

www.mientayvn.com

Dịch tiếng anh chuyên ngành khoa học tự nhiên và kĩ thuật.

Dịch các bài giảng trong chương trình học liệu mở của học viện MIT, Yale.

Tìm và dịch tài liệu phục vụ cho sinh viên làm seminar, luận văn.

Tại sao mọi thứ đều miễn phí và chuyên nghiệp ???

Trao i tr c tuy n t i:

www.mientayvn.com/chat_box_hoa.html

Chương 10: CÂN BẰNG TRONG DUNG DỊCH CHỈ TÍNH LỎNG

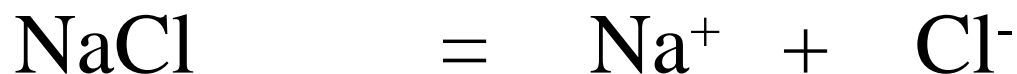
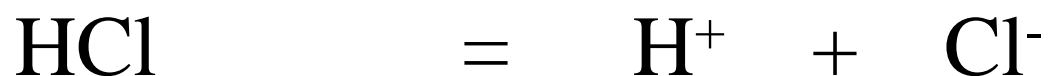
10.1 Các dd axit, bazơ, muối trong nước và tính chất của chúng

- Không tuân theo các định luật Raoult, Van't Hoff và áp suất thẩm thấu (π), giảm áp suất thẩm thấu hòa (ΔP), tăng nhiệt sôi và giảm nhiệt đông đặc (Δ_t). Các tính chất ($\Delta P, \Delta_t$) luôn luôn liên hệ với tính toán của định luật ó.
- Áp dụng các định luật trên phía thêm hệ số i như hệ số Van't Hoff
- Các dung dịch này dẫn điện vì có ion mang điện trong dung dịch có chất ion mang điện

10.2 Sự phân ly và các thuyết phân ly

- 10.2.1 Thuyết phân ly của Arrhenius:

Ngay sau khi hòa tan trong nước các axit, bazơ, muối phân ly thành nhúng ion dương (cation) và ion âm (anion)



Quá trình phân tử phân ly thành ion trong nước gọi là sự điện ly, còn chất phân ly thành ion trong dung dịch (hoặc khi đun nóng chảy) nước gọi là chất điện ly.

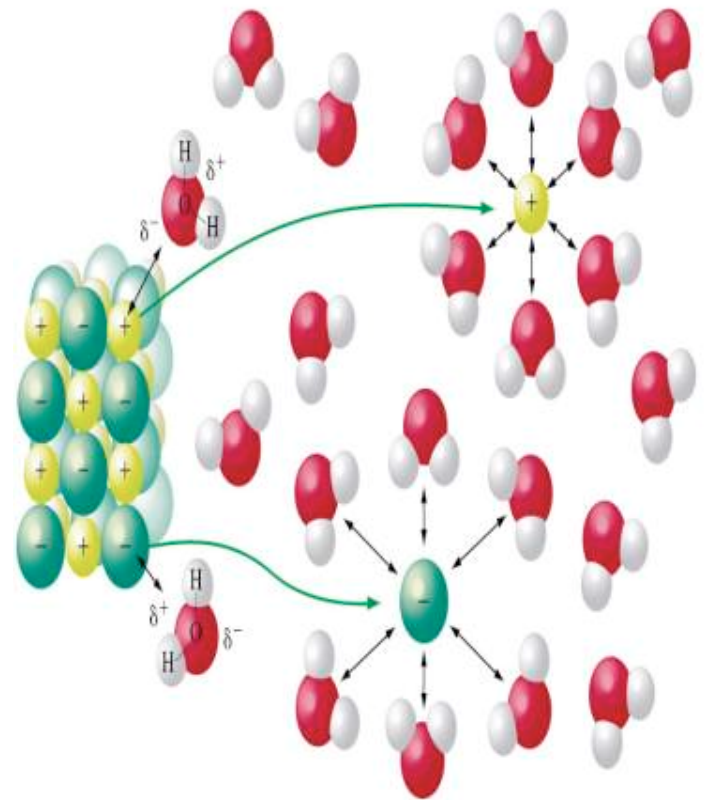
- Do sự ion ly này mà sự phân tử trong dung dịch chất ion ly cao hơn nhiều so với chất tan không ion ly. Vì vậy hằng số ion ly Van't Hoff luôn luôn lớn hơn 1 và ghi thích tại sao dễ dàng chúng dẫn điện
- Nhận định của thuyết là chất nói nên vai trò của dung môi, chất nói nên tác động của các phân tử trong dung dịch, ông cho rằng phân tử phân ly thành ion tự do

10.2.2 Thuyết phân ly của Kablukov- Cách phân ly

- Kablukov là người đầu tiên
đưa ra giả thuyết về sự
hydrat hóa ion

*Sự phân ly là sự phân ly của
các chất tan do tác động
của các tiểu phân dung môi
thành nên ion hydrat hóa*

- Cách cases phân ly



10.3 NHIÊN LÝ-PHÂN LOẠI CHẤT ĐIỆN LY



10.3.1 Phân loại

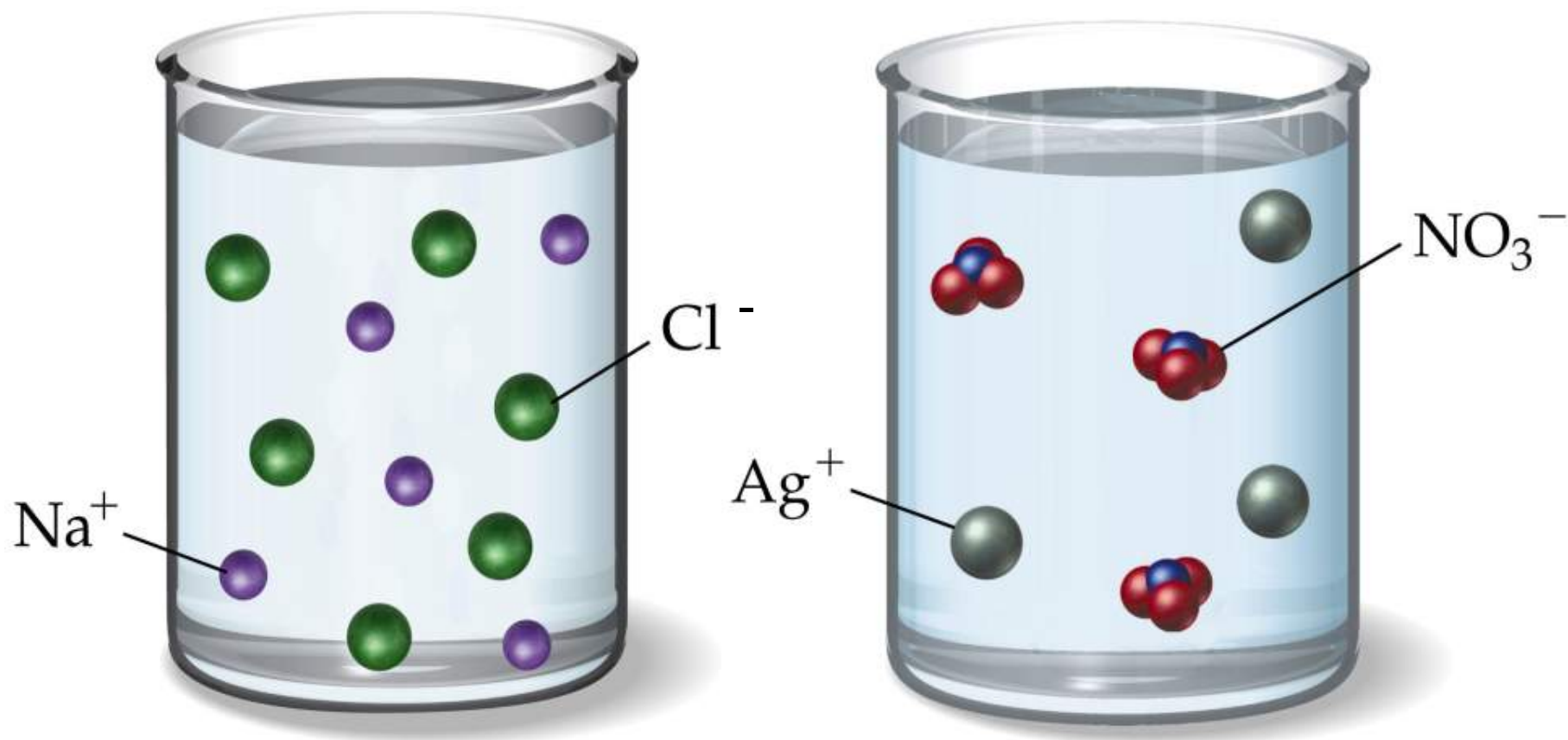
➤ Chất điện ly mạnh khi hòa tan vào nước tại các phân tử của chúng phân ly hoàn toàn thành ion.

Ví dụ: Các axit mạnh, các bazơ mạnh và hầu hết các muối trung tính.

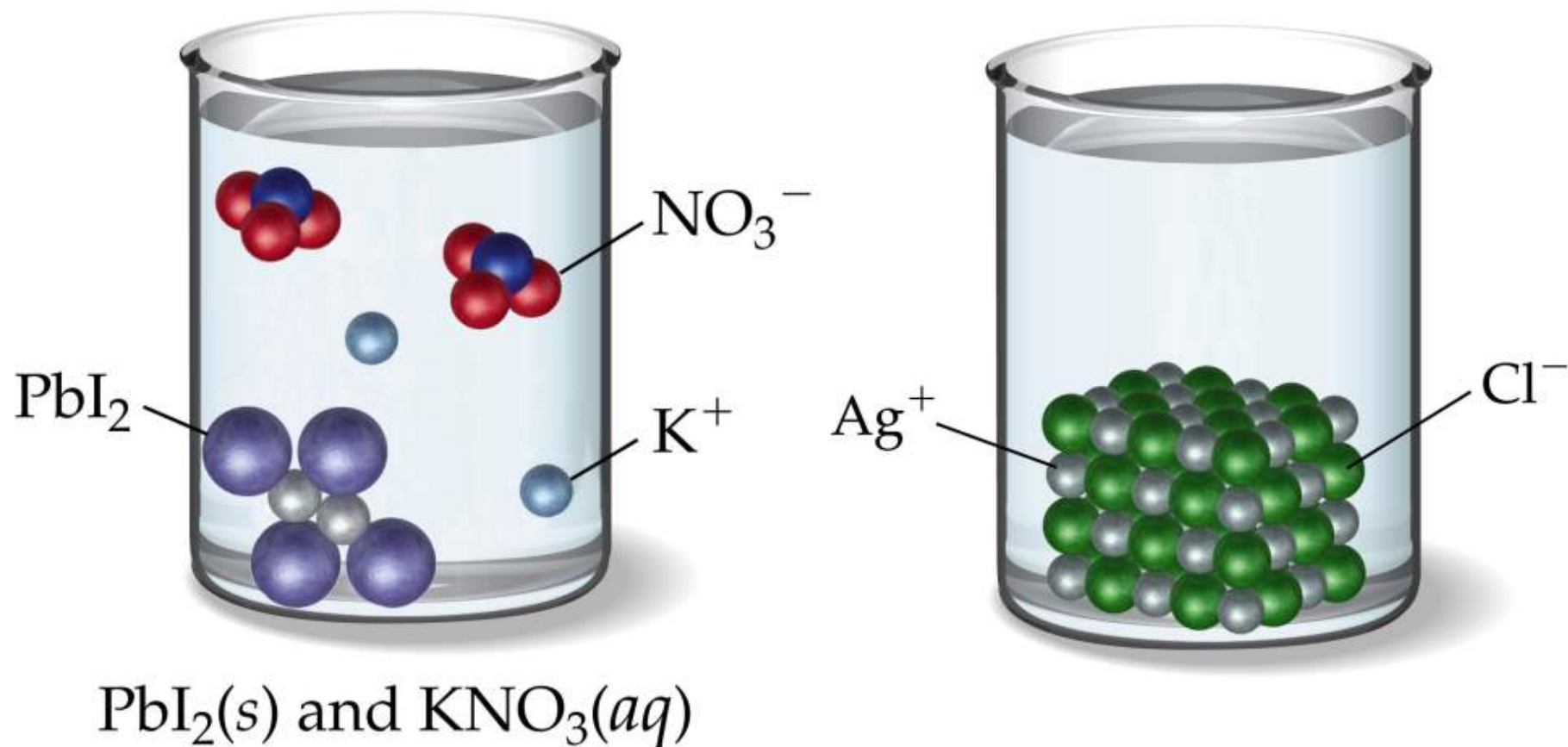
➤ Chất điện ly yếu khi hòa tan vào nước chỉ có một số nhỏ các phân tử phân li thành ion.

Ví dụ: Các axit hữu cơ, axit vô cơ yếu (CH_3COOH , HCN , $\text{H}_2\text{CO}_3, \dots$) các bazơ vô cơ yếu ($\text{NH}_4\text{OH} \dots$), bazơ hữu cơ (amin...), một số muối axit (NaHCO_3, \dots). và muối bazơ

★ Dung dịch ion ly



★ Dung dịch không i n ly



★ 10.3.2 Độ phân ly (α) hay % ion hóa

1 Khái niệm: Độ phân ly α là tỉ số giữa số mol chất đã phân ly thành ion (n) trên tổng số mol chất hòa tan (n_0)

$$\alpha = \frac{n}{n_0}$$

Độ phân ly của một số dd 0,1N

Dung dịch	α (%)	Dung dịch	α (%)
HCl	92,6	KOH	90
H ₂ SO ₄	60	Ba(OH) ₂	77
H ₂ C ₂ O ₄	50	NH ₄ OH	1,4
HF	9	KCl	86,2
CH ₃ COOH	1,4	MgCl ₂	76,5
HCN	0,0001	K ₂ SO ₄	77,2

2. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ phân ly α

Độ phân ly phụ thuộc vào:

- Bản chất chất tan
- Bản chất chất điện ly: độ phân ly càng lớn, tác động ion hóa càng lớn
- Nhiệt độ: nhiệt độ càng cao, α càng tăng, nhiệt độ càng thấp α càng giảm
- Nhiệt độ: ảnh hưởng của nhiệt độ phức tạp, tùy nhiên trong môi trường lỏng, trong môi trường khí độ phân ly tăng khi tăng nhiệt độ

3. Cách xác định chiết suất

a) Đo độ lệch góc khúc xạ của dung dịch chiết suất λ
Đo độ lệch góc khúc xạ là đo độ lệch của 1
nguồn sáng chiếu tới mặt phân cách 2 môi
trường cách nhau 1cm.

+ Đo độ lệch góc khúc xạ để tính vận tốc ánh sáng thành
trong dung dịch do đó nó tỉ lệ với chiết suất của dung
dịch $\lambda = k\alpha$

+ Khi độ lệch pha vô cùng lớn thì $\alpha = 1$ nên $k = \lambda_{\infty}$

$$V \text{ y } \alpha = (\lambda / \lambda_{\infty}) \cdot 100\%$$

Cách tính i n ly

b) Dựa vào hằng số Van't Hoff

Giả sử hòa tan n_0 phân tử chất điện ly có i n ly α .

Nếu 1 phân tử chất điện ly tạo thành ion

Vậy số phân tử chất điện ly là $n_0\alpha$ và cho $n_0\alpha$ ion, còn lại $(n_0 - n_0\alpha)$ phân tử chất điện ly.

$$\begin{aligned} \text{Do đó } i &= (n_0\alpha + n_0 - n_0\alpha) / n_0 \\ &= \alpha(-1) + 1 \end{aligned}$$

$$\text{hay } \alpha = (i-1) / (-1)$$

10.4 Cân bằng trong dd điện ly yếu và hằng số điện ly

- Hòa tan dd chất điện ly yếu



- $K = \frac{[A^{n+}]^m [B^{m-}]^n}{[A_m B_n]}$ K là hằng số điện ly hay hằng số ion hóa

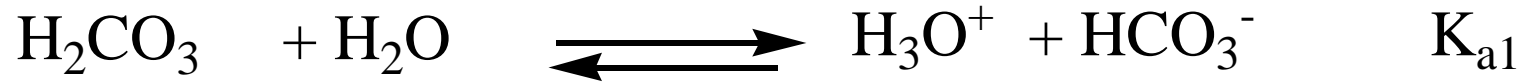
Giá trị của K chỉ phụ thuộc vào bản chất của chất điện ly, dm và t⁰

+ Nu hợp chất điện ly ra 2 ion (axit axetic, HCN...)

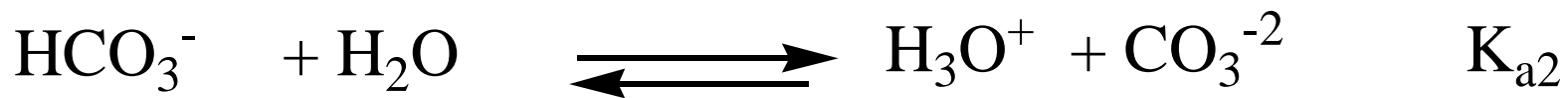
$$K = C \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

+ Nu $\alpha \ll 1$ ta có $1 - \alpha \approx 1 \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$

- i v i nh ng ch t i n ly y u $A_m B_n$ có m ho c n l n h n l nh axit ho c baz a b c, s phân ly xảy ra theo t ng b c và m i b c có h ng s phân ly c tr ng.
- Ví d axit cacbonic H_2CO_3

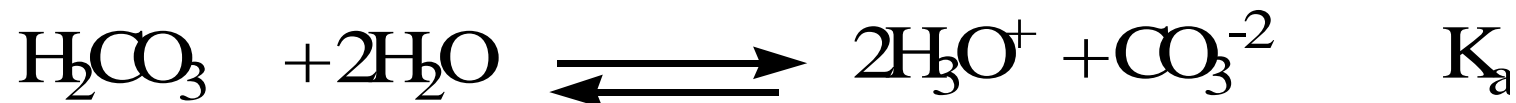


$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3][H_2O]} \quad \Rightarrow \quad K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$



$$\Rightarrow \quad K_{a2} = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

- Do ó



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_{a1} \times K_{a2}$$

Nh v y n u s i n l y c a c á c a x i t - b a z a b c th ì h n g s i n l y c a h p c h t b n g t í c h á c h n g s i n l y c a c á c b c

H n g s i n l y : b c 1 > b c 2 > b c 3

10.5 Cân bằng trong dd ch t i n ly m nh và ho t

- Trong dd n c, các ch t i n ly m nh th c t phân ly hoàn toàn



- B ng ch ng

+ Các dd ch t i n li m nh m c dù dd r t loãng c ng không tuân theo nh lu t tác d ng kh i l ng. Th c nghi m c ng ch ng minh trong dung d ch n c c a ch t i n ly m nh không t n t i các phân t trung hòa t do.

+ Tuy nhiên th c nghi m c ng cho th y i n ly không bao gi b ng 1 ($\alpha < 1$) và t ng t nh dd i n ly y u, nó t ng lên khi pha loãng và b ng 1 cho n khi vô cùng loãng.

- Debye và Hückel đã giải thích hiện tượng này là do có sự phân ly hoàn toàn, nồng độ ion l n, nên có lực hút, yếu giữa các tiểu phân trong dd (solvat hóa, tạo cặp ion...) nên có sự tính chất tương tự như dd chất điện ly yếu
- Như vậy nồng độ pha loãng thì tính chất của nó sẽ thay đổi theo chiều hướng giảm nồng độ điện ly tương ứng (mặc dù không phải là vậy)

- Do đó nồng độ của các chất trong hỗn hợp là *biểu thức*
- Lewis đưa ra khái niệm *nồng độ biểu thức hay hoạt độ* thay cho khái niệm nồng độ thông thường và ký hiệu là a
- Giữa hoạt độ và nồng độ có mối liên hệ

$$a = f.C$$

trong đó f là hệ số hoạt độ, nó phụ thuộc vào bản chất của chất trong hỗn hợp và nồng độ của nó

- Nếu thay a cho nồng độ thì áp dụng các luật tác động khối lượng

$$K = \frac{a_{A_n^+}^m a_{B_m^-}^n}{a_{A_m}^m a_{B_n}^n}$$

$$a_{A_m}^m a_{B_n}^n$$

10.6 Cân bằng ion của axit-bazơ

10.6.1 Cân bằng trong dung dịch nước và hằng số ion của nước



Hằng số cân bằng xác định bằng công thức

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

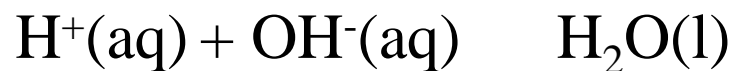
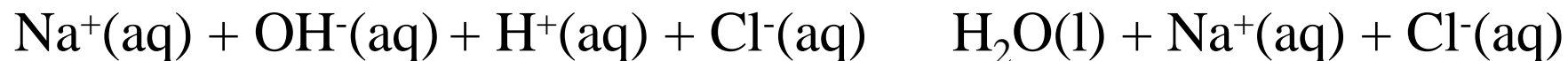
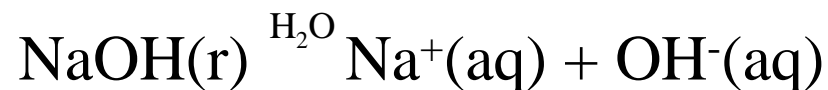
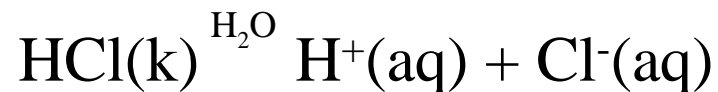
Tức là $K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = \text{const} = 1 \cdot 10^{-14}$ (ở 25°C)

Tích số ion của nước tính theo nhiệt độ

10.6.2 CÁC THUYẾT AXÍT VÀ BAZƠ



1. Thuyết axit-bazơ của Arrhenius

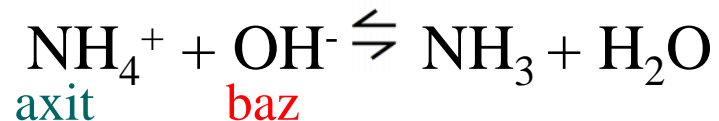
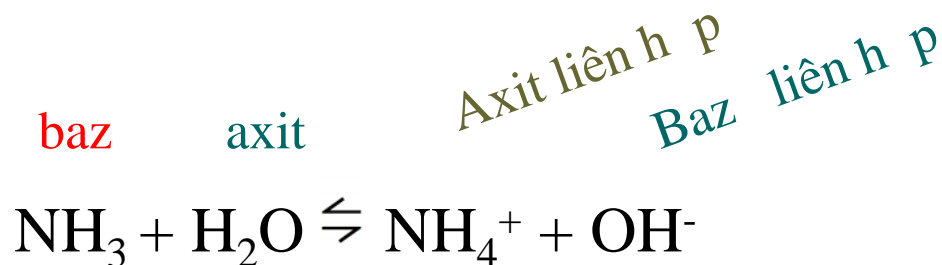


- Hạn chế :**
- Thuyết Arrhenius không áp dụng cho một số chất khi hoà tan trong nước không cho ra H^+ hoặc OH^-
 - Không cho thấy những hằng số của dung môi



2. Thuyết axit-baz theo Bronsted-Lauri

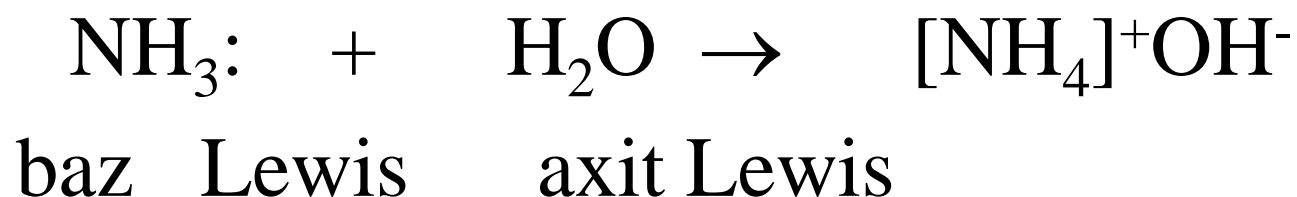
- Axit là chất nhường *proton*
- Baz là chất nhận *proton*.



Những chất không nhường hay cho proton là chất trung tính

3. Thuyết axit-baz Lewis

- Axit là những chất có khả năng nhận electron, còn bazơ là chất có khả năng nhường cặp electron liên kết phi trí



10.6.3 i l n g c tr n g cho m nh baz - H n g s baz K_b

Cho cân b n g $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$

$$K = \frac{[B H^+][OH^-]}{[B][H_2O]}$$

$$\text{H n g s baz } K_b = K[H_2O] = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

Ch s baz : $pK_b = -\lg K_b$

Ví d $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H_2O]}$$

$$K_b = K[H_2O] = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.85 \cdot 10^{-5}$$

$$pK_b(NH_3) = 4,75$$

10.6.4 Hằng số cân bằng của phản ứng phân ly axit K_a

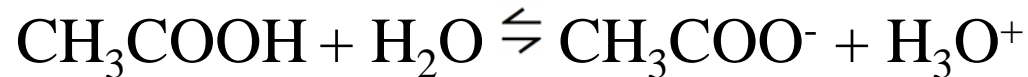
Cho cân bằng $A + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$

$$K = \frac{[B][H_3O^+]}{[A][H_2O]}$$

$$K_a = K[H_2O] = \frac{[B][H_3O^+]}{[A]}$$

thì $pK_a = -\lg K_a$ (gọi là hằng số axit)

Ví dụ



$$K_c = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH][H_2O]}$$

$$K_a = K_c[H_2O] = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = 1.85 \cdot 10^{-5}$$

Mối quan hệ giữa K_a và K_b của một cặp axit-baz liên hợp

$$K_a \times K_b = K_{H_2O}$$
$$pK_a + pK_b = pK_{H_2O} = 14 \quad (25^\circ C)$$

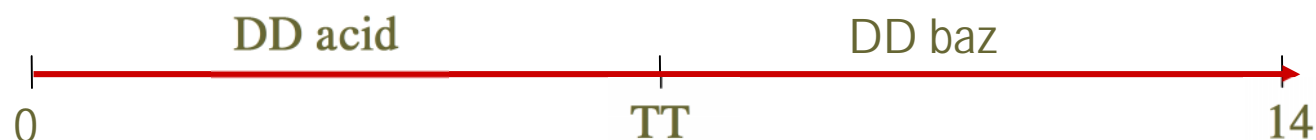
★ 10.6.6 pH của dung dịch

Khái niệm. Những dung dịch axit, bazơ loãng, nồng độ H^+ hoặc OH^- rất nhỏ nên có những con số để sử dụng hơn, người ta thường dùng các nilai lượng pH và pOH để định nghĩa như sau:

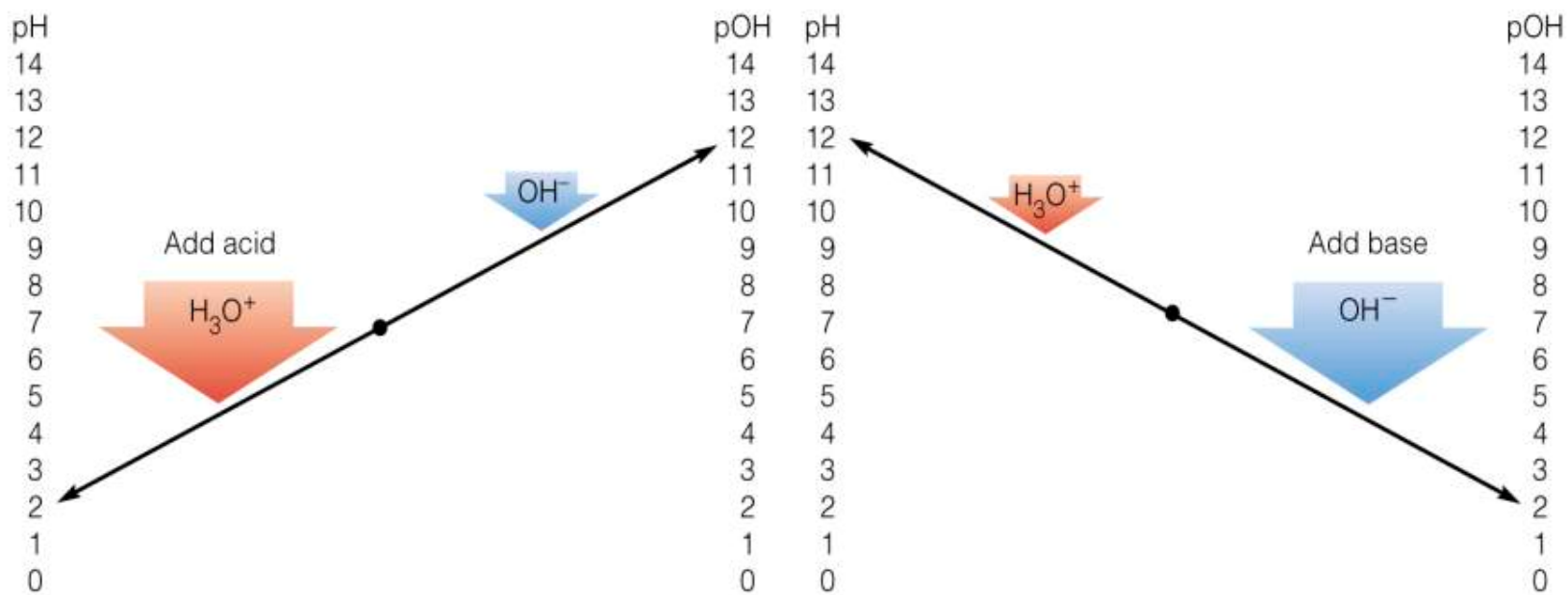
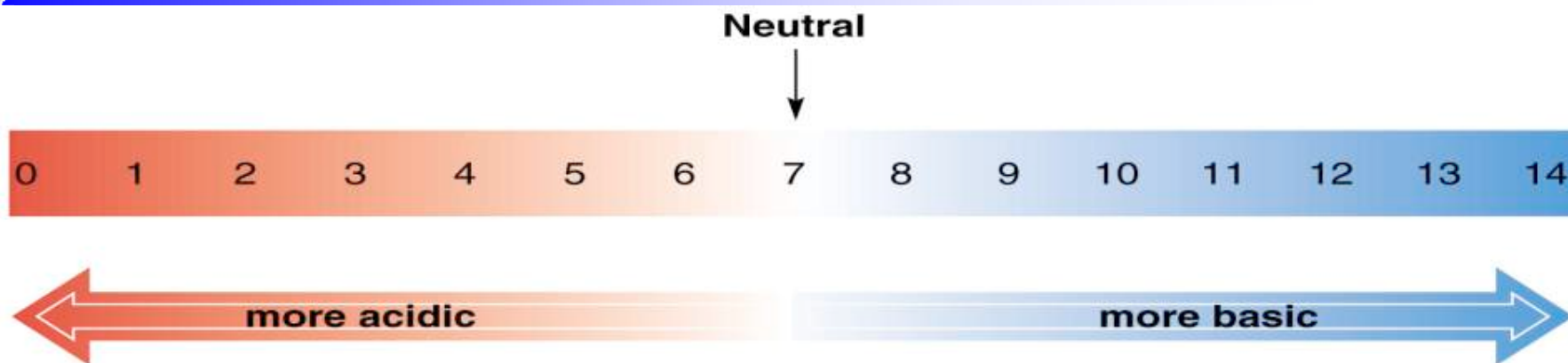
$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg[H^+] \quad \text{và} \quad \text{pOH} = -\lg[OH^-] \\ \Rightarrow \quad \text{pH} + \text{pOH} &= 14 \end{aligned}$$

- Trong nước nguyên chất: $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} = 7$
- Trong dung dịch axit: $[H^+] > [OH^-]$ tức $[H^+] > 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} < 7$
- Trong dung dịch bazơ: $[H^+] < [OH^-]$ tức $[H^+] < 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} > 7$

Vậy $\text{pH} = 7$ là ranh giới giữa các dung dịch axit và dung dịch bazơ.



★ pH c a dung d ch



(a) When excess acid is added, pH decreases, and pOH increases.

(b) When excess base is added, pH increases, and pOH decreases.

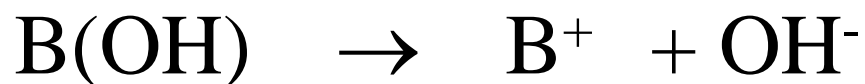
10.6.7 Cách tính pH của dung dịch

1. pH của dd axit mạnh ($v \ i \ C_a \ 10^{-6}$)



$$[\text{H}^+] = C_A \Rightarrow \text{pH} = -\lg C_a$$

2. pH của bazơ mạnh ($v \ i \ C_b \ 10^{-6}$)



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

$$\Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg[\text{OH}^-]$$

3. pH của dung dịch axit yếu

- $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- $K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$
- Nếu C_a và C_b là nồng độ ban đầu của axit và baz liên hợp này và khi cân bằng thì tổng số mol HA phân ly và A^- thì tỉ lệ cân bằng

$$[\text{A}^-] = C_b + x; \quad [\text{HA}] = C_a - x, \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = x + [\text{OH}^-]$$

vì nồng độ H_3O^+ bằng tổng nồng độ phân ly (bằng nồng độ OH^-) và H_3O^+ do axit tác dụng với nước,

$$\text{nên } [\text{H}_3\text{O}^+] = x + [\text{OH}^-] \Rightarrow x = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]$$

Thay x vào biểu thức tính K_a ,

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \frac{C_b + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}{C_a - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]} \quad (1)$$

pH của dung dịch axit yếu

Do axit yếu nên có thể xem $C_b=0$.

Nếu axit không quá yếu thì $C_{OH} \ll C_{H_3O^+}$ ta có

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a - [H_3O^+]}$$

Hay $[H_3O^+] + K_a[H_3O^+] - K_a C_a = 0$.

Giải phương trình trên ta tính nồng độ H_3O^+ và tính pH

+ Nếu axit rất yếu $[H_3O^+]^2 \ll C_a$

Khi đó $K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a} \Rightarrow [H_3O^+]^2 = K_a C_a$

Do đó

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \lg C_a)$$

4. Dung dịch của bazơ yếu

- Dung dịch của bazơ yếu có thể coi $C_a = 0$
+ Nếu bazơ không quá yếu $[H_3O^+] \ll [OH^-]$

thay vào pt tính K_a ta rút ra

$$C_b [H_3O^+] - K_a [H_3O^+] = K_a K_n \quad C_b = 0$$

Giả sử ta tính pH

+ Nếu bazơ rất yếu, $[OH^-] \ll C_b$ Ta có

$$pH = 14 - \frac{1}{2} (pK_b - \lg C_b)$$

5. Tính pH của dung dịch muối

a. Muối của axit mạnh và bazơ mạnh

Các muối này cation kim loại không thu hay cho proton và các anion là các bazơ liên hợp của các axit mạnh nên tính bazơ rất yếu. Vì vậy

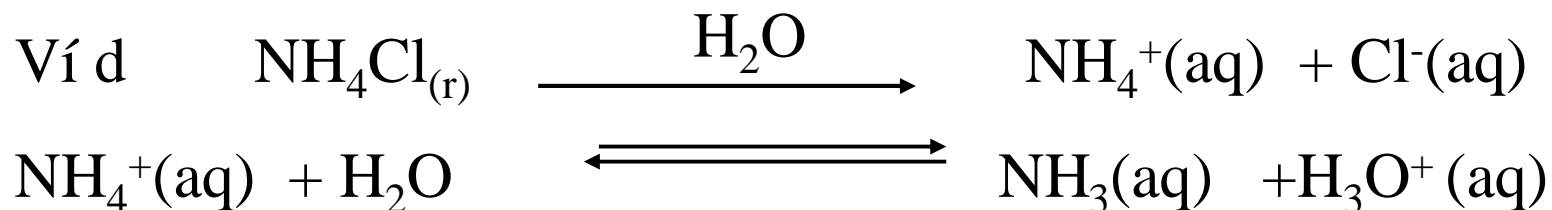
pH của dd muối axit mạnh và bazơ mạnh chính là pH của nước nguyên chất có pH = 7.

b. Mu i c a axit m nh và baz y u

Lo i mu i này có cation có tính axit y u và anion có tính baz vô cùng y u. Vì v y pH dd coi nh do cation gây ra t ng t nh dd c a m t axit y u

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \lg C_a) \text{ hay } \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} - \text{p}K_b - \lg C_M)$$

Ví d : Tính pH c a dd NH_4Cl 0,1M có $K_b = 10^{-4,75}$



Ta có: $\text{pH} = 1/2 (9,25 + 1) = 5,12$

Ho c $1/2 (14 - 4,75 + 1) = 5,12$

C Muối của axit yếu và baz mạnh

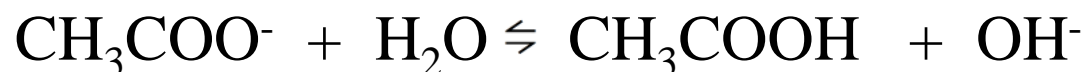
Muối này cation có tính axit vô cùng yếu còn anion có tính baz yếu. Vì vậy có thể xem dung dịch này như là chất baz yếu. Do đó

$$pOH = \frac{1}{2} (pK_{H_2O} - pK_a - \lg C_M)$$

hay

$$pH = 14 - (pK_b - \lg C_b)/2$$

Ví dụ : Tính pH của dung dịch CH_3COONa 0,05M có $K_a = 10^{-4,75}$



Áp dụng công thức ta có

$$pOH = 1/2 (14 - 4,75 + 1,3) = 5,275 \Rightarrow pH = 14 - 5,275 = 8,725$$

$$\text{Hoặc } pH = 14 - (9,25 + 1,3)/2 = 8,725$$

6. Tính pH của dung dịch đệm

nh nghĩa: Dung dịch đệm là dung dịch tạo thành khi trộn lẫn một axit yếu (hoặc một baz yếu) với baz liên hợp của nó (hoặc axit liên hợp của nó).

Ví dụ: hỗn hợp gồm $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-$ hay $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$
 $\text{HA} + \text{A}^-$ hay $\text{B} + \text{BH}^+$

Tính chất: pH của dung dịch đệm thay đổi rất ít khi thêm một lượng axit hoặc baz



pH của dung dịch đệm

+ Dung dịch đệm có môi trường axit

$$[H^+] = K_a \frac{C_a}{C_{\text{mu i}}} \text{Do đó } pH = pK_a - \frac{C_{\text{axit}}}{C_{\text{mu i}}}$$

+ Dung dịch đệm có môi trường bazơ

$$[OH^-] = K_b \frac{C_{\text{baz}}}{C_{\text{mu i}}}$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - \left(pK_b - \lg \frac{C_{\text{baz}}}{C_{\text{mu i}}} \right)$$

★ Tóm lại công thức tính pH các dd nh sau

- Nöôïc nguyên chất: $\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = 7$
- Dung dòch axit mạnh: Vôùi $C_a \geq 10^{-6} \text{ M}$
Vaây $[\text{H}^+] = C_a \Rightarrow \text{pH} = -\lg C_a$
- Dung dòch baz mạnh: Vôùi $C_b \leq 10^{-6} \text{ M}$
Vaây $[\text{OH}^-] = C_b$ vaø $\text{pOH} = -\lg C_b$
 $\Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH}$
- Dung dòch axit yếu: Vôùi K_a khá nhỏ vaø C_a khá lớn.

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \lg C_a)$$

- Dung dòch baz yếu: Vôùi K_b khá nhỏ vaø C_b khá lớn.

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (\text{p}K_b - \lg C_b)$$

➤ Dung Dịch Nền

✓ Dung dịch có môi trường axit.

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{C_a}{C_b}$$

✓ Dung dịch có môi trường baz.

$$\text{pH} = 14 - \left(\text{pK}_b - \lg \frac{C_b}{C_a} \right)$$

Ví dụ:



Tính pH của dung dịch hỗn hợp khi trộn 100 ml dung dịch HCl 0,01M với 200 ml dung dịch H₂SO₄ 0,005M và 300 ml dung dịch HNO₃ 0,02M.



$$C_{\text{HCl}} = \frac{0,1 \cdot 0,01}{0,6} = 1,67 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{0,2 \cdot 0,005}{0,6} = 1,67 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$C_{\text{HNO}_3} = \frac{0,02 \cdot 0,3}{0,6} = 0,01 \text{ M}$$

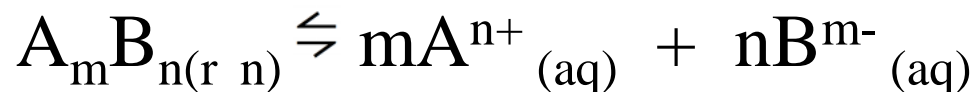


$$[H^+]_{\text{hoãn hõp}} = [H^+]_{\text{HCl}} + [H^+]_{\text{H}_2\text{SO}_4} + [H^+]_{\text{HNO}_3}$$
$$1,67 \cdot 10^{-3} + 2 \times 1,67 \cdot 10^{-3} + 0,01 = 0,015$$
$$\Rightarrow \text{pH} = -\lg[H^+]_{\text{hoãn hõp}} = 1,824$$

10.7 Cân bằng trong dung dịch chất ít tan

10.7.1 Cân bằng đối với các chất ít tan và tích số tan

Khi hòa tan chất ít tan



Áp dụng luật tác dụng khối lượng

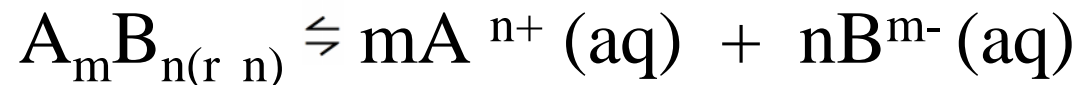
$$K_{sp} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$$

Hằng số này gọi là tích số tan và ký hiệu là T_{AmBn}

Như vậy tỉ lệ không đổi, trong dung dịch bão hòa của chất ít tan, tích các nồng độ các ion với mũ thích hợp là một hằng số, hằng số này gọi là tích số tan

Tích số tan phụ thuộc vào bản chất của chất tan, dm và t⁰

10.7.2 Quan hệ giữa tích số tan và tan



pha r n dd dd

tan S mS nS

Tích số tan $T_{A_mB_n} = C_{A^{n+}}^m \cdot C_{B^{m-}}^n = m^m n^n S^{(m+n)}$

10.6.3 i u k i n k t t a và hòa tan c a ch t i n l y k h ó t a n

+ Ch t i ê n l y s k t t a k h i

$$C_{A_{n+}}^m C_{A_{m-}}^n > T_{A_m B_n}$$

+ Ch t i n l y s h ò a t a n k h i

$$C_{A_{n+}}^m C_{A_{m-}}^n < T_{A_m B_n}$$

10.7.4 Ảnh hưởng của các ion trong dung dịch đến hằng số cân bằng

- Nói chung khi thêm chất không có ion chung vào dd nói chung nó làm tăng K_{sp} , làm giảm Q_{sp} nên làm tăng hằng số cân bằng
- Nếu thêm chất có ion chung vào dd nói chung thì hằng số cân bằng giảm xuống