NaOH}}}{1} = 40g; E_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{2} = 49g; E_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{2} = 142g$$

Đương lượng gam của hợp chất trong phản ứng oxy hoá khử

Đương lượng gam của một chất trong phản ứng oxy hoá khử bằng khối lượng mol chia cho số đương lượng gam oxy hóa khử

$$E = \frac{M}{g_{\text{oxh-k}}} = \frac{M}{\sum e_{td}}$$

Ví dụ: trong phản ứng



một phân tử KMnO_4 nhận 5 electron. Vì vậy

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

Như vậy dung dịch KMnO_4 0,1 N có chứa 3,16g KMnO_4 trong một 1 lít dung dịch

Nồng độ đương lượng gam được sử dụng rộng rãi trong hoá học, đặc biệt trong các phương pháp phân tích thể tích. Ở đây việc tính toán kết quả dựa trên định luật đương lượng.

Theo định luật đương lượng: “các chất hóa học đơn chất hay hợp chất phản ứng với nhau theo cùng số đương lượng gam” có thể suy ra rằng: khi hai chất phản ứng vừa đủ với nhau thì số đương lượng gam đã phản ứng của chất này đúng bằng số đương lượng gam đã phản ứng của chất kia.

Ví dụ: nếu V_A lít dung dịch chất A nồng độ C_{NA} phản ứng vừa đủ với V_B lít (dung dịch chất B có nồng độ C_{NB}). Khi đó ta có:

Số đương lượng gam chất A đã phản ứng là: $V_A \cdot C_{NA}$

Số đương lượng gam chất B đã phản ứng là: $V_B \cdot C_{NB}$

Theo định luật đương lượng ta có:

$$V_A \cdot C_{NA} = V_B \cdot C_{NB} \quad (6.4)$$

Trong hoá học phân tích, khi biết $V_B \cdot C_{NB}$ và xác định được V_A (bằng cách chuẩn độ) ta có thể tính được C_{NA} .

6.2.4 Nồng độ molan. Ký hiệu m hay C_m

Nồng độ molan biểu thị số mol chất tan trong 1000 gam dung môi.

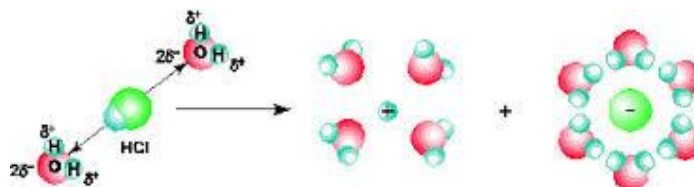
$$M = \frac{n_{CT}}{m_{dd}} \times 1000 \quad (6.5)$$

Ví dụ: dung dịch glucose 0,5m là dung dịch gồm 90 gam glucose trong 1000 gam nước.

6.3 DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LI

6.3.1 Thuyết điện li Arrhenius (1884)

Những chất ở trạng thái hoà tan hay nóng chảy có khả năng phân li thành các ion dương và âm được gọi là các chất điện li.



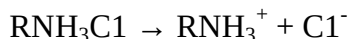
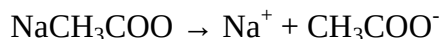
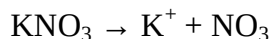
Hình 6.1 Sự phân li của HCl

Tuỳ thuộc vào khả năng phân li của các chất điện li trong dung dịch, người ta phân chia chúng thành các chất điện li yếu và chất điện li mạnh.

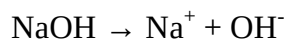
- Chất điện li mạnh là những chất có khả năng phân li hoàn toàn thành các ion trong dung dịch, thường là những hợp chất có liên kết ion hay liên kết cộng phân cực mạnh.

Ví dụ:

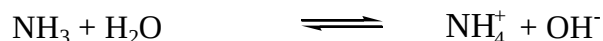
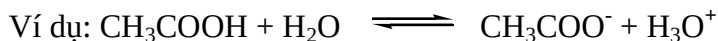
- Tất cả các muối vô cơ và hầu hết các muối hữu cơ như:



- Một số acid, base vô cơ mạnh như:



- Chất điện li yếu là những chất phân li không hoàn toàn trong dung dịch, thường là những chất có liên kết cộng phân cực yếu hay liên kết cho nhận.



Những chất điện ly yếu thường gặp là:

Các acid yếu: $\text{CO}_2(\text{H}_2\text{CO}_3)$, HNO_2 , H_3PO_4 , H_3PO_3 , H_2S , $\text{SO}_2(\text{H}_2\text{SO}_3)$, HF , HClO , HClO_2 ...

Các base yếu.

6.3.2 Hằng số điện li

Đối với chất điện li yếu, quá trình điện li của chúng trong dung dịch thực chất là một quá trình thuận nghịch, nghĩa là trong dung dịch có cân bằng động giữa các phân tử và các ion phân li ra:



Hằng số cân bằng của quá trình phân li một chất điện li yếu:

$$K = \frac{[\text{A}^+][\text{B}^-]}{[\text{AB}]} \quad (6.6)$$

được gọi là hằng số điện li, kí hiệu là K

K là đại lượng đặc trưng cho các chất điện li yếu, nó phụ thuộc vào bản chất chất điện li. K càng lớn thì khả năng phân li càng nhiều.

a. Hằng số điện li của acid

- Hằng số điện li của acid yếu

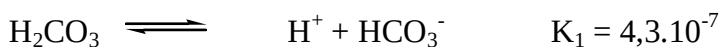


$$k_{CB} = k_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Với K_a được gọi là hằng số điện li của acid yếu

- Hằng số điện li của acid yếu phân li nhiều nấc

Xét quá trình phân li của acid H_2CO_3



Ta thấy $K_1 \gg K_2 \rightarrow$ Acid yếu phân li nhiều nấc chủ yếu phân li ở nấc 1.

b. Hằng số điện li của base

- Hằng số điện li của bazơ yếu



$$k_{CB} = k_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

Với K_b được gọi là hằng số điện li của bazơ yếu

- Hằng số điện li của base yếu phân li nhiều nấc: Chủ yếu phân li ở nấc 1.

Trong tính toán người ta thường sử dụng đại lượng pK với qui ước $\text{pK} = -\lg K$.

Như vậy tương ứng ta sẽ có pK_a , pK_b ... Một chất điện li có pK càng nhỏ thì có khả năng điện li càng mạnh.

6.3.3 Độ điện li

Độ điện li là tỉ số giữa số phân tử đã phân li thành ion n và tổng số phân tử đã hoà tan n_0

$$\alpha = \frac{n}{n_0} \quad (6.7)$$

Độ điện li được biểu diễn bằng phần trăm (%).

Ví dụ: Trong một lít dung dịch CH_3COOH 0,1M có 0,00158 mol CH_3COOH đã điện ly. Khi đó:

$$\text{Độ điện ly } \alpha = \frac{0,00158}{0,1} = 0,0158 \text{ hay } \alpha = 1,58\%$$

Đối với dung dịch các chất không điện li ví dụ: đường... thì $\alpha = 0$,

Đối với dung dịch các chất điện li mạnh, phân li hoàn toàn thì $\alpha = 1$.

Như vậy độ điện li có thể có giá trị $0 < \alpha < 1$.

Độ điện ly phụ thuộc vào bản chất chất điện ly, nồng độ chất điện ly và nhiệt độ.

Đối với chất điện ly yếu dung dịch càng loãng độ điện ly càng lớn.

6.3.4 Mối quan hệ giữa hằng số điện li và độ điện li

Xét phương trình điện li của chất điện li AB:

	$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$	
Ban đầu	C_0	0
Điện li	$C = \alpha C_0$	αC_0
Cân bằng	$C_0 - \alpha C_0$	αC_0

$$\text{Hằng số điện li } k = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{\alpha^2 C_0^2}{C_0(1-\alpha)}$$

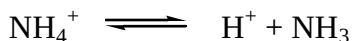
$$\text{Nếu AB là acid yếu thì } \alpha \ll 1 \rightarrow \alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}} \quad (6.8)$$

Biểu thức cho thấy: **độ điện li tỉ lệ nghịch với căn bậc 2 của nồng độ chất điện li.**

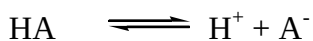
Đó là nội dung của định luật pha loãng Ostwald.

6.4 THUYẾT PROTON VỀ ACID VÀ BASE. BRONSTED (Bronsted - Đan Mạch) 1923

Theo Bronsted acid là chất có khả năng nhường proton, base là chất có khả năng nhận proton:



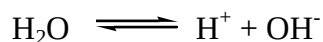
Hay tổng quát ta có:



Một acid HA khi phân li cho ra proton và một base A HA/A⁻ được gọi là một cặp acid - base liên hợp.

6.4.1 Sự điện li của nước

Nước là chất điện li rất yếu



Ở 25°C, $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/l}$

Tích số ion của nước: $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14} \text{ mol/l}$ (K_w được gọi là tích số ion của nước)

Để đặc trưng cho acid, base hay trung tính người ta sử dụng một đại lượng với quy ước

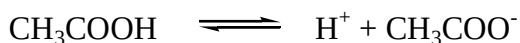
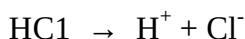
$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

Nước tinh khiết có $[\text{H}^+] = 10^{-7} \rightarrow \text{pH} = 7$

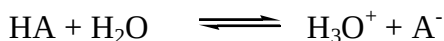
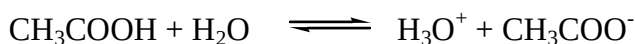
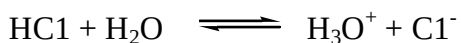
Dung dịch acid có $[\text{H}^+] > 10^{-7} \rightarrow \text{pH} < 7$

Dung dịch base có $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$ hay $[\text{H}^+] < 10^{-7} \rightarrow \text{pH} > 7$

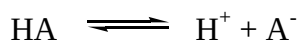
6.4.2 Sự điện li của acid và base trong nước



Ion H^+ luôn luôn kết hợp với các phân tử nước tạo ra ion hydroxonium H_3O^+ . Vì vậy phản ứng phân li của các acid trên đây thực chất là phản ứng của nó với nước.



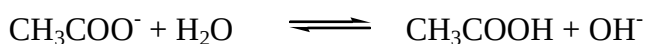
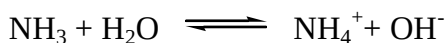
Tuy nhiên để đơn giản người ta vẫn viết



và hằng số điện li vẫn được tính bằng biểu thức:

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

Tương tự như vậy sự điện li của một base là phản ứng của nó với nước để tạo ra ion OH^- Ví dụ:



và hằng số điện li được tính bằng biểu thức:

Để thuận lợi trong tính toán người ta còn dùng đại lượng pK_a và pK_b với qui ước:

$$pK_a = -\lg K_a \text{ và } pK_b = -\lg K_b$$

Giữa K_a và K_b (hay pK_a và pK_b) của một cặp acid- base liên hợp có mối liên hệ sau đây: $K_a \cdot K_b = K_w$

$pK_a + pK_b = pK_w = 14$

(6.9)

Bảng 6.1: Hằng số điện li (K_a) và pK_a của một số acid yếu

Tên axit	Công thức phân tử	K_a	pK_a
A. Oxalic	HOOC-COOH	$7,5 \cdot 10^{-2}$	1,27
		$5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27
A. Phosphoric	H_3PO_4	$7,5 \cdot 10^{-3}$	2,13
		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
		$2,2 \cdot 10^{-12}$	11,66
A. Salicylic	o- HOC_6H_4COOH	$1.0 \cdot 10^{-3}$	3,00
A. Flohydric	HF	$6,5 \cdot 10^{-4}$	3,19
A. Nitơ	HNO_2	$4,5 \cdot 10^{-4}$	3,35
A. Formic	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
A. Lactic	$CH_3CHOHCOOH$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	3,86
A. Benzoic	C_6H_5COOH	$6,5 \cdot 10^{-5}$	4,19
A. Acrilic	$CH_2=CH-COOH$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	4,26
A. Acetic	CH_3COOH	$1.8 \cdot 10^{-5}$	4,76
A. Butyric	$CH_3(CH_2)_2COOH$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	4,82

Bảng 6.2: Hằng số điện li (K_b) và pK_b của một số base yếu.

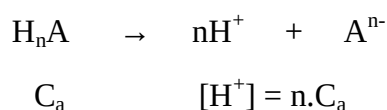
Tên Bazơ	Công thức hoá học	K_b	pK_b
Diethylamin	$(C_2H_5)_2NH$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	3,02
Ethylamin	$C_2H_5NH_2$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	3,25
Methylamin	CH_3NH_2	$3,7 \cdot 10^{-4}$	3,43

Amoniac	NH ₃	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
Hydroxylamin	H ₂ NOH	$1,1 \cdot 10^{-8}$	7,97
Pyridin	C ₅ H ₅ H	$1,7 \cdot 10^{-9}$	8,77 ⁴
Anilin	C ₆ H ₅ NH ₂	$3.8 \cdot 10^{-10}$	9,42
Ure	(NH ₂) ₂ CO	$1,5 \cdot 10^{-14}$	13,82

6.4.3 pH của dung dịch acid, base

a. pH của dung dịch acid mạnh, base mạnh

- Acid mạnh phân li hoàn toàn trong dung dịch:

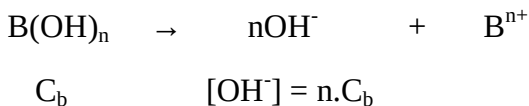


$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg n \cdot \text{C}_a$$

Ví dụ: tính pH của dung dịch HCl 0,1M:

$$\text{pH} = -\lg 0,1 = 1$$

- Base mạnh phân li hoàn toàn trong dung dịch:



$$[\text{H}^+] = \frac{K_n}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{n \cdot \text{C}_b}$$

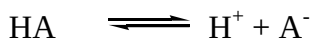
$$\text{pH} = -\lg \frac{10^{-14}}{n \cdot \text{C}_b} = 14 + \lg n \cdot \text{C}_b$$

Ví dụ: Tính pH của dung dịch NaOH 0,01M

$$\text{pH} = 14 + \lg 0,01 = 12$$

b. pH của dung dịch acid yếu

Trong dung dịch, acid yếu phân li theo phương trình:



$$\text{C}_a \quad [\text{H}^+] = ?$$

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

Lưu ý rằng $[H^+] = [A^-]$, $[HA] = C_a - [H^+]$. Thay vào biểu thức K_a :

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_a - [H^+]}$$

Khi C_a không quá nhỏ và K_a không quá lớn thì có thể coi $C_a - [H^+] \ll C_a$

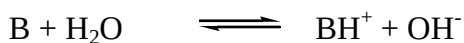
Từ đó

Ví dụ: tính pH của dung dịch acid acetic 0,01 M biết $pK_a = 4,76$

$$pH = \frac{1}{2}(4,76 - 1g10^{-2}) = 3,38$$

c. pH của dung dịch base yếu

Trong dung dịch, base yếu phân li theo phương trình:



$$C_b \qquad [OH^-] = ? \quad \Rightarrow [H^+] = ?$$

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

Lưu ý rằng $[BH^+] = [OH^-]$, $[B] = C_b - [OH^-]$. Thay vào biểu thức K_b :

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_b - [OH^-]}$$

Trong trường hợp gần đúng coi $C_b - [OH^-] \approx C_b$

$$[OH^-] = (K_b \cdot C_b)^{1/2}$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{(K_b \cdot C_b)^{1/2}}$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_b - 1gC_b)$$

Ví dụ: tính pH của dung dịch anilin nồng độ 0,01M biết $pK_b = 9,4$

$$pH = 14 - \frac{1}{2}(9,4 - 1g10^{-2}) = 8,3$$

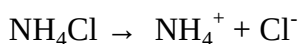
6.4.4 pH của dung dịch muối

Trừ các muối tạo bởi acid mạnh và base mạnh ví dụ $NaCl$, Na_2SO_4 ... khi tan trong nước cho $pH = 7$, các muối còn lại có thể cho những pH khác nhau tùy thuộc vào bản chất của muối. Người ta thường nói các muối đó bị thủy phân. Vậy thực chất của thủy

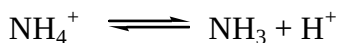
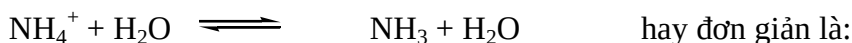
phân là gì ?

Ví dụ 1: muối NH_4Cl

Trong dung dịch muối này phân li hoàn toàn thành các ion:



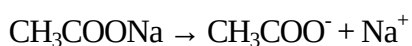
Ion NH_4^+ là một acid theo Bronsted, nó điện li trong nước theo phản ứng:



Kết quả là tạo ra một lượng H_3O^+ (hay H^+) làm cho dung dịch muối này có môi trường acid $\text{pH} < 7$

Ví dụ 2: Muối NaCH_3COO

Trong dung dịch muối này phân li hoàn toàn thành các ion:



Ion CH_3COO^- là một base, nó điện li trong nước theo phản ứng:



Kết quả là tạo ra một lượng OH^- làm cho dung dịch muối này có môi trường base $\text{pH} > 7$.

Như vậy: *sự thủy phân của một muối là phản ứng giữa ion của nó với nước để tạo ra acid yếu hay base yếu.*

Dung dịch các muối trên thực chất là dung dịch acid hay base theo Bronsted.

Vì vậy pH của các dung dịch này được tính theo các công thức đối với acid và base yếu.

Ví dụ: tính pH của dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,05M. Biết $\text{pK}_{\text{NH}_3} = 4,76$

$$C_a = [\text{NH}_4^+] = 2 \cdot 0,05 = 0,1\text{M}$$

$$\text{pK}_{\text{NH}_4^+} = 14 - \text{pK}_{\text{NH}_3} = 9,24$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (9,24 - \lg 0,1) = 5,12$$

Ví dụ: tính pH của dung dịch NaHCOO 0,01M. Biết $\text{pK}_{\text{HCOOH}} = 3,76$

$$C_b = [\text{HCOO}^-] = 0,01\text{M}$$

$$\text{pK}_{\text{HCOO}^-} = 14 - \text{pK}_{\text{HCOOH}} = 10,24$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(10,24 - 1g0,01) = 7,88$$

6.5 DUNG DỊCH ĐỆM

6.5.1 Định nghĩa

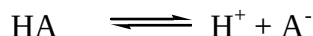
Dung dịch đệm là dung dịch có pH thay đổi không đáng kể khi thêm vào đó một ít acid, base hay khi pha loãng chúng.

Dung dịch đệm bao gồm một cặp acid base liên hợp (acid yếu và muối của acid yếu này hoặc base yếu và muối của base này) và tỉ lệ của chúng sẽ quyết định pH của dung dịch.

Ví dụ: Để có đệm pH ở giá trị 4,75, chọn cặp acid – base CH_3COOH (0,1M)/ CH_3COONa (0,1M). Nếu thêm vào dung dịch 0.001 mol HCl thì pH của hệ vẫn chỉ ở mức 4,748 gần bằng 4,75. Nghĩa là pH thay đổi rất ít.

6.5.2 Cơ chế tác dụng đệm

Trong hệ đệm có mặt đồng thời với một tương quan đáng kể của hai dạng acid và base của một cặp acid - base liên hợp. Nghĩa là trong dung dịch đệm luôn luôn tồn tại cân bằng:



Vì vậy khi thêm H^+ vào dung dịch đệm cân bằng trên sẽ chuyển dịch theo chiều nghịch tạo ra acid yếu HA. Ngược lại khi thêm base hay pha loãng, nồng độ H^+ bị giảm xuống thì đồng thời cân bằng sẽ chuyển theo chiều thuận để tạo thêm H^+ và do đó pH không bị thay đổi.

6.5.3 Phân loại dung dịch đệm:

Dung dịch đệm có 2 loại

- Dung dịch đệm acid: Gồm acid yếu và muối của acid yếu.

Ví dụ: CH_3COOH / CH_3COONa

- Dung dịch đệm base: Gồm base yếu và muối của base yếu.

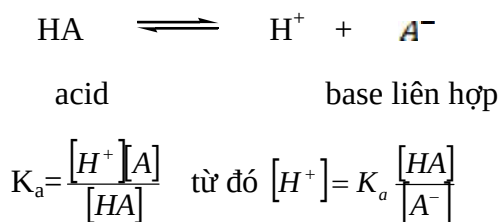
Ví dụ: NH_4OH / NH_4Cl

Ngoài ra có hệ đệm gồm hỗn hợp hai muối có khả năng trao đổi H^+ như NaHCO_3 / Na_2CO_3 ; NaHPO_4 và Na_3PO_4 ; hỗn hợp các acid amin

6.5.4 pH của dung dịch đệm

Giả sử dung dịch đệm acid gồm acid HA có nồng độ C_a và dạng base liên hợp A

(ví dụ NaA) có nồng độ C_b . Hằng số điện li của acid là K_a . Từ cân bằng điện li:



Lấy lg 2 vế, ta được phương trình Henderson-Hasselbalch:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Vì HA là một acid yếu, số mol phân li không đáng kể nên có thể coi nồng độ lúc cân bằng $[\text{HA}] \approx C_a$ và $[\text{A}^-] \approx C_b$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_b}{C_a}$$

Một cách tổng quát pH của dung dịch đệm:

$$\text{pH} = \lg \frac{[\text{Base liên hợp}]}{[\text{Acid liên hợp}]}$$

Ví dụ: tính pH của dung dịch đệm gồm: 100ml dung dịch CH_3COOH 0,05M và 50ml dung dịch CH_3COONa 0,2M.

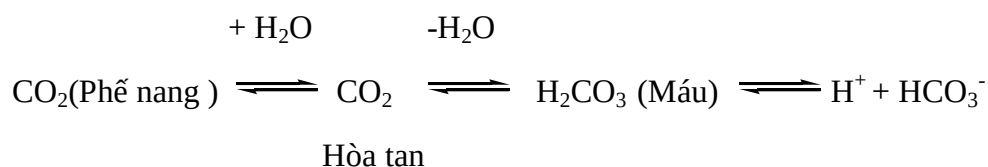
$$\text{pH} = 4,76 + \lg \frac{[0,05 \times 0,2]}{[0,1 \times 0,05]} = 5,362$$

Điều chế được những dung dịch đệm có pH khác nhau bằng cách thay đổi tỉ số nồng độ dạng acid và base liên hợp.

6.5.5. Hệ đệm trong cơ thể

Trong cơ thể có hai hệ đệm quan trọng:

- Hệ đệm phosphate: $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ trong tế bào chất
- Hệ đệm bicarbonate: $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ trong máu
- Giữa CO_2 ở phế nang và CO_2 tan trong máu mao mạch có cân bằng sau:



Nếu vì một lí do nào đó H^+ trong máu tăng lên thì hệ cân bằng trên sẽ chuyển dịch theo chiều nghịch, lượng CO_2 hòa tan chuyển vào phế nang rồi được thải ra khỏi cơ thể.

Ngược lại khi lượng H^+ trong máu giảm thì cân bằng lại chuyển dịch theo chiều thuận, CO_2 trong phế nang tiếp tục hòa tan vào máu.

Với cơ chế như vậy pH của máu luôn được duy trì pH trong khoảng giữa 7,35 và 7,45.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

6.1. Định nghĩa các nồng độ: phần trăm (%), mol (M), molan (m), đương lượng gam (N).

6.2. Nêu qui tắc tính đương lượng gam của một chất trong phản ứng trao đổi, phản ứng oxy hoá khử.

6.3. Phát biểu định luật đương lượng và nêu ứng dụng của định luật đó trong tính toán của phân tích thể tích.

6.4. Tích số ion của nước là gì? pH là gì? Nó cho biết điều gì?

6.5. Tính pH của các dung dịch có nồng độ ion $[H^+]$ bằng 10^{-2} ; 10^{-7} ; 10^{-9} ; $3,1 \cdot 10^{-2}$; $9 \cdot 10^{-8}$ mol/l.

6.6. Tính pH của các dung dịch sau:

H_2SO_4 0,05 M; HCl 0,001 M; $NaOH$ 0,01 M; $Ca(OH)_2$ 0,02 M.

6.7. Định nghĩa acid-base theo Bronsted. Trong những chất sau đây chất nào là acid, base. Viết các dạng acid hay base liên hợp của chúng:

NH_4Cl ; NH_3 ; $NaHCO_3$; $C_2H_5NH_2$; CH_3COONa ; H_2O ; Na_2SO_4 ; $C_6H_5NH_3Cl$; $NaNO_2$; H_2N-CH_2-COOH .

Dựa vào đại lượng nào có thể so sánh được độ mạnh của một acid hay base.

6.8. Sự điện li của một acid yếu, công thức tính pH của dung dịch acid yếu biết nồng độ C_a là pK_a . Tính pH của các dung dịch:

CH_3COOH $HCOOH$; HNO_2 ; NaH_2PO_4 ; HCN có nồng độ 0,01 M.

6.9. Sự điện li của một base yếu, công thức tính pH của dung dịch base yếu biết nồng độ C_b và pK_b . Tính pH của các dung dịch:

NH_3 ; $C_2H_5NH_2$; $C_6H_5NH_2$ có nồng độ 0,01 M.

6.10. Định nghĩa dung dịch đệm, thành phần của một dung dịch đệm (tổng quát). Hãy giải thích cơ chế tác dụng đệm của các dung dịch đệm sau:

a. Phosphat $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$.

b. Carbonat $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$.

c. Amoni $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$.

6.11. Công thức chung tính pH của một dung dịch đệm. Tính pH của dung dịch gồm:

a. 100 ml NaHCO_3 0,1M và 25 ml Na_2CO_3 0,2 M.

b. Hai thể tích bằng nhau của các dung dịch NaH_2PO_4 0,1M và Na_2HPO_4 0,1M

6.12. Sự thủy phân của muối là gì? pH của dung dịch muối phụ thuộc vào những yếu tố nào? Viết phương trình thủy phân rút gọn của các muối sau đây:

$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$; CH_3COONa ; KNO_2 ; $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHCl}$; Na_2SO_4 ; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Từ đó cho biết pH của các dung dịch muối này <7 ; >7 hay $=7$

CHƯƠNG 7

HÓA HỌC CÁC NGUYÊN TỐ

Mục tiêu bài học: sau khi học xong chương này sinh viên có khả năng:

1. Xác định được vị trí và cấu trúc đặc điểm về electron của các kim loại, phi kim.
2. Liệt kê một số tính chất hóa học của đơn chất.
3. Viết được phương trình phản ứng của các hợp chất điển hình.
4. Kể ra một số ứng dụng và vai trò sinh học của đơn chất và hợp chất của các kim loại, phi kim trên

7.1 NGUYÊN TỐ NHÓM A

7.1.1 NGUYÊN TỐ KIM LOẠI KHỐI S

A. NATRI (Na) VÀ KALI (K)



(a)



(b)

Hình 7.1 (a) natri và (b) kali

a. Đặc điểm cấu tạo

Na và K là những nguyên tố thuộc nhóm IA, nhóm kim loại kiềm.

Bán kính nguyên tử lớn và điện tích hạt nhân nhỏ (So với các nguyên tố trong cùng chu kì).

Nguyên tử chỉ có 1 electron lớp ngoài cùng: Na [Ne]3s¹, K [Ar] 4s¹, rất dễ mất 1 electron thể hiện số oxy hoá +1



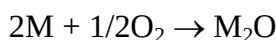
Chúng là những kim loại rất hoạt động và có tính khử mạnh.

Nguyên tử hay các hợp chất khi cháy cho ngọn lửa màu đặc trưng: Na - vàng, K - tím

b. Tính chất hoá học

Tác dụng với oxy

- Với oxy: Phản ứng nhanh ngay ở nhiệt độ thường tạo ra các oxyd:



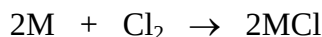
- Khi đốt cháy (t° cao 130-200°C):



- Khi để trong không khí: Các lớp oxyd kết hợp với hơi nước trong không khí tạo thành lớp hydroxide. Lớp hydroxide này sẽ kết hợp với CO₂ trong không khí tạo thành muối carbonat. Vì vậy người ta thường giữ chúng trong dầu hoả hoặc trong khí trơ

Tác dụng với phi kim

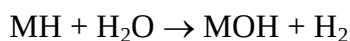
+ Có thể phản ứng với phi kim ở nhiệt độ thường:



+ Khi đun nóng, phản ứng với hydro. Ví dụ:

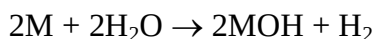


Hydrid của kim loại kiềm được dùng để định lượng nước trong hợp chất hữu cơ bằng cách đo lượng khí hydro thoát ra trong phản ứng:



Phản ứng với nước

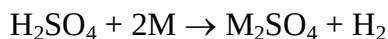
Dễ dàng đẩy hydro ra khỏi nước do thế oxy hoá khử của cặp Na⁺/Na và K⁺/K nhỏ hơn rất nhiều so với cặp H⁺/H₂, phản ứng mãnh liệt và toả nhiều nhiệt



Do Na, K dễ dàng phản ứng mãnh liệt với nước nên thường được giữ trong dầu hỏa

Tác dụng với acid:

+ Với các acid loãng như HCl, H₂SO₄: Phản ứng xảy ra mãnh liệt và giải phóng khí H₂



+ Với các gốc acid có tính oxy hóa như H₂SO₄(đđ,n), HNO₃ thì khử nguyên tố tạo acid về giá trị thấp nhất



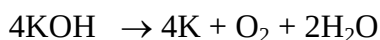
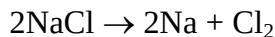
c. Trạng thái thiên nhiên

Do có hoạt tính hoá học cao nên các kim loại kiềm không tồn tại ở trạng thái đơn chất mà chỉ tồn tại ở trạng thái hợp chất

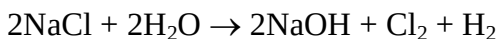
- NaCl có nhiều trong nước biển hay trong mỏ muối.
- NaCl, KCl trong khoáng chất Xinvinit.
- KCl.MgCl₂.6H₂O là thành phần của khoáng Cacnalit
- KNO₃ và NaNO₃ trong mỏ diêm tiêu.
- Na₃AlF₆ trong criolit

d. Điều chế

- Điện phân nóng chảy các muối clorua hoặc hydroxyđ:



- Ngày nay các hydroxyde của natri và kali được điều chế bằng điện phân (có màng ngăn) dung dịch muối clorid, ví dụ:



e. Ứng dụng và vai trò của các hợp chất của kali và natri

Ứng dụng:

NaOH được sử dụng nhiều trong công nghiệp sản xuất xà phòng, giấy, đường...

- NaHCO₃ được sử dụng trong chế biến thực phẩm, nước giải khát... Na₂CO₃ trong sản xuất thủy tinh, đồ gốm, sứ...

- Natri cũng được dùng để điều chế một số kim loại khó nóng chảy như titan, ziconi và một số kim loại khác. Hợp kim của natri và kali được dùng nhiều trong các phản ứng tổng hợp hữu cơ...Hợp kim của chì với natri và canxi được dùng làm chất bôi trơn ổ trục của các toa tàu.

- Muối kali như KNO_3 , KC1 ... được dùng làm phân bón cho cây trồng.

Vai trò:

- Na được thu nhận vào cơ thể chủ yếu dưới dạng muối NaCl

- Natri tồn tại trong cơ thể chủ yếu dưới dạng hòa hợp với clorua, bicacbonat và photphat, một phần kết hợp với axit hữu cơ và protein. Na còn tồn tại ở các gian bào và ở các dịch thể như: máu, bạch huyết...

- Giữ vai trò sống còn: duy trì nồng độ và thể tích dịch ngoài tế bào. Na^+ là ion chủ yếu ở ngoài tế bào, vì vậy rối loạn Na^+ bao giờ cũng kèm theo rối loạn nước.

- Muối K thường có trong thức ăn thực vật.

- Trong cơ thể, K tồn tại chủ yếu bên trong các mô tuyến, mô thần kinh, mô xương và cơ dưới dạng muối clorua và bicacbonat

- Kali giữ vai trò quan trọng trong các quá trình chuyển hóa, tham gia hệ thống đệm điều hòa pH của tế bào. Kali giúp điều hòa cân bằng nước và điện giải, giúp duy trì hoạt động bình thường, đặc biệt là của hệ tim mạch, cơ bắp, tiêu hóa, tiết niệu

- Kali cũng giúp ích cho cơ thể sản xuất ra protein từ các amino acid và biến đổi glucose thành glucogen (polysaccharide dự trữ chính của cơ thể) một nguồn năng lượng chủ yếu cho mọi hoạt động của cơ thể

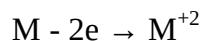
B. MAGNESI (Mg), CALCI (Ca) VÀ BARI (Ba)

a. Đặc điểm cấu tạo

Các nguyên tố: Mg, Ca, Ba là các nguyên tố thuộc nhóm IIA.

Bán kính nguyên tử khá lớn và điện tích hạt nhân tương đối nhỏ

Nguyên tử có 2 electron lớp ngoài cùng: ns^2 (Mg $3s^2$, Ca $4s^2$ và Ba $6s^2$) vì vậy dễ mất 2 electron thể hiện số oxy hoá +2.

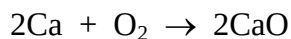
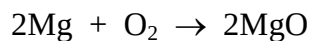
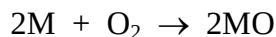


Chúng là những kim loại hoạt động mạnh và có tính khử mạnh (Chỉ sau nhóm IA)

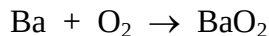
Nguyên tử hay các hợp chất khi cháy cho ngọn lửa màu đặc trưng: Mg – màu trắng, Ca – màu đỏ da cam, Ba - màu xanh lục.

b. Tính chất hoá học

Tác dụng với oxy: Ở nhiệt độ thường tạo ra lớp oxyd bền bảo vệ

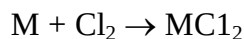


Ba khi cháy có thể cho BaO₂.

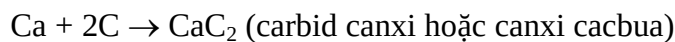


Tác dụng với phi kim

+ Với các halogen (Cl₂, Br₂) ở nhiệt độ thường:

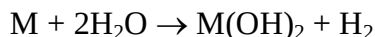


+ Với phi kim khác như S, C, P khi nung nóng ví dụ:

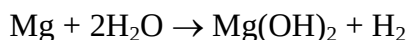


Phản ứng với nước

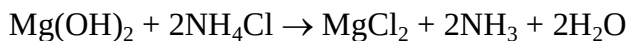
- Ca, Ba dễ dàng phản ứng với nước ở nhiệt độ thường:



- Mg phản ứng chậm với nước nóng tạo ra lớp hydroxyd nhầy bảo vệ:

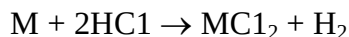


Tuy nhiên lớp hydroxyd này có thể bị hoà tan nếu thêm một ít NH₄Cl đặc:

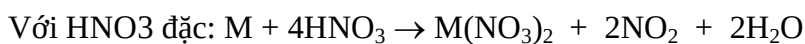
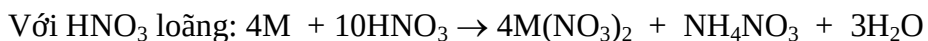


Phản ứng với các acid

- Tác dụng với HCl, H₂SO₄ loãng:



- Tác dụng với HNO₃, H₂SO₄ đặc



c. Trạng thái thiên nhiên

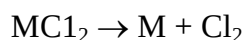
Tồn tại trong tự nhiên dưới dạng các khoáng chất:

- Đá vôi CaCO_3 , thạch cao $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, apatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
- Magnezit MgCO_3 , carnalit $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ trong nước biển và trong các mỏ muối của kali.
- Dolomit $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$.
- Baritin BaSO_4 , Viterit BaCO_3 ...

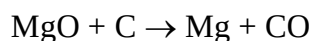
d. Điều chế

Đơn chất

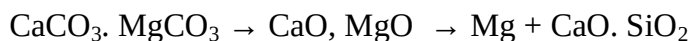
- Các kim loại kiềm thổ có thể được điều chế bằng phương pháp điện phân nóng chảy các muối clorid tương ứng:



- Ngoài ra có thể điều chế Mg bằng phản ứng dùng C để khử MgO ở 2000°C :



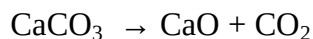
hoặc dùng hợp kim Fe - Si khử MgO từ dolomit ở 1500°C



- Trong số các kim loại nhóm IIA magnezit được sử dụng phổ biến nhất, đặc biệt trong lĩnh vực luyện kim. Mg là thành phần quan trọng của duralumin (hợp kim của Al và Mg) magnalium (hợp kim của Al, Mg và Mn) nhẹ và có độ bền cơ học rất cao.

Hợp chất

Các oxit của Mg, Ca, Ba nhận được bằng phản ứng phân hủy nhiệt muối carbonat. Từ thời cổ xưa con người đã biết nung đá vôi (CaCO_3) để thu được vôi sống (CaO):



Khi tôi với nước được vôi tôi ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) là nguyên liệu quan trọng trong xây dựng.

e. Ứng dụng và vai trò của các hợp chất kim loại kiềm thổ

Ứng dụng

- BaCl_2 dễ tan được dùng làm thuốc thử trong phân tích định tính, định lượng ion SO_4^{2-} , CO_3^{2-} và điều chế một số muối khác của bari. Do có độc tính mạnh nên BaCl_2 còn được dùng làm thuốc trừ sâu.

- CaCl_2 khan có khả năng hút ẩm nên được dùng để làm khô khí và chất lỏng hữu cơ như ether, benzen... Tuy nhiên không dùng với alcol vì nó bị tan trong alcol.

- BaSO_4 là chất khó tan vì vậy không độc, nó có tác dụng cản quang do khả năng hấp thụ rất lớn tia rơnghen nên được dùng trong kỹ thuật chụp X quang.

- Thạch cao nung ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) khi nhào với nước có khả năng đông cứng nên được dùng làm khuôn đúc, nặn tượng, bột bó chỉnh hình trong y học.

- MgSO_4 còn được gọi là muối chất, dễ tan trong nước. Trong y học dùng làm thuốc nhuận tràng.

- Các muối BaCO_3 , BaS cũng là các muối không tan nhưng lại rất độc đối với cơ thể vì nó bị hoà tan bởi acid HCl có nhiều trong dạ dày và ruột.

Ý nghĩa và vai trò sinh học

- Các ion Ca^{2+} có ý nghĩa to lớn đối với cơ thể, đặc biệt là vai trò tạo xương. Xương động vật chứa khoảng 80% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 13% CaCO_3 .

- Calci tồn tại trong huyết thanh ở dạng muối phosphat và citrat. Ion Ca^{2+} có tác dụng kích thích hoạt động của tim và tác dụng đông máu.

- Calci được đưa vào cơ thể qua thức ăn thực vật và sữa.

Ion Mg^{2+} có trong thành phần một số enzym, trong chlorophyl của cây xanh.

Trong nước tự nhiên (nước ngầm, sông, suối...) có chứa các ion Ca^{2+} và Mg^{2+} được gọi là nước cứng. Nước cứng gây tác hại lớn đối với kỹ thuật và đời sống.

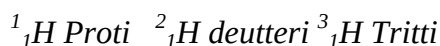
7.1.2 NGUYÊN TỐ PHI KIM

A. HYDRO

a. Vị trí và đặc điểm

- Trong bảng tuần hoàn hydro có thể được xếp vào nhóm IA hoặc VIIA

- Hydro có 3 đồng vị

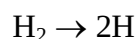


Trong đó P chiếm tỉ lệ % rất lớn

b. Tính chất hoá học

Tính khử của hydro phân tử

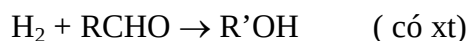
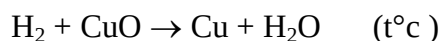
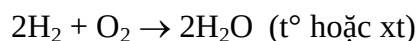
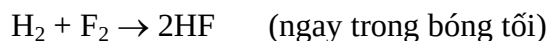
- Hydro phân tử khá bền vững ở điều kiện thường, nó chỉ phân huỷ thành nguyên tử ở 5000°C.



- Trừ trường hợp với flo các phản ứng của hydro với các phi kim hay với hợp chất

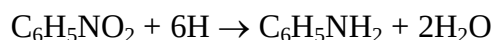
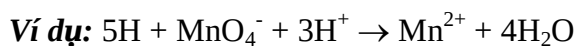
đều cần phải đun nóng, hoặc có ánh sáng hay xúc tác.

Ví dụ:



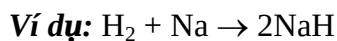
Tính khử của hydro nguyên tử

Hydro nguyên tử (hydro mới sinh) rất hoạt động về mặt hoá học. Nó có thể khử nhiều chất ngay ở nhiệt độ thường



Tính oxy hoá

Hydro phản ứng với các kim loại hoạt động tạo các hydrid



c. Nước

Đặc điểm của nước

- Có cấu trúc góc (góc HOH = $104^\circ 30'$) O có lai hoá sp^3 .
- Phân tử phân cực (momen lưỡng cực $\mu = 1,84\text{D}$), là dung môi hoà tan được nhiều chất.
- Có khả năng hình thành liên kết hydro. Do đó có một số tính chất khác biệt về nhiệt độ sôi, nóng chảy, nhiệt dung... so với các hợp chất tương tự như H_2S , H_2Se ...
- Ở 4°C nước có tỉ trọng lớn nhất, còn nước đá lại có tỉ trọng nhỏ. Đó là vì trong tinh thể nước đá có cấu trúc khá rỗng do sự tổ hợp từng 4 phân tử.

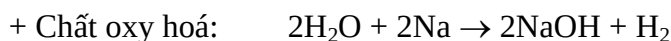
Tính chất hoá học của nước

Về mặt hoá học nước là chất có khả năng phản ứng rất lớn. Nó có thể tác dụng với nhiều oxyd, phi kim và kim loại. Trong các phản ứng đó nước có thể đóng vai trò khác nhau.

- Nước vừa là một acid vừa là một base theo Bronstet (các phản ứng thủy phân)



- Nước vừa là một chất oxy hoá vừa là một chất khử



- Trong nhiều phản ứng nước đóng vai trò chất xúc tác. Ví dụ phản ứng giữa H_2 và O_2 hầu như không xảy ra nhưng nếu có mặt vết nước sẽ xảy ra tức thời. Phản ứng giữa Fe và Cl_2 chỉ xảy ra rõ rệt khi có H_2O xúc tác.

d. Trạng thái tự nhiên và điều chế

Trạng thái tự nhiên

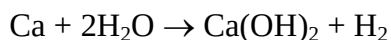
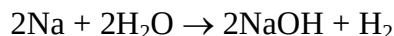
- Hydro gặp ở dạng tự do trong khí quyển

- Một lượng lớn nằm ở dạng các hợp chất vô cơ và hữu cơ

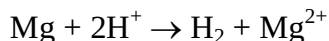
Điều chế

Hydro được điều chế bằng một số phương pháp sau:

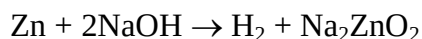
Phản ứng của kim loại kiềm, kiềm thổ với nước



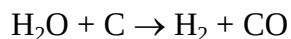
Phản ứng giữa kim loại hoạt động và acid



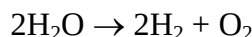
Phản ứng của kim loại với kiềm



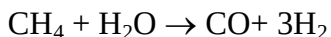
Phản ứng khử oxy của hơi nước bằng C nóng đỏ hoặc CO.



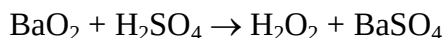
Điện phân dung dịch nước của acid hay kiềm, của muối giữa acid mạnh và base mạnh, thực chất là quá trình điện phân nước.



Trong công nghiệp một lượng lớn hydro được điều chế bằng phản ứng giữa CH_4 và hơi nước ở 1100°C có mặt xúc tác Ni.



H_2O_2 được điều chế từ các peroxyd của kim loại kiềm hoặc kiềm thổ.



e. Một số ứng dụng của H_2 , H_2O_2 và vai trò của nước

Ứng dụng

- Một lượng lớn hydro dùng để tổng hợp NH_3 trong sản xuất phân bón hoá học và để hydro hoá có xúc tác hợp chất hữu cơ ví dụ các acid béo.

- Ngày nay H_2 vẫn được nạp vào bóng thám không khí tượng.

Hydro phân tử không phải là thứ khí độc nhưng nó không duy trì sự sống.

Vai trò

- Ở dạng hợp chất, hydro có trong thành phần của các hợp chất hữu cơ tạo nên và duy trì sự sống, protein, chất béo, hydratcarbon.

- Nước là hợp chất quan trọng của hydro không thể thiếu được đối với sự sống của động thực vật trên hành tinh.

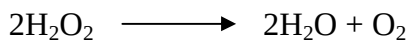
- Nước dùng cho sinh hoạt cần phải đảm bảo trong suốt, không màu, không mùi không vị và trong nước cần phải được hoà tan oxy của không khí.

- Một lít nước không được chứa quá 0,5 gam muối khoáng, không chứa các kim loại nặng, nitrat (dấu hiệu của động vật thối rữa), các sulfid hay H_2S , các vi sinh vật. Hàm lượng Ca^{2+} phải thấp.

- Nguồn nước ngầm thường đạt các tiêu chuẩn này nhưng lại không đủ. Vì vậy ở các thành phố hoặc khu dân cư người ta phải dùng nước sông suối qua xử lý nhiều bước. Để khử trùng nước người ta thường dùng clo với liều lượng xác định.

- H_2O_2 do có khả năng phân huỷ thành oxy nguyên tử có tính oxy hoá mạnh nên trong y học được dùng để rửa vết thương. Trong công nghiệp dùng H_2O_2 để tẩy trắng len, lụa, giấy...mà không làm hỏng vật liệu tẩy.

- Mặt khác H_2O_2 cũng có tác dụng độc đối với cơ thể. Những phản ứng oxy hoá trong cơ thể luôn luôn kèm theo tạo ra một lượng H_2O_2 nhất định. Tác dụng độc hại của H_2O_2 này được loại trừ nhờ các enzym catalaza có mặt trong máu và một số dịch của động vật.



B. FLO (F), CLO (Cl), BROM (Br), IOD (I)

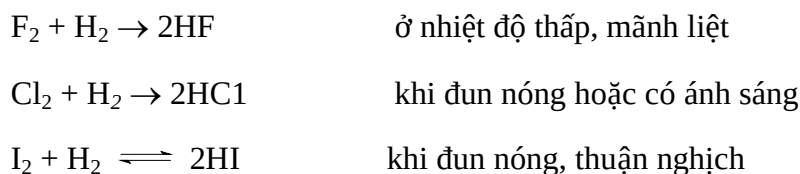
a. Đặc điểm cấu tạo

- Flo, Clo, Brom, Iod là các nguyên tố phi kim thuộc nhóm VIIA.
- Ở điều kiện thường F, Cl là chất khí Br là chất lỏng, I là chất rắn.
- Cấu hình electron lớp ngoài cùng: $ns^2 np^5$ vì vậy dễ dàng nhận thêm 1 electron tạo liên kết ion hoặc góp chung 1 electron tạo ra liên kết cộng hóa trị, khi đó thể hiện số oxy hóa -1.
- Trừ F, các nguyên tố Cl, Br, I còn có các số oxy hóa: +1, +3, +5, +7 do ở trạng thái kích thích có khả năng chuyển các electron lần lượt từ phân mức np và ns lên các phân mức nd tạo ra 3, 5, 7 electron độc thân.

b. Tính chất hoá học

Phản ứng với hydro

Tất cả các halogen đều phản ứng trực tiếp với hydro, tuy nhiên điều kiện và cơ chế rất khác nhau, nói chung khả năng phản ứng giảm theo dãy $\text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2$.



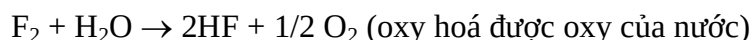
Phản ứng với kim loại

- F_2 phản ứng với hầu hết kim loại
- Cl_2 và Br_2 phản ứng với kim loại cho muối có số oxy hóa cao nhất

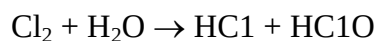


Phản ứng với nước

Flo đẩy được oxy ra khỏi nước:



Các halogen còn lại phản ứng với nước tạo ra hợp chất dạng HX và HXO. Ví dụ:

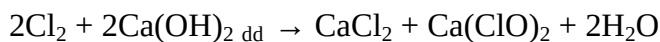


Phản ứng với kiềm

- Với dung dịch loãng:



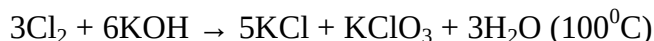
(nước Javen)



Riêng F_2 :

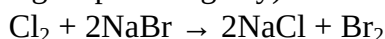


- Với dung dịch kiềm đặc nóng:



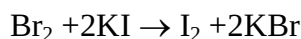
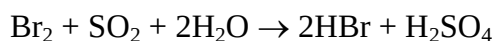
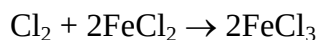
Tác dụng với dung dịch muối halogenua của halogen có tính oxi hóa yếu hơn

(F_2 không có phản ứng này)



Phản ứng với các hợp chất có tính khử

Ví dụ:



c. Trạng thái thiên nhiên và điều chế

Trạng thái tự nhiên

Chỉ tồn tại ở dạng hợp chất:

- Clo chủ yếu tồn tại ở dạng muối clorua, quan trọng nhất là NaCl . NaCl có trong nước biển và đại dương. NaCl được tìm thấy ở trạng thái rắn gọi là muosimor. KCl cũng khá phổ biến, nó có trong khoáng vật cacnalit $\text{KCl.MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ và xinvinít NaCl.KCl .

- Flo có trong men răng của người và động vật, trong lá của một số loại cây. Phần lớn có trong 2 loại khoáng vật là florit (CaF_2) và criolit (Na_3AlF_6 hay $\text{AlF}_3.3\text{NaF}$).

- Brom chủ yếu có trong muối bromua của kali, natri, magie. Bromua kim loại có trong nước biển, nước của một số hồ cùng với muối clorua.

- Hợp chất của iot có trong nước biển nhưng ít. Iot được tích trong các mô của một số loại rong biển. Nó còn có trong tuyến giáp của người

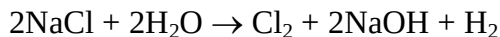
Điều chế

- Ion F rất khó bị khử vì vậy người ta phải dùng phương pháp điện phân nóng chảy hỗn hợp KHF_2 và HF ở 100°C . Đó là phương pháp duy nhất để điều chế flo.

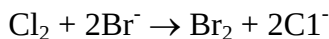
- Trong phòng thí nghiệm có thể điều chế clo bằng phản ứng của HCl và MnO_2 (hoặc KMnO_4).



hoặc điện phân dung dịch NaCl có màng ngăn



- Br_2 , I_2 có thể điều chế bằng phản ứng



d. Ứng dụng của các halogen và hợp chất của chúng

- Cl_2 và các hợp chất của nó được sử dụng trong điều chế nhiều hợp chất vô cơ và hữu cơ, công nghiệp chế tạo chất dẻo (PVC ...), thuốc trừ sâu (666), dệt, giấy (tẩy trắng)...

- Br_2 và hợp chất có ứng dụng trong công nghiệp dược phẩm (KBr có tác dụng an thần), thuốc nhuộm, nhiếp ảnh (AgCl , AgBr)...

- I_2 ở nồng độ rất loãng cũng làm tinh bột có màu xanh. Vì vậy nó được dùng trong phân tích hoá học.

- Trong đời sống clo được dùng làm chất khử trùng nước sinh hoạt, tẩy độc nước thải do khả năng diệt vi khuẩn rất mạnh. Các hợp chất của clo và iod như clorid vôi (CaOCl_2) dùng làm chất tẩy uế; Iodoform (CHI_3) dùng để rửa vết thương.

Tác dụng sinh học của các halogen và hợp chất

Ở trạng thái tự do các halogen đều rất độc hại đối với cơ thể.

Clo gây thương tổn nặng nề đối với niêm mạc mũi.

Brom và Iod tan nhiều trong dung môi hữu cơ, trong lipid nên rất dễ gây bỏng trên da. Vì vậy đặc biệt thận trọng khi sử dụng chúng.

Trong cơ thể các hợp chất của flo có trong men răng, brom trong các tế bào thần kinh, iod trong tuyến giáp trạng, còn clo có mặt trong mọi tổ chức.

Iod thâm nhập vào cơ thể qua thức ăn và muối ăn và tập trung ở tuyến giáp trong thành phần của một protein là tireoglobulin - một chất rất cần thiết cho hoạt động bình thường của cơ thể, thúc đẩy quá trình đồng hoá. Vì vậy nếu trong thức ăn thiếu iod (hoặc thừa iod) sẽ dẫn đến bệnh bướu cổ.

Acid HCl là acid vô cơ duy nhất có mặt trong dạ dày.

7.2 CÁC KIM LOẠI NHÓM B

7.2.1 ĐỒNG

a. Vị trí trong bảng tuần hoàn

- Cấu hình e nguyên tử: $_{29}\text{Cu}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$.

- Vị trí: ô 29, chu kỳ 4, nhóm IB.

- Cấu hình e của các ion:

$\text{Cu}^+: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$

$\text{Cu}^{2+}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$

b. Tính chất vật lý

Đồng có mạng tinh thể lập phương tâm diện, màu đỏ, dẻo, dễ kéo sợi, dát mỏng. Dẫn điện và nhiệt tốt chỉ kém bạc, $t_{nc}^0 = 1083^\circ\text{C}$, $D = 8,98 \text{ g/cm}^3$.

c. Tính chất hóa học

Đồng có tính khử yếu: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e$

Tác dụng với phi kim

- Với oxi tạo màng CuO bảo vệ: $2\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}$

ở $800 - 1000^\circ\text{C}$: $\text{CuO} + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$

- Với clo: $\text{Cu} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CuCl}_2$

- Với lưu huỳnh: $\text{Cu} + \text{S} \rightarrow \text{CuS}$

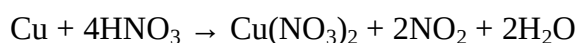
Tác dụng với axit

Với các axit không có tính oxi hoá mạnh (HCl , H_2SO_4 loãng)

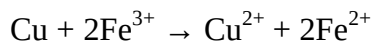
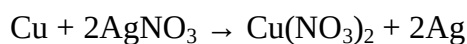
- Cu không phản ứng với các axit không có tính oxi hoá mạnh.

- Khi có O_2 , phản ứng lại xảy ra: $2\text{Cu} + 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$

Với các axit có tính oxi hoá mạnh (HNO_3 và H_2SO_4 đặc nóng)



Tác dụng với dung dịch muối



Chú ý với muối nitrat trong môi trường axit: $3\text{Cu} + 8\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^- \rightarrow 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$

d. Vai trò sinh học của đồng

Đồng đã được dùng để điều trị bệnh phổi trước Công nguyên tới 400 năm. Thiếu đồng sẽ tăng nguy cơ nhiễm bệnh, rối loạn chức năng thực bào, làm giảm tế bào Lympho T hoạt tính, giảm sản sinh IL-2 và tăng tế bào B. Thiếu đồng có thể gây thiếu máu, giảm bạch cầu, loãng xương, mất sắc tố da và tăng khả năng mắc các bệnh về tim mạch, khớp và thần kinh.

Trong cơ thể người, đồng được tập trung ở gan và vùng trên não. Đồng cần thiết cho quá trình tạo thành sắc tố của da.

Cơ thể có lượng dự trữ đồng rất nhỏ so với chất khác.

Nhu cầu hàng ngày của đồng trong khẩu phần ăn là 0,6mg/ngày với nữ và 0,7mg/ngày với nam (theo WHO).

Khi đồng bị thừa trong cơ thể sẽ rất nguy hiểm do đồng sẽ chiếm chỗ của kẽm trong protein và làm biến đổi hoạt tính của protein. Đồng có thể xúc tác cho quá trình tạo thành các gốc tự do và là tác nhân gây đột biến và ung thư.

7.2.2 KẼM

a. Vị trí trong bảng tuần hoàn

- Cấu hình e nguyên tử: $_{30}\text{Zn}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$.

- Vị trí: ô 30, chu kỳ 4, nhóm IIB.

- Cấu hình e của các ion:

$\text{Zn}^{2+}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$

b. Tính chất vật lý

Kẽm có màu trắng xanh, óng ánh và nghịch từ, mặc dù hầu hết kẽm phẩm cấp thương mại có màu xám xỉn. Phân bố tinh thể của kẽm loãng hơn sắt và có cấu trúc tinh thể sáu phương với một kết cấu lục giác không đều.

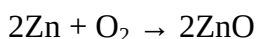
Kẽm kim loại cứng và giòn ở hầu hết cấp nhiệt độ nhưng trở nên dễ uốn từ 100 đến 150°C. Trên 210 °C, kim loại kẽm giòn trở lại và có thể được tán nhỏ bằng lực. Kẽm dẫn điện khá. So với các kim loại khác, kẽm có độ nóng chảy (419,5 °C, 787,1F) và điểm sôi (907 °C) tương đối thấp.¹ Điểm sôi của nó là một trong số những điểm sôi thấp nhất của các kim loại chuyển tiếp, chỉ cao hơn thủy ngân và cadimi.

c. Tính chất hóa học

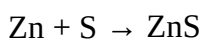
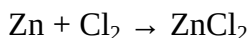
Kẽm là kim loại có tính khử khá mạnh

Tác dụng với phi kim

- Trong không khí ẩm kẽm bền ở nhiệt độ thường do có lớp màng oxit ($\text{ZnCO}_3 + 3\text{Zn(OH)}_2$) bảo vệ nhưng ở nhiệt độ kẽm cháy mãnh liệt tạo thành ZnO

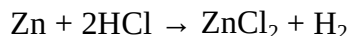


- Kẽm phản ứng với halogen và lưu huỳnh khi được đun nóng

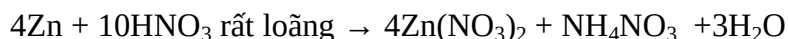
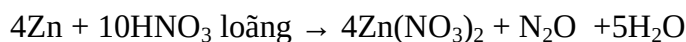


Tác dụng với axit:

- Với axit loãng: Zn tan trong axit loãng

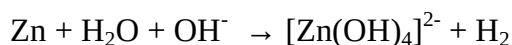


- Với axit có tính oxi hóa mạnh (HNO_3 , H_2SO_4 đđ) tạo thành Zn^{2+} và nhiều sản phẩm khử (tùy theo nồng độ axit và nhiệt độ)



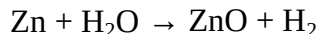
Tác dụng với base:

Kẽm dễ dàng tác dụng với dung dịch kiềm giải phóng khí hidro



Tác dụng với nước:

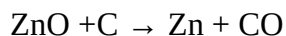
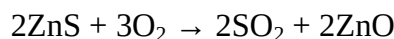
Ở nhiệt độ thường kẽm không tác dụng với nước nhưng ở nhiệt độ cao kẽm tác dụng với nước tạo thành oxit



d. Trạng thái tự nhiên và điều chế

Trong tự nhiên kẽm tồn tại chủ yếu trong 2 quặng quan trọng là blen kẽm (ZnS) và calamin (ZnCO_3).

Điều chế Zn từ quặng blen kẽm phải qua hai giai đoạn: đốt sulfua trong không khí thành oxit rồi dùng than khử oxit đến kim loại ở nhiệt độ cao



Hơi kim loại tạo thành sau phản ứng được luồng khí CO cuốn đi và ngưng tụ trong các thiết bị ngưng tụ, có một phần hơi bị mang đi xa hơn và lắng xuống thành bột.

e. Vai trò sinh học của kẽm

Kẽm tham gia vào cấu tạo các enzyme (men). Trên 200 enzyme lệ thuộc kẽm là những enzyme chủ yếu (men oxy hóa khử, men vận chuyển, men thủy ngân). Ví dụ, men carboanhydraz giữ vai trò quan trọng trong hoạt động hô hấp. Men này xúc tiến phản ứng

biến đổi acid bicarbonic trong cơ thể thành khí carbonic và nước. Vai trò tạo thành khí carbonic tương ứng với quá trình tạo thành và giải phóng oxy do hemoglobin. Vai trò sinh học của carboanhydraz trong hoạt động hô hấp không kém phần quan trọng so với hemoglobin. Một men khác có kẽm là carboxypeptidaz, men này tách các acid amine tận cùng khỏi peptid và protid. Kẽm cũng có trong thành phần một số deshydrogenaz.

Kẽm có vai trò điều hòa chuyển hóa lipid và ngăn ngừa mỡ hóa gan.

Kẽm tham gia vào chức năng tạo máu. Vai trò của kẽm trong cơ thể không kém vai trò của sắt.

Kẽm cần thiết cho sự biệt hóa tế bào và sự ổn định màng. Thiếu kẽm, quá trình tổng hợp DNA và quá trình sao chép trong tế bào bị suy yếu. Thiếu kẽm trong thời kỳ mang thai, gây hiện tượng đứt đoạn quá trình nhân đôi ở các tế bào phôi. Ở động vật bị thiếu kẽm, xảy ra các dị tật ở não, mắt, hệ thần kinh, tim, lách, xương và hệ sinh dục - tiết niệu.

Thiếu kẽm ảnh hưởng xấu đến tốc độ hấp thu các acid amine. Kẽm cần thiết cho tổng hợp tryptophan.

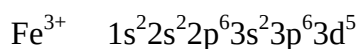
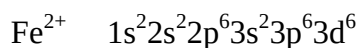
Ảnh hưởng của kẽm đối với hoạt động các hormone tuyến yên, thượng thận và thận đã được thừa nhận. Tình trạng thiếu kẽm thường kết hợp với giảm kích thích tố tăng trưởng trong huyết tương ở người và động vật. Thiếu kẽm làm giảm testosterone trong huyết tương gây thiếu năng sinh dục nam. Thiếu kẽm cũng gây thiếu năng sinh dục nữ. Theo Scott và Fisher, tác dụng giảm glucose huyết của insulin phụ thuộc vào kẽm có trong insulin.

Kẽm có vai trò trong hệ miễn dịch. Nó kích thích sự phát triển và biệt hóa lympho bào. Nó đẩy mạnh sự xuất tiết các cytokin (nhất là interleukin 2) để đáp ứng lại các kích thích kháng nguyên.

7.2.3 SẮT

a. Vị trí trong bảng tuần hoàn

- Cấu hình e nguyên tử: $_{26}\text{Fe}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$.
- Vị trí: Fe thuộc ô 26, chu kì 4, nhóm VIIIB.
- Cấu hình e của các ion được tạo thành từ Fe:

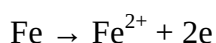
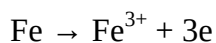


b. Tính chất vật lí

- Màu trắng hơi xám, dẻo, dễ rèn, dễ dát mỏng, kéo sợi; dẫn nhiệt và dẫn điện kém đồng và nhôm.
- Sắt có tính nhiễm từ nhưng ở nhiệt độ cao (800°C) sắt mất từ tính. $T_{\text{nc}}^0 = 1540^{\circ}\text{C}$.

c. Tính chất hóa học

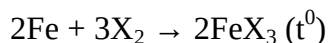
Fe là chất khử trung bình. Trong các phản ứng, Fe có thể nhường 2 hoặc 3e:



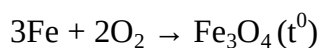
Tác dụng với các phi kim

Sắt tác dụng với hầu hết các phi kim khi đun nóng:

- Với halogen $\rightarrow$ muối sắt (III) halogenua (trừ iot tạo muối sắt II):

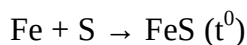


- Với O_2 :



Thực tế khi giải các bài tập thường gặp trường hợp tạo ra hỗn hợp gồm Fe và các oxit sắt.

- Với S:



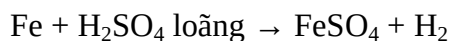
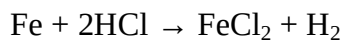
Tác dụng với nước

- Fe không tác dụng với nước ở nhiệt độ thường, ở nhiệt độ cao, sắt phản ứng mạnh với hơi nước:



Tác dụng với dung dịch axit

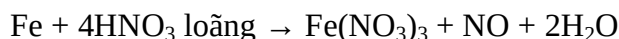
Với H^+ (HCl , H_2SO_4 loãng...) $\rightarrow$ muối sắt (II) + H_2



Tác dụng với các axit có tính oxi hóa mạnh (HNO_3 , H_2SO_4 đậm đặc)

- Fe thụ động với H_2SO_4 đặc nguội và HNO_3 đặc nguội $\rightarrow$ có thể dùng thùng Fe chuyên chở axit HNO_3 đặc nguội và H_2SO_4 đặc nguội.

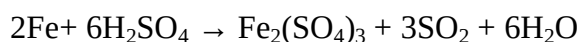
- Với dung dịch HNO_3 loãng $\rightarrow$ muối sắt (III) + NO + H_2O :



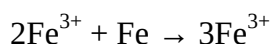
- Với dung dịch HNO_3 đậm đặc $\rightarrow$ muối sắt (III) + NO_2 + H_2O :



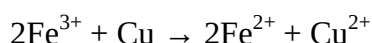
- Với dung dịch H_2SO_4 đậm đặc và nóng $\rightarrow$ muối sắt (III) + H_2O + SO_2 :



Chú ý: Sản phẩm sinh ra trong phản ứng của Fe với HNO_3 hoặc H_2SO_4 đậm đặc là muối sắt (III) nhưng nếu sau phản ứng có Fe dư hoặc có Cu thì tiếp tục xảy ra phản ứng:

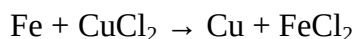


Hoặc

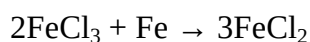


Tác dụng với dung dịch muối

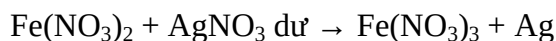
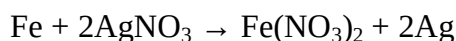
- Fe đẩy được những kim loại yếu hơn ra khỏi muối $\rightarrow$ muối sắt (II) + kim loại.



- Fe tham gia phản ứng với muối $\text{Fe}^{3+} \rightarrow$ muối sắt (II):



Chú ý: Với muối Ag^+ , Fe có thể tham gia phản ứng để tạo thành muối Fe^{3+} :



d. Trạng thái tự nhiên và điều chế

Trạng thái tự nhiên

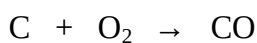
Là kim loại phổ biến sau nhôm, tồn tại chủ yếu ở các dạng:

- Hợp chất: oxit, sunfua, silicat...
- Quặng: hematit đỏ (Fe_2O_3 khan), hematit nâu ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), manhetit (Fe_3O_4), xiderit (FeCO_3) và pirit (FeS_2).

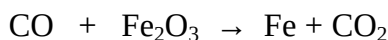
Điều chế

Trong công nghiệp sắt được sản xuất từ các quặng của nó, chủ yếu là từ hemantit (Fe_2O_3) và manhetit (Fe_3O_4) bằng cách khử với cacbon trong lò luyện kim với nhiệt độ 2000°C . Trong lò luyện gồm có quặng sắt và than cốc gồm 2 quá trình

Than cốc phản ứng với oxy tạo ra khí cacbon monoxit CO



Sau khi hình thành, khí CO sẽ khử quặng sắt thành sắt nóng chảy và tạo ra cacbon đioxit (CO_2)



e. Vai trò sinh học của sắt

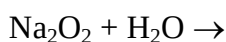
Sắt là một trong những chất khoáng rất quan trọng đối với cơ thể. Sắt là nguyên liệu để tổng hợp nên hemoglobin, chất có mặt trong tế bào hồng cầu và làm cho hồng cầu có màu đỏ, có vai trò vận chuyển oxy trong máu đến với các mô trong cơ thể. Sắt cũng là thành phần của myoglobin, có trong cơ vân, có tác dụng dự trữ oxy cho hoạt động của cơ vân, chúng sẽ kết hợp với các chất dinh dưỡng khác để giải phóng năng lượng cho sự co cơ.

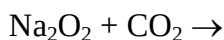
Sắt cũng là thành phần cấu tạo của một số loại protein và enzyme, có vai trò trong quá trình giải phóng năng lượng khi oxy hóa các chất dinh dưỡng và ATP.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

7.1. Đặc điểm và những tính **chất** hoá học cơ bản nhất của các kim loại kiềm và kiềm thổ.

7.2. Hoàn thành phương trình các phản ứng sau:

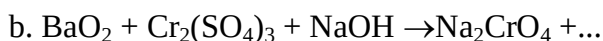




7.3. Những hợp chất nào quyết định độ cứng tạm thời, độ cứng vĩnh cửu của nước. Có thể làm mềm nước bằng những phương pháp nào?

7.4. So sánh và giải thích tính base của các hydroxyd kim loại kiềm thổ.

7.5. Hoàn thành phương trình các phản ứng sau:



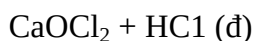
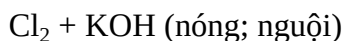
Trong các phản ứng này BaO_2 là chất oxy hóa hay chất khử?

7.6. Tính chất hoá học điển hình của hydro. So sánh và giải thích tính khử của hydro mới sinh và hydro phân tử.

7.7. Nguyên nhân gây nên tính chất lí học bất thường của nước. Tại sao nước là dung môi tốt đối với nhiều chất?

7.8. Tại sao flo không có số oxy hoá dương và chỉ có hoá trị 1, trong khi đó clo, brom, iod lại có các số oxy hoá dương và các hoá trị 3,5,7?

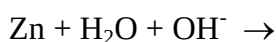
7.9. Viết các phương trình phản ứng:



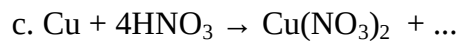
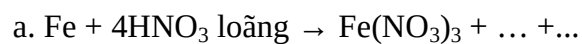
7.10. Tại sao HF là một acid lại có thể tác dụng với SiO_2 là oxyd acid?

7.11. Đặc điểm và những tính **chất** hoá học cơ bản nhất của các kim loại Đồng, kẽm và sắt.

7.12. Hoàn thành phương trình các phản ứng sau:



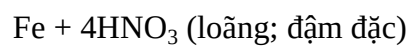
7.13. Hoàn thành phương trình các phản ứng sau:



Trong các phản ứng này HNO_3 là chất oxy hóa hay chất khử?

7.14. Tính chất hoá học điển hình của kẽm, sắt. Cho một số ví dụ.

7.15. Viết các phương trình phản ứng:



TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Hoàng Nhâm, 1994. HÓA HỌC VÔ CƠ, tập 1. NXB Giáo dục. Hà Nội.
- [2]. Đại học Y Hà Nội, HÓA HỌC CƠ SỞ, NXB Y học, Hà Nội, 2012.
- [3]. Đàm Trung Bảo, HÓA ĐẠI CƯƠNG – VÔ CƠ, Tập 2, NXB Y học, Hà Nội, 1978.
- [4]. Lê Thành Phước, Bài Giảng Hóa Vô Cơ, Đại học Dược Hà Nội, 1998.
- [5]. PGS. TS Nguyễn Đình Chi, HÓA HỌC ĐẠI CƯƠNG, NXB Giáo dục, 2009.
- [6]. Trần Thị Đà – Đặng Trần Phách, CƠ SỞ LÝ THUYẾT CÁC PHẢN ỨNG HÓA HỌC, NXB Giáo dục, 2004.
- [7]. Nguyễn Đức Chung, HÓA HỌC ĐẠI CƯƠNG, NXB Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh, 2009.
- [8]. Nguyễn Đức Chung, BÀI TẬP HÓA HỌC ĐẠI CƯƠNG, NXB Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh, 2003.