

TRẦN THỊ ĐÀ - ĐẶNG TRẦN PHÁCH

CƠ SỞ LÝ THUYẾT

CÁC PHẢN ỨNG HOÁ HỌC

(Tài bản lần thứ năm)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM

Công ty CP Dịch vụ xuất bản Giáo dục Hà Nội -- Nhà xuất bản Giáo dục Việt Nam giữ quyền công bố tác phẩm.

19 – 2010/CXB/407 – 2244/GD

Mã số : 7K589h0 – DAI

LỜI NÓI ĐẦU

Hoá học ngày nay đang ở vào thời kì phát triển mạnh mẽ. Các vấn đề lí thuyết được hoàn thiện, mở rộng và đổi mới. Các thành tựu trong nghiên cứu và trong sản xuất ngày càng đa dạng, phong phú. Các phương pháp thực nghiệm ngày càng tinh vi và hữu hiệu đã làm cho kho tàng kiến thức hoá học ngày càng đồ sộ hơn. Trước bối cảnh đó, cả người học, người dạy và người nghiên cứu càng phải nắm vững cơ sở lí thuyết của những biến đổi hoá học, trước hết là của các phản ứng hoá học.

Cuốn sách này nhằm cung cấp những kiến thức về :

- Cơ sở của Nhiệt động lực học hoá học.
- Cơ sở của Động hoá học.
- Mối liên hệ giữa thành phần, cấu tạo và tính chất của chất tan, dung môi và dung dịch, đặc biệt là những hiểu biết mới về dung môi lỏng và sự sonvat hoá.
- Lí thuyết axit - bazơ và phản ứng axit - bazơ, đặc biệt là việc phân biệt lực axit - bazơ trong nước và trong dung môi khác với nước. Độ axit trong và ngoài phạm vi thang pH.
- Phản ứng oxi hoá - khử, cơ chế phản ứng, lực oxi hoá - khử, đặc biệt là những ứng dụng của phản ứng oxi hoá - khử trong công nghiệp hoá chất, trong lĩnh vực môi trường và trong cuộc sống thường ngày.

Các nội dung trên được viết ở hai mức độ khác nhau : mức độ cơ bản và mức độ nâng cao. Các mục có ghi dấu * là những kiến thức nâng cao, mở rộng và đi sâu vào cơ sở lí thuyết các phản ứng hoá học.

Bằng việc kết hợp hai yêu cầu cơ bản và nâng cao, chúng tôi hi vọng rằng cuốn sách này không những là giáo trình giảng dạy cho sinh viên các ngành có học môn Hoá học mà còn đối với cả sinh

viên các năm cuối và học viên cao học các trường Đại học và Cao đẳng thuộc chuyên ngành Hoá học. Đồng thời cuốn sách còn là tài liệu tham khảo cho giáo viên Trung học phổ thông, giảng viên hoá học các trường Đại học, Cao đẳng và các cán bộ nghiên cứu hoá học.

Sách gồm chín chương, được phân công biên soạn như sau :

PGS Đặng Trần Phách : từ chương I đến chương V.

PGS Trần Thị Đà : từ chương VI đến chương IX.

Cuốn sách chắc còn thiếu sót. Các tác giả chân thành cảm ơn những ý kiến đóng góp và phê bình của các đồng nghiệp và các bạn đọc.

Các tác giả

MỤC LỤC

Lời nói đầu	3
Mục lục	5

Chương 1

NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

1.1. Một số khái niệm và định nghĩa cơ bản trong nhiệt động lực học	9
1.1.1. Hệ nhiệt động	9
1.1.2. Trạng thái của một hệ. Thông số trạng thái	10
1.1.3. Biến đổi của một hệ	10
1.1.4. Hàm trạng thái	10
1.1.5. Công và nhiệt	12
1.2. Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động lực học	
1.2.1. Phát biểu nguyên lý I	14
1.2.2. Hàm trạng thái nội năng U	15
1.2.3. Hàm trạng thái entanpi H	18
1.2.4. Nhiệt dung	18
1.3. Áp dụng nguyên lý thứ nhất của nhiệt động lực học vào Hoá học	22
1.3.1. Hiệu ứng nhiệt của phản ứng hoá học	22
1.3.2. Phương pháp tính hiệu ứng nhiệt	24
1.3.3. Sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ và áp suất	41
Bài tập	44

Chương 2

NGUYÊN LÝ THỨ HAI VÀ NGUYÊN LÝ THỨ BA CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

2.1. Nguyên lý thứ hai của nhiệt động lực học	48
2.1.1. Động cơ nhiệt	48
2.1.2. Phát biểu nguyên lý II	49
2.1.3. Chu trình Carnot	50
2.1.4. Định lý Carnot	52
2.1.5. Entropi. Chiều hướng và giới hạn của biến đổi trong hệ cô lập	53
2.1.6. Tính biến thiên entropi	55
2.2. Nguyên lý thứ ba của nhiệt động lực học	
Tính entropi tuyệt đối của một chất	58

2.2.1. Nguyên lý thứ ba của nhiệt động lực học	58
2.2.2. Cách tính entropi tuyệt đối của một chất	58
2.2.3. Tính biến thiên entropi trong một phản ứng hoá học	60
2.3. Entropi và xác suất nhiệt động	61
2.4. Chiều của những biến đổi trong hệ không cô lập	62
2.4.1. Các hàm trạng thái U, H, S, F, G	62
2.4.2. Điều kiện tự diễn biến của một hệ	64
2.4.3. Khả năng diễn biến của một phản ứng hoá học	65
2.5. Hoá thế	72
2.5.1. Các đại lượng mol phần	72
2.5.2. Hoá thế	73
2.5.3. Hoá thế của các khí	75
2.5.4. Hoá thế của các chất lỏng	76
Bài tập	79

Chương 3

CÂN BẰNG PHA

3.1. Một số khái niệm	84
3.2. Điều kiện tổng quát về cân bằng trong hệ dị thể	85
3.3. Quy tắc pha	86
3.4. Cân bằng pha trong hệ một cấu tử	87
3.4.1. Những hệ thức về cân bằng trong những sự chuyển pha loại một	88
3.4.2. Giản đồ pha của nước	91
Bài tập	93

Chương 4

CÂN BẰNG HOÁ HỌC

4.1. Điều kiện tổng quát của cân bằng hoá học	95
4.2. Khảo sát định lượng về cân bằng hoá học	96
4.2.1. Hằng số cân bằng	96
4.2.2. Cân bằng hoá học đồng thể	97
4.2.3. Cân bằng hoá học dị thể	103

4.3. Quan hệ giữa biến thiên entanpi tự do và hằng số cân bằng	104
4.4. Sự chuyển dịch cân bằng	107
4.4.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ.	
Định luật Van t' Hopp	108
4.4.2. Ảnh hưởng của áp suất.	
Định luật Le chelier	112
Bài tập	116

Chương 5

CƠ SỞ CỦA ĐỒNG HOÁ HỌC

5.1. Một số khái niệm và định nghĩa cơ bản	120
5.1.1. Phản ứng đồng thể và phản ứng dị thể	120
5.1.2. Tốc độ phản ứng	120
5.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng	123
5.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ. Khái niệm về bậc phản ứng và phân tử số	123
5.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ – Năng lượng hoạt động hoá	126
5.3. Sự tích phân các phương trình động học của các phản ứng đơn giản	131
5.3.1. Phản ứng bậc không	132
5.3.2. Phản ứng bậc nhất	133
5.3.3. Phản ứng bậc hai	135
5.3.4. Phản ứng bậc n	139
5.4. Phương pháp xác định bậc phản ứng	139
5.4.1. Phương pháp dựa vào việc đo chu kì bán huỷ	139
5.4.2. Phương pháp vi phân	141
5.4.3. Phương pháp tích phân	141
5.4.4. Phương pháp cô lập của Ostwald	143
5.4.5. Phương pháp dùng tốc độ đầu V_0	144
5.5. Các phản ứng phức tạp	145
5.5.1. Các phản ứng thuận nghịch	145
5.5.2. Các phản ứng nối tiếp	147
5.5.3. Các phản ứng song song	150
5.6. Cơ chế phản ứng	152
5.6.1. Khái niệm về cơ chế phản ứng	152
5.6.2. Định luật về tốc độ và cơ chế phản ứng	153
5.6.3. Các chất trung gian có khả năng phản ứng.	
Nguyên lí Bodenstein	156

5.6.4. Phản ứng dây chuyền	158
5.7. Phản ứng quang hoá học	163
5.8. Xúc tác	167
5.8.1. Các định nghĩa	167
5.8.2. Xúc tác đồng thể	168
5.8.3. Xúc tác dị thể	173
5.8.4. Xúc tác enzim hay xúc tác men	176
5.9. Thuyết va chạm hoạt động	182
5.10. Thuyết phức chất hoạt động	184
Bài tập	189

Chương 6

DUNG DỊCH

6.1. Khái niệm chung về dung dịch	198
6.1.1. Một số định nghĩa	198
6.1.2. Nồng độ dung dịch	203
6.2. Dung môi lỏng	206
6.2.1. Cấu trúc chất lỏng	206
6.2.2. Phân loại dung môi	208
6.2.3. Momen lưỡng cực và Hằng số điện môi	213
6.3. Sự sonvat hoá	215
6.3.1. Khái niệm sonvat hoá	215
6.3.2. Lực giữa các phân tử trong dung dịch và sự sonvat hoá	216
6.4. Dung dịch lỏng	222
6.4.1. Ảnh hưởng của các yếu tố entanpi và entropi đến quá trình hoà tan	222
6.4.2. Dung dịch khí - lỏng	224
6.4.3. Dung dịch lỏng - lỏng	227
6.4.4. Dung dịch rắn - lỏng	229
6.4.5. Định luật phân bố. Sự chiết	231
6.5. Dung dịch chứa chất tan không điện li, không bay hơi	232
6.5.1. Sự giảm áp suất hơi bão hòa của dung dịch	232
6.5.2. Độ tăng nhiệt độ sôi và độ giảm nhiệt độ đông đặc của dung dịch	234
6.5.3. Áp suất thẩm thấu	236
6.5.4. Xác định phân tử khối của chất tan	238
6.6. Dung dịch chất điện li	239
6.6.1. Các "tính chất nồng độ" của dung dịch chất điện li	239
6.6.2. Sự phân li của các chất trong dung dịch nước	241

6.6.3. Độ điện li. Hằng số điện li	243
6.6.4. Dung dịch chất điện li mạnh	247
6.7. Dung dịch chất điện li ít tan	248
6.7.1. Tích số tan	248
6.7.2. Tích số tan và sự kết tủa	254
6.7.3. Tích số tan và sự hoà tan các kết tủa hợp chất ion	256
6.8. Cân bằng của các ion phức	258
6.8.1. Sự hình thành các ion phức	259
6.8.2. Sự tạo phức và độ tan của hợp chất ion ít tan	263
6.8.3. Sự tạo phức và sự hoà tan các hidroxit lưỡng tính	265
Bài tập	266

Chương 7

PHẢN ỨNG AXIT - BAZƠ

7.1. Tính chất độc đáo của proton	268
7.2. Thuyết axit - bazơ Areniuyt	269
7.3. Thuyết axit - bazơ của Bronstet và Lauri	270
7.4. Lực axit - bazơ Bronstet	275
7.4.1. Tích số ion của nước	275
7.4.2. Khái niệm về pH và pK	276
7.4.3. Xác định pH, chất chỉ thị	278
7.4.4. Lực axit	280
7.4.5. Lực bazơ	286
7.4.6. Mối quan hệ giữa lực của axit và lực của bazơ liên hợp với nó	289
7.4.7. Những yếu tố ảnh hưởng đến lực axit và bazơ Bronstet	290
7.5.* Tích số ion của dung môi proton	295
7.6. Phân biệt lực axit - bazơ Bronstet trong các dung môi	296
7.6.1. Trong dung môi nước	296
7.6.2. Trong dung môi khác nước	300
7.6.3. Hàm axit, pH hiệu dụng và pK_a quy đổi. Siêu axit	304
7.7. Lực axit-bazơ trong pha khí	312
7.8. Dung dịch đậm	317
7.8.1. Tính pH của dung dịch đậm	317
7.8.2. Tác dụng của dung dịch đậm	319
7.9. Sự dung môi phân của muối	321

7.9.1. Sự thủy phân của muối	321
7.9.2. Hằng số thủy phân và độ thủy phân	325
7.9.3.* Sự dung môi phân của các muối	332
7.10. Phản ứng trung hoà.	
Chuẩn độ axit - bazơ	332
7.10.1. Phản ứng trung hoà	332
7.10.2. Chuẩn độ axit - bazơ	337
7.11.* Thuyết các hệ dung môi	345
7.12. Thuyết axit - bazơ Liuyt	349
7.12.1. Axit, bazơ và phản ứng axit - bazơ theo Liuyt	349
7.12.2.* Một số loại axit Liuyt thường gặp	352
7.13.* Phản ứng axit và bazơ dị thể	359
Bài tập	365

Chương 8

PHẢN ỨNG OXI HOÁ - KHỬ

8.1. Phản ứng oxi hoá - khử	367
8.1.1. Số oxi hoá và phản ứng oxi hoá - khử	367
8.1.2. Phản ứng oxi hoá - khử theo cơ chế chuyển electron	371
8.1.3. Phản ứng oxi hoá - khử theo cơ chế chuyển nguyên tử	372
8.1.4. Cân bằng phương trình phản ứng oxi hoá - khử	377
8.2. Thế điện cực	381
8.2.1. Điện cực và thế điện cực	381
8.2.2. Pin Ganvani	384
8.2.3. Năng lượng Gip và sức điện động của pin	387
8.2.4. Phương pháp xác định thế điện cực. Thế điện cực chuẩn	388
8.3. Ứng dụng thế điện cực chuẩn	394
8.3.1. Lực tương đối của các chất oxi hoá và chất khử	394
8.3.2. Dựa vào thế điện cực chuẩn để viết phản ứng oxi hoá - khử tự diễn biến	396
8.3.3. Tính sức điện động của pin Ganvani và biến thiên năng lượng Gip ở điều kiện chuẩn	399
8.3.4. Dự đoán chiều diễn biến của phản ứng oxi hoá - khử	401

8.4. Dây điện thế của các kim loại	402
8.4.1. Các yếu tố ảnh hưởng tới thế điện cực của các kim loại	402
8.4.2. Dây hoạt động hoá học và dây điện thế của các kim loại	405
8.4.3. Sử dụng dây điện thế	407
8.4.4. Hoạt động hoá học của phi kim	411
8.5. Ảnh hưởng của nồng độ đến thế điện cực và sức điện động của pin	412
8.5.1. Phương trình Nernst	412
8.5.2. Hiệu ứng của sự thay đổi nồng độ	413
8.5.3. Hiệu ứng của sự tạo thành hợp chất ít tan	415
8.5.4. Hiệu ứng của sự tạo phức	416
8.5.5. Hiệu ứng của môi trường	420
8.6. Sức điện động và chiều của phản ứng oxi hoá - khử	421
8.6.1. Sức điện động chuẩn của pin và hằng số cân bằng của phản ứng oxi hoá - khử	421
8.6.2. Sức điện động của pin và chiều của phản ứng oxi hoá - khử	423
8.6.3.* Yếu tố động học	426
8.7.* Sự bền oxi hoá - khử trong nước	429
8.7.1. Xây dựng miền bền nhiệt động của nước	429
8.7.2. Sử dụng miền bền của nước	431
8.7.3. Ảnh hưởng của quá thế	432
8.8.* Các giản đồ dữ kiện thế	432
8.8.1. Giản đồ Latimer	433
8.8.2. Ứng dụng của giản đồ Latimer	435
8.8.3. Giản đồ FROST	441
8.8.4. Sử dụng giản đồ Frost	442
8.8.5. Giản đồ Frost có điều kiện	445
8.9.* Khuynh hướng bền của các trạng thái oxi hoá của kim loại	446
8.9.1. Các kim loại họ d	446
8.9.2. Các kim loại nhóm IB, IIB và các kim loại họ p	447
8.9.3. Các kim loại họ lantan	448
8.9.4. Các kim loại họ actini	449
Bài tập	451

Chương 9

MỘT SỐ VẤN ĐỀ ỨNG DỤNG CỦA PHẢN ỨNG OXI HÓA - KHỬ

9.1. Pin trong cuộc sống	453
9.1.1. Pin sơ cấp (pin không nạp điện lại)	453
9.1.2. Pin cấp hai (pin tái nạp, còn gọi là ắc quy)	455
9.1.3. Pin nhiên liệu	458
9.1.4.* Những phức tạp mới	459
9.1.5. Pin nồng độ	461
9.2. Điện phân	464
9.2.1. Cấu tạo và hoạt động của bình điện phân	464
9.2.2. Thế phóng điện. Quá thế	467
9.2.3. Tiên đoán sản phẩm điện phân	470
9.2.4. Các định luật về sự điện phân	476
9.2.5. Ứng dụng của sự điện phân	477
9.3.* Tách các đơn chất từ hợp chất	478
9.3.1. Nhiệt động học của quá trình khử oxi kim loại	478
9.3.2. Khử quặng oxit bằng chất khử	483
9.3.3. Sự khử quặng oxit bằng phương pháp điện phân	487
9.3.4. Tách các nguyên tố bằng phương pháp oxi hoá	489
9.4. Sự ăn mòn kim loại và hợp kim	492
9.4.1. Khái niệm về sự ăn mòn kim loại	492
9.4.2.* Giản đồ Pourbaix	493
9.4.3.* Nước thiên nhiên	496
9.4.4.* Sự ăn mòn sắt	498
9.4.5. Chống ăn mòn sắt	499
Bài tập	501
Tài liệu tham khảo	503

Chương 1

NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

Nhiệt động lực học là khoa học được hình thành vào giữa thế kỉ 19. Ngày nay, nhiệt động lực học bao gồm : nhiệt động lực học vật lí, nhiệt động lực học kĩ thuật và nhiệt động lực học hoá học.

Nhiệt động lực học hoá học là khoa học ứng dụng những nguyên lí của nhiệt động lực học vật lí vào việc nghiên cứu các hiện tượng hoá học. Đây là nội dung của các chương I, II, III và IV.

1. 1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNH NGHĨA CƠ BẢN TRONG NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

1.1.1. HỆ NHIỆT ĐỘNG

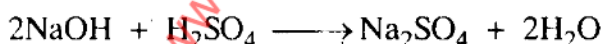
Hệ nhiệt động, được gọi tắt là *hệ*, là phần của Vũ trụ gồm một số rất lớn tiểu phân cấu tạo (nguyên tử, phân tử hay ion) đang được nghiên cứu và được phân cách với phần còn lại của Vũ trụ - *môi trường ngoài* - bằng một ranh giới thực hay ảo.

Hệ mở là hệ có thể trao đổi với môi trường ngoài cả chất lẫn năng lượng.

Thí dụ : Khi đun sôi một siêu nước thì nhiệt được truyền từ bên ngoài vào hệ, còn hệ thì mất chất ra bên ngoài dưới dạng hơi nước.

Hệ kín là hệ chỉ trao đổi năng lượng với môi trường ngoài.

Thí dụ : Khi cho xút tác dụng với axit sunfuric trong một bình kín :



hệ không mất chất, nhưng hệ đã cung cấp năng lượng cho môi trường ngoài vì phản ứng toả nhiệt.

Hệ cô lập là hệ không trao đổi cả chất lẫn năng lượng với môi trường ngoài.

Thí dụ : Một bình Dewar¹ chứa các chất phản ứng được đậy kín và bao phủ bằng một lớp cách nhiệt thật dày để cho chất và năng lượng không được trao đổi với môi trường ngoài.

Nếu trong hệ không có mặt phân cách giữa phần này và phần khác, mà qua đó tính chất vĩ mô của hệ thay đổi đột biến thì hệ được gọi là *đồng thể*. Trong trường hợp ngược lại, hệ là *dị thể*.

Thí dụ : Một cốc nước là một hệ đồng thể, một cốc nước có chứa thêm vài mẫu nước đá là một hệ dị thể.

¹ Một loại bình cách nhiệt.

Toàn bộ phần đồng thể của một hệ, mà ở đó thành phần hoá học và tính chất vật lí tại mọi điểm đều đồng nhất được gọi là một *pha*.

Hệ dị thể trong thí dụ ở trên là hệ hai pha.

1.1.2. TRẠNG THÁI CỦA MỘT HỆ. THÔNG SỐ TRẠNG THÁI

Trạng thái của một hệ nhiệt động được xác định bởi một tập hợp các trị số của các đại lượng vĩ mô có thể đo được như thể tích, nhiệt độ, áp suất, khối lượng ... Các đại lượng này được gọi là các *thông số trạng thái* hay *các thông số nhiệt động*.

Người ta chia các thông số trạng thái làm hai loại :

Các *thông số cường độ* như : nhiệt độ, áp suất, nồng độ, chiết suất, tỉ khối, độ nhớt ... Chúng không phụ thuộc vào lượng chất của hệ.

Các *thông số khuếch độ* (variable extensive) như thể tích, khối lượng ... Chúng tỉ lệ với lượng chất của hệ.

Trạng thái của hệ mà ở đó các thông số cường độ tại mọi chỗ của hệ đồng đều và có giá trị xác định được gọi là *trạng thái cân bằng*.

1.1.3. BIẾN ĐỔI CỦA MỘT HỆ

Một hệ nhiệt động biến đổi khi trạng thái của hệ thay đổi. Điều này tương ứng với sự biến thiên của một hay nhiều thông số trạng thái. Biến đổi được xác định nếu trạng thái đầu và trạng thái cuối được biết rõ. Đường biến đổi chỉ được xác định khi trạng thái đầu, trạng thái cuối và tất cả các trạng thái trung gian mà hệ đã trải qua đều được biết.

Một biến đổi được gọi là *hở* khi trạng thái đầu và trạng thái cuối của hệ khác nhau.

Một biến đổi được gọi là *kín* khi trạng thái đầu và trạng thái cuối của hệ giống nhau. Biến đổi kín còn được gọi là *chu trình*.

Một biến đổi được gọi là *thuận nghịch* nếu những trạng thái trung gian mà hệ trải qua được xem như trạng thái cân bằng. Có thể xác định đơn giản tính thuận nghịch của một biến đổi bằng cách xét xem biến đổi ngược lại có thể xảy ra được hay không, khi chỉ thay đổi chút ít trị số của một hay nhiều thông số trạng thái.

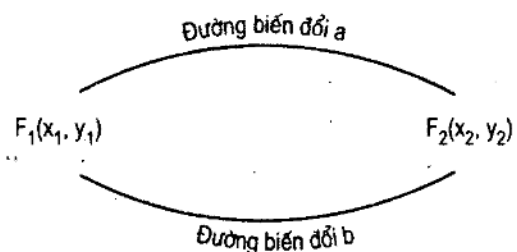
Biến đổi được gọi là *đoạn nhiệt* nếu nó diễn ra trong điều kiện hệ không trao đổi nhiệt với môi trường ngoài.

Khi biến đổi được thực hiện trong điều kiện áp suất không đổi, nó được gọi là *biến đổi đẳng áp*, còn trong điều kiện thể tích không đổi — *biến đổi đẳng tích*.

1.1.4. HÀM TRẠNG THÁI

1.1.4.1. Định nghĩa

Một hàm F của các thông số trạng thái x, y sẽ là một hàm trạng thái nếu giá trị của nó, đối với một trạng thái của hệ, chỉ phụ thuộc vào các



mm