

CÂN BẰNG HOÁ HỌC

CHƯƠNG VI

Copyright © 1999 by Harcourt Brace & Company

All rights reserved.

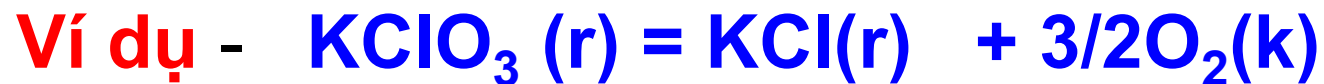
Requests for permission to make copies of any part

of the work should be mailed to: Permissions

Department, Harcourt Brace & Company, 6277

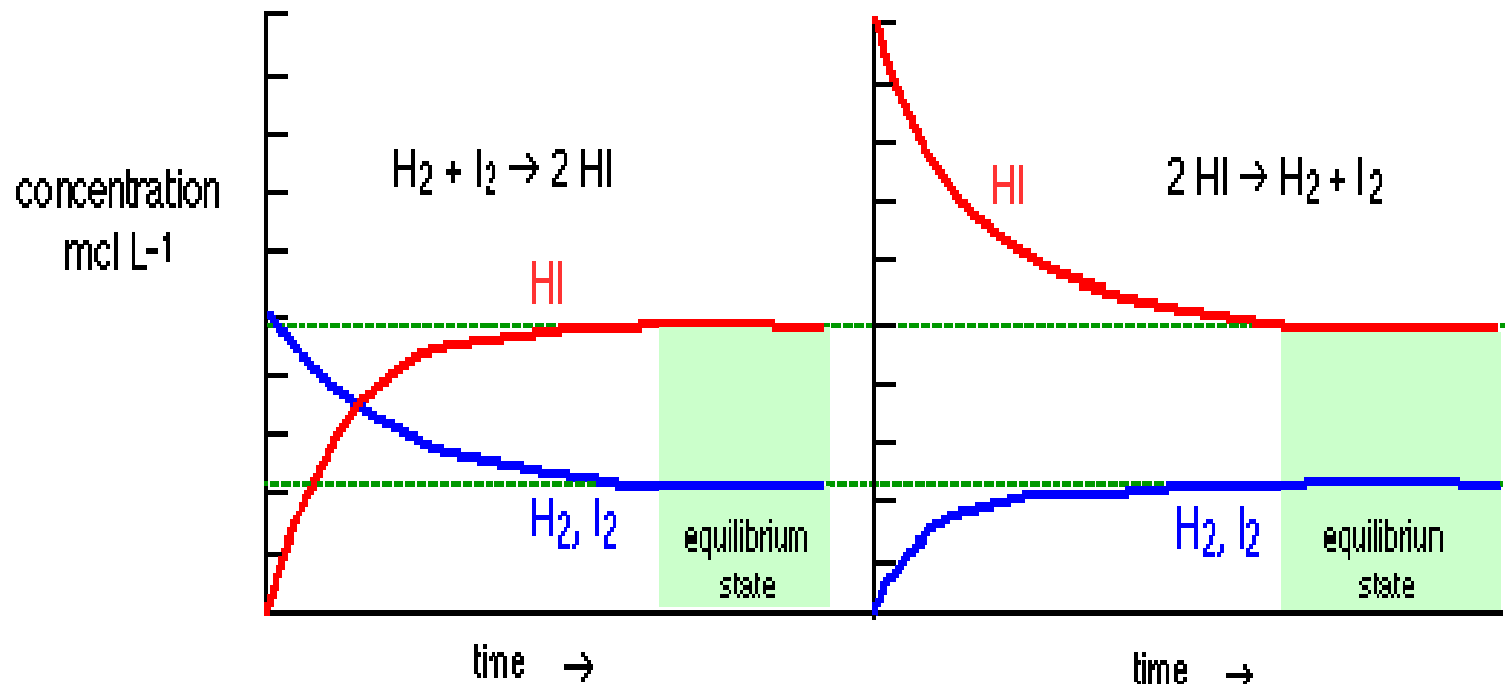
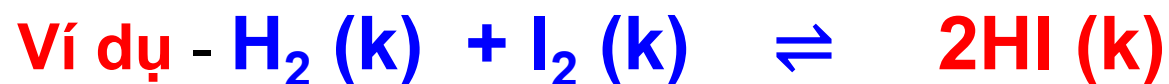
Sea Harbor Drive, Orlando, Florida

- **Phản ứng một chiều (pư hoàn toàn):** = hay \rightarrow

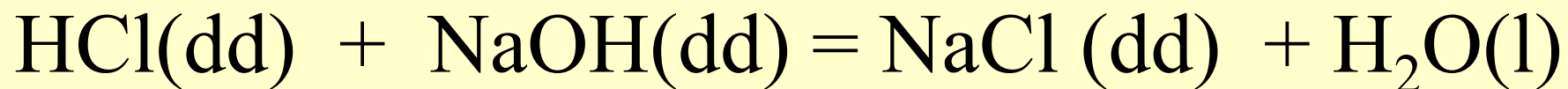


- **Phản ứng thuận nghịch (pư không hoàn toàn):** \rightleftharpoons

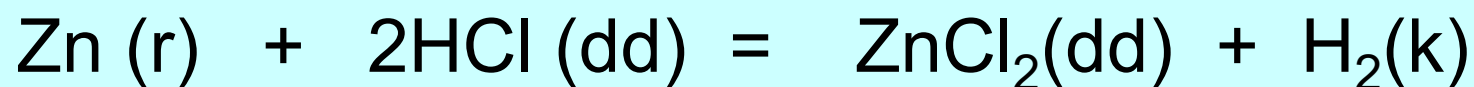
Ở cùng đk, pư xảy ra đồng thời theo hai chiều ngược nhau



Phản ứng đồng thể - pư trong thể tích 1 pha



Phản ứng dị thể -pư diễn ra trên bề mặt phân chia pha



Phản ứng đơn giản - pư diễn ra qua 1 giai đoạn

(1 tác dụng cơ bản) Ví dụ: $\text{H}_2(\text{k}) + \text{I}_2(\text{k}) = 2\text{HI}(\text{k})$

Phản ứng phức tạp – pư diễn ra qua nhiều giai đoạn
(nhiều tác dụng cơ bản)

Các giai đoạn : nối tiếp , song song, thuận nghịch...

Ví dụ

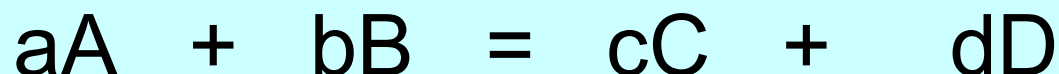


Có hai giai đoạn:



Định luật tác dụng khối lượng (M.Guldberg và P. Waage)

Ở nhiệt độ không đổi, pư đồng thể, đơn giản:



Tốc độ phản ứng : $v = k.C_A^a.C_B^b$

Định luật tác dụng khối lượng của Guldberg-waage nghiệm đúng cho các pư đơn giản và cho từng tác dụng cơ bản của pư phức tạp.

Cân bằng hóa học

Phản ứng của hệ khí lý tưởng (phương đơn giản):



$$\tau = 0$$

$$\tau \uparrow$$

$$C_A^0$$

$$C_A \downarrow$$

$$C_B^0$$

$$C_B \downarrow$$

$$0$$

$$C_c \uparrow$$

$$0 \text{ (mol/l)}$$

$$C_D \uparrow$$

$$v_t = v_n$$

$$\Delta G = 0$$

$$(C_A)_{cb} = \text{const}$$

$$(P_A)_{cb} = \text{const}$$

$$(C_B)_{cb} = \text{const}$$

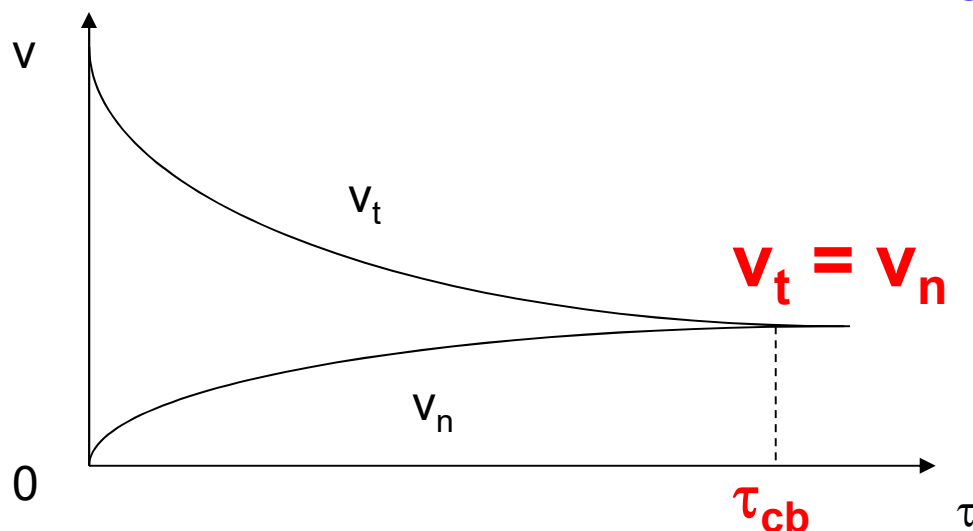
$$(P_B)_{cb} = \text{const}$$

$$(C_c)_{cb} = \text{const}$$

$$(P_c)_{cb} = \text{const}$$

$$(C_D)_{cb} = \text{const}$$

$$(P_D)_{cb} = \text{const}$$



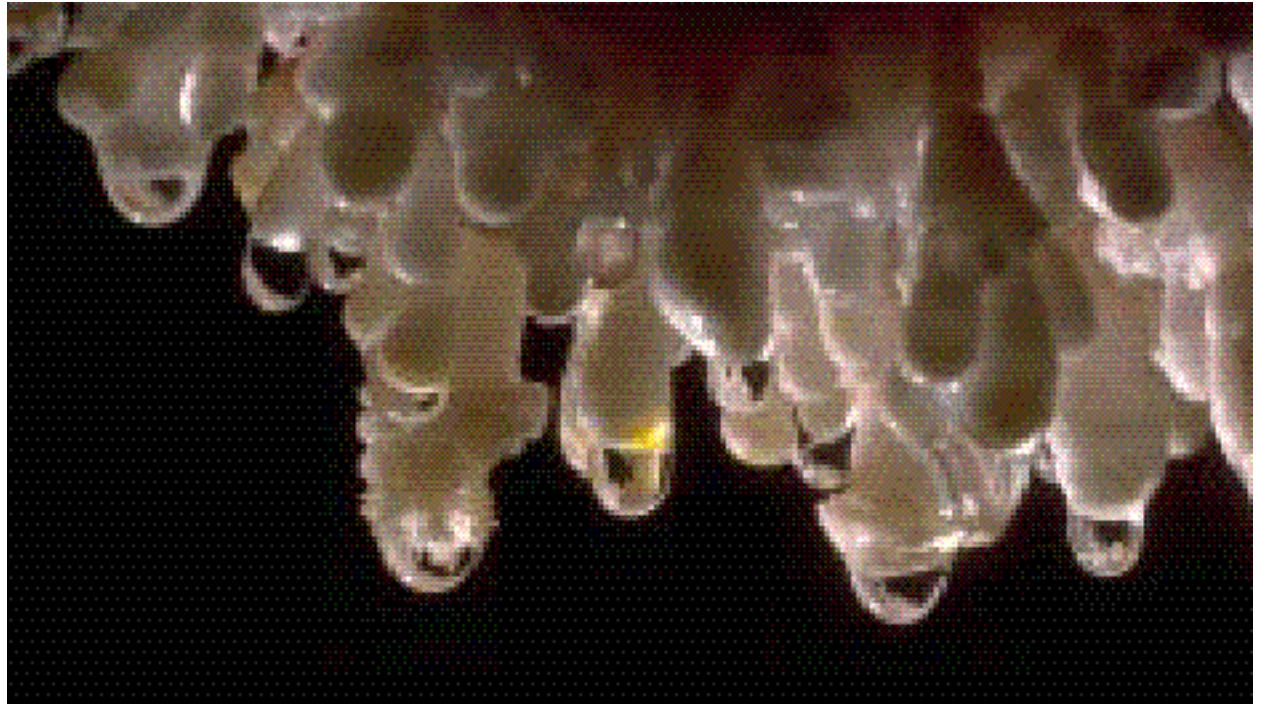
$$v_t = k_t C_A^a C_B^b$$

$$v_n = k_n C_C^c C_D^d$$

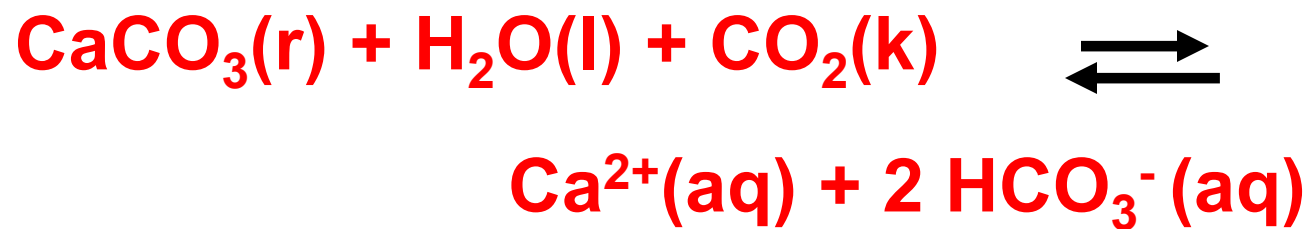
Nhận xét về trạng thái cân bằng hoá học

- Trạng thái cbhh là trạng thái cân bằng động.
- Trạng thái cân bằng ứng với $\Delta G_{pu} = 0$. (A'=0)
- Dấu hiệu của trạng thái cân bằng hoá học:
 - **Tính bất biến theo thời gian**
 - **Tính linh động**
 - **Tính hai chiều.**

Ví dụ về
trạng thái
cân bằng
hoá học

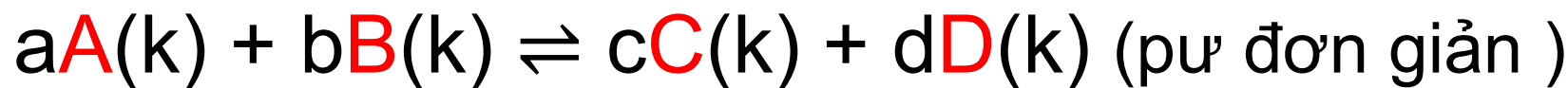


Sự tạo thành thạch nhũ



Hằng số cân bằng cho phản ứng đồng thể

Hệ khí lý tưởng



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

$$k_t \cdot (C_A^a)_{cb} \cdot (C_B^b)_{cb} = k_n \cdot (C_C^c)_{cb} \cdot (C_D^d)_{cb}$$

$$K_C = \frac{k_t}{k_n} = \left(\frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \right)_{cb}$$

K – hằng số ở nhiệt độ xác định: hằng số cân bằng.

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

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta n}$$

Xác định K



Ban đầu	2.00	0	0
---------	------	---	---

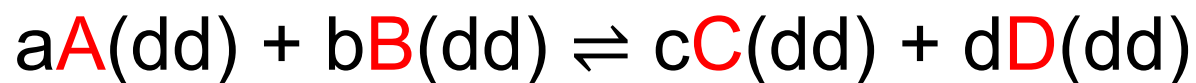
Phản ứng	- 0.66	+0.66	+0.33
----------	--------	-------	-------

Cân bằng	1.34	0.66	0.33
----------	------	------	------

$$K = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]}{[\text{NOCl}]^2}$$

$$K = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]}{[\text{NOCl}]^2} = \frac{(0.66)^2 (0.33)}{(1.34)^2} = 0.080$$

Hằng số cân bằng cho phản ứng đồng thể (Dung dịch lỏng , loãng)



$$K_C = \left(\frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \right)_{cb}$$

Phản ứng dị pha



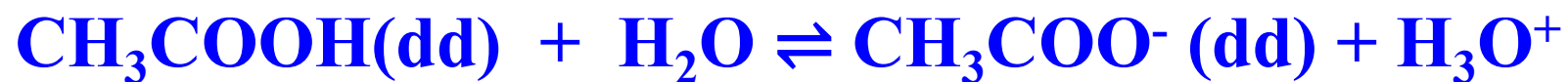
$$K'_p = \left(\frac{p_{\text{CaO}} p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CaCO}_3}} \right)_{\text{cb}} \quad K_p = K'_p \frac{p_{\text{CaCO}_3}}{p_{\text{CaO}}} = \left(p_{\text{CO}_2} \right)_{\text{cb}}$$

$$K_p = K_c RT \quad K_c = \left(C_{\text{CO}_2} \right)_{\text{cb}}$$

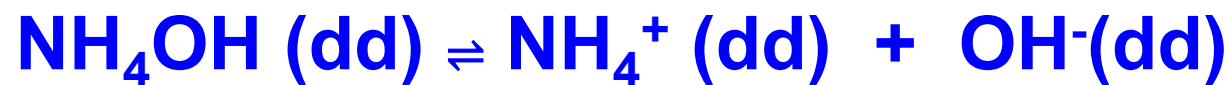
Trong biểu thức của hằng số cân bằng K không xuất hiện các thành phần sau: **chất rắn nguyên chất, chất lỏng nguyên chất, dung môi.**



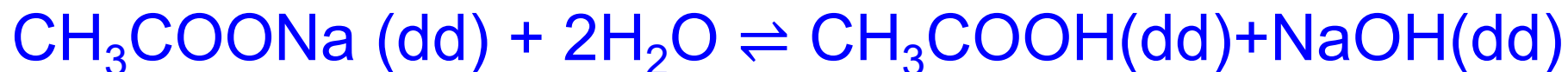
$$K = [\text{Mg}^{2+}]_{\text{cb}} \cdot [\text{OH}^-]^2_{\text{cb}} = T_{\text{Mg(OH)}_2} - \text{Tích số tan}$$



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \text{Hằng số điện ly của axit}$$



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \quad \text{Hằng số điện ly của baze}$$

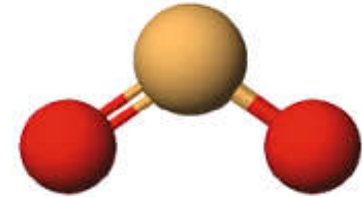
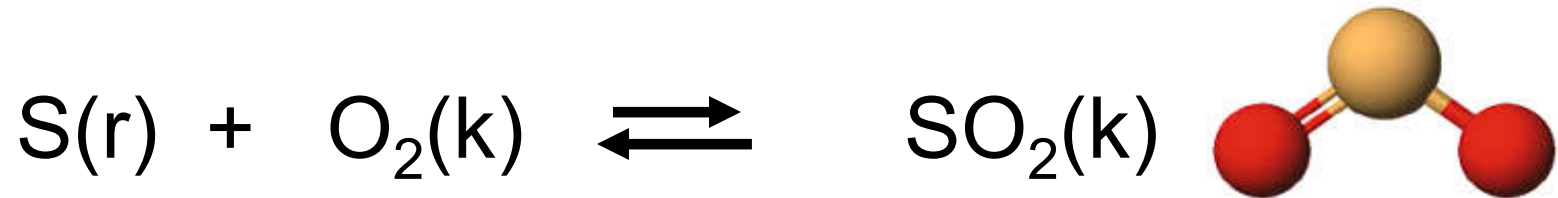


$$K_t = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad \text{Hằng số thủy phân}$$

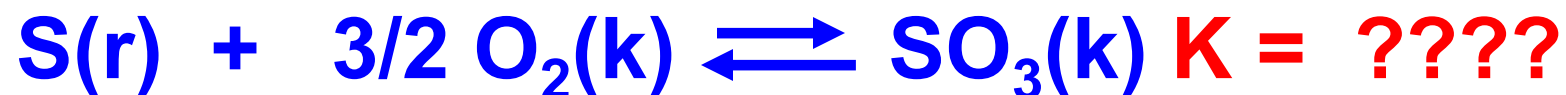
NHẬN XÉT về K_p và K_c

- Là hằng số ở nhiệt độ nhất định, chỉ phụ thuộc vào bản chất pư và nhiệt độ, chứ không phụ thuộc vào nồng độ hoặc áp suất riêng phần của chất pư
- Phụ thuộc vào cách thiết lập các hệ số trong ptpư.
- Hằng số cân bằng K_p , K_c không có thứ nguyên.
- Hằng số cân bằng không phụ thuộc vào chất xúc tác
- Hằng số cân bằng có giá trị càng lớn thì hiệu suất pư càng cao.

Viết biểu thức hằng số cân bằng

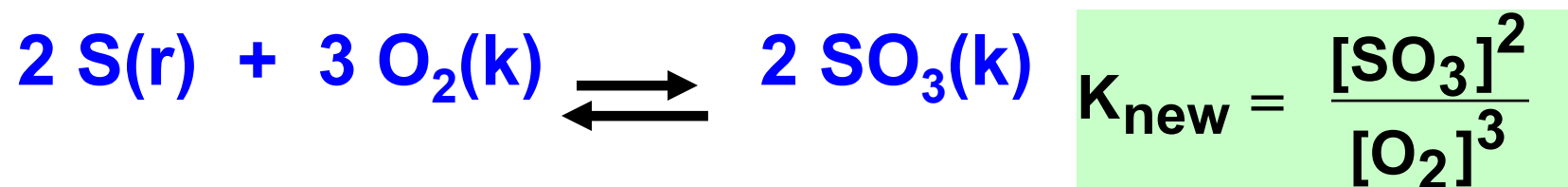
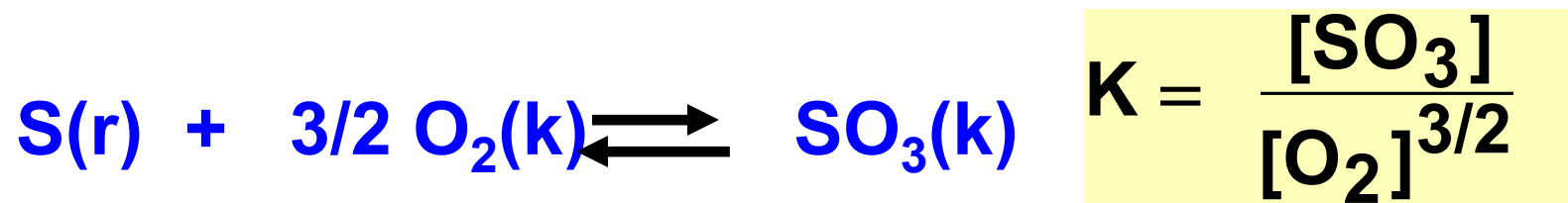


$$K = \frac{[\text{SO}_2]}{[\text{O}_2]}$$



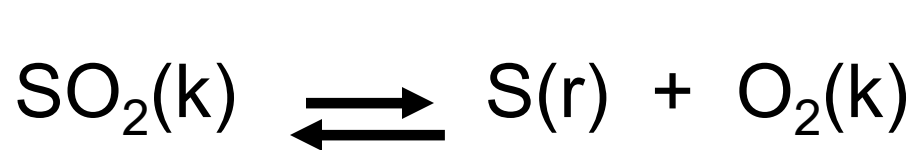
$$K_{\text{net}} = \frac{[\text{SO}_3]}{[\text{O}_2]^{3/2}} = K_1 \cdot K_2$$

Thay đổi hệ số tỉ lượng



$$K_{\text{new}} = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{O}_2]^3} = (K_{\text{old}})^2$$

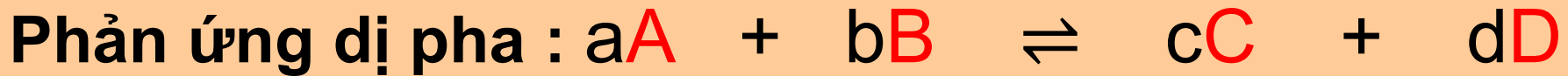
Đổi chiều phản ứng



$$K_{\text{new}} = \frac{[\text{O}_2]}{[\text{SO}_2]}$$

$$K_{\text{thuận}} = 1/K_{\text{nghịch}}$$

Quan hệ giữa hằng số cân bằng và ΔG



$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q}{K}$$

$$Q = \left[\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right]_T \quad K = Q_{cb} = \left[\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right]_{cb}$$

Chất khí lý tưởng $[] \rightarrow P \text{ (atm)}/P^0(1\text{atm})$

Dung dịch loãng $[] \rightarrow C \text{ (mol/l)}/C^0(1\text{mol/l})$

Rắn nc, lỏng nc, dung môi (H_2O) $\rightarrow 1$

Quan hệ giữa hằng số cân bằng và ΔG

PHẢN ỨNG ĐỒNG THỂ



✓ Khí lý tưởng

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \left(\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right)_\tau = \Delta G_T^0 + RT \ln Q_P = RT \ln \frac{Q_P}{K_P} = RT \ln \frac{Q_c}{K_c}$$

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

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

✓ Dung dịch lỏng, loãng

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \left(\frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \right)_\tau = \Delta G_T^0 + RT \ln Q_c = RT \ln \frac{Q_c}{K_c}$$

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

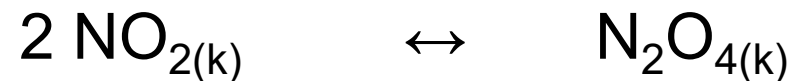
$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \left(\frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \right)_{cb} = -RT \ln K_C$$

$$\Rightarrow K_P = f(p, T) \quad K_P \neq f(C)$$

$$\Delta G_T = RT \ln \frac{Q}{K}$$

- Nếu $Q < K \rightarrow \Delta G < 0 \rightarrow$ phản ứng xảy ra theo chiều thuận
- Nếu $Q > K \rightarrow \Delta G > 0 \rightarrow$ phản ứng xảy ra theo chiều nghịch
- Nếu $Q = K \rightarrow \Delta G = 0 \rightarrow$ hệ đạt trạng thái cân bằng

Ví dụ : Tính hằng số cân bằng của phản ứng:



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

Giải:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 = -58040 + 298 \times 176,6 = -5412,3 \text{ J}$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{5412,3}{8,314 \times 298} = 2,185 \quad K_p = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2} = 8,9$$

➤ Quan hệ của K_p với nhiệt độ và nhiệt phản ứng

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

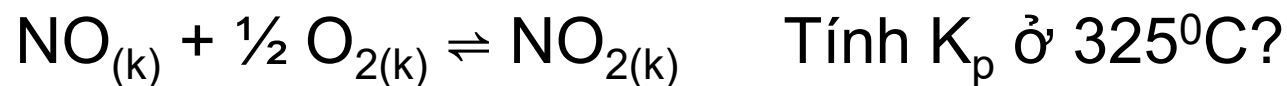
$$\Delta G^o = -RT \ln K_p$$

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

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

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

Ví dụ



- Biết: $\Delta H^0 = -56,484\text{kJ}$ và $K_p = 1,3 \cdot 10^6$ ở 25°C

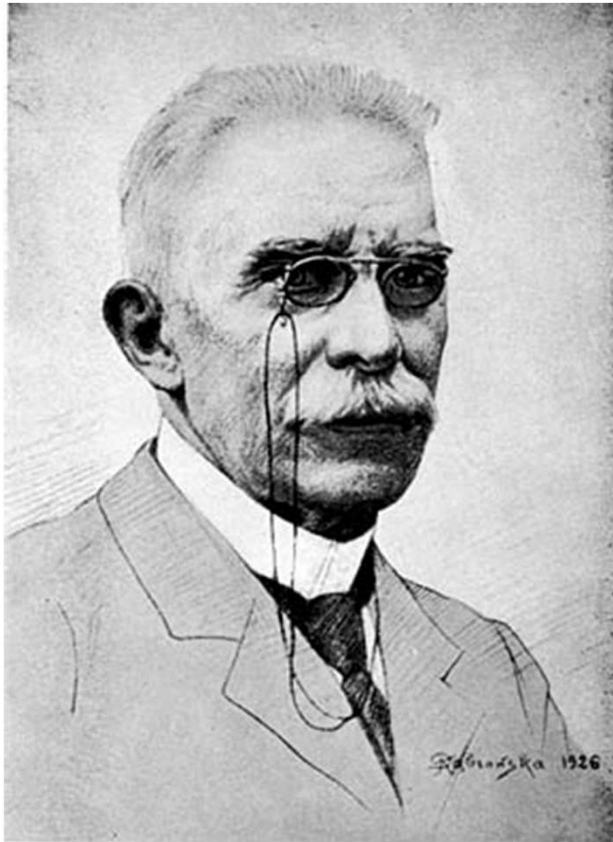
$$\ln \frac{K_{598}}{K_{298}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_{298}} - \frac{1}{T_{598}} \right)$$

$$\ln \frac{K_{598}}{1,3 \cdot 10^6} = -\frac{56484}{8,314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{598} \right) = -11,437$$

$$\ln K_{325} = 2.64$$

$$K_{325} = 14.02$$

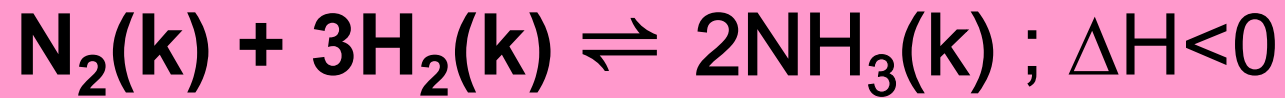
Nguyên lý chuyển dịch cân bằng Le Chatelier



Henri LeChatelier (1850-1936)

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

$\Delta n = 0$ áp suất chung không ảnh hưởng đến trạng thái cân bằng.



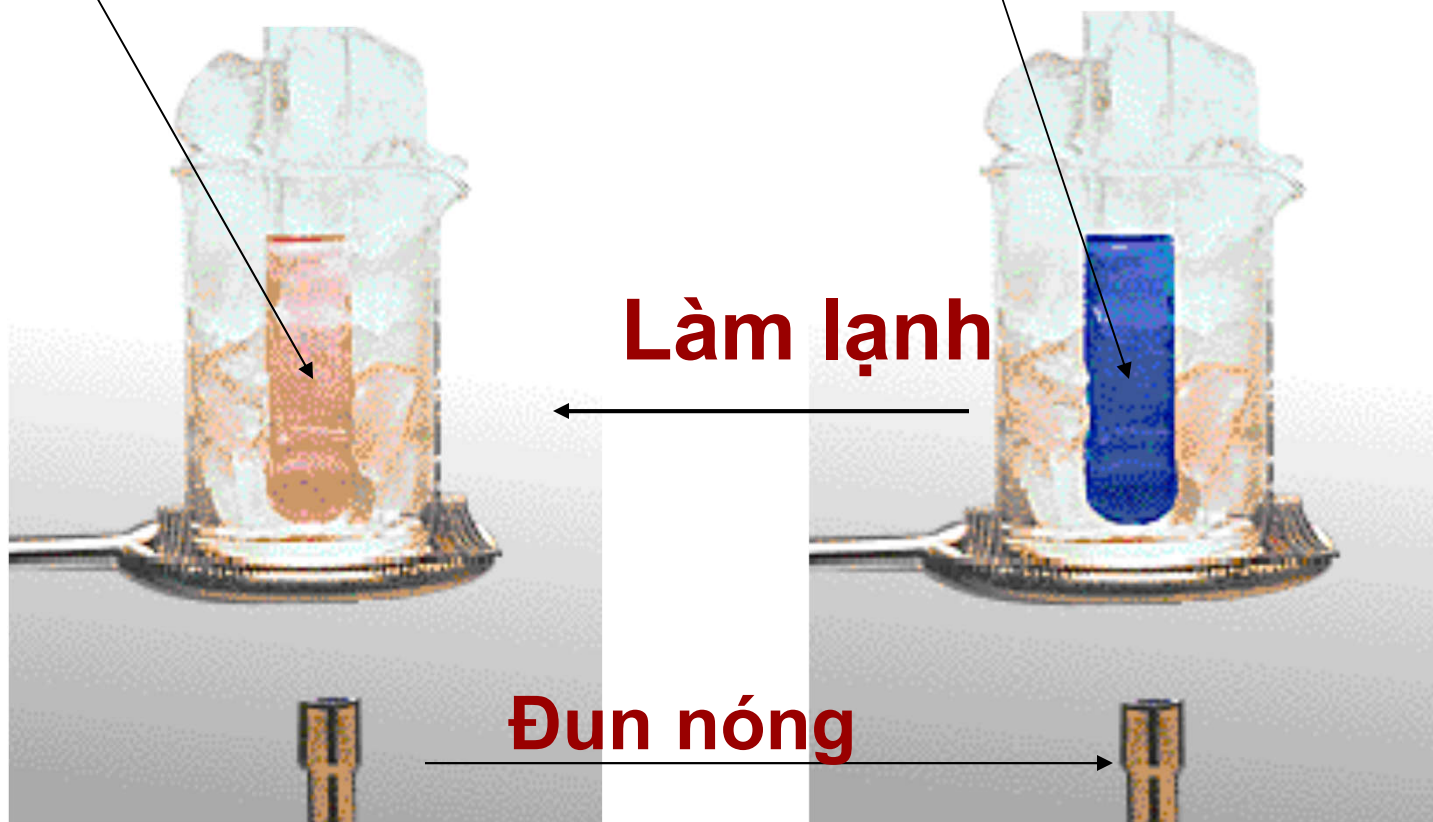
$[\text{N}_2] \uparrow$ cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận

$[\text{NH}_3] \downarrow$ cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận

$P \uparrow$ cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận

$T \downarrow$ cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận

Chuyển dịch cân bằng



DUNG DỊCH LỎNG

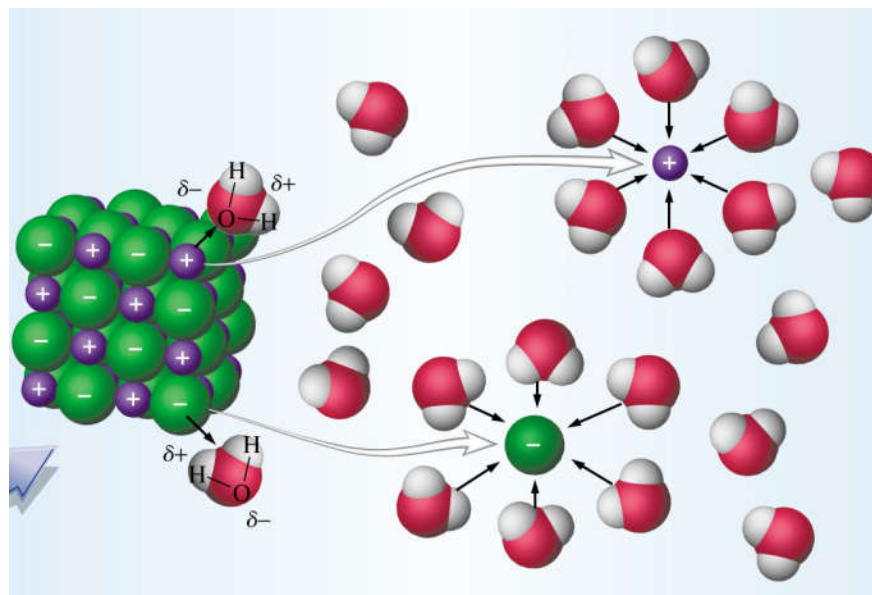
Cơ chế tạo thành dd lỏng

- Quá trình vật lý – quá trình chuyển pha $\Delta H_{cp}, \Delta S_{cp}$
- Quá trình hoá học - quá trình solvat hoá
tương tác giữa chất tan và dung môi $\Delta H_{sol} < 0, \Delta S_{sol} < 0$

Solvat hoá vật lý

Solvat hoá hoá học

Tương tác giữa tiểu phân và chất tan là yếu tố hàng đầu quyết định sự tạo thành dd



QUÁ TRÌNH HOÀ TAN VÀ CÂN BẰNG HOÀ TAN

Chất tan (r) + dung môi $\xrightleftharpoons{\text{Hoà tan}}$ Dung dịch

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K} = RT \ln \frac{C}{C_{bh}}$$

Dung dịch bão hoà	$\Delta G = 0$	$\xrightleftharpoons{\text{Cân bằng}}$	$C = C_{bh} = \text{độ tan}$
Dd chưa bão hòa	$\Delta G < 0$	\longrightarrow	$C < C_{bh}$
Dd quá bão hoà	$\Delta G > 0$	\longleftarrow	$C > C_{bh}$

Khái niệm về độ tan S

Độ tan - nồng độ của chất tan trong dd bão hòa

CÁC DUNG DỊCH BÃO HOÀ Ở 20°C và 50°C

CHẤT TAN	ĐỘ TAN (g solute/100 g H ₂ O)	
	20°C	50°C
NaCl	36.0	37.0
KCl	34.0	42.6
NaNO ₃	88.0	114.0
KClO ₃	7.4	19.3
AgNO ₃	222.0	455.0
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	203.9	260.4

Chất tan là chất rắn

S- thường biểu diễn số gam chất tan tan tối đa trong 100g dung môi

- $S > 10g$ - chất dễ tan
- $S < 1g$ - chất khó tan
- $S < 0,01g$ - chất gần như không tan

ĐỘ TAN CỦA CÁC HALOGENUA KIM LOẠI KIỀM TRONG H₂O

ĐỘ TAN (số gam muối/100g dung môi)

Salt	0°C	100°C
LiF	0.12	0.14 (at 35°C)
LiCl	67	127.5
LiBr	143	266
LiI	151	481
NaF	4	5
NaCl	35.7	39.8
NaBr	79.5	121
NaI	158.7	302
KF	92.3 (at 18°C)	Very soluble
KCl	27.6	57.6
KBr	53.5	104
KI	127.5	208

Chất tan là chất khí

S- thường biểu diễn bằng số ml khí (tan tối đa) tan trong 100g dung môi hoặc 100ml dung môi

Chất tan là chất điện ly khó tan

S – thường biểu diễn bằng số mol chất điện ly khó tan (tan tối đa) trong 1lit dung dịch

Độ tan của một số ion thông dụng trong nước

TAN		KHÔNG TAN
Na^+ , K^+ , NH_4^+		
Nitrates, NO_3^- Acetates, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$		
Chlorides, Cl^- Bromides Br^- Iodides, I^-	Ngọai trừ	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}
Sulfates, SO_4^{2-} Ag^+ , Ca^{2+} are slightly soluble	Ngọai trừ	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+}
NH_4^+ alkali metal cations	Ngọai trừ	Carbonates, CO_3^{2-} Phosphates, PO_4^{3-} Hydroxides, OH^- Sulfides, S^{2-}

CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN ĐỘ TAN

- **Bản chất của dung môi và chất tan**
- **Nhiệt độ, áp suất**
- **Môi trường**

ẢNH HƯỞNG CỦA BẢN CHẤT CHẤT TAN VÀ DUNG MÔI

Chất tương tự tan trong chất tương tự.

- Các hợp chất có cực tan tốt trong dung môi có cực hơn là dung môi không cực

— NaCl thì :

Độ phân cực của dung môi

- Tan tốt trong nước
- Tan ít trong ethyl alcohol
- Không tan trong ether và benzene

- Các chất không cực thì tan tốt trong dung môi không cực hơn là các dung môi có cực.

Độ phân cực của dung môi



– Benzene thì

- Không tan trong nước
- Tan trong ether.

Ảnh hưởng của nhiệt độ và áp suất

Khí + dung môi \rightleftharpoons dung dịch $\Delta H_{cp} < 0$ $\Delta H_s < 0$

$$\Delta G = 0$$

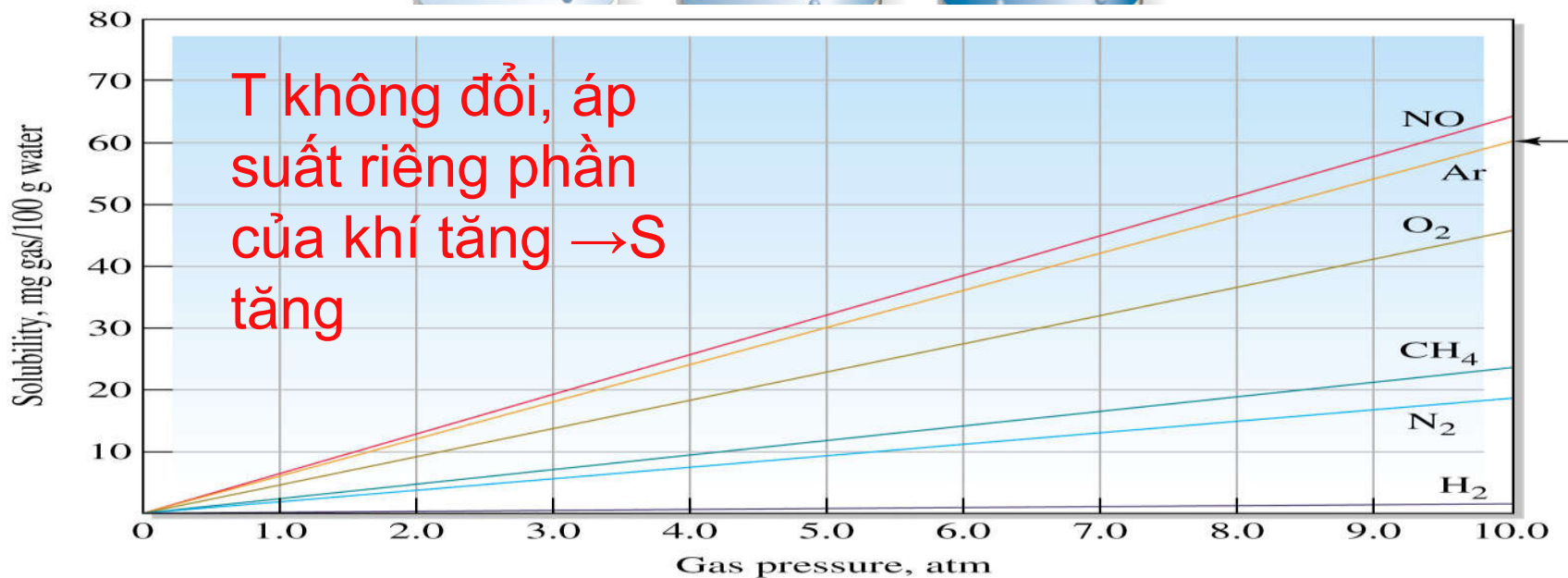
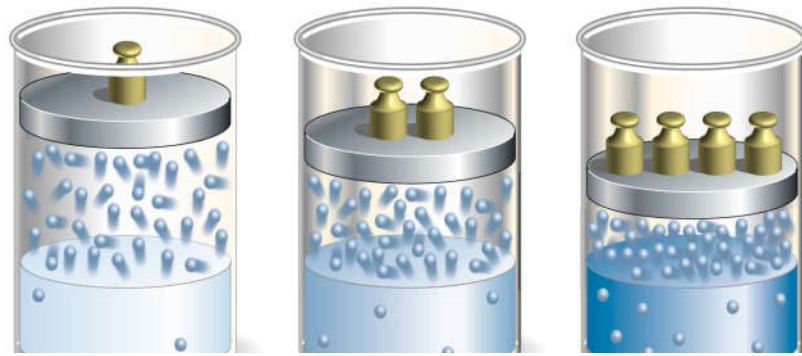
P

$$K_{ht} = \frac{S}{P}$$

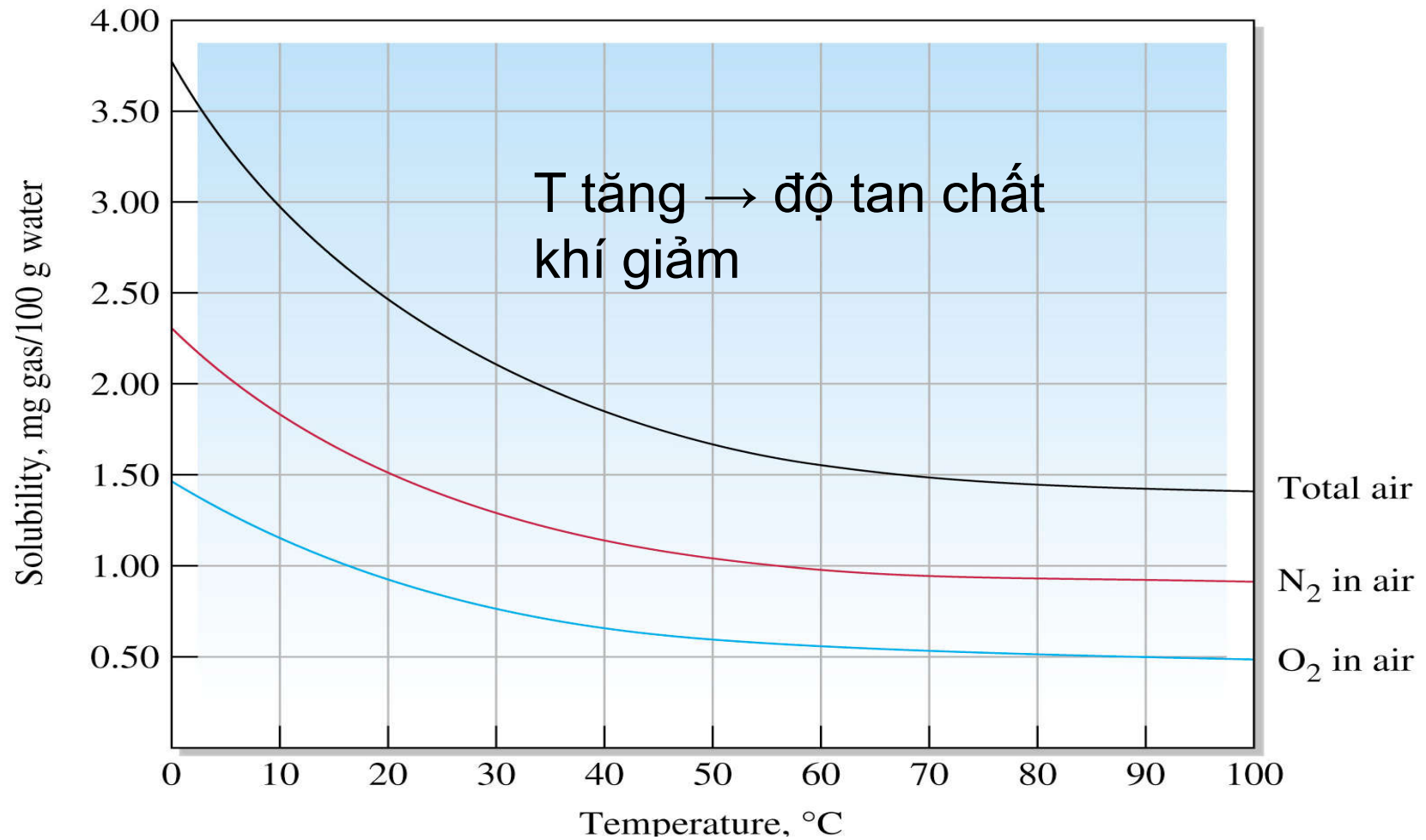
độ tan S

$$\Delta H_{ht} < 0$$

Định luật
Henry



Khí + dung môi \rightleftharpoons dung dịch $\Delta H_{ht} < 0$



Chất rắn + dung môi \rightleftharpoons dung dịch ΔH_{ht}

Áp suất hầu như không ảnh hưởng đến độ tan của chất rắn ở đk bình thường.

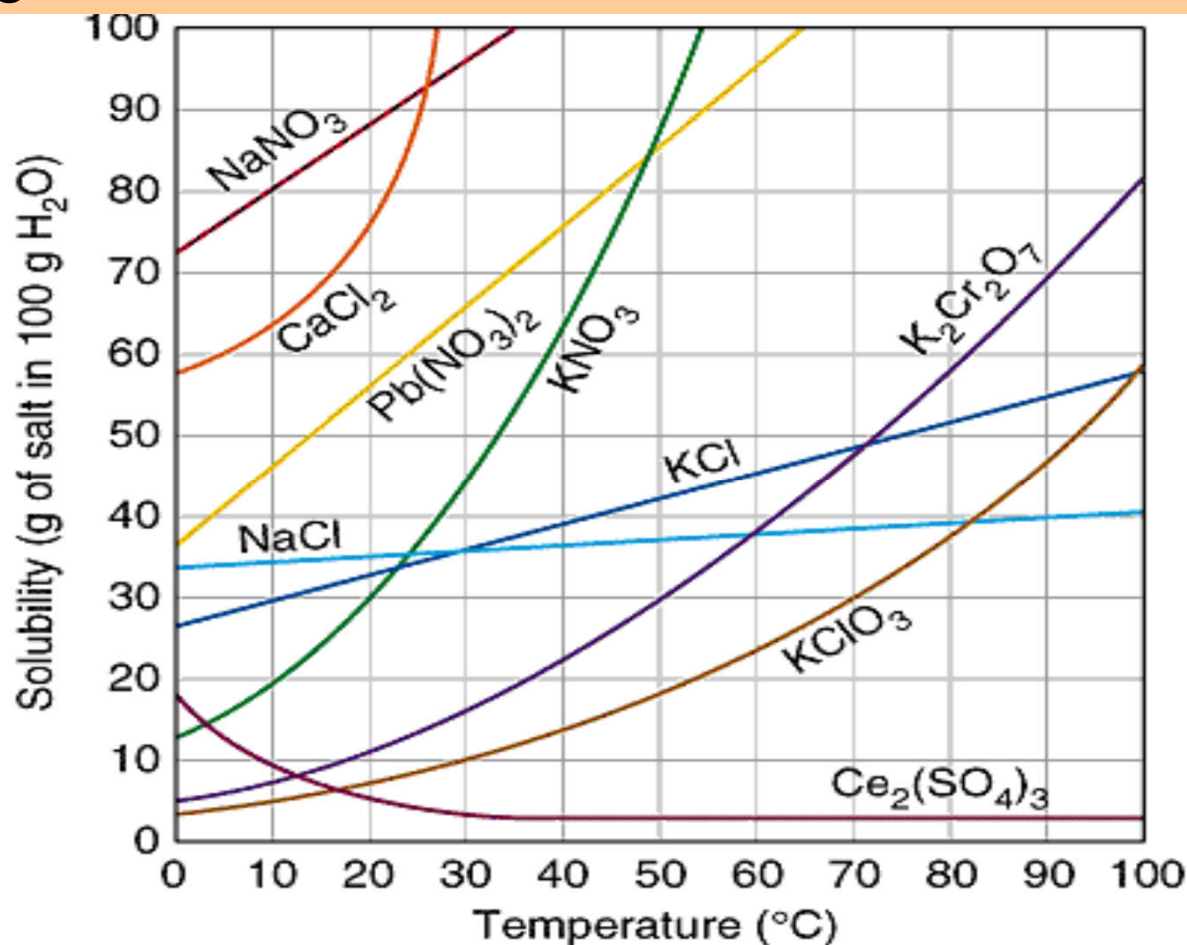
$$\Delta H_{ht} < 0$$

$$T \uparrow \text{thì } S \downarrow$$

$$\Delta H_{ht} > 0$$

$$T \uparrow \text{thì } S \uparrow$$

Khoảng 95%
hợp chất ion có
độ tan tăng theo
nhiệt độ.



SỰ THAY ĐỔI TÍNH CHẤT NHIỆT ĐỘNG KHI TẠO THÀNH DUNG DỊCH

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

Khí + dm(l) = dung dịch(l)

Rắn + dm(l) = dung dịch (l)

$$\Delta H_{ht} = \Delta H_{cp} (-) + \Delta H_{sol} (-) < 0$$

$$\Delta H_{ht} = \Delta H_{cp} (+) + \Delta H_{sol} (-) < 0 \text{ hay } > 0$$

$$\Delta S_{ht} = \Delta S_{cp} (-) + \Delta S_{sol} (-) < 0$$

$$\Delta S_{ht} = \Delta S_{cp} (+) + \Delta S_{sol} (-) > 0$$

Nồng độ dung dịch

a. Nồng độ phần trăm:

$$C\% = \frac{m_i}{\sum m_i} \times 100\%$$

b. Nồng độ mol:

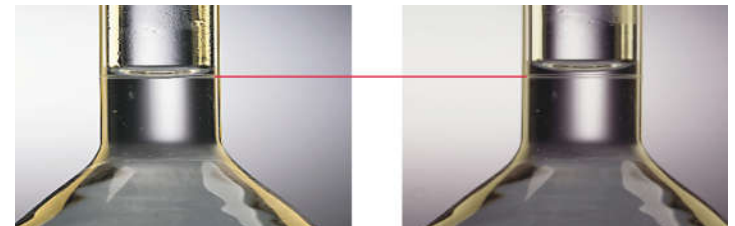
$$C_M = \frac{n_{ct}}{1000ml \text{ dd}}$$

c. Nồng độ molan:

$$C_m = \frac{n_{ct}}{1000g \text{ dm}}$$

d. Nồng độ phần mol:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$



CÂN BẰNG PHA

CÂN BẰNG DỊ THỂ

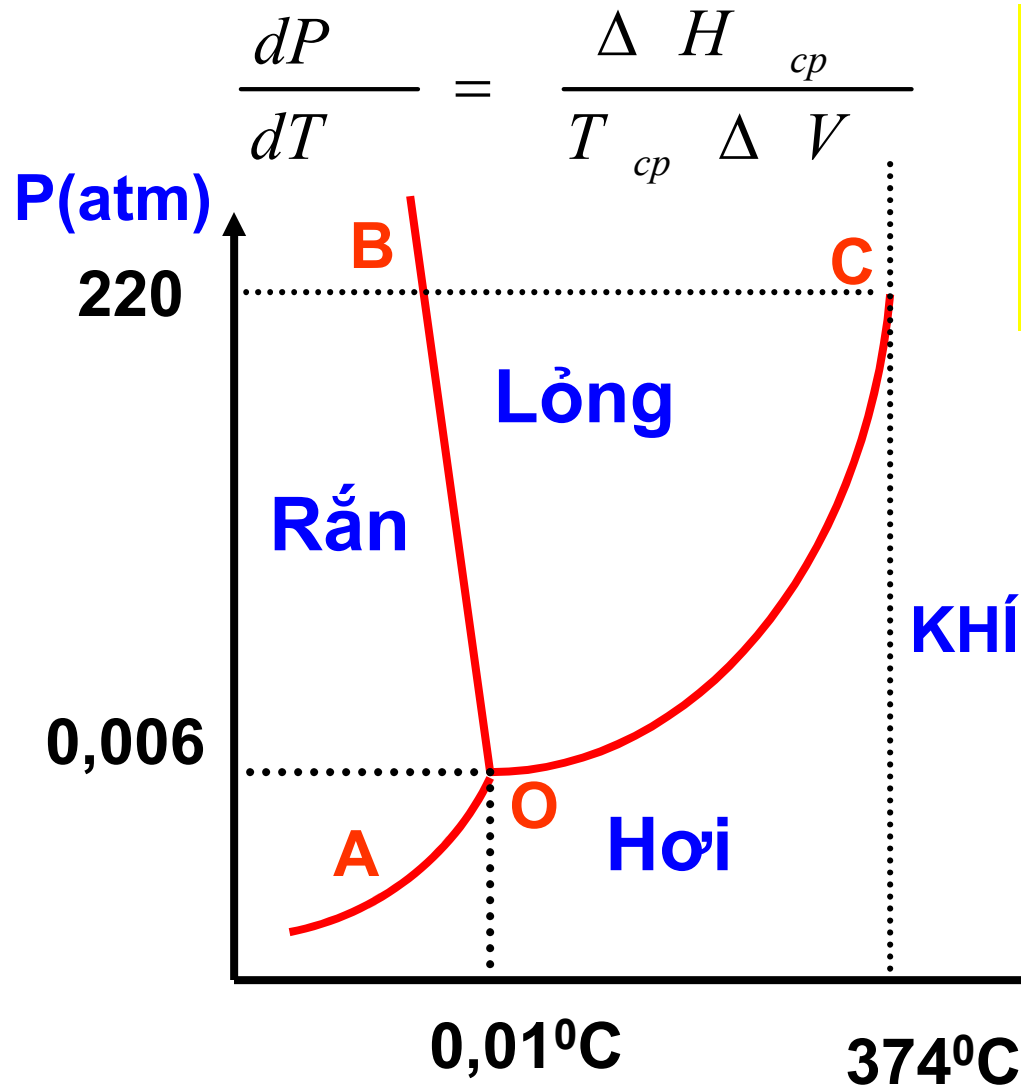
Cân bằng vật lý

- $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{h})$ cân bằng lỏng - hơi
- $\text{H}_2\text{O}(\text{r}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{h})$ cân bằng rắn - hơi
- $\text{H}_2\text{O}(\text{r}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ cân bằng rắn - lỏng

Cân bằng hóa học

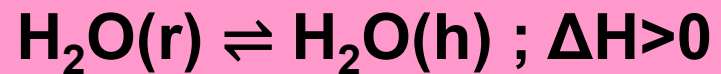


GIẢN ĐỒ TRẠNG THÁI CỦA H₂O (HỆ 1 CẤU TỬ)



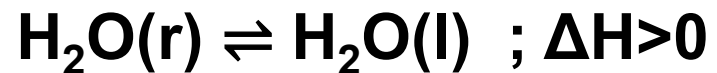
$T, \Delta G = 0 \quad K = P_{\text{cb}} = f(t)$

OC đường hóa hơi



$T, \Delta G = 0 \quad K = P_{\text{cb}} = f(t)$

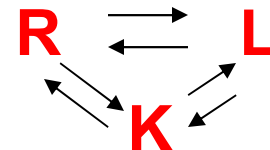
OA đường thăng hoa



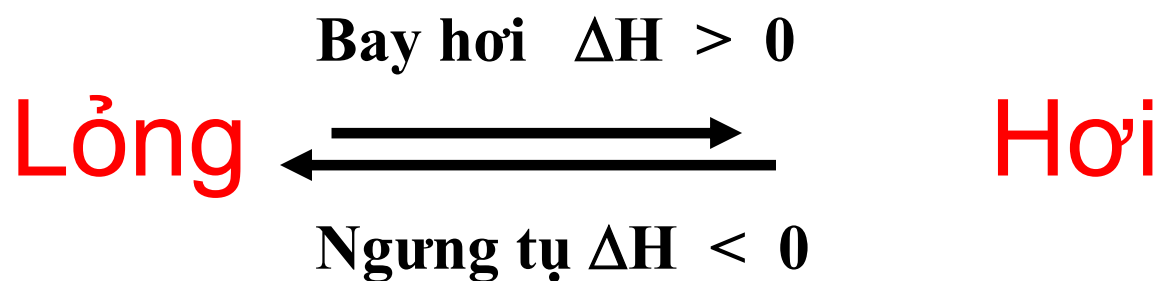
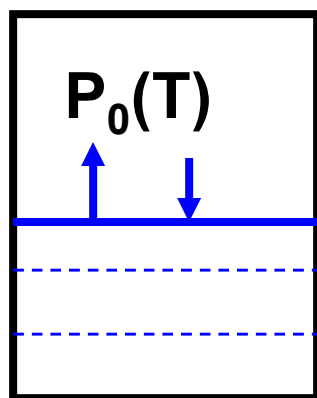
$T, \Delta G = 0 \quad P_{\text{h/r}} = P_{\text{h/l}} = f(t)$

OB đường nóng chảy

O- là điểm ba của nước



ÁP SUẤT HƠI BẢO HOÀ CỦA CHẤT LỎNG NGUYÊN CHẤT



$$T, \Delta G = 0$$

$$K_p = (P)_{cb} = P_0$$

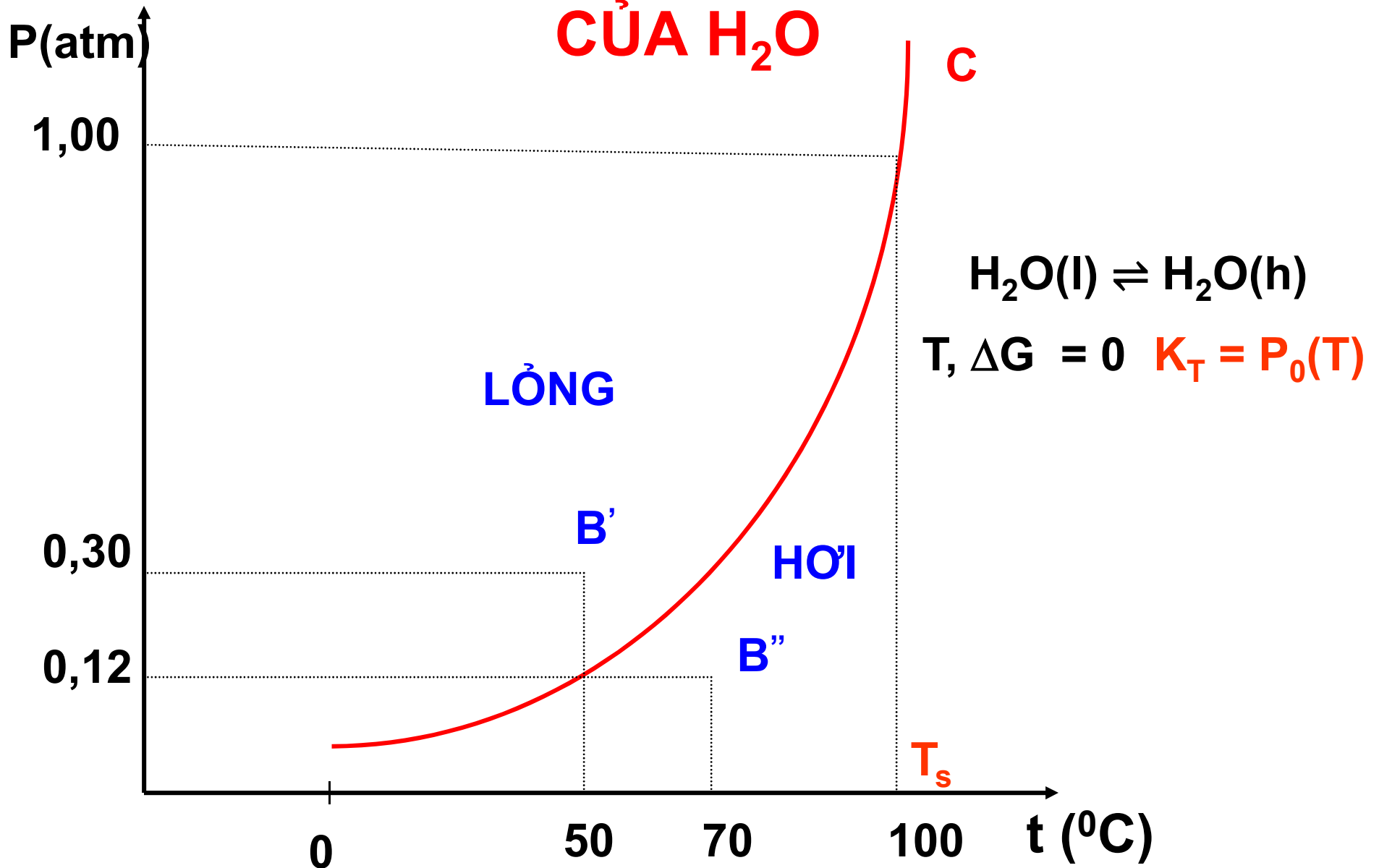
$$P_{cb} = P_0(T)$$

Áp suất hơi bão hoà của chất lỏng là hằng số ở nhiệt độ xác định và tăng theo nhiệt độ

Nhiệt độ sôi của bất cứ pha lỏng nào (nguyên chất hay dung dịch) cũng đều bắt đầu sôi ở nhiệt độ mà tại đó áp suất hơi bão hoà của nó bằng áp suất ngoài.

Đối với chất lỏng nguyên chất, khi áp suất ngoài không đổi, nhiệt độ sôi không thay đổi trong suốt quá trình sôi cho đến khi toàn bộ chất lỏng chuyển hết thành hơi.

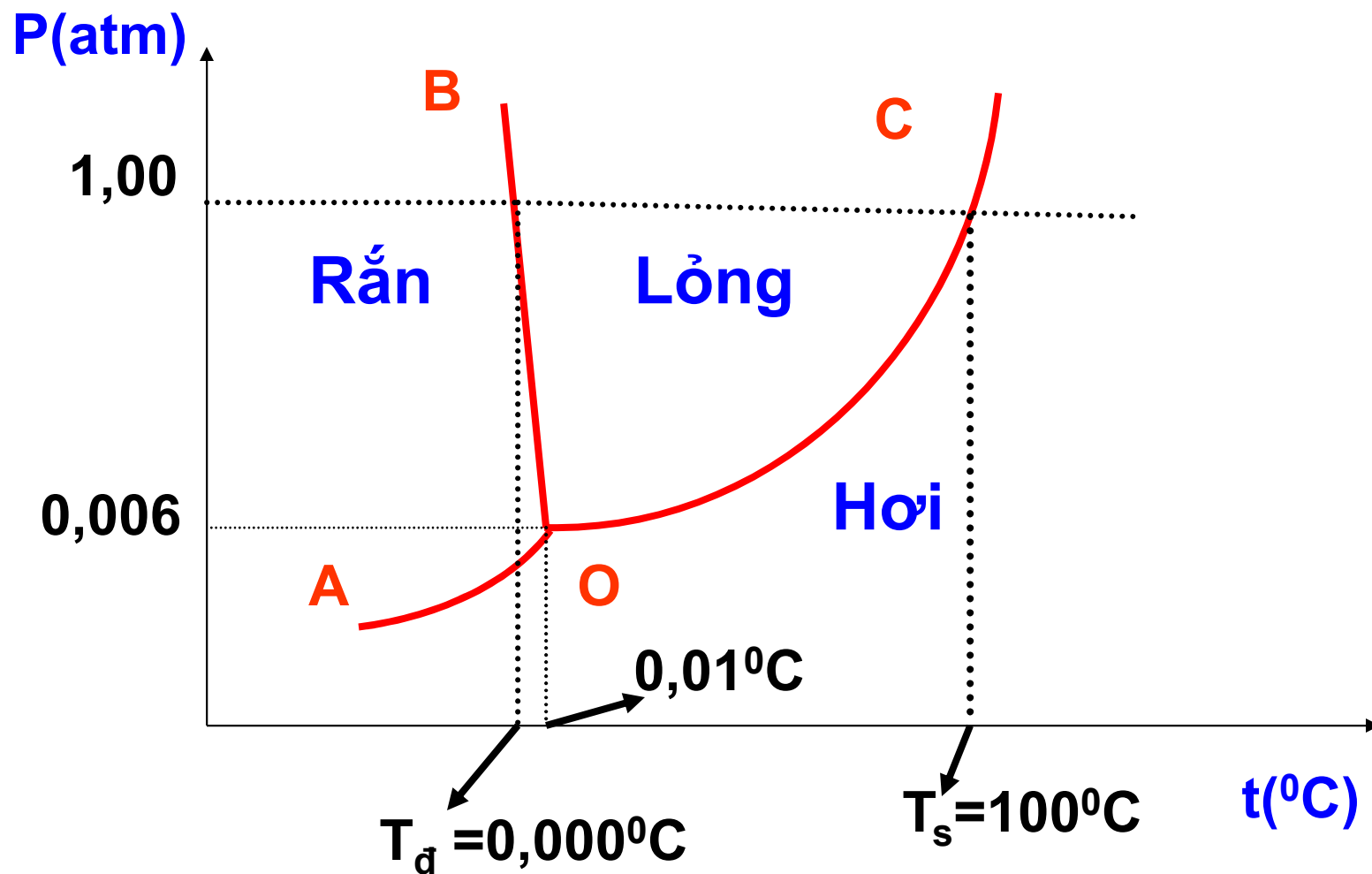
ĐƯỜNG CONG CÂN BẰNG LỎNG - HƠI CỦA H₂O



Nhiệt độ đông đặc của bất cứ pha lỏng nào (nguyên chất hay dung dịch) cũng đều bắt đầu đông đặc ở nhiệt độ mà tại đó áp suất hơi bão hoà trên pha lỏng bằng với áp suất hơi bão hoà trên pha rắn = P ngoài

Đối với chất lỏng nguyên chất, khi áp suất ngoài không đổi nhiệt độ đông đặc không thay đổi trong suốt quá trình đông đặc.

NHIỆT ĐỘ ĐÔNG ĐẶC CỦA NƯỚC NGUYÊN CHẤT



Áp suất hơi bão hoà của dung dịch lỏng

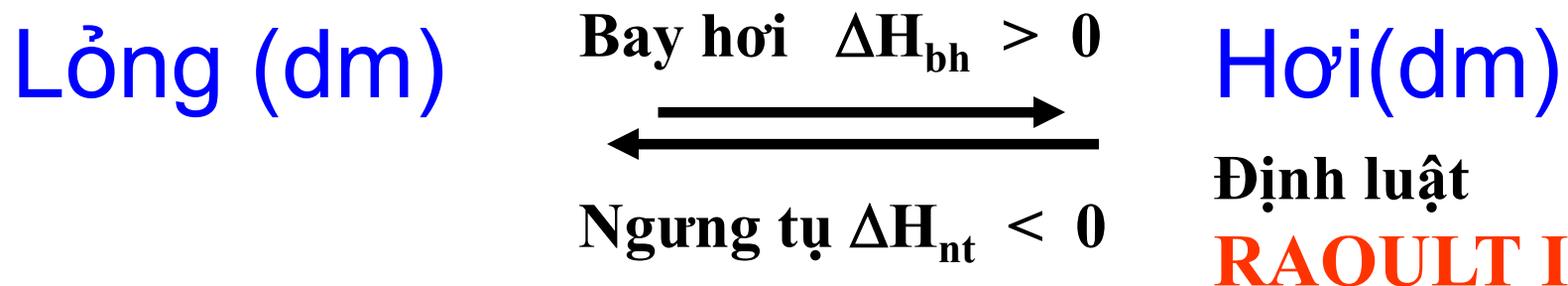
Áp suất hơi bão hoà của dd là hơi cân bằng với dung dịch lỏng.

Áp suất hơi bão hoà của dd bằng tổng áp suất hơi bão hoà của tất cả các cấu tử có trong hệ. $P_{dd} = \sum P_i$

Áp suất hơi bão hoà của dd lỏng, loãng chứa chất tan không điện ly, không bay hơi chính là áp suất hơi bão hoà của dung môi trong dung dịch.

ÁP SUẤT HƠI BẢO HOÀ

của dung dịch lỏng loãng phân tử chứa chất tan không điện ly không bay hơi



$$N_1 = N_{dm} = 1$$

$$K = P_0$$

$$P_0$$

$$N_1 = N_{dm} < 1 \text{ (dung dịch)}$$

$$K = P_1 / N_1$$

$$P_1$$

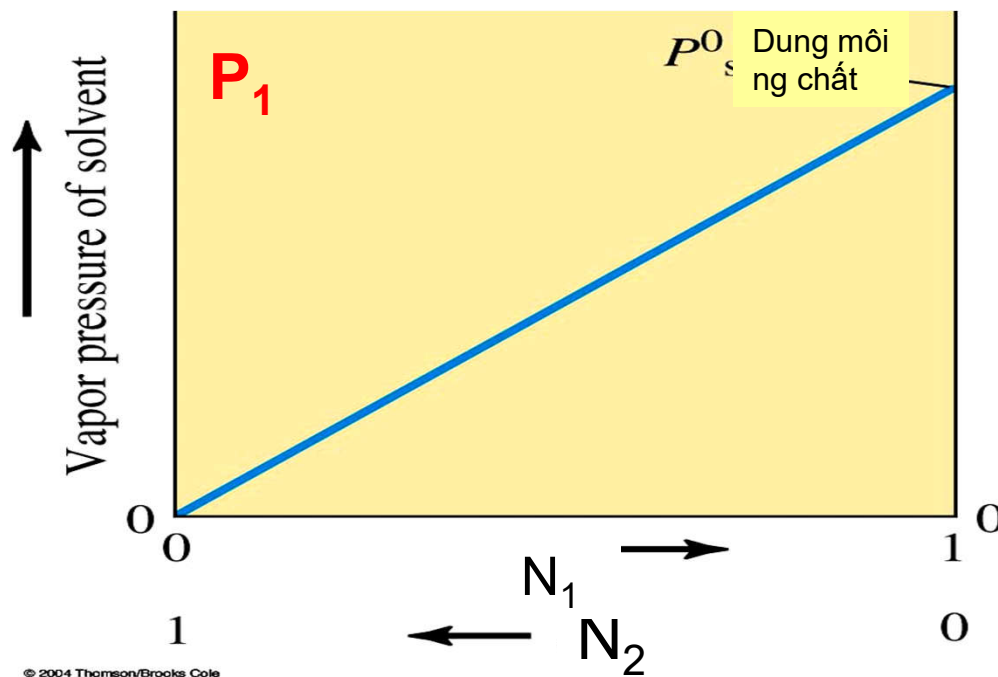
$$p_1 = p_0 N_1$$

$$p_1 = p_0(1 - N_2) = p_0 - p_0 N_2$$

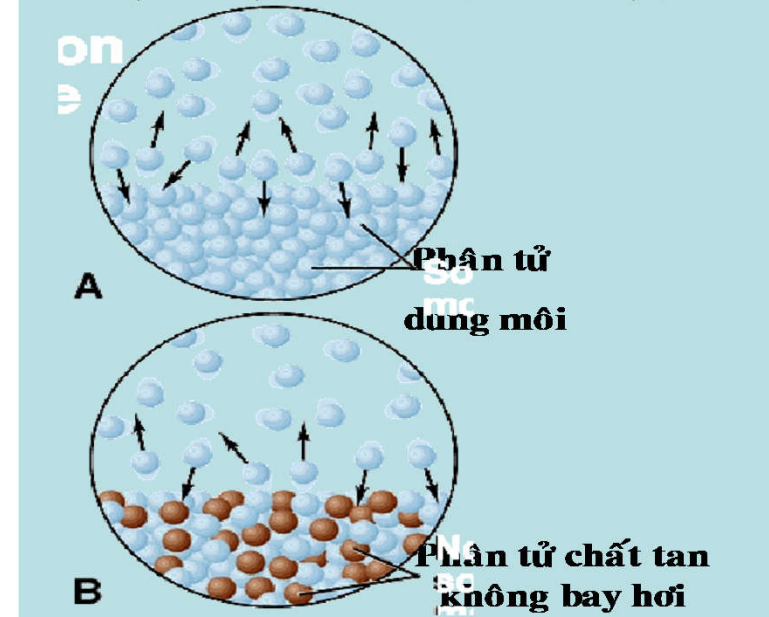
$$N_1 = 1 - N_2$$

$$N_2 = \frac{(p_0 - p_1)}{p_0} = \frac{\Delta p}{p_0}$$

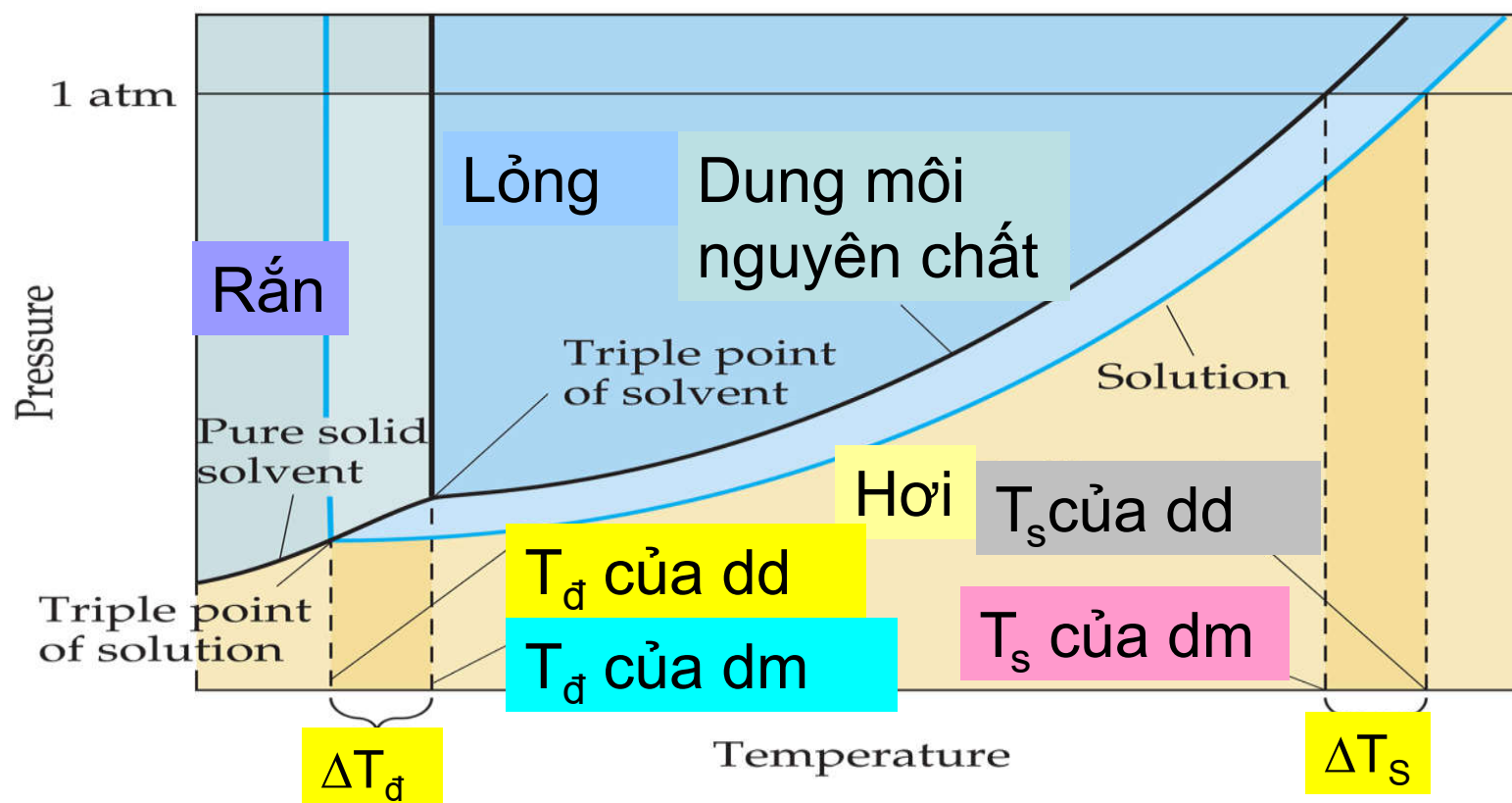
P_1 – áp suất hơi bão hoà của dd lỏng, loãng chứa chất tan không điện ly , không bay hơi cũng chính là áp suất hơi bão hoà của dung môi trong dung dịch



Ảnh hưởng của nồng độ chất tan tới áp suất hơi dung dịch



Áp suất hơi bão hòa của dung môi trong dung dịch luôn nhỏ hơn áp suất hơi bão hoà của dung môi nguyên chất ở cùng nhiệt độ . $P_1 < P_0$



Định luật Raoult II $\Delta T_đ = T_{đ_{dm}} - T_{đ_{ddphtu}} = k_đ C_m$

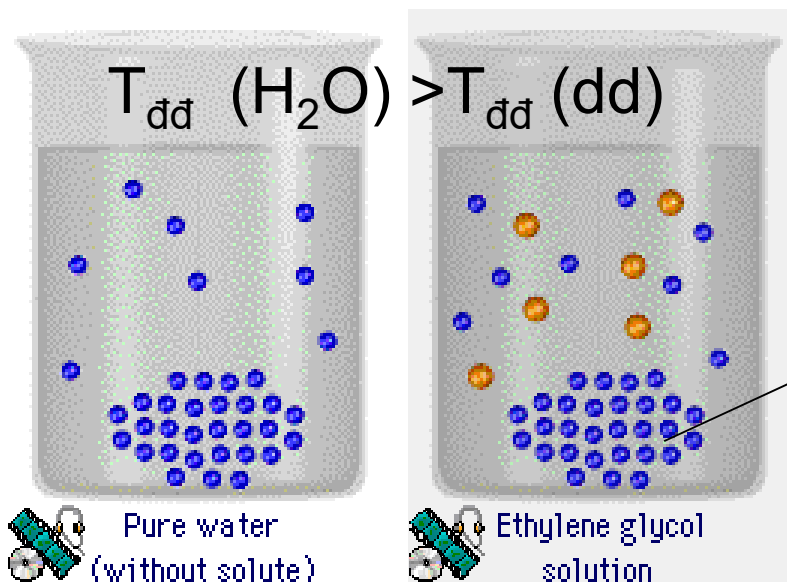
$$\Delta T_s = T_{s_{ddphtu}} - T_{s_{dm}} = k_s C_m$$

Dung môi	$T_{\text{sôi}} (^{\circ}\text{C})$	$K_s (^{\circ}\text{C}/\text{m})$	$T_{\text{đđ}} (^{\circ}\text{C})$	$K_d (^{\circ}\text{C}/\text{m})$
Water, H_2O	100.0	0.52	0.00	1.86
Benzen, C_6H_6	80.1	2.53	5.5	5.12
Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	78.4	1.22	-114.0	1.99
Carbon tetrachloride, CCl_4	76.8	5.02	-22	29.8
Chloroform, CHCl_3	61.2	3.63	-63.5	4.68

Nhiệt độ sôi của dung dịch lỏng phân tử cao hơn nhiệt độ sôi của dung môi nguyên chất

$$T_s (\text{ddlpt}) > T_s (\text{dm})$$

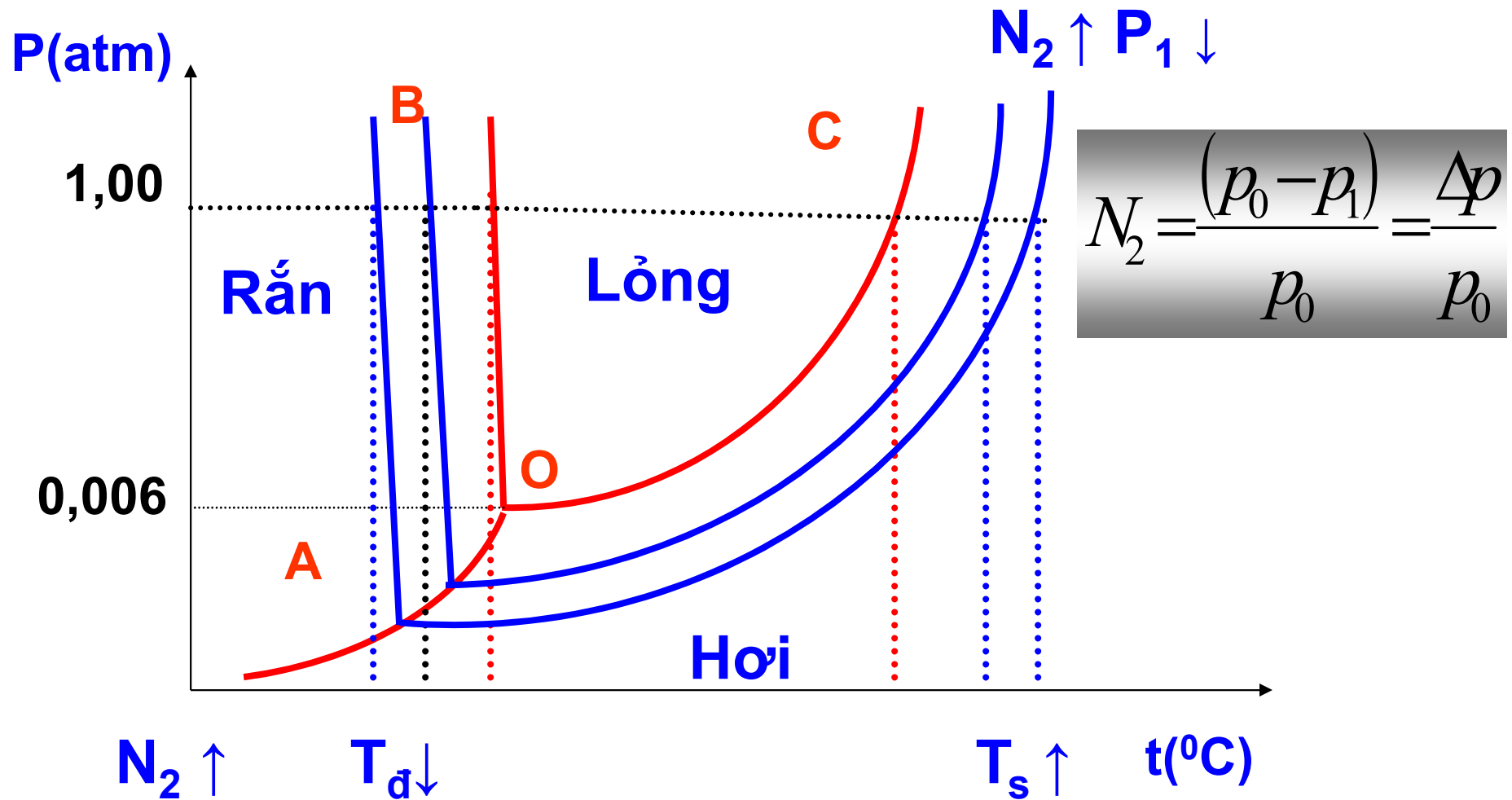
Nhiệt độ đông đặc của dung dịch lỏng phân tử thấp hơn nhiệt độ đông đặc của dung môi nguyên chất



$$T_{\text{đ}} (\text{ddlpt}) < T_{\text{đ}} (\text{dm})$$

Tinh thể dung môi nguyên chất

ẢNH HƯỞNG NỒNG ĐỘ CHẤT TAN ĐẾN T_s , T_d



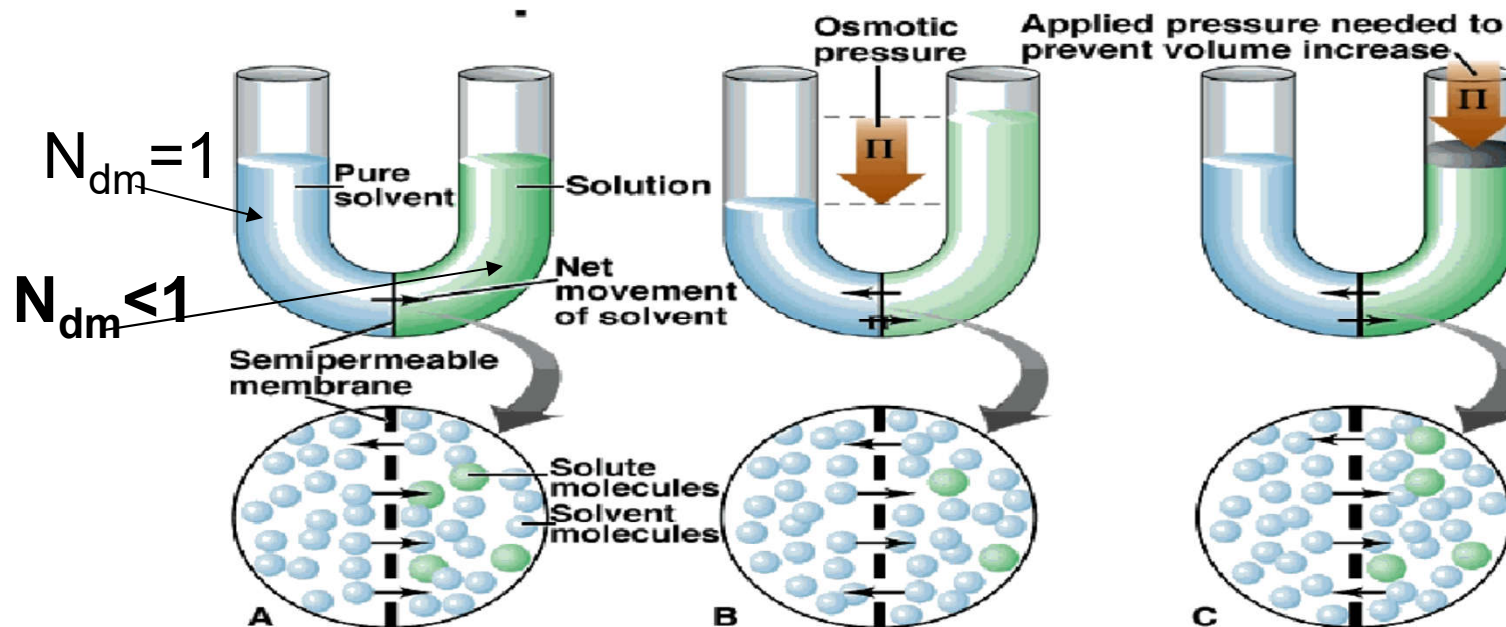
Nhận xét

- Đối với dung dịch chưa bão hoà, nhiệt độ sôi là nhiệt độ bắt đầu sôi, nhiệt độ đông đặc là nhiệt độ bắt đầu đông đặc. Trong quá trình sôi hay đông đặc do nồng độ dd tăng liên tục nên nhiệt độ sôi tăng liên tục, nhiệt độ đông đặc giảm liên tục.
- Khi dung dịch bão hoà, nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông đặc mới là hằng số. Nhiệt độ đông đặc này gọi là nhiệt độ σ_{tecti} , cả dm và chất tan đồng thời kết tinh tạo thành hỗn hợp σ_{tecti} (hỗn hợp cơ học hai loại tinh thể)

$$\Delta T_s = T_{s_{\text{ddphtu}}} \uparrow - 100 = k_s C_m \uparrow \quad \Delta T_{\vec{d}} = 0 - T_{\vec{d}_{\text{ddphtu}}} \downarrow = k_{\vec{d}} C_m \uparrow$$

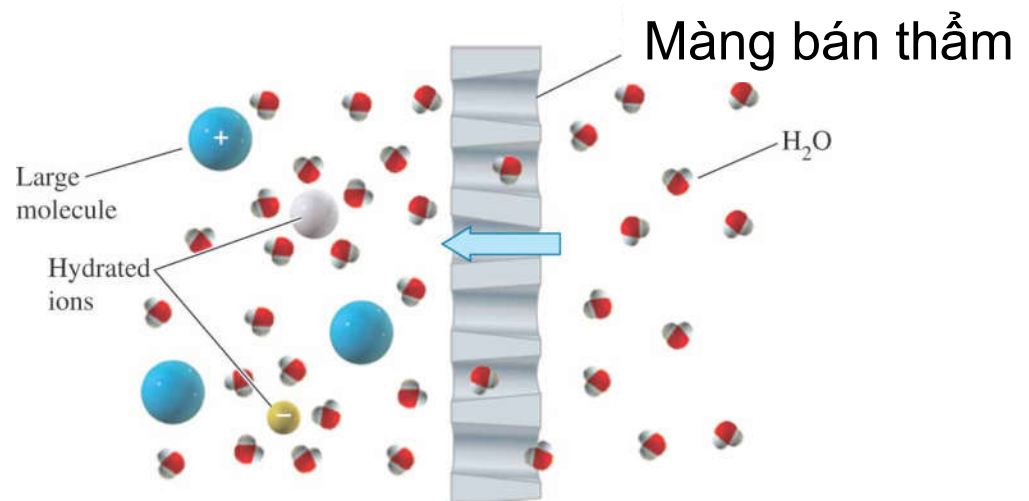
Áp suất thẩm thấu π

Sự thẩm thấu và áp suất thẩm thấu



Định luật Van't Hoff

$$\pi = C_M RT$$



Nhận xét

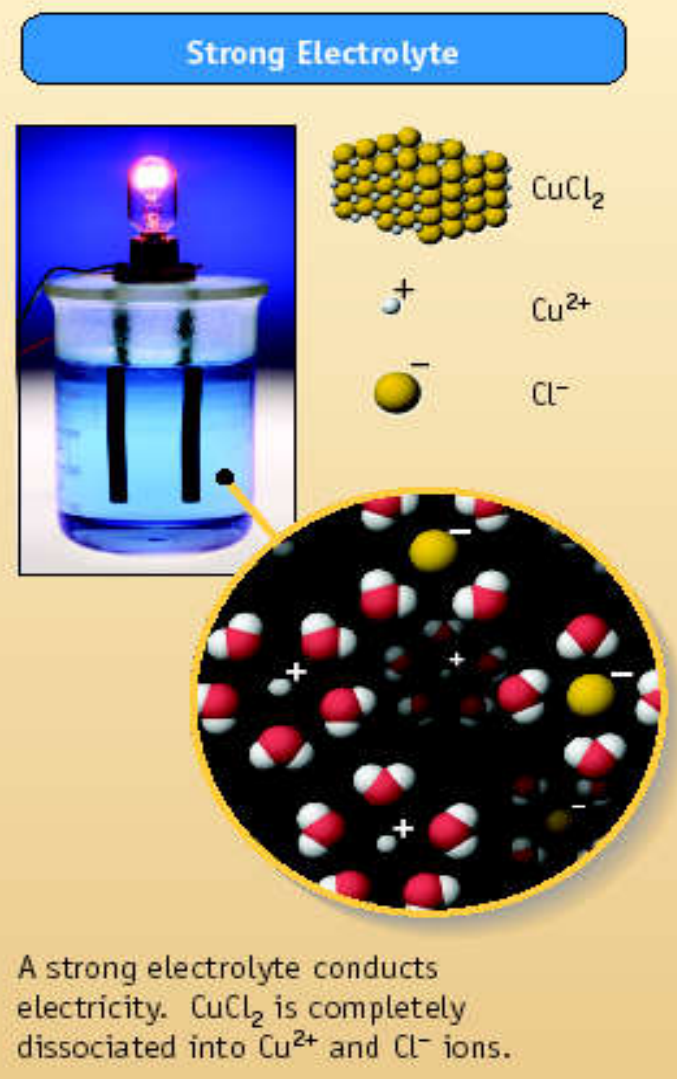
Định luật Raoult và Van't Hoff chỉ đúng cho dd lỏng lý tưởng và các dd thực có nồng độ chất tan rất nhỏ (dd loãng)

Đối với dd thực (không lý tưởng) áp suất hơi riêng phần có thể có giá trị lớn hơn (sai lệch dương) hoặc bé hơn (sai lệch âm) so với giá trị tính theo đl Raoult.

Sự khác biệt của dd điện ly so với dd lỏng phân tử

- Dung dịch điện ly dẫn điện
- Dung dịch điện ly không tuân theo định luật Raoult
định luật Van't Hoff

$$i = \frac{\Delta P'}{\Delta P} = \frac{\Delta T'_s}{\Delta T_s} = \frac{\Delta T'_d}{\Delta T_d} = \frac{\pi'}{\pi}$$



DUNG DỊCH ĐIỆN LY

i là hệ số đẳng trương hay hệ số Van't Hoff

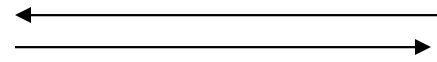
$$i = \frac{\text{số tiểu phân ch tan/dd đ ly (số ion, số ph tử không điện ly)}}{\text{số phân tử chất tan hoà tan (=số tiểu pan c tan/ ddl p tử)}}$$

m - số ion trong 1 phân tử (nguyên dương ≥ 2)

Dung dịch điện ly $1 < i \leq m$;

Dung dịch lỏng pan tử $i = 1$

Lỏng



Hơi

Nguyên chất $N_2=0$, $N_1=1$

P_0

Dd lỏng pan tử, $N_2 \rightarrow$ số tp chất tan $=N_2$

$$N_2 = \frac{\Delta p}{p_0} = \frac{p_0 - p_{1(pt)}}{p_0}$$

Dd điện ly , $N_2 \rightarrow i.N_2$

$$iN_2 = \frac{\Delta p'}{p_0} = \frac{p_0 - p_{1(dly)}}{p_0}$$

$C_m \rightarrow i.C_m$

$$\Delta T'_d = i.k_d C_m$$

$$\Delta T'_s = i.k_s C_m$$

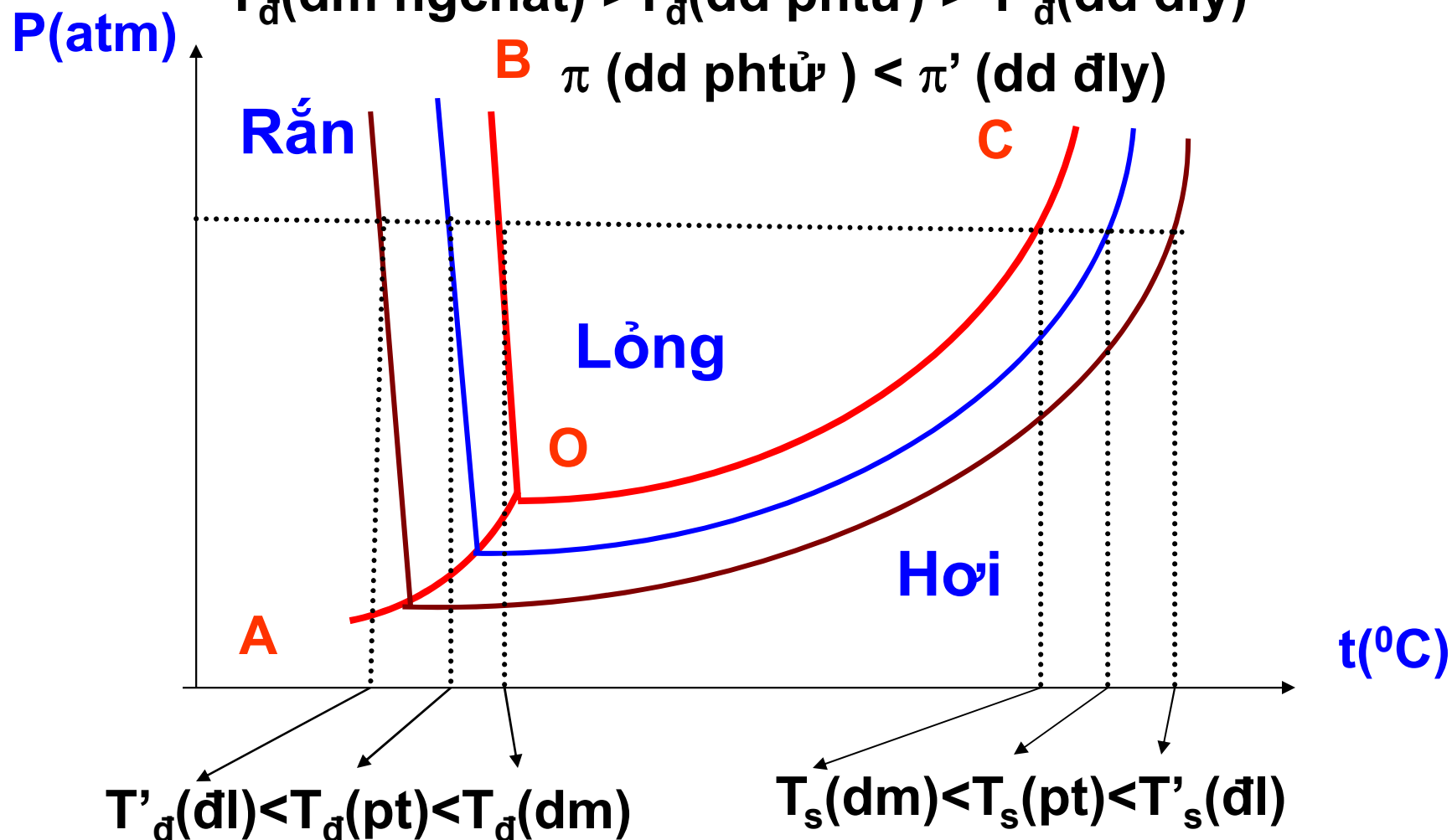
$C_M \text{ (mol/l)} \rightarrow i.C_M$

$$\pi' = i.C_M RT$$

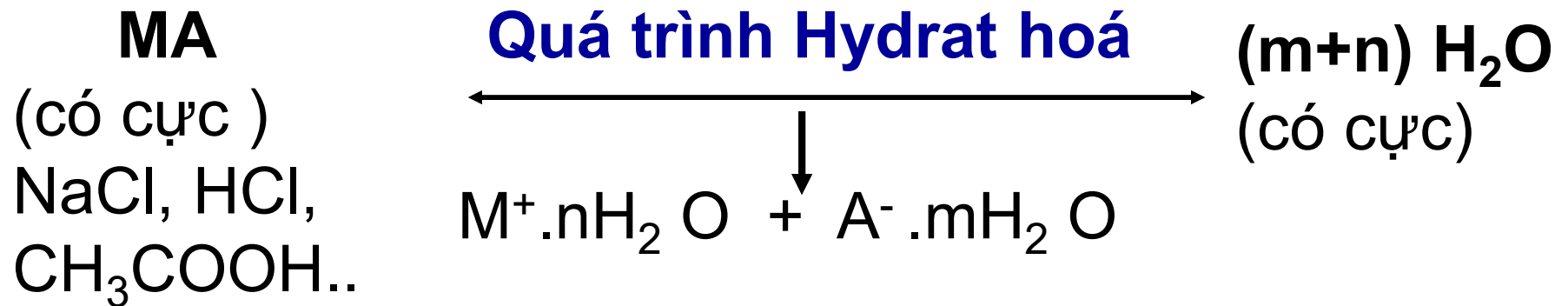
Trong cùng điều kiện $P_o > P_1(\text{ptử}) > P_1'(\text{đly})$

$T_s(\text{dm ngchất}) < T_s(\text{dd ptử}) < T'_s(\text{dd đly})$

$T_d(\text{dm ngchất}) > T_d(\text{dd phtử}) > T'_d(\text{dd đly})$



SỰ ĐIỆN LY



Trong dung dịch không có ion tự do
mà chỉ có ion bị hydrat hóa

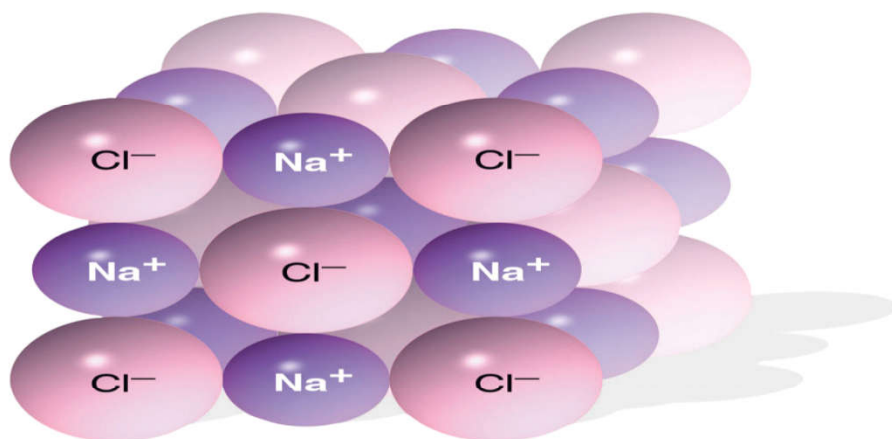
QUÁ TRÌNH HYDRAT HOÁ

$$\Delta H_{\text{hy}} < 0 \text{ và } \Delta S_{\text{hy}} < 0$$

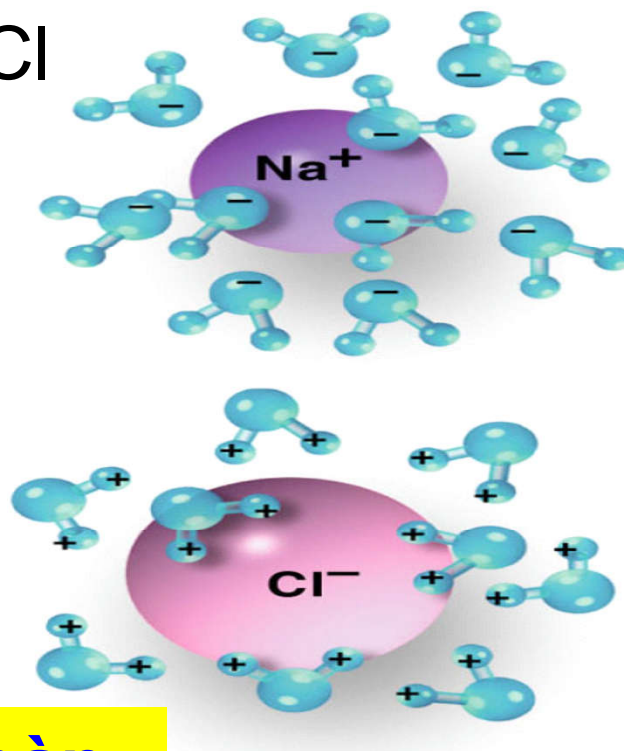
Hợp chất ion → quá trình phân ly các ion



Trong dd không còn phân tử NaCl



© 2001 Brooks/Cole Publishing/ITP



© 2001 Brooks/Cole - Thomson Learning

Đa số các muối điện ly hoàn toàn.
Muối điện ly kém : muối axit (H^+);
muối baz (OH^-) ; muối phức.

Hợp chất cộng hoá trị có cực → quá trình ion hoá.



Kiến trúc có cực Kiến trúc ion

Nhiều hợp chất CHT phân cực mạnh → điện ly hoàn toàn



Trong dung dịch không còn phân tử HCl

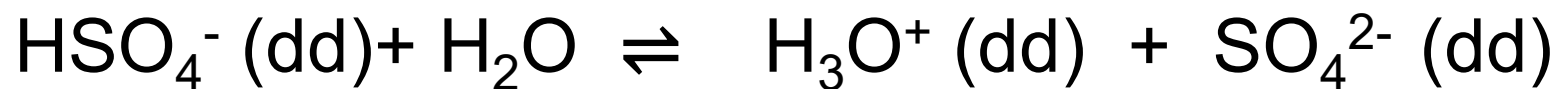
Nhiều hợp chất CHT phân cực yếu → điện ly không hoàn toàn



Trong dung dịch còn phân tử H₂S

Nếu chất tan có nhiều kiểu liên kết hoá học khác nhau thì quá trình phân ly theo trật tự sau:

- **1 . Liên kết ion (điện ly hoàn toàn)**
- **2 . Cộng hoá trị phân cực mạnh (không hoàn toàn)**



Sự phân ly không xảy ra cho những lk cộng hoá trị không phân cực

Độ điện ly α

$$\alpha = \frac{\text{số phân tử phân ly thành ion}}{\text{Tổng số phân tử hoà tan trong dung dịch}} = \frac{c \text{ (phanly)}}{c_0 \text{ (bandau)}}$$

$$0 \leq \alpha \leq 1 \quad \alpha = 0 \text{ dd lỏng phân tử}$$

$$\alpha = 1 \text{ điện ly hoàn toàn}$$

Công thức xác định độ điện ly

$$\alpha = \frac{i-1}{m-1} \quad \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$$

n - số mol chất tan hoà tan

αn - số mol chất tan điện ly

$(n - \alpha n)$ số mol chất tan không điện ly

αnm - số mol ion

$$i = \frac{n \alpha m + (n - n \alpha)}{n} = 1 + \alpha (m - 1)$$

Các yếu tố ảnh hưởng đến độ điện ly α

➤ Bản chất chất tan và dung môi

Dung môi có cực yếu α nhỏ

Dung môi có cực mạnh α lớn

➤ Nồng độ dung dịch

C giảm thì α tăng

$C \rightarrow 0$ thì $\alpha \rightarrow 1$

➤ Nhiệt độ tăng thường α tăng

Quy ước đánh giá độ điện ly α

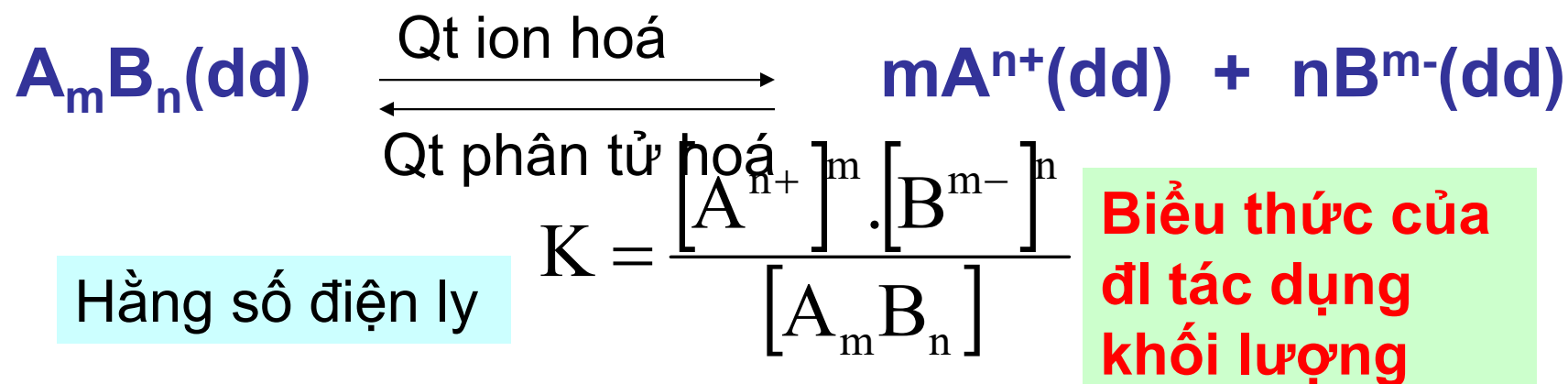
Trong dd nước 0,1N ở 25°C.

$\alpha > 30\%$ chất điện ly mạnh

$3\% < \alpha < 30\%$ chất điện ly trung bình

$\alpha < 3\%$ chất điện ly yếu

CÂN BẰNG TRONG DD CHẤT ĐIỆN LY YẾU



Hằng số điện ly là hs cân bằng của qt điện ly nên là đlg đặc trưng cho mỗi chất điện ly và dung môi, phụ thuộc vào nhiệt độ.

Axit – hsdly ký hiệu K_a → **Đặc trưng cho cường độ**

Baz – hsdly ký hiệu K_b → **Axit - base**

Trong dd nước: $K_a, K_b < 10^{-4} \rightarrow$ axit yếu, base yếu

QUAN HỆ GIỮA K và α



Ban đầu

$$C_0$$

Điện ly

$$C_0\alpha$$

$$C_0\alpha$$

$$C_0\alpha$$

Cân bằng

$$C_0(1 - \alpha)$$

$$C_0\alpha$$

$$C_0\alpha$$

Hằng số điện ly:

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

Biểu thức toán học của đl pha loãng Ostwald

Khi $\alpha \ll 1$: $(1 - \alpha) \approx 1 \rightarrow$
(thường $\alpha < 0,05$)

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C_0}}$$

AXIT - BASE YẾU ĐA BẬC

- Hằng số điện ly các bậc giảm dần theo trật tự sau:
 $K_1 > K_2 > K_3 > K_4 \dots$
- Hằng số điện ly chung : $K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \dots$
Trong thực tế thường chỉ chú ý đến sự phân ly bậc thứ nhất

Muối

Đa số muối thuộc loại điện ly mạnh: KCl, NaF...

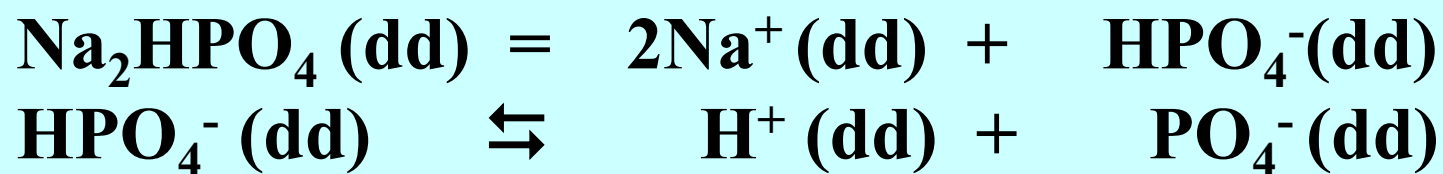
Các muối điện ly kém : muối axit (H^+), muối baz (OH^-), muối phức.

HÀNG SỐ ĐIỆN LY CỦA CÁC AXIT ĐA BẬC

Name	Formula	K_{a_1}	K_{a_2}	K_{a_3}
Phosphoric acid	H_3PO_4	7.5×10^{-3}	6.2×10^{-8}	4.8×10^{-13}
Arsenic acid	H_3AsO_4	5×10^{-3}	8×10^{-8}	6×10^{-10}
Carbonic acid*	H_2CO_3	4.3×10^{-7}	4.8×10^{-11}	
Sulfuric acid	H_2SO_4	Large	1.2×10^{-2}	
Sulfurous acid	H_2SO_3	1.5×10^{-2}	1.0×10^{-7}	
Hydrosulfuric acid [†]	H_2S	1.0×10^{-7}	$\approx 10^{-19}$	
Oxalic acid	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	6.5×10^{-2}	6.1×10^{-5}	
Ascorbic acid (vitamin C)	$\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$	7.9×10^{-5}	1.6×10^{-12}	

*This is really $\text{CO}_2(aq)$.

[†]The K_{a_2} value for H_2S is quite uncertain. Its small size makes it very difficult to measure.



Hằng số không bền của phức

$$K_{\text{kb}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}$$



Hằng số bền của phức

$$K_{\text{b}} = \frac{1}{K_{\text{kb}}} = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6}$$

ỨNG DỤNG:

Sắp các dd axit sau đây theo trật tự có $[H^+]$ tăng dần

Dung dịch	Ka_1	Ka_2	Ka_3
HCl 0,1M	∞		
H_3PO_4 0,1M	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$4,8 \cdot 10^{-13}$
H_2SO_4 0,1M	∞	$1,2 \cdot 10^{-2}$	
HCl 0,2M	∞		
CH_3COOH 0,1M	$10^{-4,75}$		
HCN 0,1M	$10^{-9,3}$		

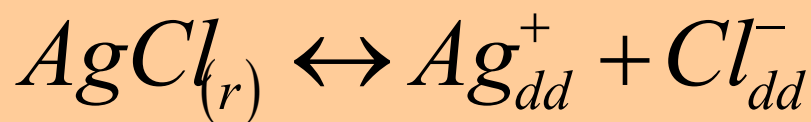
ỨNG DỤNG:

Sắp các dd axit sau đây theo trật tự có $[H^+]$ tăng dần

Dung dịch	Ka_1	Ka_2	Ka_3
HCl 0,1M	∞		
H_3PO_4 0,1M	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$4,8 \cdot 10^{-13}$
H_2SO_4 0,1M	∞	$1,2 \cdot 10^{-2}$	
HCl 0,2M	∞		
CH_3COOH 0,1M	$10^{-4,75}$		
HCN 0,1M	$10^{-9,3}$		

- $HCN\ 0,1M < CH_3COOH\ 0,1M < H_3PO_4\ 0,1M < HCl\ 0,1M < H_2SO_4\ 0,1M < HCl\ 0,2M$

Cân bằng trong dung dịch chất điện ly khó tan và tích số tan.



$$K = C_{Ag^{+}} \cdot C_{Cl^{-}} = T_{AgCl}$$



$$T_{A_mB_n} = C_{A^{n+}}^m C_{B^{m-}}^n$$

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

➤ Tích số tan của một chất phụ thuộc:

- ✓ Bản chất của dung môi và chất tan
- ✓ Nhiệt độ

Điều kiện hoà tan và kết tủa của chất đ ly khó tan.



$$\Delta G = RT \ln \frac{Q}{T_{A_m B_n}} = RT \ln \left(\frac{([A^{n+}]^m [B^{m-}]^n)_\tau}{T_{A_m B_n}} \right)$$

$$[A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n = T_{A_m B_n}$$

➤ Dung dịch bão hòa

$$[A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n > T_{A_m B_n}$$

➤ Chất điện ly sẽ kết tủa

$$[A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n < T_{A_m B_n}$$

➤ Chất điện ly sẽ tan

ỨNG DỤNG: Trường hợp nào có xuất hiện kết tủa

1) 100ml dd NaCl $2 \cdot 10^{-4}$ M + 100ml dd AgNO₃ $2 \cdot 10^{-3}$ M.

Cho biết $T_{\text{AgCl}} = 10^{-10}$ ở 25°C

$$[\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-] = 10^{-3} \cdot 10^{-4} = 10^{-7} > T \rightarrow \text{xuất hiện kết tủa}$$

2) 200ml dd CaCl₂ $5 \cdot 10^{-4}$ M + 800ml dd Na₂CO₃ $1,25 \cdot 10^{-4}$ M.

Cho biết $T_{\text{CaCO}_3} = 10^{-8}$ ở 25°C

$$[\text{Ca}^{2+}].[\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-4} \cdot 10^{-4} = 10^{-8} = T \rightarrow \text{dd bão hòa}$$

3) 20ml dd K₂CrO₄ $1,2 \cdot 10^{-4}$ M + 100ml dd AgNO₃ $1,2 \cdot 10^{-4}$ M.

Cho biết $T_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 2 \cdot 10^{-12}$ ở 25°C

$$[\text{Ag}^+]^2.[\text{CrO}_4^{2-}] = (10^{-4})^2 \cdot 2 \cdot 10^{-5} = 2 \cdot 10^{-13} < T \rightarrow \text{dd chưa bão hòa}$$

ỨNG DỤNG: ion kl nào cho kết tủa trước nhất?
Ion kl nào cho kết tủa sau cùng?

- Thêm dần dd Na_2SO_4 vào dd chứa các ion kl : Ag^+ ,
 Ba^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} có nồng độ đầu bằng nhau 0,01M

Chất	Ag_2SO_4	BaSO_4	CaSO_4	PbSO_4	SrSO_4
T	10^{-5}	10^{-10}	10^{-6}	10^{-8}	10^{-7}

$[\text{SO}_4]$ 10^{-1} 10^{-8} 10^{-4} 10^{-6} 10^{-5}

Ba^{2+} cho kết tủa trước

Ag^+ cho kết tủa sau cùng

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



S[mol/l]

mS

nS

$$\begin{aligned} T_{A_m B_n} &= C_{A^{n+}}^m \times C_{B^{m-}}^n \\ &= (mS)^m \times (nS)^n \\ &= m^m n^n S^{(m+n)} \end{aligned}$$

Độ tan trong nước

$$S = (m+n) \sqrt{\frac{T_{A_m B_n}}{m^m n^n}}$$

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



Trong nước

S[mol/l]

mS

nS

Thêm ion cùng loại:

$[A^{n+}] = X \gg S$

S'[mol/l]

mS' + X \approx X

nS'

$$T_{A_m B_n} = (mS)^m \cdot (nS)^n = X^m \cdot (nS')^n$$

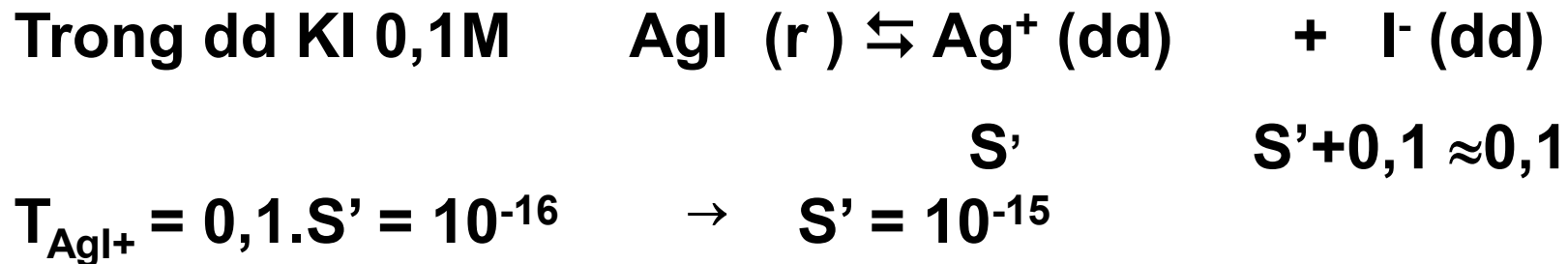
$$\rightarrow S' \ll S$$

Khi có mặt ion cùng loại độ tan sẽ giảm nhiều

ỨNG DỤNG: Tính độ tan của AgI trong nước (S) và trong dd KI 0,1M (S'). Cho $T_{AgI} = 10^{-16}$

Trong nước

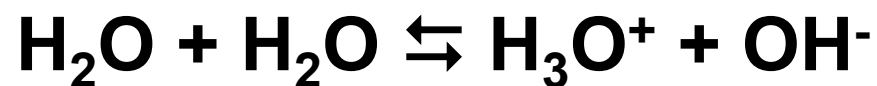
$$S = \sqrt{\frac{T_{AgI}}{1^1 \cdot 1^1}} = 10^{-8} [mol / l]$$



Độ tan giảm đi 10^7 lần

Sự ion hóa và tích số ion của nước

Độ dẫn điện của $\text{H}_2\text{O} = 5,54 \cdot 10^{-18} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$



$$K_n = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$$

$$\text{pK} = -\lg K$$

$$\text{pK}_n = \text{pH} + \text{POH} = 14$$

Chỉ số pH và môi trường dd

- *Trong nước nguyên chất và môi trường trung tính*

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \quad \text{pH} = 7$$

- *Trong dung dịch axit có môi trường axit*

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-] \quad \text{pH} < 7$$

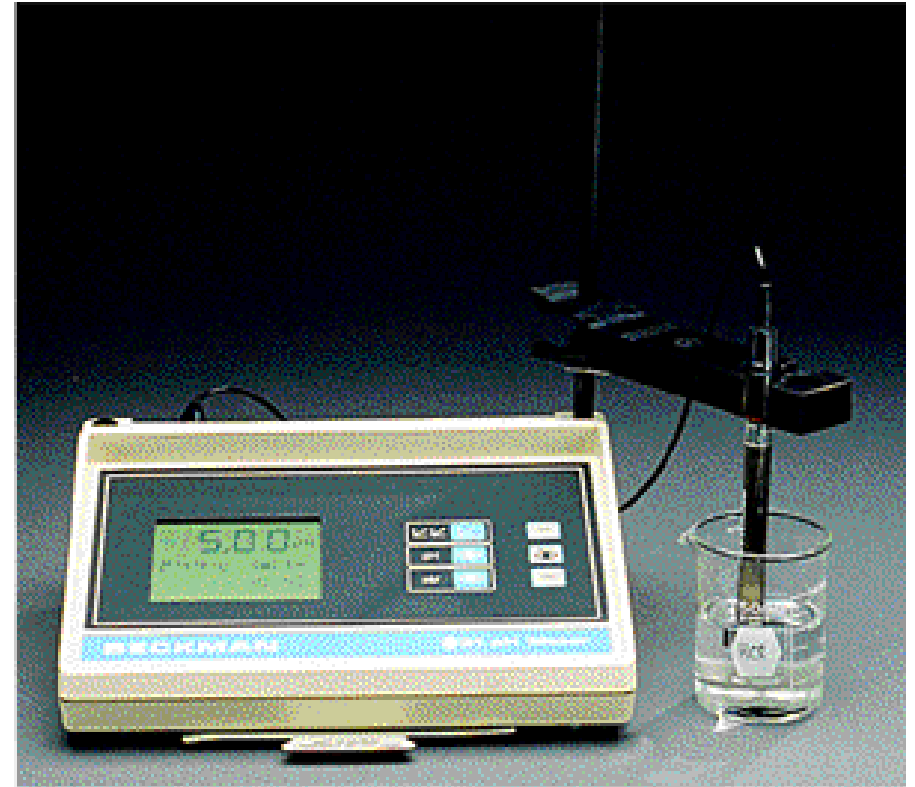
- *Trong dung dịch baz có môi trường baz*

$$[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-] \quad \text{pH} > 7$$

Các phương pháp đo pH cho các dd nước



(a) Giấy đo pH (định tính)



(b) Máy đo pH(định lượng)

ỨNG DỤNG:

Tính pH các dd sau đây

Dung dịch	K_1	K_2	pH
HCl 0,1M	∞		
H_2CO_3 0,1M	$10^{-6,52}$	$10^{-10,32}$	
CH_3COOH 0,1M	$10^{-4,75}$		
NaOH 0,1M	∞		
NH_4OH 0,1M	$10^{-4,76}$		
NaOH 10^{-9} M	∞		

Dung dịch	K_1	K_2	pH
HCl 0,1M	∞		1
H ₂ CO ₃ 0,1M	$10^{-6,52}$	$10^{-10,32}$	3,76
CH ₃ COOH 0,1M	$10^{-4,75}$		2,9
NaOH 0,1M	∞		13
NH ₄ OH	$10^{-4,76}$		11,12
NaOH 10^{-9} M	∞		7

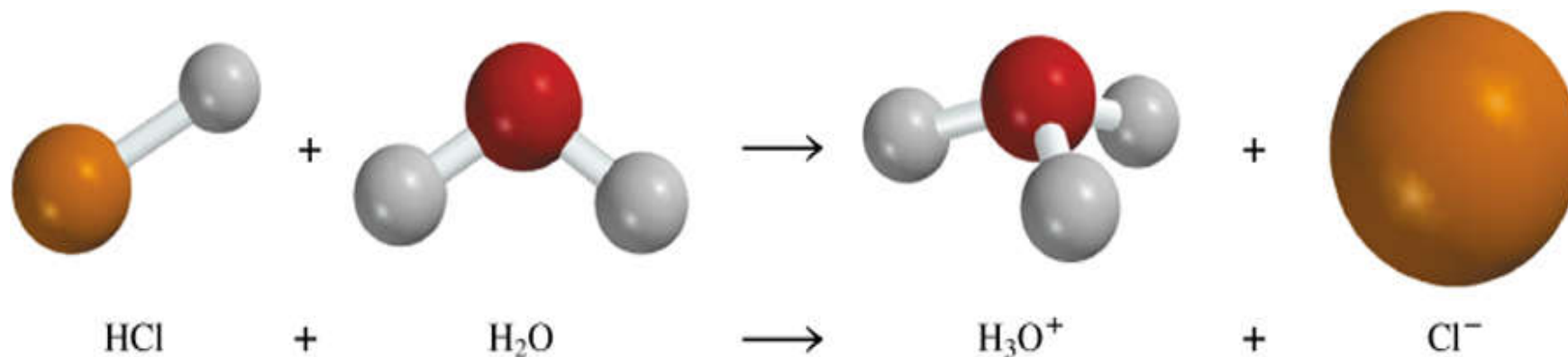
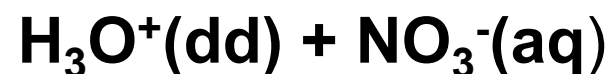
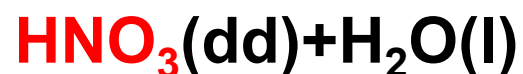
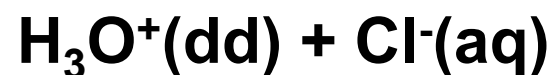
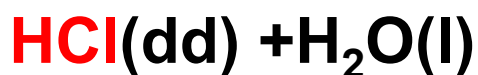
CÂN BẰNG ION TRONG DUNG DỊCH AXIT BAZ

a. Thuyết cổ điển của Arrhenius

b. Thuyết proton Bronsted

Thuyết cổ điển của Arrhenius

➤ **Axit**: chất điện ly cho ion H_3O^+ trong nước



➤ **Baz**: chất điện ly cho ion OH^- trong nước

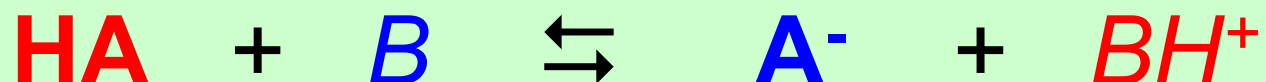


Thuyết proton Bronsted

✓ **Axit** : cho proton $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$

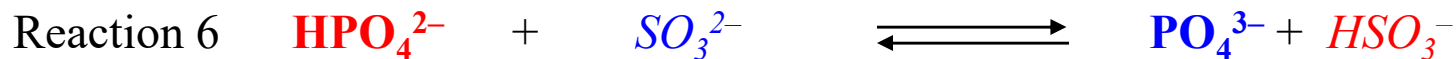
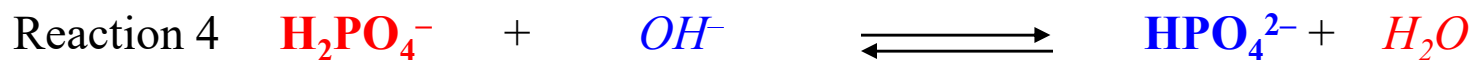
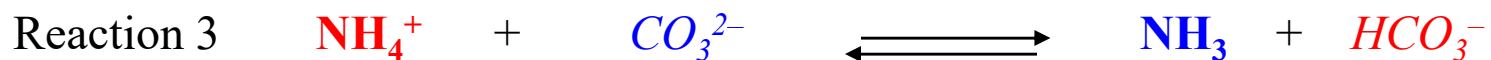
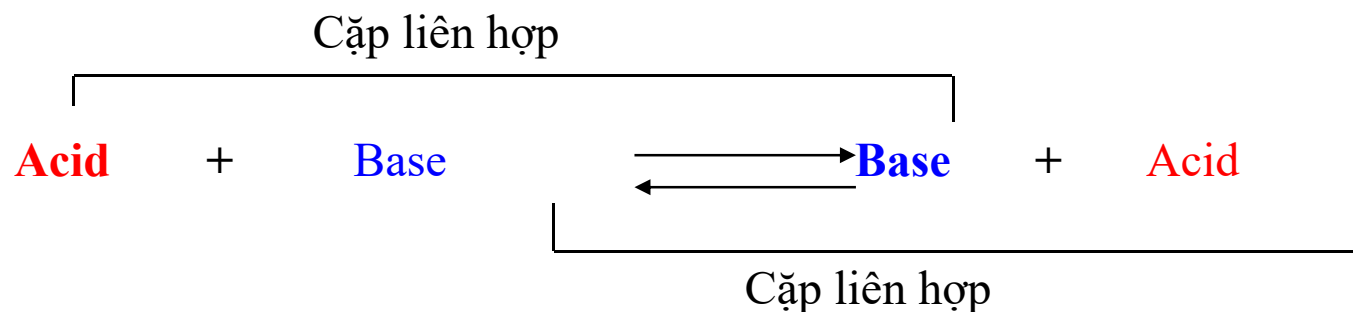
✓ **Baz**: nhận proton: $B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$

✓ Các cặp axit – baz liên hợp: HA/A^- , BH^+/B



Phản ứng giữa **axit** và **baz** là pư trao đổi proton(H^+) giữa **axit** của 1 cặp **axit- baz** liên hợp này với 1 **baz** của 1 cặp **axit-baz** liên hợp khác.

Phản ứng giữa các cặp axit baz liên hợp



Dự đoán axit, baz Bronsted

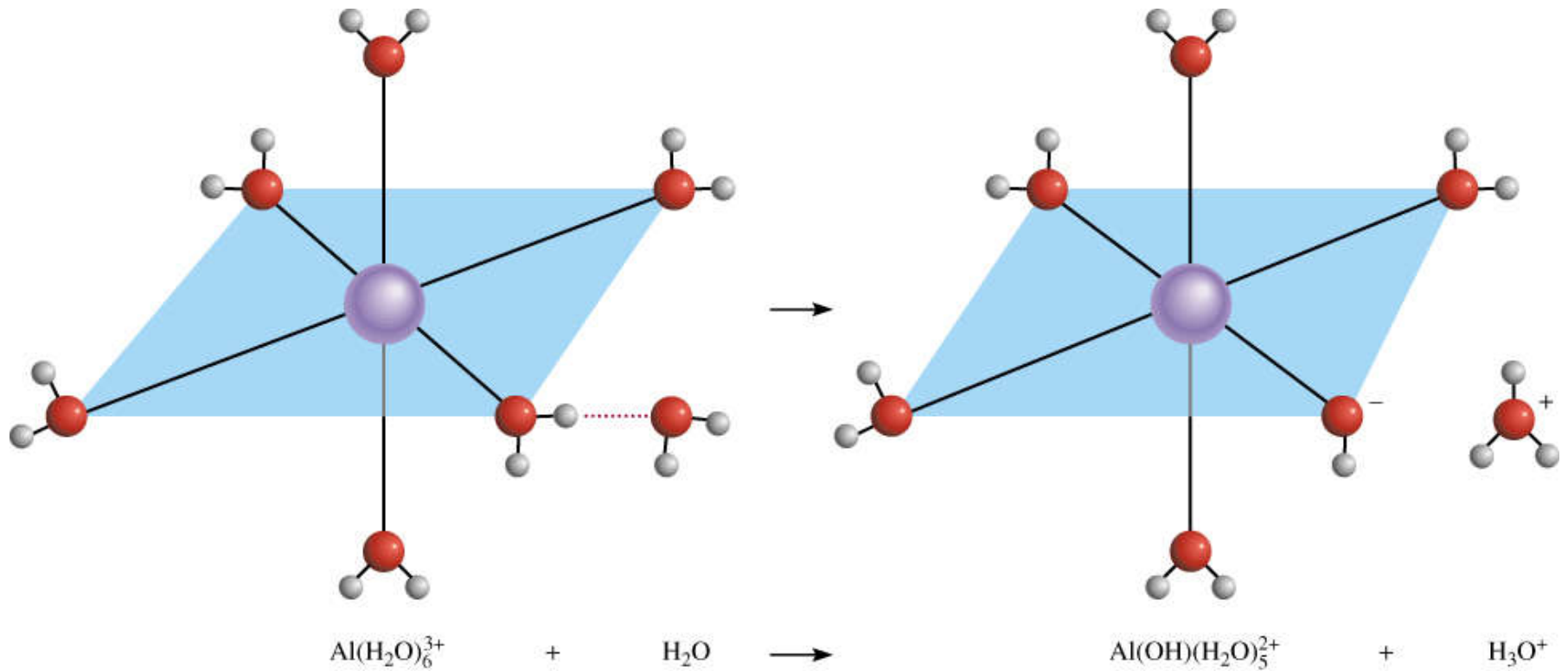
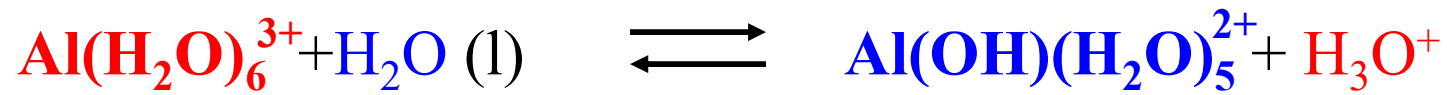
Axit – là chất phải chứa H^+

Phân tử trung hoà : HCl , HNO_3 , HF

Cation có chứa H^+ : NH_4^+

Anion có chứa H : HSO_4^- , $H_2PO_4^-$

Cation kim loại trong nước : $Fe^{2+}(aq)$; $Al^{3+}(aq)$..



$\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ bị thủy phân

Baz Bronsted - chất có dư mật độ điện tích âm

Anion: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}

Phân tử cộng hoá trị phân cực : NH_3 , H_2O

Trong dd nước: cation muối là axit Bronsted,
anion của muối là baz Bronsted

MgCl_2 (dd), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (dd) , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, CH_3COONa (dd)

Chất lưỡng tính- chất vừa có khả năng cho H^+ vừa có khả năng nhận H^+ .
Các hợp chất có chứa H thường là chất lưỡng tính

Chất trung tính là chất không có khả năng cho và nhận H^+

ỨNG DỤNG. Tiểu phân nào là axit, baz, trung tính , lưỡng tính theo thuyết Bronsted.

F^- ; S^{2-} ; HS^- ; $Ag^+(aq)$; $Fe^{2+}(aq)$, $Na^+(k)$; H_2O
 NH_3 ; NH_4^+ ; CH_3COOH ; $CH_3NH_3^+$.

AXIT	BAZ	LƯỠNG TÍNH	TRUNG TÍNH

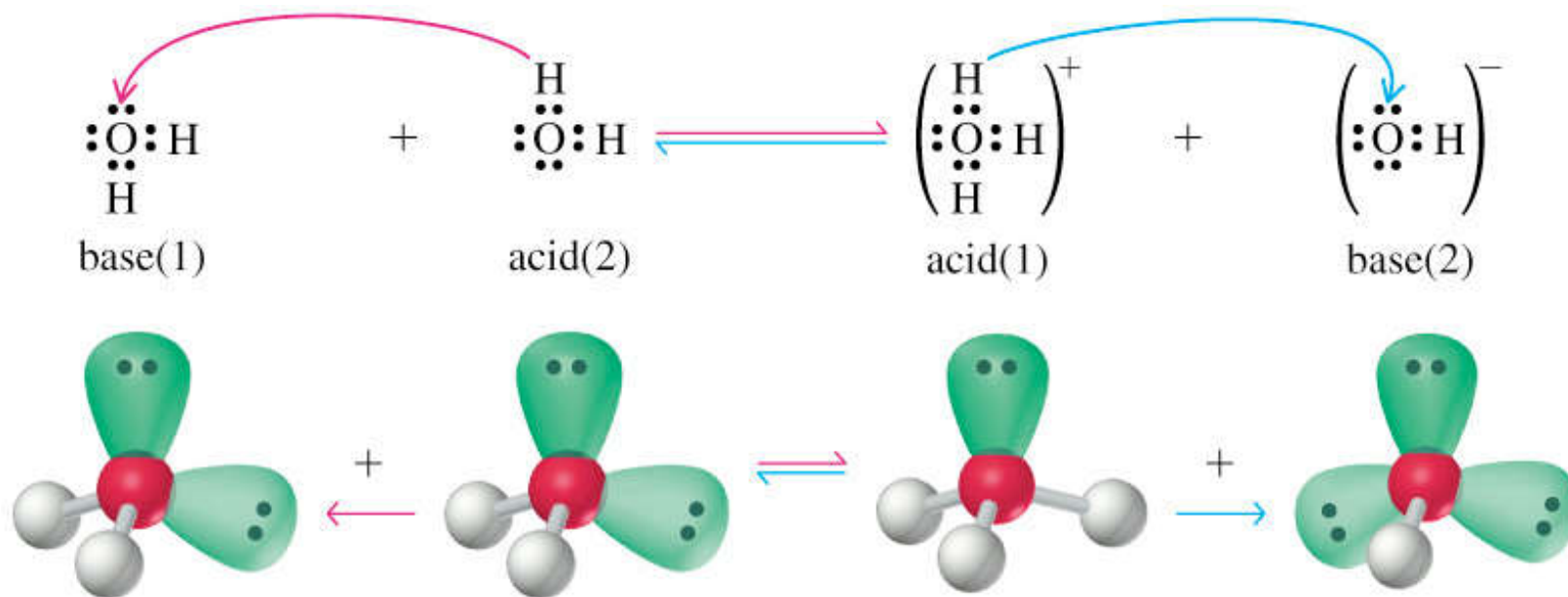
ỨNG DỤNG. Tiểu phân nào là axit, baz, trung tính , lưỡng tính theo thuyết Bronsted.

F^- ; S^{2-} ; HS^- ; $Ag^+ (aq)$; $Fe^{2+} (aq)$, $Na^+ (k)$; H_2O
 NH_3 ; NH_4^+ ; CH_3COOH , $CH_3NH_3^+$.

AXIT	BAZ	LƯỠNG TÍNH	TRUNG TÍNH
$Ag^+ (aq)$	F^-	HS^-	$Na^+ (k)$
$Fe^{2+} (aq)$	S^{2-}	H_2O	
NH_4^+		NH_3	
$CH_3NH_3^+$		CH_3COOH	

Dung môi proton hoá

- Là hợp chất cộng hoá trị phân cực có chứa H nên có khả năng trao đổi proton (chất lưỡng tính)
- Thường tạo lk H₂ nên T_s và T_{nc} cao
- Có tính phân cực mạnh nên có khả năng hoà tan nhiều chất (có cực).
- Có thể tự ion hoá một phần khi ở trạng thái lỏng.
Hằng số cân bằng gọi là hằng số tự proton hoá K_d



Sự điện ly của axit và baz trong nước

là kết quả của pư trao đổi H^+ giữa axit và baz với dung môi.



$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

K_a càng lớn thì tính axit càng mạnh



$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

K_b càng lớn thì tính baz càng mạnh

➤ *Đối với cặp axit – baz liên hợp:*



$$K_{a(\text{HA})} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$K_{b(\text{A}^-)} = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

$$K_{a(\text{HA})} K_{b(\text{A}^-)} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \times \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_n$$

$$K_a \cdot K_b = K_n$$

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_n = 14$$

Axit càng mạnh ($K_a \uparrow$) thì baz liên hợp là baz yếu ($K_b \downarrow$)

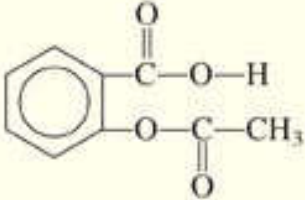
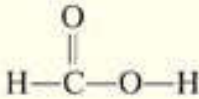
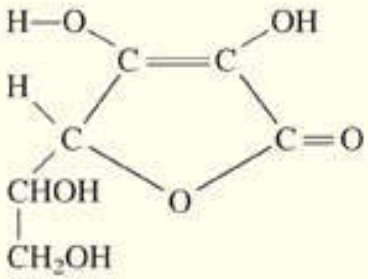
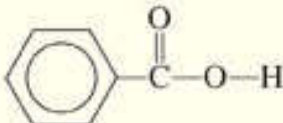
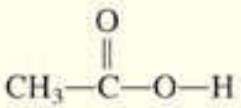
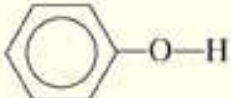
Axit càng yếu ($K_a \downarrow$) thì baz liên hợp là baz mạnh ($K_b \uparrow$)

HÀNG SỐ ĐIỆN LY CỦA CÁC BASE YẾU

TABLE 7.3 Values of K_b for Some Common Weak Bases

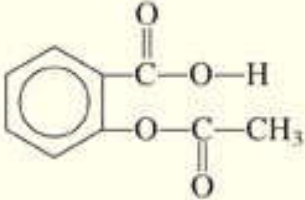
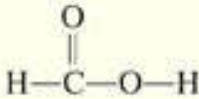
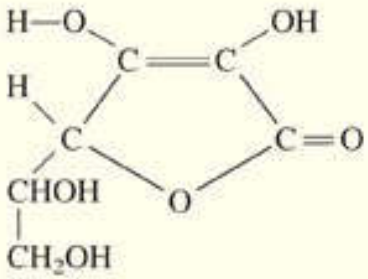
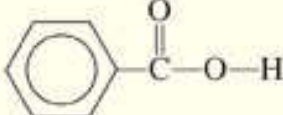
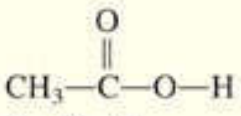
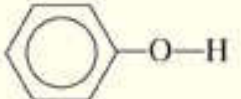
Name	Formula	Conjugate Acid	K_b
Ammonia	NH_3	NH_4^+	1.8×10^{-5}
Methylamine	CH_3NH_2	CH_3NH_3^+	4.38×10^{-4}
Ethylamine	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	5.6×10^{-4}
Aniline	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	3.8×10^{-10}
Pyridine	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$	1.7×10^{-9}

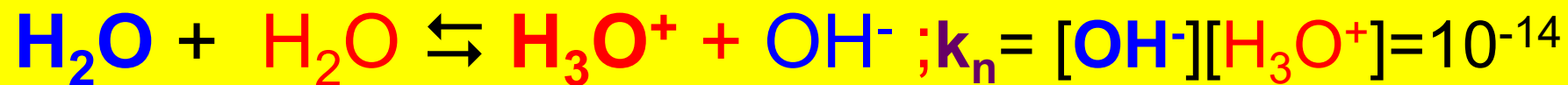
TÍNH HẰNG SỐ ĐIỆN LY CỦA BASE LIÊN HỢP Ở 25⁰C

Name of Acid	Formula	Structure	K _a	Conjugate Base	K _b
Hydrofluoric acid	HF	H—F	7.1×10^{-4}	F ⁻	
Nitrous acid	HNO ₂	O=N—O—H	4.5×10^{-4}	NO ₂ ⁻	
Acetylsalicylic acid (aspirin)	C ₉ H ₈ O ₄		3.0×10^{-4}	C ₉ H ₇ O ₄ ⁻	
Formic acid	HCOOH		1.7×10^{-4}	HCOO ⁻	
Ascorbic acid*	C ₆ H ₈ O ₆		8.0×10^{-5}	C ₆ H ₇ O ₆ ⁻	
Benzoic acid	C ₆ H ₅ COOH		6.5×10^{-5}	C ₆ H ₅ COO ⁻	
Acetic acid	CH ₃ COOH		1.8×10^{-5}	CH ₃ COO ⁻	
Hydrocyanic acid	HCN	H—C≡N	4.9×10^{-10}	CN ⁻	
Phenol	C ₆ H ₅ OH		1.3×10^{-10}	C ₆ H ₅ O ⁻	

HÀNG SỐ ĐIỆN LY CỦA CÁC AXIT YẾU VÀ BASE LIÊN HỢP

ở 25°C

Name of Acid	Formula	Structure	K_a	Conjugate Base	K_b
Hydrofluoric acid	HF	H—F	7.1×10^{-4}	F^-	1.4×10^{-11}
Nitrous acid	HNO ₂	O=N—O—H	4.5×10^{-4}	NO_2^-	2.2×10^{-11}
Acetylsalicylic acid (aspirin)	C ₉ H ₈ O ₄		3.0×10^{-4}	$C_9H_7O_4^-$	3.3×10^{-11}
Formic acid	HCOOH		1.7×10^{-4}	$HCOO^-$	5.9×10^{-11}
Ascorbic acid*	C ₆ H ₈ O ₆		8.0×10^{-5}	$C_6H_7O_6^-$	1.3×10^{-10}
Benzoic acid	C ₆ H ₅ COOH		6.5×10^{-5}	$C_6H_5COO^-$	1.5×10^{-10}
Acetic acid	CH ₃ COOH		1.8×10^{-5}	CH_3COO^-	5.6×10^{-10}
Hydrocyanic acid	HCN	H—C≡N	4.9×10^{-10}	CN^-	2.0×10^{-5}
Phenol	C ₆ H ₅ OH		1.3×10^{-10}	$C_6H_5O^-$	7.7×10^{-5}



- $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O} : K_b(\text{H}_2\text{O}) = 10^{-14} \rightarrow K_a(\text{H}_3\text{O}^+) = 1$
- $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^- : K_a(\text{H}_2\text{O}) = 10^{-14} \rightarrow K_b(\text{OH}^-) = 1$

HIỆU ỨNG SAN BẰNG CỦA DUNG MÔI



Trong dung môi H_2O : H_3O^+ là axit mạnh nhất,
 OH^- là baz mạnh nhất

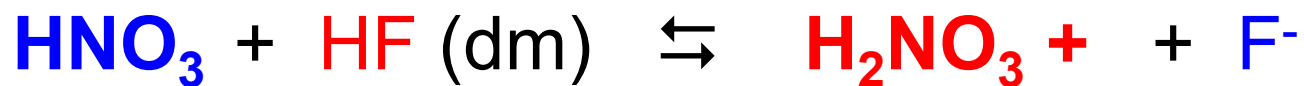
Trong dung môi NH_3 : NH_4^+ là axit mạnh nhất
 NH_2^- là baz mạnh nhất

Trong dung môi HD : H_2D^+ là axit mạnh nhất
 D^- là baz mạnh nhất

**Dung môi có $AP \uparrow$ thì tính axit của chất tan tăng
tính baz của chất tan giảm**

- Trong nước, CH_3COOH là axit yếu
- Trong NH_3 , CH_3COOH là axit mạnh

**Dung môi có $AP \downarrow$ thì tính axit của chất tan giảm
tính baz của chất tan tăng**



Trong dung môi $HClO_4$ không chất nào thể hiện tính axit

NH_4OH là baz yếu trong dung môi nước

NH_4OH là baz mạnh trong dung môi axit acetic

Hằng số điện ly của các axit và base yếu ở 25°C

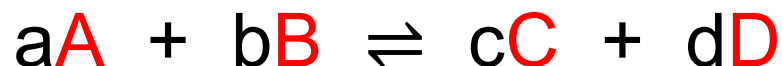
	Ionization Equilibrium	Ionization Constant K	pK
Acid		$K_a =$	$pK_a =$
Iodic acid	$\text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{IO}_3^-$	1.6×10^{-1}	0.80
Chlorous acid	$\text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_2^-$	1.1×10^{-2}	1.96
Chloroacetic acid	$\text{HC}_2\text{H}_2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_2\text{ClO}_2^-$	1.4×10^{-3}	2.85
Nitrous acid	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^-$	7.2×10^{-4}	3.14
Hydrofluoric acid	$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$	6.6×10^{-4}	3.18
Formic acid	$\text{HCHO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CHO}_2^-$	1.8×10^{-4}	3.74
Benzoic acid	$\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$	6.3×10^{-5}	4.20
Hydrazoic acid	$\text{HN}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{N}_3^-$	1.9×10^{-5}	4.72
Acetic acid	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	1.8×10^{-5}	4.74
Hypochlorous acid	$\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OCl}^-$	2.9×10^{-8}	7.54
Hydrocyanic acid	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$	6.2×10^{-10}	9.21
Phenol	$\text{HOC}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	1.0×10^{-10}	10.00
Hydrogen peroxide	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}_2^-$	1.8×10^{-12}	11.74
Base		$K_b =$	$pK_b =$
Diethylamine	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ + \text{OH}^-$	6.9×10^{-4}	3.16
Ethylamine	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	4.3×10^{-4}	3.37
Ammonia	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	1.8×10^{-5}	4.74
Hydroxylamine	$\text{HONH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HONH}_3^+ + \text{OH}^-$	9.1×10^{-9}	8.04
Pyridine	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+ + \text{OH}^-$	1.5×10^{-9}	8.82
Aniline	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	7.4×10^{-10}	9.13



CHƯƠNG VII

CHIỀU PHẢN ỨNG HÓA HỌC KHÔNG THAY ĐỔI TRẠNG THÁI OXYHÓA TRONG DUNG DỊCH ĐIỆN LY

ĐIỀU KIỆN CHO PHẢN ỨNG MỘT CHIỀU



$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \left(\frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \right)_\tau$$

Nếu $(\Delta G_T)_{\text{pư}} < 0$: phản ứng xảy ra theo chiều thuận.

Phản ứng sẽ xảy ra nếu sản phẩm phản ứng :

- | | | |
|--|---|------------------|
| <div data-bbox="199 980 682 1063"><input type="checkbox"/>Chất kết tủa</div> <div data-bbox="199 1112 808 1209"><input type="checkbox"/>Chất điện ly yếu</div> <div data-bbox="199 1250 703 1336"><input type="checkbox"/>Chất bay hơi</div> | } | $\Delta G_T < 0$ |
|--|---|------------------|

Dựa vào $(\Delta G^0_{298})_{pư}$ dự đoán chiều hướng
diễn ra của phản ứng trong thực tế

- $(\Delta G^0_{298})_{pư} < -40\text{kJ}$: tự phát hoàn toàn theo chiều thuận ($K_t \rightarrow \infty$)
- $(\Delta G^0_{298})_{pư} > +40\text{kJ}$: phản ứng không tự xảy ra theo chiều thuận.
- $-40\text{kJ} < (\Delta G^0_{298})_{pư} < +40\text{kJ}$: phản ứng thuận nghịch

HÀNG SỐ CÂN BẰNG

$$K_{CB} = \frac{\prod K_{chatdau}^i}{\prod K_{sanpham}^j}$$



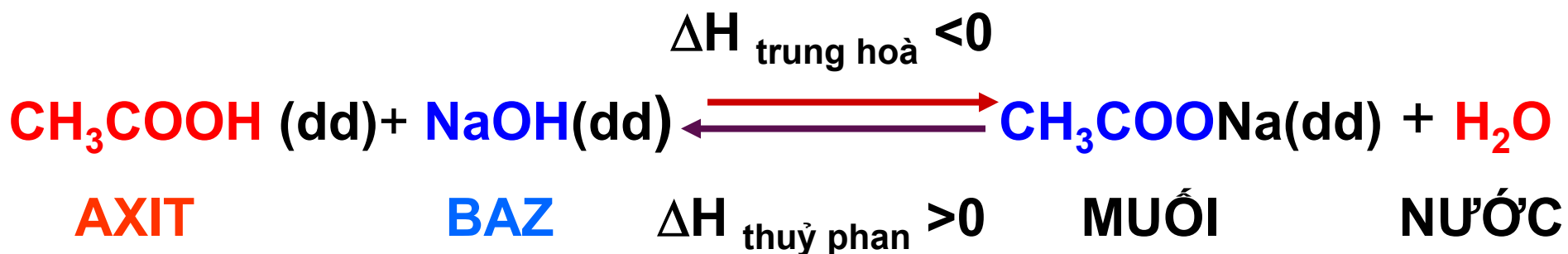
T_{CuS}

$K_{a1} \cdot K_{a2}(\text{H}_2\text{S})$

$$K = \frac{T_{\text{CuS}}}{K_{a1} \cdot K_{a2}(\text{H}_2\text{S})} = 10^{-28,8}$$

$$\Delta G^0_{298} = +164,328 \text{ kJ} > +40 \text{ kJ}$$

→ Tự phát hoàn toàn theo chiều nghịch



Phản ứng thủy phân là phản ứng nghịch của pư trung hoà.



Phản ứng trung hòa và thủy phân là pư axit – baz Bronsted.

PHẢN ỨNG TRUNG HÒA GIỮA AXIT MẠNH VÀ BAZ MẠNH



$$K_a(\text{HA}) = \infty \rightarrow K_b(\text{A}^-) = 10^{-14} / K_a(\text{HA}) = 0 < K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$$

→ A^- không bị thủy phân

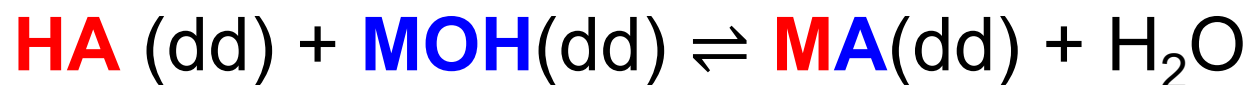
$$K_b(\text{MOH}) = \infty \rightarrow K_a(\text{M}^+) = 10^{-14} / K_b(\text{MOH}) = 0 < K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$$

→ M^+ không bị thủy phân

MUỐI (MA) được tạo thành từ axit mạnh (HA) và baz mạnh (MOH) thì không bị thủy phân .

→ tạo môi trường trung tính $\text{pH} = 7$

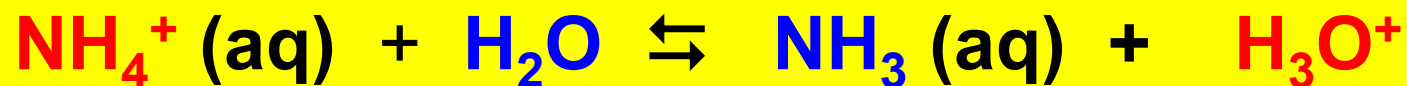
PHẢN ỨNG TRUNG HÒA GIỮA AXIT VÀ BAZ CÓ ÍT NHẤT 1 CHẤT YẾU



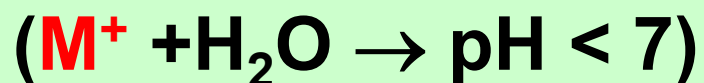
Nếu $K_a(\text{HA}) < 1 \rightarrow K_b(\text{A}^-) = 10^{-14}/K_a(\text{HA}) > K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$
 \rightarrow Anion muối (A^-) bị thủy phân $\rightarrow [\text{OH}^-]$ tăng $\rightarrow \text{pH} > 7$



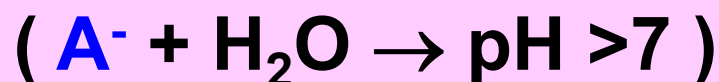
Nếu $K_b(\text{MOH}) < 1 \rightarrow K_a(\text{M}^+) = 10^{-14}/K_b(\text{MOH}) > K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$
 \rightarrow Cation muối (M^+) bị thủy phân $\rightarrow [\text{H}^+]$ tăng $\rightarrow \text{pH} < 7$



M⁺ (axit mạnh hơn nước) + **A⁻** (baz yếu hơn nước)



M⁺ (axit yếu hơn nước) + **A⁻** (baz mạnh hơn nước)



M⁺ (axit mạnh hơn nước) + **A⁻** (baz mạnh hơn nước)

Nếu : $K_a(\text{M}^+) > K_b(\text{A}^-) \rightarrow \text{pH} < 7$

$K_a(\text{M}^+) < K_b(\text{A}^-) \rightarrow \text{pH} > 7$

$K_a(\text{M}^+) \approx K_b(\text{A}^-) \rightarrow \text{pH} \approx 7$

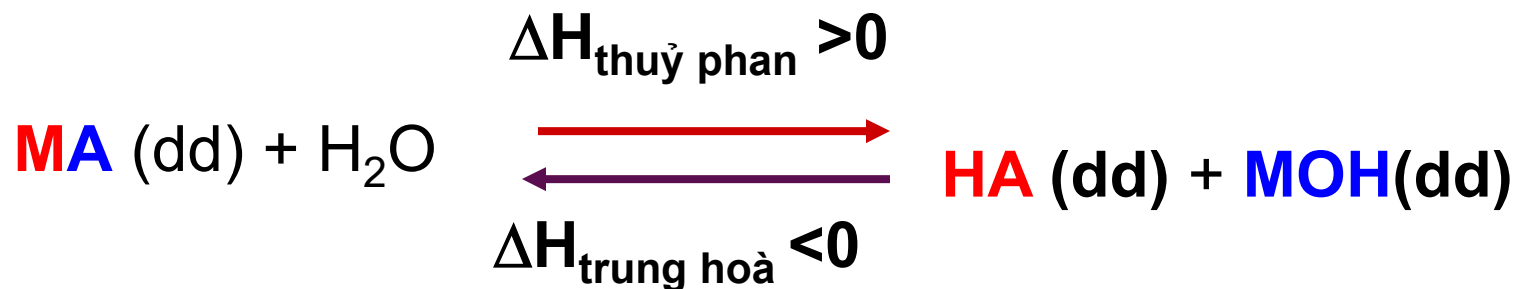
Muối	không tp	Cation tp (Axit)	Anion tp (Base)	pH
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$				
AlCl_3				
FeCl_2				
KClO_4				
Na_2S				
NaF				
NaBr				
NH_4CN				
NH_4F				

$\text{pK}_b (\text{NH}_3) = 4,76$; $\text{pK}_a (\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75$;
 $\text{pK}_a (\text{HCN}) = 9,2$; $\text{pK}_a (\text{HF}) = 3,18$

Muối	không tp	Cation tp (Axit)	Anion tp (Base)	pH
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$		NH_4^+ $K \approx K$	CH_3COO^-	7
AlCl_3		Al^{3+}		<7
FeCl_2		Fe^{2+}		<7
KClO_4	Không			7
Na_2S			S^{2-}	>7
NaF			F^-	>7
NaBr	Không			7
NH_4CN		NH_4^+ $K < K$	CN^-	>7
NH_4F		NH_4^+ $K > K$	F^-	<7

$\text{pK}_b (\text{NH}_3) = 4,76$; $\text{pK}_a (\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75$;
 $\text{pK}_a (\text{HCN}) = 9,2$; $\text{pK}_a (\text{HF}) = 3,18$

HÀNG SỐ THỦY PHÂN & ĐỘ THỦY PHÂN



HÀNG SỐ THỦY PHÂN K_t :

Hằng số cân bằng của quá trình thủy phân

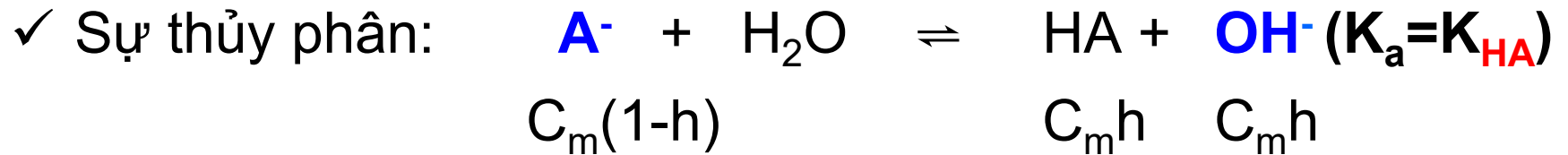
Độ thủy phân $h =$

số phân tử muối thủy phân

Số phân tử muối hoà tan

≤ 1

➤ Muối chỉ có anion bị thủy phân $\text{PH} > 7$



Hằng số thủy phân:

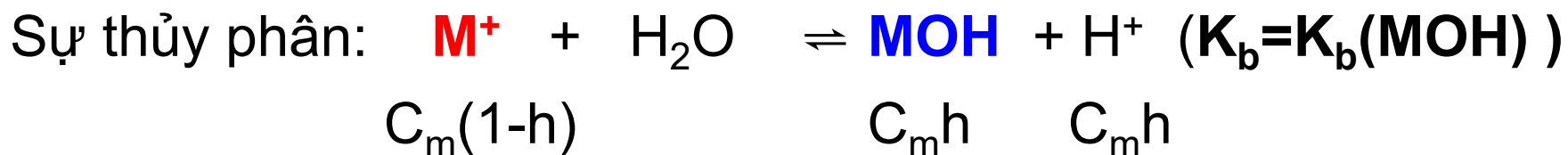
$$K_t = \frac{K_n}{K_a} = K_b(A^-)$$

Độ thủy phân:

$$K_t = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{(C_m h)^2}{C_m(1-h)} = \frac{C_m h^2}{1-h} \approx C_m h^2$$

$$h = \sqrt{\frac{K_t}{C_m}} = \sqrt{\frac{K_n}{K_a C_m}}$$

➤ Muối chỉ có cation bị thủy phân $\text{pH} < 7$



Hằng số thủy phân:

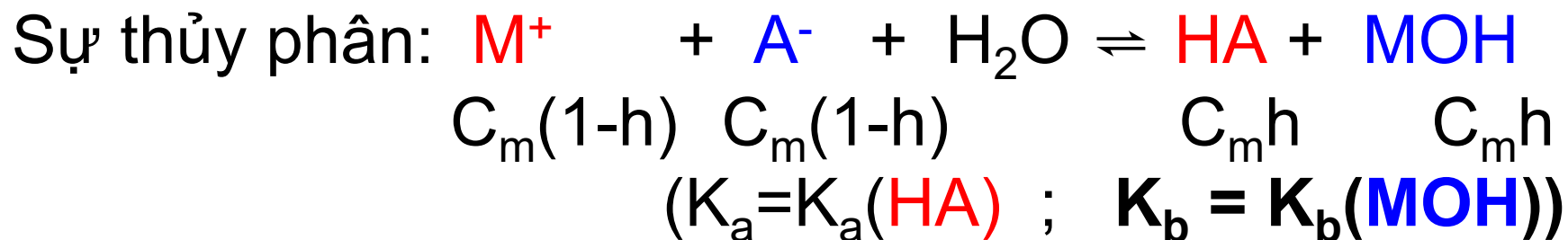
$$K_t = \frac{K_n}{K_b} = K_a(M^+)$$

Độ thủy phân:

$$K_t = \frac{[\text{MOH}][\text{H}^+]}{[\text{M}^+]} = \frac{(C_m h)^2}{C_m(1-h)} = \frac{C_m h^2}{1-h} \approx C_m h^2$$

$$h = \sqrt{\frac{K_t}{C_m}} = \sqrt{\frac{K_n}{K_b C_m}}$$

➤ Muối có cả cation và anion đều bị thủy phân



Hằng số thủy phân:

$$K_t = \frac{K_n}{K_a K_b}$$

Độ thủy phân:

$$K_t = \frac{[HA][MOH]}{[M^+][A^-]} = \frac{(C_m h)^2}{C_m^2 (1-h)^2} = \frac{h^2}{(1-h)^2} \approx h^2$$

$$h = \sqrt{K_t} = \sqrt{\frac{K_n}{K_a K_b}}$$

NHẬN XÉT

Hằng số thủy phân K_t phụ thuộc vào :

Bản chất của muối và nhiệt độ

Tăng nhiệt độ $\rightarrow K_t$ tăng

Độ thủy phân h phụ thuộc vào:

- ✓ K_a và K_b của axit và baz liên hợp với các ion của muối, được tạo thành trong qt thủy phân, chúng có giá trị càng nhỏ thì độ thủy phân càng tăng.
- ✓ C_m càng nhỏ thì độ thủy phân tăng (trừ muối có cả cation và anion đều bị thủy phân)
- ✓ Nhiệt độ tăng thì độ thủy phân tăng (ΔH thủy phân >0)

MUỐI 1	So sánh	MUỐI 2
AlCl₃ 0,1M 50°C	K_{t1} K_{t2} h₁ h₂	AlCl₃ 0,2M 25°C
NH₄F 0,1M 25°C	K_{t1} K_{t2} h₁ h₂	NH₄F 0,01M 25°C
CH₃COONa 0,1M 25°C	K_{t1} K_{t2} h₁ h₂	CH₃COONa 0,01M 25°C
AlCl₃ 0,1M 25°C	K_{t1} K_{t2} h₁ h₂	MgCl₂ 0,1M 25°C
NaF 0,1M 25°C, K_a(HF) = 10^{-3,2}	K_{t1} K_{t2} h₁ h₂	CH₃COONa 0,1M 25°C K_a(CH₃COOH)=10^{-4,75}
FeCl₃ 0,1M 25°C	K_{t1} K_{t2} h₁ h₂	FeCl₃ 0,01M 25°C

MUỐI 1	So sánh	MUỐI 2
AlCl₃ 0,1M 50°C	$K_{t1} > K_{t2}$ $h_1 > h_2$	AlCl₃ 0,2M 25°C
NH₄F 0,1M 25°C	$K_{t1} = K_{t2}$ $h_1 = h_2$	NH₄F 0,01M 25°C
CH₃COONa 0,1M 25°C	$K_{t1} = K_{t2}$ $h_1 < h_2$	CH₃COONa 0,01M 25°C
AlCl₃ 0,1M 25°C	$K_{t1} > K_{t2}$ $h_1 > h_2$	MgCl₂ 0,1M 25°C
NaF 0,1M 25°C $K_a(\text{HF}) = 10^{-3,2}$	$K_{t1} < K_{t2}$ $h_1 < h_2$	CH₃COONa 0,1M 25°C $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-4,75}$
FeCl₃ 0,1M 25°C	$K_{t1} = K_{t2}$ $h_1 < h_2$	FeCl₃ 0,01M 25°C