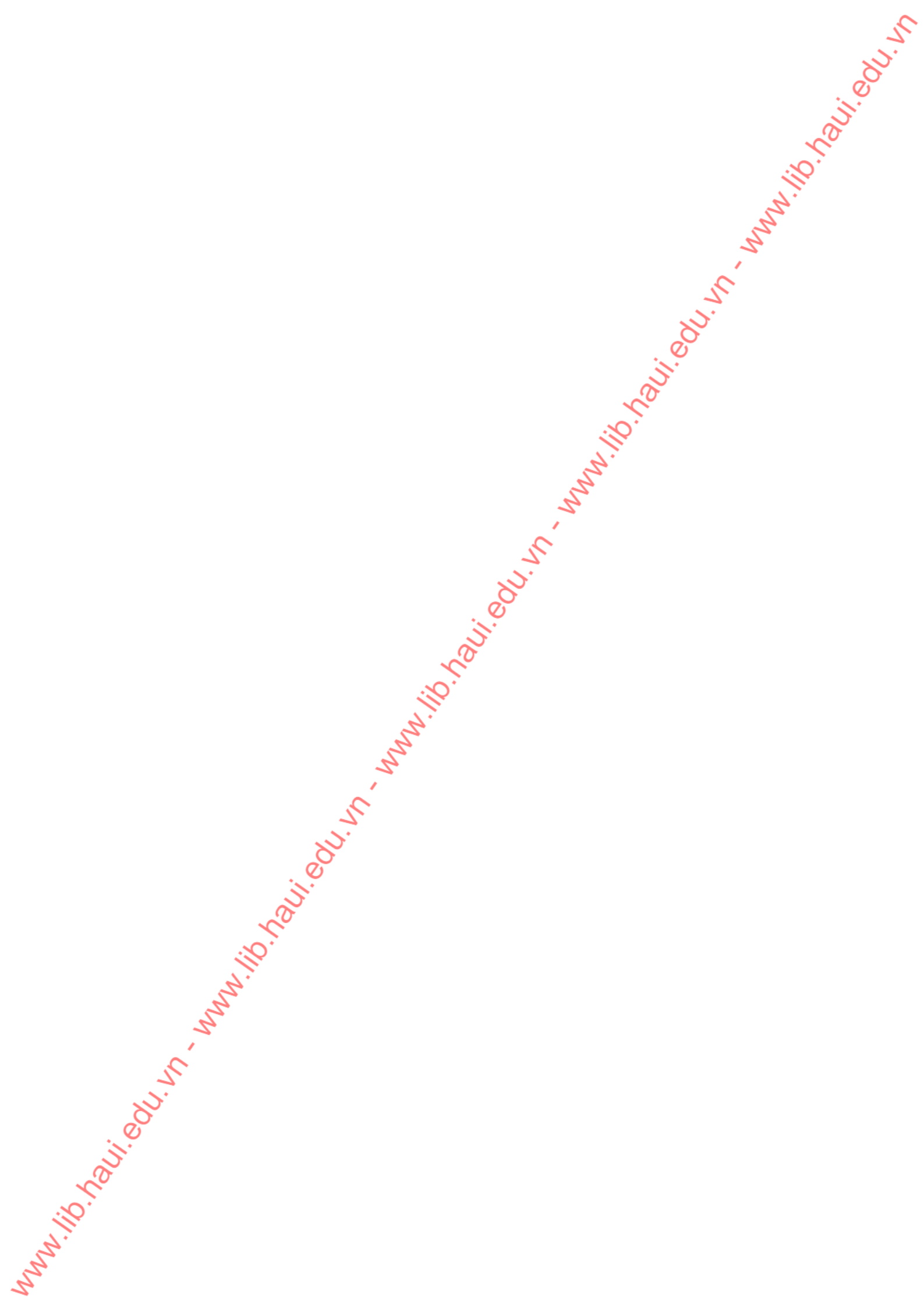


Đào Đình Thức

CƠ SỞ LÝ THUYẾT CÁC QUÁ TRÌNH HOÁ HỌC



NHÀ XUẤT GIÁO DỤC - 2010



I MỘT SỐ VẤN ĐỀ CƠ SỞ CỦA HOÁ HỌC

1.1. CÁC ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN CỦA HOÁ HỌC

Trong lịch sử phát triển của hoá học, các định luật *bảo toàn khối lượng* (Lavoisier, 1743 – 1794), *thành phần không đổi* (Proust J.L, 1754 – 1826), *tỉ lệ bội* (Dalton. J, 1766 – 1850), *tỉ lệ thể tích* (Gay – Lussac, 1778 – 1850) và *Avogadro* (1776 – 1850) được xem là các định luật cơ bản của hoá học vì chúng đặt cơ sở cho sự hình thành học thuyết nguyên tử – phân tử, cơ sở của hoá học hiện đại, và là cơ sở cho những tính toán định lượng trong hoá học.

1.1.1. Định luật bảo toàn khối lượng

– *Định luật* : Khối lượng của các sản phẩm phản ứng bằng khối lượng của các chất tham gia phản ứng.

– *Nhận xét* : Theo vật lí học hiện đại, định luật bảo toàn khối lượng chỉ hoàn toàn đúng khi các phản ứng hoá học không kèm theo hiệu ứng nhiệt. Trong trường hợp ngược lại, khi phản ứng giải phóng hay hấp thụ một lượng nhiệt Q , khối lượng của hỗn hợp phản ứng phải giảm hay tăng một lượng Δm thoả mãn định luật Einstein (Anhxtanh) :

$$Q = \Delta m.C^2$$

Với C là tốc độ ánh sáng.

Tuy nhiên, do hiệu ứng nhiệt của các phản ứng hoá học chỉ vào khoảng 10^2 kJ/mol, sự thay đổi khối lượng tương ứng là :

$$\Delta m = \frac{Q}{C^2} = \frac{10^2.10^3}{(3.10^8)^2} \approx 10^{-11} \text{ (kg)}$$

Vì sự thay đổi khối lượng là rất bé, có thể bỏ qua, trong hoá học người ta vẫn chấp nhận định luật bảo toàn khối lượng.

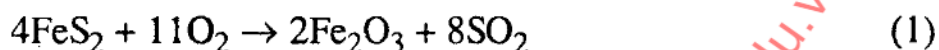
– *Ứng dụng* :

a) *Cân bằng các phương trình hoá học* : Sự bảo toàn khối lượng chứng tỏ trong phản ứng hoá học chỉ xảy ra sự đổi chỗ của các nguyên tử từ phân tử này sang phân tử khác. Nói cách khác, trong phản ứng hoá học số nguyên tử của mỗi

nguyên tố được bảo toàn. Do đó, số nguyên tử của mỗi nguyên tố ở hai vế của phương trình phản ứng hoá học phải bằng nhau.

b) *Tính khối lượng của các chất tham gia phản ứng và các sản phẩm phản ứng theo quy tắc tỉ lệ thuận dựa theo phương trình phản ứng.*

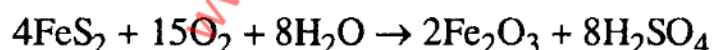
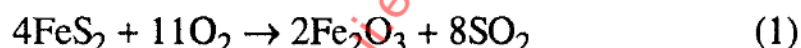
Ví dụ : Quá trình điều chế H_2SO_4 được thực hiện qua các phản ứng sau :



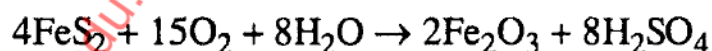
Có thể điều chế được bao nhiêu kg H_2SO_4 nguyên chất từ 1 kg pirit (FeS_2) nguyên chất ?

Giải :

Cách 1 : Tìm phương trình phản ứng tổng cộng bằng cách nhân (2) với 4 và nhân (3) với 8 :



Từ phương trình phản ứng tổng cộng thu được, ta có :



$$4.120 \text{ g} \quad \quad \quad 8.98 \text{ g}$$

$$1000 \text{ g} \quad \quad \quad x \text{ g ?}$$

$$x = \frac{1000.8.98}{4.120} = 1630 \text{ g hay } 1,63 \text{ kg.}$$

Như vậy, từ 1 kg pirit sắt có thể điều chế được 1,63 kg H_2SO_4 nguyên chất.

Cách 2 : Vận dụng định luật bảo toàn khối lượng dưới dạng bảo toàn số nguyên tử của mỗi nguyên tố. Trong quá trình phản ứng, lưu huỳnh trong pirit sắt chuyển sang H_2SO_4 . Theo định luật bảo toàn số nguyên tử, từ 1 phân tử FeS_2 , phải thu được 2 phân tử H_2SO_4 :

$$\begin{array}{ccc}
 \text{FeS}_2 & \longrightarrow & 2\text{H}_2\text{SO}_4 \\
 120 \text{ g} & & 2.98 \text{ g} \\
 1000 \text{ g} & & x \text{ g ?} \\
 x = \frac{1000.2.98}{120} = 1630 \text{ g hay } 1,63 \text{ kg.}
 \end{array}$$

Cách giải này áp dụng thuận lợi cho các trường hợp không biết các phản ứng trung gian.

1.1.2. Định luật thành phần không đổi

– *Định luật* : Một hợp chất, dù điều chế bằng cách nào cũng luôn luôn có thành phần không đổi.

– *Ví dụ* : Nước, dù điều chế bằng các phản ứng khác nhau như :

Đốt hidro trong oxi,

Đốt hidrocarbon trong oxi (hay trong không khí),

Phản ứng giữa một axit và một bazơ,

Khử đồng oxit bằng hidro ,...

Luôn luôn có tỉ lệ :

Khối lượng hidro : khối lượng oxi = 1 : 8.

– *Ứng dụng* : Mỗi hợp chất được đặc trưng bằng một công thức hoá học.

– *Nhận xét* : Định luật thành phần không đổi chỉ hoàn toàn đúng đối với các chất khí và chất lỏng khối lượng phân tử thấp. Đối với các chất rắn, do những khuyết tật của mạng tinh thể, thành phần của hợp chất thường không ứng đúng với công thức hoá học. Ví dụ, sắt sunfua điều chế bằng các phương pháp khác nhau có thành phần Fe_{1-x}S , với x dao động từ 0 đến 0,005 ; trong titan oxit điều chế bằng các phương pháp khác nhau, tỉ lệ O : Ti dao động từ 0,58 đến 1,33. Điều tương tự cũng xảy ra đối với các polime. Các phân tử của 1 polime có thể chứa số monome khác nhau. Ví dụ : polietilen $(\text{C}_2\text{H}_4)_n$ có $n = 10^3 \div 10^6$.

1.1.3. Định luật tỉ lệ bội

– *Định luật* : Nếu hai nguyên tố tạo thành với nhau một số hợp chất hoá học thì những phần khối lượng của nguyên tố này kết hợp với cùng một khối lượng của nguyên tố kia sẽ tỉ lệ với nhau như tỉ lệ của các số nguyên đơn giản.

– Ví dụ : Nitơ và oxi tạo thành với nhau các oxit : N_2O ; NO ; N_2O_3 ; NO_2 ; N_2O_5 . Các khối lượng của oxi kết hợp với cùng một khối lượng của nitơ, ví dụ 7 g, sẽ là :

N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
4 g	8 g	12 g	16 g	20 g
$4 : 8 : 12 : 16 : 20 = 1 : 2 : 3 : 4 : 5$				
tỉ lệ của các số nguyên đơn giản.				

1.1.4. Định luật tỉ lệ thể tích

– *Định luật* : Ở cùng điều kiện nhiệt độ và áp suất, thể tích của các khí phản ứng với nhau, cũng như thể tích của các khí tạo thành trong phản ứng, tỉ lệ với nhau như tỉ lệ của các số nguyên đơn giản.

– Ví dụ :

a) Trong phản ứng : hidro + clo $\longrightarrow$ hidroclorua



$$V_{H_2} : V_{Cl_2} : V_{HCl} = 1 : 1 : 2$$

b) Trong phản ứng : nitơ + hidro $\longrightarrow$ amoniac

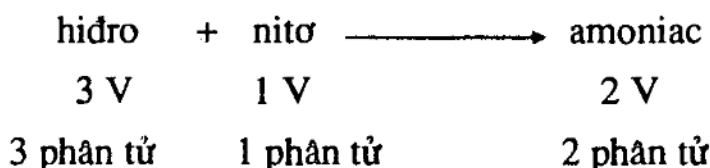


$$V_{N_2} : V_{H_2} : V_{NH_3} = 1 : 3 : 2$$

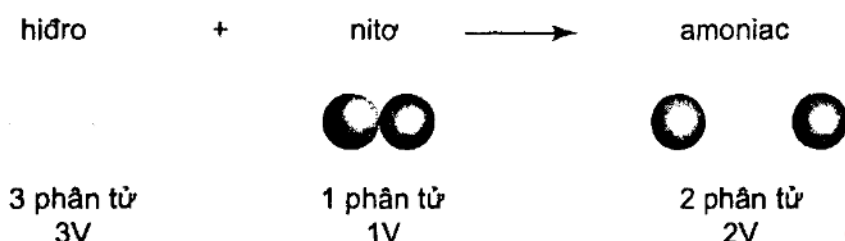
1.1.5. Định luật Avogadro (Avôgađrô)

– Để giải thích định luật tỉ lệ thể tích Gay – Lussac, Avogadro đã đưa ra một giả thuyết, sau này trở thành định luật, là : Ở cùng một điều kiện nhiệt độ và áp suất, những thể tích bằng nhau của các khí đều chứa cùng một số phân tử.

– Áp dụng để giải thích, ví dụ, phản ứng giữa nitơ và hidro (b). Vì ở cùng điều kiện nhiệt độ và áp suất các thể tích bằng nhau của các khí chứa cùng một số phân tử, cho nên tỉ lệ thể tích của các chất khí cũng chính là tỉ lệ phân tử :



Nếu giả thiết rằng các phân tử hydro và nitơ (các đơn chất khí) là những phân tử lưỡng nguyên tử, còn phân tử amoniac được tạo thành do sự kết hợp 1 nguyên tử nitơ và 3 nguyên tử hydro, ta có :



Định luật Gay – Lussac được giải thích một cách thoả đáng.

– *Hệ quả* : Từ định luật Avogadro suy ra :

+ Phân tử của hầu hết các đơn chất khí đều chứa 2 nguyên tử, trừ ozon (O_3) và các khí hiếm (đơn nguyên tử).

+ Thể tích mol của các khí ở điều kiện tiêu chuẩn

($P_0 = 101325 \text{ Pa} = 1,013 \text{ bar} = 1 \text{ atm}$; $T_0 = 273\text{K}$) là

$$V_0 = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3.$$

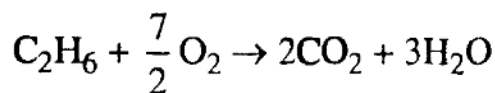
+ Số phân tử chứa trong 1 mol chất được gọi là số Avogadro

$$N = 6,023 \cdot 10^{23}$$

+ Tính thể tích của các khí tham gia phản ứng và các sản phẩm khí tạo thành sau phản ứng theo quy tắc tam suất.

Ví dụ : Tính thể tích không khí cần để đốt cháy hoàn toàn 10 lít etan, biết rằng không khí chứa 20 phần trăm oxi về thể tích. Thể tích các khí được đo ở cùng T và P.

Giải : Phương trình phản ứng đốt cháy etan :



$$1 \text{ V} \quad \frac{7}{2} \text{ V}$$

$$10 \text{ lít} \quad x \text{ lít ?}$$

$$x = \frac{10 \text{ lít} \times \frac{7}{2} \text{ V}}{1 \text{ V}} = 35 \text{ lít}$$

Thể tích không khí $V_{kk} = 35 \cdot 100 : 20 = 175 \text{ lít}$.

1.2. PHƯƠNG TRÌNH TRẠNG THÁI KHÍ

1.2.1. Phương trình trạng thái của khí lí tưởng

Những nghiên cứu về tính chất của các chất khí cho thấy rằng ở nhiệt độ không quá thấp và áp suất không quá cao (so với nhiệt độ và áp suất thường), phần lớn các khí tuân theo một hệ thức gọi là *phương trình trạng thái của khí lí tưởng* :

$$PV = nRT$$

với P : áp suất của khí,

V : thể tích của khí,

n : số mol khí,

T : nhiệt độ tuyệt đối,

R : hằng số, gọi là *hằng số khí*.

Các khí có tính chất thoả mãn phương trình này được gọi là *khí lí tưởng* (thể tích thực của phân tử bằng không, giữa các phân tử không có tương tác).

Nhận xét :

– Từ $PV = nRT$, với n mol khí xác định :

a) Khi $T = \text{const}$ thì $PV = \text{const}$. Đó là nội dung của định luật Boyle (Bôilơ)

b) Khi $P = \text{const}$ thì $\frac{V}{T} = \frac{nR}{P} = \text{const}$, hay $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$.

Đó là nội dung của định luật Charles (Saclơ).

c) Khi $V = \text{const}$ thì $\frac{P}{T} = \frac{nR}{V} = \text{const}$, hay $\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$.

Đó là nội dung của định luật Gay – Lussac.

Như vậy các định luật Boyle (Bôilơ), Charles và Gay – Lussac là những trường hợp riêng của một định luật chung được biểu diễn bằng phương trình trạng thái của khí lí tưởng.

– Khi $n = 1$, $PV = RT$ hay $\frac{PV}{T} = R = \text{const}$. Để tính giá trị của hằng số khí R

người ta có thể lấy các giá trị P , V , T tương ứng ở một điều kiện nào đó. Thường người ta lấy các giá trị ở điều kiện tiêu chuẩn.

$P_0 = 101325 \text{ Pa}$; $V_0 = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$, $T_0 = 273,15 \text{ K}$; khi đó :

$$R = \frac{101325 \text{ N/m}^2 \times 22,4141 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{273,15 \text{ K}} = 8,314 \text{ J/mol.K}$$

Chú ý : Giá trị của R phụ thuộc vào các đơn vị tương ứng của áp suất và thể tích :

– Khi P biểu diễn bằng atm, V biểu diễn bằng lít, $R = 0,082 \text{ l. atm/mol.K}$

– Khi P biểu diễn bằng mmHg, V biểu diễn bằng ml, $R = 62400 \text{ mmHg.ml/mol.K}$.

Trong thực tế người ta còn hay dùng một đơn vị khác của R là cal/mol. K, khi đó $R = 1,987 \text{ cal/mol.K}$.

1.2.2. Phương trình trạng thái của khí thực

Vì các phân tử khí thực có thể tích khác không, giữa các phân tử khí thực có tương tác, cho nên để mô tả tính chất của các khí thực bằng một phương trình trạng thái có dạng tương tự phương trình trạng thái của khí lí tưởng người ta phải đưa thêm vào các số hạng bổ chính, đặc trưng cho hai yếu tố này. Hệ thức thoả mãn điều kiện này là phương trình Van der Waals (Vandec Van) :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Trong đó : a là hằng số đặc trưng cho tương tác giữa các phân tử ;

b là hằng số đặc trưng cho kích thước của các phân tử.

Bảng 1.1 cho các giá trị của a và b đối với một số khí thực.

Bảng 1.1. GIÁ TRỊ CỦA a VÀ b CỦA MỘT SỐ KHÍ THỰC

Khí	He	Ne	Ar	H ₂	N ₂	O ₂
a	0,0341	0,211	1,35	0,244	1,39	1,36
b	0,0237	0,0171	0,0322	0,0266	0,0391	0,0381
Khí	Cl ₂	CO	CO ₂	NO ₂	CH ₄	NH ₃
a	6,94	1,49	3,59	3,78	2,25	4,17
b	0,0562	0,0399	0,0427	0,0441	0,0428	0,0371

Ghi chú : Thứ nguyên của a : $\text{l}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-2}$; b : $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$

Tuy nhiên, trong những tính toán gần đúng ở nhiệt độ không quá thấp và áp suất không quá cao, người ta vẫn áp dụng phương trình trạng thái của khí lí tưởng cho các khí thực.

1.2.3. Khái niệm về áp suất riêng

Khi có một hỗn hợp gồm các khí lí tưởng, trong đó số mol của một khí i nào đó là n_i . Tổng số mol khí của hỗn hợp sẽ là :

$$n = \sum_{i=1}^k n_i$$

Gọi thể tích của hỗn hợp là V , áp suất của hỗn hợp là P , thì :

$$PV = nRT = \sum n_i RT \longrightarrow P = \sum n_i \cdot \frac{RT}{V}$$

Áp suất riêng của khí i trong hỗn hợp là : $P_i = n_i \times \frac{RT}{V}$

$$\text{Từ đây ta có : } \frac{P_i}{P} = \frac{n_i \times \frac{RT}{V}}{\sum n_i \times \frac{RT}{V}} \text{ hay } P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot P$$

Đại lượng $n_i : \sum n_i$, kí hiệu x_i , được gọi là *phần mol của khí i trong hỗn hợp*
Ta nói : Áp suất riêng của một khí tỉ lệ với phần mol của nó trong hỗn hợp

$$P_i = x_i \cdot P$$

1.2.4. Thuyết động học các chất khí

Ở mục 1.2.1 chúng ta đã thấy rằng, đối với n mol khí lí tưởng, giữa áp suất P thể tích V và nhiệt độ tuyệt đối T có mối liên hệ khăng khít, được biểu diễn bằng phương trình :

$$PV = nRT$$

với R là hằng số khí.

Phương trình này được rút ra từ thực nghiệm. Câu hỏi được đặt ra là điều này được giải thích như thế nào ?

Để trả lời câu hỏi này các nhà khoa học đã xây dựng một mô hình, mà từ đó người ta không những tìm được phương trình trên, mà còn hiểu được những đặc trưng của cái gọi là "khí lí tưởng". Mô hình này về sau được gọi là *Thuyết động học các chất khí*.

Thuyết động học các chất khí được xây dựng trên cơ sở của 4 tiên đề :

- 1) Các phân tử khí lí tưởng có kích thước rất nhỏ so với khoảng cách giữa chúng đến mức có thể bỏ qua thể tích riêng của các phân tử ;
- 2) Các phân tử khí chuyển động không ngừng. Va chạm của các phân tử với thành bình chứa là nguồn gốc của áp suất mà khí gây nên trong bình ;
- 3) Các phân tử khí lí tưởng không tương tác với nhau, nghĩa là không đẩy nhau và cũng không hút nhau ;
- 4) Động năng trung bình của các phân tử tỉ lệ thuận với nhiệt độ tuyệt đối.

Tất nhiên các khí thực không thoả mãn các tiên đề này, nhưng chúng ta sẽ chứng minh rằng dựa trên các tiên đề này chúng ta có thể xây dựng được phương