

[www.mientayvn.com](http://www.mientayvn.com)

Dịch tiếng anh chuyên ngành khoa học tự nhiên và kỹ 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](http://www.mientayvn.com/chat_box_hoa.html)

TRƯỜNG ĐẠI HỌC ĐÀ LẠT



GIÁO TRÌNH

# HÓA VÔ CƠ B

HỒ BÍCH NGỌC

2000

## MỤC LỤC

CHƯƠNG I : ĐỊNH LUẬT TUẦN HOÀN VÀ HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HOÁ HỌC. ....	4
I ĐỊNH LUẬT TUẦN HOÀN .....	4
1 Phát biểu:.....	4
2. Ý nghĩa của định luật tuần hoàn: .....	5
II. HỆ THỐNG TUẦN HOÀN .....	6
1. Cấu trúc hệ thống tuần hoàn theo thuyết cấu tạo nguyên tử:.....	6
2. Mô tả bảng hệ thống tuần hoàn(110 nguyên tố) : .....	7
III. MỘT SỐ CÁC TÍNH CHẤT TUẦN HOÀN CỦA CÁC NGUYÊN TỐ. ....	8
1. Bán kính nguyên tử:.....	8
2. Năng lượng Ion hóa:.....	10
3. Ái lực điện tử: .....	11
4. Độ âm điện:.....	12
5. Số oxy hoá:.....	14
CHƯƠNG II : KIM LOẠI KIỀM.....	15
I. NHẬN XÉT CHUNG .....	15
II. ĐƠN CHẤT .....	16
1. lý tính : .....	16
2. Hóa tính : .....	16
3. Trạng thái tự nhiên : .....	18
4. Điều chế : .....	18
5. Ứng dụng : .....	19
III. HỢP CHẤT .....	19
1. Oxyd : .....	19
2. Peroxyd và superoxyd : .....	19
3. Hydroxyd : .....	20
4. Muối : .....	21
CHƯƠNG III : KIM LOẠI KIỀM THỔ .....	23
I. NHẬN XÉT CHUNG .....	23
II. ĐƠN CHẤT .....	24
1. Tính chất : .....	24
2. Trạng thái tự nhiên : .....	26
3. Ứng dụng : .....	26
4. Điều chế : .....	26
III. HỢP CHẤT .....	27
1. Oxyd : .....	27
2. Peroxyd : .....	28
3. Hydroxyd : .....	28
4. Muối : .....	29
CHƯƠNG IV : CÁC NGUYÊN TỐ PHÂN NHÓM III <sub>A</sub> .....	31
I. NHẬN XÉT CHUNG .....	31
II. BO .....	32
A. ĐƠN CHẤT .....	32
B. HỢP CHẤT .....	34

III. NHÔM .....	37
A. ĐƠN CHẤT .....	37
B. HỢP CHẤT .....	40
CHƯƠNG V: CÁC NGUYÊN TỐ PHÂN NHÓM IV <sub>A</sub> .....	43
I. NHẬN XÉT CHUNG .....	43
II. CARBON .....	45
A. ĐƠN CHẤT .....	45
B. HỢP CHẤT .....	48
III. SILIC .....	52
A. ĐƠN CHẤT .....	52
B. HỢP CHẤT .....	55
CHƯƠNG VI : CÁC NGUYÊN TỐ PHÂN NHÓM V <sub>A</sub> .....	59
I. NHẬN XÉT CHUNG .....	59
II. NITROGEN .....	60
A. ĐƠN CHẤT .....	60
B. HỢP CHẤT .....	63
III. PHOSPHOR .....	75
A. ĐƠN CHẤT .....	75
B. HỢP CHẤT .....	79
C. PHÂN LÂN VÀ PHÂN ĐẠM .....	84
CHƯƠNG VII : CÁC NGUYÊN TỐ PHÂN NHÓM VI <sub>A</sub> .....	87
I. NHẬN XÉT CHUNG .....	87
II. OXY .....	88
A. ĐƠN CHẤT .....	88
B. HỢP CHẤT .....	92
III. LƯU HUỖNH .....	96
A. ĐƠN CHẤT .....	96
B. HỢP CHẤT .....	100
CHƯƠNG VIII: CÁC NGUYÊN TỐ PHÂN NHÓM VII <sub>A</sub> .....	107
A. HYDRO .....	107
I. ĐẶC ĐIỂM CẤU TẠO NGUYÊN TỬ .....	107
II. ĐƠN CHẤT .....	107
B. HALOGEN .....	111
I. ĐẶC TÍNH CHUNG .....	111
II. ĐƠN CHẤT .....	112
III. HỢP CHẤT .....	117
CHƯƠNG IX : ĐẠI CƯƠNG VỀ NGUYÊN TỐ CHUYỂN TIẾP .....	126
I. CẤU TẠO NGUYÊN TỬ VÀ VỊ TRÍ CÁC NGUYÊN TỐ .....	126
II. ĐẶC TÍNH CHUNG .....	127

## CHƯƠNG I : ĐỊNH LUẬT TUẦN HOÀN VÀ HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HOÁ HỌC.

Đến giữa thế kỷ XIX, người ta đã biết được 63 nguyên tố hoá học, nhiều hợp chất hoá học khác nhau đã được nghiên cứu, nhiều tính chất vật lý hóa học đặc trưng của các nguyên tố, hợp chất riêng biệt hay của từng nhóm nguyên tố, hợp chất đã được thiết lập.

Sự phát triển của khoa học kỹ thuật và công nghiệp lúc đó đòi hỏi phải tiếp tục nghiên cứu về các nguyên tố và hợp chất của chúng một cách mạnh mẽ và có hệ thống. Điều này đặt ra cho các nhà hóa học vấn đề hệ thống hoá các nguyên tố để tìm ra những quy luật chung nói lên mối liên hệ giữa chúng với nhau.

Nhiều nhà bác học như Dobereiner (nhóm ba nguyên tố xếp theo thứ tự tiến của khối lượng nguyên tử: Cl – Br – I...), Chancourtoirs, Newlands (xếp các nguyên tố theo khối lượng nguyên tử tăng dần), Mayer (thu được 6 nhóm tương tự)... đã nghiên cứu vấn đề này nhưng không thành công vì thiếu cơ sở hệ thống hoá vững chắc, nhất là không nhìn thấy được mối liên quan giữa các nguyên tố không tương tự nhau.

Thành công rực rỡ nhất là các cố gắng của Mendeleev đã kiên trì theo dõi vấn đề xếp hạng các nguyên tố trong nhiều năm dài để cho ra một bảng phân loại dựa trên cơ sở của định luật tuần hoàn.

Bảng phân loại hiện vẫn còn mang tên ông (Mendeleev) mặc dù đã được hiệu chỉnh và bổ túc khá nhiều.

### I ĐỊNH LUẬT TUẦN HOÀN

#### 1 Phát biểu:

Khi nghiên cứu tính chất của các nguyên tố, xét theo chiều điện tích hạt nhân nguyên tử tăng dần, người ta thấy tính chất hóa học của chúng biến đổi nhưng sau một số nguyên tố ta lại gặp một nguyên tố có tính chất tương tự.

VD: Từ nguyên tố thứ ba là Li đến nguyên tố thứ 10 là Ne: tính kim loại giảm dần ( $_3\text{Li}$ : kim loại mạnh;  $_9\text{F}$ : phi kim điển hình,  $_{10}\text{Ne}$ : khí trơ).

Nguyên tố thứ 11 là Na có tính chất giống Li. Sự biến đổi tính chất các nguyên tố từ  $_{11}\text{Na}$  đến  $_{18}\text{Ar}$  (khí trơ) nói chung giống các nguyên tố trước.

Sở dĩ vậy vì tính chất các nguyên tố phụ thuộc chủ yếu vào cấu trúc điện tử của nguyên tử. Ở trạng thái bình thường, cấu trúc điện tử được xác định bằng số điện tử trong nguyên tử tức bằng điện tích hạt nhân nguyên tử.

Thật ra, tính chất hoá học của các nguyên tố phụ thuộc chủ yếu vào cấu tạo lớp vỏ điện tử ngoài cùng (lớp điện tử hóa trị) nên tính chất tuần hoàn của cấu tạo vỏ điện tử đã quyết định tính chất các nguyên tố phải biến đổi tuần hoàn.

Định luật tuần hoàn được phát biểu như sau:

“Tính chất các đơn chất cũng như tính chất thành phần và dạng các hợp chất của những nguyên tố biến thiên tuần hoàn vào điện tích hạt nhân nguyên tử của những nguyên tố đó”.

Định luật này do Mendeleev tìm ra đầu tiên, nhưng ở thời kỳ ông, định luật phát biểu còn chưa chính xác lắm là: “Tính chất phụ thuộc tuần hoàn vào khối lượng nguyên tử”; do đó có một số sắp xếp không phù hợp.

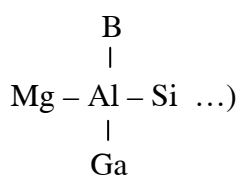
VD:

	$_{18}\text{Ar}$	$_{19}\text{K}$	$_{27}\text{Co}$	$_{28}\text{Ni}$	$_{52}\text{Te}$	$_{53}\text{I}$
<b>Khối lượng nguyên tử:</b>	39,9	39,0	58,9	58,7	127,6	126,9

## 2. Ý nghĩa của định luật tuần hoàn:

-Định luật tuần hoàn là cơ sở chắc chắn để phân loại các nguyên tố hoá học và hợp chúng lại thành một hệ thống hoàn chỉnh. Chỉ có thể hiểu đầy đủ các tính chất của một nguyên tố riêng rẽ khi nghiên cứu nó trong mối liên hệ với tính chất của các nguyên tố khác và với vị trí của nguyên tố đó trong bảng hệ thống tuần hoàn.

VD: Nghiên cứu tính chất của Al phải xét cả tính chất các nguyên tố xung quanh nó



-Định luật tuần hoàn cho phép thấy trước được sự tồn tại của những nguyên tố chưa được tìm ra, cho phép mô tả tính chất của các nguyên tố đó và hợp chất của chúng.

VD: Sự khám phá ra Ga (1874) có tính chất giống nhôm (do Mendeleev dự đoán).

Sự khám phá ra Sc (1879), Ge (1885) cũng vậy.

## II. HỆ THỐNG TUẦN HOÀN

### 1. Cấu trúc hệ thống tuần hoàn theo thuyết cấu tạo nguyên tử:

Hệ thống tuần hoàn bao gồm các đơn vị cấu trúc: chu kỳ, nhóm, phân nhóm, ô. Những đơn vị cấu trúc này do Medeleev đưa ra từ lúc chưa có khái niệm gì về cấu tạo nguyên tử. Tuy nhiên, giữa chúng và cấu tạo nguyên tử có mối liên quan chặt chẽ. Mối liên quan này cho phép nhanh chóng xác định được cấu trúc điện tử và từ đó biết được những tính chất cơ bản của nguyên tố cũng như hợp chất của chúng.

#### a. Chu kỳ

Chu kỳ là một dãy các nguyên tố mà các nguyên tử của chúng có cùng số lớp điện tử, chỉ khác nhau ở số điện tử của các lớp bên ngoài. Khi đó:

- Số thứ tự của chu kỳ của nguyên tố trùng với giá trị số lượng tử chính đặc trưng cho lớp ngoài cùng. (1,2,3...).

- Khi hình thành một lớp mới lại xuất hiện một chu kỳ mới.

- Mỗi chu kỳ gồm một số nguyên tố nhất định ứng với số điện tử điền vào các lớp bên ngoài từ lúc bắt đầu xây dựng phân lớp ns (hydro hay kim loại kiềm) đến khi kết thúc phân lớp np (các khí trơ).

VD: Chu kỳ một ứng với lớp vỏ n=1 có hai điện tử điền vào phân lớp 1s nên chu kỳ một gồm hai nguyên tố (H:1s<sup>1</sup>, He:1s<sup>2</sup>).

Chu kỳ hai ứng với lớp vỏ n=2 có 8 điện tử điền vào các phân lớp 2s2p (Li:[He]2s<sup>1</sup> → Ne:[He]2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>) nên chu kỳ hai gồm 8 nguyên tố: Li, Be, B, C, N, O, F, Ne.

Chu kỳ 4 có 18 nguyên tố, nguyên tố cuối cùng (36Kr) có 18 điện tử điền vào các phân lớp 4s<sup>2</sup>3d<sup>10</sup>4p<sup>6</sup>.

Chu kỳ 6 có 32 nguyên tố, nguyên tố cuối cùng (<sub>86</sub>Rn) có 32 điện tử điền vào phân lớp 6s<sup>2</sup>4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup>6p<sup>6</sup>.

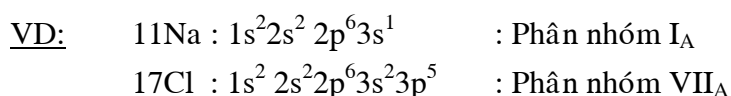
#### b. Nhóm

Nhóm gồm các nguyên tố có số điện tử lớp ngoài cùng hay của những phân lớp ngoài cùng giống nhau và bằng số thứ tự của nhóm.

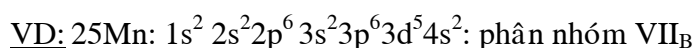
#### c. Phân nhóm

Phân nhóm gồm những nguyên tố mà lớp điện tử bên ngoài cùng được xây dựng giống nhau (chỉ khác nhau về chỉ số n).

Phân nhóm chính gồm các nguyên tố mà điện tử ứng với mức năng lượng cao nhất trong nguyên tử thuộc phân lớp ns hay np



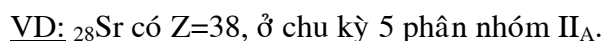
Phân nhóm phụ gồm các nguyên tố mà điện tử ứng với mức năng lượng cao nhất trong nguyên tử thuộc phân lớp (n-1)d hay (n-2)f. Các nguyên tố này được gọi là các nguyên tố họ d hay họ f.



Nhóm	Nguyên tố s và p	Nguyên tố d
I	$ns^1$	$(n-1)d^{10} ns^1$
II	$ns^2$	$(n-1)d^{10} ns^2$
III	$ns^2 np^1$	$(n-1)d^1 ns^2$
IV	$ns^2 np^2$	$(n-1)d^2 ns^2$
V	$ns^2 np^3$	$(n-1)d^3 ns^2$
VI	$ns^2 np^4$	$(n-1)d^5 ns^1$
VII	$ns^2 np^5$	$(n-1)d^5 ns^2$
VIII (0)	$ns^2 np^6$	$(n-1)d^{6,7,8} ns^2$

#### *d. Ô*

Ô là vị trí cụ thể của mỗi nguyên tố, chỉ rõ tọa độ nguyên tố trong bảng hệ thống tuần hoàn (số thứ tự nguyên tố  $\equiv$  số điện tích hạt nhân  $\equiv$  số điện tử; số thứ tự chu kỳ; số thứ tự nhóm, loại phân nhóm).



### **2. Mô tả bảng hệ thống tuần hoàn(110 nguyên tố) :**

Hơn 400 kiểu diễn hệ thống tuần hoàn các nguyên tố đã được công bố nhưng thực tế chỉ có 2 kiểu trong số đó được phổ biến và ứng dụng rộng rãi.

Đó là các bảng hệ thống tuần hoàn dạng ngắn và dạng dài mà hiện nay chúng ta đang sử dụng và cơ sở của chúng vẫn là cách biểu diễn của Mendeleev.

- Bảng tuần hoàn dạng ngắn gồm 8 nhóm nguyên tố, 7 chu kỳ với 10 dãy nguyên tố:

Chu kỳ 1 (chu kỳ đặc biệt) gồm hai nguyên tố.

Chu kỳ 2,3 (chu kỳ nhỏ) gồm 8 nguyên tố.

Chu kỳ 4,5,6,7 (chu kỳ lớn) gồm 18,18,32,26 nguyên tố.

Mỗi chu kỳ lớn gồm 2 hàng ngang: hàng trên là hàng chắn bao giờ cũng mạnh hơn các nguyên tố trong hàng lẻ nên người ta qui ước viết các nguyên tố hàng chắn dịch sang phải, các nguyên tố hàng lẻ dịch sang trái (các nguyên tố của chu kỳ nhỏ cũng được viết theo quy tắc này).



VD: Na, Mg có tính chất kim loại mạnh nên được viết dịch sang phải.

Chu kỳ 6 có 32 nguyên tố từ 55 đến 86; trong đó có 14 nguyên tố từ 58 đến 71 được xếp cùng ô thứ 57 với nguyên tố lantan và viết thành một hàng ngang ở cuối bảng, hợp thành họ lantanit.

Chu kỳ 7 (chu kỳ dở dang) có 20 nguyên tố từ 87 đến 106; trong đó có 14 nguyên tố từ 90 đến 103 được xếp cùng ô thứ 89 với Ac hợp thành họ Actinid cũng được viết thành hàng ngang ở cuối bảng.

- Bảng hệ thống tuần hoàn dạng dài không gọn và chặt chẽ bằng dạng ngắn, nhưng có ưu điểm là phản ánh được rõ ràng sự phân chia các họ nguyên tố theo đặc điểm cấu trúc điện tử (các họ s,p; d;f). Đặc điểm của cách biểu diễn dạng dài này là hệ thống tuần hoàn được trải dài ra theo hàng ngang: mỗi chu kỳ chỉ có một hàng và nói chung các họ nguyên tố s,p;d;f được sắp xếp liên tục nhau. Vì vậy các phân nhóm nguyên tố được tách hẳn thành những cột riêng, trong đó phân nhóm chính được ký hiệu là A, phân nhóm phụ là B.

### **III. MỘT SỐ CÁC TÍNH CHẤT TUẦN HOÀN CỦA CÁC NGUYÊN TỐ.**

Chúng ta biết tính chất của các nguyên tố trong hệ thống tuần hoàn thay đổi một cách có quy luật theo 3 chiều: ngang, dọc, chéo; trong đó quan trọng và đáng lưu ý nhất là theo chiều ngang (chu kỳ và dãy), dọc (nhóm và phân nhóm).

Vì tính chất của các nguyên tố chủ yếu phụ thuộc vào cấu trúc lớp vỏ điện tử nguyên tử nên khi dựa vào cấu tạo nguyên tử có thể giải thích được dễ dàng những quy luật thay đổi tính chất của các nguyên tố trong hệ thống tuần hoàn.

Đó là các tính chất bán kính nguyên tử, bán kính ion; ái lực điện tử, năng lượng ion hoá; độ âm điện, số oxy hoá dương và âm cực đại, thể tích nguyên tử, nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi, từ tính, năng lượng phân lý, nhiệt tạo thành...

Sau đây chúng ta sẽ xét một số tính chất tuần hoàn quan trọng của các nguyên tố hay được sử dụng để giải thích hoạt tính hoá học của các đơn chất cũng như hợp chất của chúng.

#### **1. Bán kính nguyên tử:**

##### ***a. Khái niệm***

Vì các đám mây điện tử không có giới hạn rõ nét nên không thể xác định được bán kính nguyên tử và bán kính ion thật chính xác. Vì vậy, người ta thường xác định các đại lượng này dựa trên khoảng cách giữa các hạt nhân nguyên tử tạo nên đơn chất hay hợp chất tương ứng (xem các nguyên tử hay ion như những quả cầu tiếp xúc nhau). Bán kính nguyên tử và ion xác định theo cách này được gọi là bán

kính hiệu dụng và phụ thuộc vào bản chất nguyên tử tương tác, đặc trưng liên kết hoá học và trạng thái liên hợp.

Tóm lại, bán kính nguyên tử và bán kính ion chỉ là những đại lượng quy ước. Tuy vậy nó vẫn là tính chất đặc trưng quan trọng của các nguyên tố và có ảnh hưởng nhiều đến tính chất hóa học của các nguyên tố.

***b. Sự biến đổi bán kính nguyên tử:***

**Trong cùng một chu kỳ:**

+ Nói chung, trong một chu kỳ, bán kính nguyên tử giảm dần từ trái sang phải (theo chiều tăng Z).

**VD:**

Chu kỳ 2	Li	Be	B	C	N	O	F
Bán kính nguyên tử ( $A^0$ )	1,52	1,13	0,88	0,77	0,70	0,66	0,64
Nguyên tử họ Fe	Fe	Co	Ni				
Bán kính nguyên tử ( $A^0$ )	1,26	1,25	1,24				

+ Trong một chu kỳ, số lớp điện tử của các nguyên tử như nhau và điện tích hạt nhân tăng một đơn vị khi đi từ nguyên tố nọ đến nguyên tố kia trong khi điện tử chỉ được thêm vào lớp đang xây dựng dở nên điện tử bị hút vào nhân mạnh hơn làm cho bán kính nguyên tử giảm đi.

Đối với các nguyên tố họ d và f, theo chiều tăng dần, sự thay đổi bán kính chậm chạp hơn so với các nguyên tố họ s và p. Vì đối với các nguyên tố này, điện tử tăng thêm được điền vào lớp điện tử đang xây dựng sâu bên trong (lớp thứ hai và thứ ba kể từ ngoài vào) nên ít ảnh hưởng đến kích thước nguyên tử. Đồng thời sự tăng điện tử ở lớp kế ngoài cùng làm cho hiệu ứng chắn đối với điện tử lớp ngoài cùng tăng lên so với trường hợp s và p.

Sự giảm ít và đều đặn bán kính nguyên tử ở các nguyên tố d và f được gọi là sự co d hay co f (sự co lantanit hay actinit).

**Trong một phân nhóm:**

Trong một phân nhóm chính, theo chiều từ trên xuống dưới, bán kính nguyên tử tăng lên vì số lớp điện tử tăng lên.

**VD:**

Phân nhóm I <sub>A</sub>	Li	Na	K	Rp	Cs	Fr
Bán kính nguyên tử ( $A^0$ )	1,52	1,86	2,31	2,44	2,62	2,70

Đối với các nguyên tố nhóm phụ, khi chuyển từ nguyên tố đầu phân nhóm đến nguyên tố thứ hai, bán kính có tăng lên, từ nguyên tố thứ 2 đối với nguyên tố thứ ba, bán kính ít thay đổi. Điều này được giải thích chủ yếu do hiện tượng co d, co f.

VD:

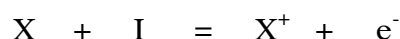
Phân nhóm VI <sub>B</sub>	<sup>24</sup> Cr	<sup>42</sup> Mo	<sup>74</sup> W
Bán kính nguyên tử (A <sup>0</sup> )	1,25	1,36	1,37

## 2. Năng lượng Ion hóa:

### a. Khái niệm

Năng lượng liên kết các điện tử bên ngoài với hạt nhân nguyên tử quyết định tính chất hóa học của các nguyên tố. Năng lượng đó chính là năng lượng ion hóa. Vậy năng lượng ion hóa đặc trưng cho độ bền của liên kết giữa hạt nhân với điện tử bên ngoài tức đặc trưng cho khả năng nhường điện tử của nguyên tử, tức đặc trưng cho tính kim loại của nguyên tố (năng lượng ion hóa càng nhỏ, nguyên tử càng dễ nhường điện tử nên tính kim loại và tính khử của nguyên tố càng mạnh).

Định nghĩa: Năng lượng ion hóa của một nguyên tố là năng lượng tối thiểu cần thiết để tách một điện tử ra khỏi nguyên tử tự do ở trạng thái không kích thích.



Đây là năng lượng ion hóa thứ nhất (I<sub>1</sub>). Ngoài ra còn có năng lượng ion hóa thứ 2,3... (I<sub>2</sub>, I<sub>3</sub>,...) là năng lượng cần thiết để tách điện tử thứ hai, thứ 3,... ra khỏi ion dương có điện tích +1,+2,...

Năng lượng ion hóa thường được đo bằng eV hay kcal/ntg (1 eV =23,06 kcal/ntg).

Trong hóa học, I<sub>1</sub> có ý nghĩa quan trọng nhất vì ở trạng thái tự do, nguyên tử đều được loại trừ hết mọi ảnh hưởng bên ngoài nên năng lượng cần để gây nên sự ion hoá nguyên tử đúng bằng năng lượng đã liên kết điện tử trong nguyên tử.

### b. Sự biến thiên năng lượng Ion hoá

#### Trong một chu kỳ:

VD:

Chu kỳ 3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
I <sub>1</sub> (eV)	5,14	7,64	5,98	8,15	10,48	10,36	13,01	15,76

Trong cùng một chu kỳ, từ trái qua phải, bán kính nguyên tử giảm dần, điện tử hóa trị càng gần nhân càng bị hút mạnh nên càng khó tách rời khỏi nguyên tử nên năng lượng ion hóa càng cao. Tuy nhiên, sự biến đổi đó không xảy ra đơn điệu khi điện tích hạt nhân tăng tuần tự.

VD:

13Al có  $I_1$  nhỏ hơn 12Mg do cấu hình điện tử

Mg :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$  : Phân lớp 3s bảo hoà.

Al :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$  : Điện tử p trong một phân lớp mới ít bị nhân giữ chặt hơn điện tử trong phân lớp kế trước đã bảo hoà.

Tương tự  $_{16}S$  có  $I_1$  nhỏ hơn  $_{15}P$

P:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$  : Phân lớp 3p bán bảo hoà.

S:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$  : Việc tách điện tử thứ 4 để đạt phân lớp 3p bán bảo hoà dễ thực hiện hơn.

### **Trong một phân nhóm:**

+ Phân nhóm chính:

VD:

Phân nhóm $I_A$	Li	Na	K	Rp	Cs
$I_1$ (eV)	5,39	4,15	4,34	4,15	3,89

Trong phân nhóm chính, theo chiều tăng điện tích hạt nhân, số lớp điện tử tăng lên đồng thời hiệu ứng chắn của các lớp điện tử bên trong cũng tăng lên làm giảm lực hút giữa hạt nhân với những điện tử bên ngoài nên  $I_1$  giảm.

+ Phân nhóm phụ:

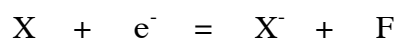
Phân nhóm $V_B$	$_{23}V$	$_{41}Nb$	$_{73}Ta$
$I_1$ (Ev)	6,74	6,88	7,88

Sự tăng  $I_1$  trong phân nhóm phụ được giải thích bằng ưu thế của việc tăng điện tích hạt nhân và hiệu ứng xâm nhập của các điện tử những lớp ngoài cùng.

### **3. Ái lực điện tử:**

#### ***a. Khái niệm***

Định nghĩa: Ái lực điện tử của một nguyên tử là năng lượng được phát ra (hay thu vào) khi nguyên tử đó (ở trạng thái tự do) kết hợp thêm một số điện tử để biến thành ion âm.



F: Ái lực điện tử, được tính bằng eV hay kcal/ntg.

Việc xác định trực tiếp F bằng thực nghiệm khó khăn hơn nhiều so với việc xác định I. Người ta mới xác định được ái lực điện tử của một số ít nguyên tố có độ âm điện lớn. Ái lực điện tử thường được xác định gián tiếp.

Ái lực điện tử càng dương thì nguyên tử càng dễ nhận điện tử, do đó tính phi kim loại và tính oxy hoá của nguyên tố càng mạnh.

**b. Sự biến đổi ái lực điện tử**

Nói chung, sự phụ thuộc của ái lực điện tử vào vị trí trong hệ thống tuần hoàn phức tạp hơn so với năng lượng ion hóa. Nếu trong nguyên tử thiếu 1 hay 2 điện tử để bảo hòa lớp ngoài đến 8 điện tử thì ái lực điện tử của nó thường lớn và ngược lại, khi ở lớp ngoài của nguyên tử có 1 hay 2 điện tử thì ái lực điện tử rất bé.

Trong bảng hệ thống tuần hoàn, phân nhóm VII<sub>A</sub> có ái lực điện tử lớn nhất và giảm dần từ Clor đến iod vì càng đi xuống, bán kính nguyên tử tăng dần, điện tử thêm vào càng ít bị nhân hút nên năng lượng phóng thích ra càng kém dần. Ở Flor do kích thước nhỏ nên điện tử thêm vào chịu tương tác đẩy một phần của những điện tử đang có sẵn nên Flor có ái lực điện tử nhỏ hơn Clor.

VD:

Phân nhóm VII <sub>A</sub>	F	Cl	Br	I
F (eV)	3,58	3,76	3,54	3,29

**4. Độ âm điện:****a. Khái niệm**

Theo khái niệm của mình, các đại lượng năng lượng Ion hoá và ái lực điện tử có thể dùng để đánh giá và giải thích khả năng tạo thành liên kết ion của các nguyên tố khi tương tác với nhau. Để đánh giá và giải thích khả năng tạo thành liên kết cộng hoá trị của các nguyên tố khi phản ứng với nhau, người ta dùng độ âm điện vì đại lượng này cho biết khả năng của nguyên tử một nguyên tố hút mật độ điện tử về phía mình khi tạo liên kết với nguyên tử của nguyên tố khác.

Độ âm điện cũng là đại lượng đặc trưng quan trọng cho tính chất của nguyên tố. Nguyên tử của nguyên tố có độ âm điện lớn hơn sẽ hút điện tử về phía mình khi tương tác với nguyên tử của nguyên tố khác có độ âm điện nhỏ hơn. Do đó, độ âm điện có liên quan với năng lượng ion hoá và ái lực điện tử của nguyên tử.

**- Cách xác định độ âm điện:**

Độ âm điện được xác định theo nhiều cách dựa trên những tính chất khác nhau của các nguyên tố. Hiện nay có đến 20 thang độ âm điện. Tuy giá trị độ âm điện của các nguyên tố theo những thang này khác nhau nhưng kết quả sắp xếp các nguyên tố theo khả năng hút điện tử dựa trên những thang này nói chung giống nhau.

**- Cách xác định độ âm điện theo Mulliken:**

Khi hai nguyên tử của các nguyên tố A và B tương tác với nhau tạo thành hợp chất cộng hoá trị (tức liên kết của hợp chất được thực hiện bằng sự chuyển điện tử từ nguyên tử của nguyên tố này sang nguyên tử của nguyên tố kia) thì khả năng hút

điện tử tương ứng của chúng sẽ là  $(F_A - I_B)$  và  $(F_B - I_A)$ . Điện tử sẽ chuyển về phía nguyên tử A có khả năng lớn thì:

$$(F_A - I_B) > (F_B - I_A)$$

$$F_A + I_A > F_B + I_B$$

Từ đó, Mulliken đề nghị độ âm điện X của các nguyên tử được xác định bởi:

$$X = \frac{1}{2} (F + I)$$

Vì giá trị ái lực điện tử biết được còn ít nên cách xác định độ âm điện theo phương pháp Mulliken bị hạn chế.

- Cách xác định độ âm điện theo Pauling:

Độ âm điện được xác định dựa trên năng lượng liên kết của các liên kết tương ứng.

VD:

Phân tử AB được tạo thành từ các phân tử  $A_2$  và  $B_2$ . Trong đó liên kết của tất cả B phân tử này đều là cộng hoá trị. Nếu liên kết AB không có cực thì:

$$E_{A-B} = \sqrt{E_{A-A} E_{B-B}}$$

E: Năng lượng của các liên kết.

Hay:

$$\Delta E = E_{A-B} - \sqrt{E_{A-A} E_{B-B}} = 0$$

Nếu liên kết A-B có cực thì  $\Delta E \neq 0$ . Như vậy dựa vào đại lượng  $\Delta E$  có thể đánh giá được độ có cực của liên kết và do đó đánh giá được độ âm điện của nguyên tố.

Theo Pauling, mối liên kết giữa độ âm điện X và  $\Delta E$  được xác định bằng biểu thức:

$$\Delta E = \text{const}(X_A - X_B)^2$$

X tính bằng eV và nếu  $\Delta E$  cũng tính bằng eV thì  $\text{const} = 1$ .

Pauling đã tiến hành tính toán độ âm điện các nguyên tố dựa trên sự so sánh với độ âm điện của Flor (mà Ông nhận bằng 4). Do vậy, độ âm điện xác định theo phương pháp này gọi là độ âm điện tương đối.

### ***b. Sự biến đổi độ âm điện***

- Trong một chu kỳ theo chiều tăng điện tích hạt nhân, độ âm điện tăng.
- Trong một phân nhóm: khi đi từ trên xuống dưới, độ âm điện giảm.

- Cần chú ý rằng không nên xem độ âm điện là đại lượng cố định của nguyên tố vì nó được xác định trong sự phụ thuộc vào thành phần cụ thể của hợp chất. Chúng ta chỉ nên sử dụng nó làm đại lượng đánh giá khả năng nguyên tử của nguyên tố hút điện tử mà thôi.

### **5. Số oxy hoá:**

#### ***a. Khái niệm***

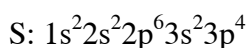
Số oxy hóa là điện tích dương hay âm của nguyên tố trong hợp chất được tính với giả thiết rằng hợp chất tạo thành các ion.

#### **+ Sự biến đổi số oxy hoá:**

Sự thay đổi tuần hoàn số oxy hoá xảy ra là do các nguyên tố hoá học có khuynh hướng cho hay nhận điện tử lớp ngoài cùng để có cấu hình điện tử bền là  $s^2p^6$ .

Số oxy hóa dương cao nhất của một nguyên tố bằng số  $e^-$  hoá trị của nó (tức bằng số thứ tự của nhóm), còn số oxy hoá âm bằng số thứ tự nhóm trừ đi 8.

#### **VD:**



Số oxy hoá dương<sub>max</sub> : +6

Số oxy hoá âm<sub>max</sub> : -2

Trong một chu kỳ, từ trái qua phải, số oxy hoá dương cao nhất tăng từ +1 đến +8; số oxy hoá âm tăng từ -4 (nhóm IV) đến -1 (nhóm VII).

## CHƯƠNG II : KIM LOẠI KIỀM

### I. NHẬN XÉT CHUNG

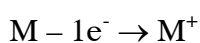
Nhóm I<sub>A</sub> (kim loại kiềm) gồm các nguyên tố : Liti(Li), Natri(Na), Kali(K), Rubidi(Rb), Cesi(Cs) và Franci(Fr).

Fr là nguyên tố phóng xạ tự nhiên – nguyên tố quan trọng nhất là Na.

- Một vài tính chất của kim loại kiềm :

	Li	Na	K	Rb	Cs
Số thứ tự (Z)	3	11	19	37	55
Cấu hình e	[He]2s	[Ne]3s	[Ar]4s	[Xe]5s	[Xe]6s
R <sub>ntử</sub> (Å <sup>0</sup> )	1	1	1	1	1
R <sub>Ion M<sup>+</sup></sub> (Å <sup>0</sup> )	1,52	1,86	2,27	2,48	2,66
E <sub>Ion hóa I</sub> (kcal/ntg)	0,60	0,95	1,33	1,48	1,69
E <sub>Ion hóa II</sub> (kcal/ntg)	124	118	100	95	91
Độ âm điện	1790	1090	735	634	579
Thế oxy hóa –	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7
khử(φ <sub>M+/M</sub> )(V)	-3,05	-2,71	-2,93	-2,99	-3,02
Khối lượng riêng (g/cm <sup>3</sup> ) Iong	0,53	0,97	0,86	1,53	1,87
T <sub>nc</sub> (°C)	139,0	97,8	63,6	39,0	28,4
T <sub>s</sub> (°C)	1370,0	883,0	760	696	685
Năng lượng hydrat hóa	-119	-93	-73	-67	-59

Cấu hình e hóa trị : ns<sup>1</sup> → dễ mất e để trở thành Ion M<sup>+</sup> :



nên chúng là những kim loại mạnh nhất trong tất cả các kim loại và trong mọi hợp chất chúng chỉ có mức oxy hóa +1.

Đi từ trên xuống dưới, số lớp e và bán kính nguyên tử tăng nên khả năng nhường e tăng, tính kim loại tăng, chúng thường cho liên kết ion nhất là với các nguyên tố không kim loại của nhóm VI<sub>A</sub>, VII<sub>A</sub> chúng chỉ cho liên kết cộng hóa trị trong các hợp chất có kiểu MR (R : gốc hữu cơ), trong các phân tử Li<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>, Rb<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub> tồn tại ở trạng thái khí.

So với nhóm nguyên tố khác, nhóm kim loại kiềm có nhiều tính chất giống nhau hơn và những tính chất này biến đổi đều đặn từ Li đến Fr (Li chiếm vị trí hơi đặc biệt hơn so với các kim loại kiềm khác).



## II. ĐƠN CHẤT

### 1. lý tính :

- Các kim loại kiềm có màu trắng bạc (Cs có màu vàng), có ánh kim rất mạnh, ánh kim đó biến mất nhanh chóng khi kim loại tiếp xúc với không khí.

- Các kim loại kiềm đều có 1 kiến trúc tinh thể giống nhau là kiểu lập phương tâm khối (cơ cấu kém chặt chẽ nhất trong các cơ cấu của kim loại) nên kim loại kiềm đều nhẹ, mềm (Li, Na, K nhẹ hơn nước); có  $T_{nc}^{\circ}$ ,  $T^{\circ}s$  tương đối thấp và giảm dần từ Li đến Cs do liên kết kim loại yếu và liên kết đó càng yếu khi kích thước nguyên tử tăng lên.

- Dẫn nhiệt và dẫn điện tốt. Độ dẫn điện cao này phù hợp với thuyết vùng của kim loại vì các kim loại có vùng s mới bị chiếm bởi một nửa số e.

- Dưới tác dụng của tia tử ngoại, các kim loại Na, K, Rb và Cs phóng ra e, cường độ của dòng e được phóng ra tỷ lệ với cường độ của ánh sáng được hấp thụ (dùng kim loại kiềm (Cs, Rb) làm tế bào quang điện).

- Các kim loại kiềm có thể hòa tan lẫn nhau và dễ tan trong Hg tạo thành hỗn hống.

- Tan trong  $NH_3(l)$  cho dung dịch màu xanh thẫm dẫn điện được do các kim loại kiềm phân ly trong  $NH_3(l)$  ( $Na \rightarrow Na^+ + e^-$ ).

### 2. Hóa tính :

- Các kim loại kiềm rất hoạt động hóa học. Trong các phản ứng, chúng thể hiện tính khử mạnh và tính khử đó tăng lên từ Li đến Cs. Trừ khí trơ, chúng tác dụng với hầu hết các không kim loại khác như: Halogen, oxy, lưu huỳnh, nitơ, phospho, hydro...

#### *a. Tác dụng với các nguyên tố*

\* Với oxy: Tùy theo kim loại, điều kiện phản ứng sẽ tạo nên oxyd ( $M_2O$ ), peroxyd ( $M_2O_2$ ) và super oxyd ( $MO_2$ ).

+ Ở điều kiện thường và trong không khí khô :

- Li bị oxy hóa thành 1 lớp màu xám gồm  $Li_2O$ ,  $Li_3N$

- Na bị oxy hóa thành  $Na_2O_2$  và một ít  $Na_2O$  tạo nên một lớp màu vàng nhạt.

- K bị phủ bởi  $KO_2$  ở ngoài, ở trong là  $K_2O$

- Rb, Cs tự bốc cháy tạo thành  $RbO_2$ ,  $CsO_2$ .

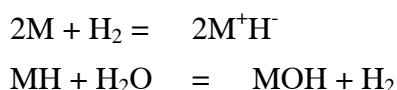
+ Trong không khí ẩm: Các oxyd sẽ hút ẩm (kết hợp với hơi nước của không khí) tạo thành hydroxyd, hydroxyd lại kết hợp với khí  $CO_2$  biến thành muối carbonat. Do đó, phải cất kim loại kiềm trong bình rất kín hay ngâm trong dầu hỏa khan.

+ Khi được đốt cháy trong không khí hay trong oxy :

- Li tạo nên  $\text{Li}_2\text{O}$  và một ít  $\text{Li}_2\text{O}_2$   
 - Các kim loại khác : oxyd của chúng tác dụng tiếp tục với oxy tạo peroxyd ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) hay superoxyd ( $\text{KO}_2, \text{RbO}_2, \text{CsO}_2$ ).

Khuynh hướng cho peroxyd và superoxyd tăng lên từ Li đến Cs.

+ Với hydro : Khi cho hydro khô đi qua kim loại kiềm nấu nóng nhẹ, kim loại kiềm hóa hợp với hydro tạo muối hydrua ion là những chất rắn, dễ bị thủy phân giải phóng  $\text{H}_2$  :



+ Với halogen : Kim loại kiềm tác dụng dễ dàng với halogen tạo muối halogenua là những hợp chất ion điển hình.



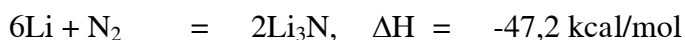
+ Với clor : Các kim loại kiềm bốc cháy trong khí clor khi có mặt hơi ẩm ở nhiệt độ thường.

+ Với Brom lỏng : K, Rb, Cs nổ mạnh còn Li, Na chỉ tương tác trên bề mặt.

+ Với Iod : Các kim loại kiềm chỉ tương tác mạnh khi đun nóng.

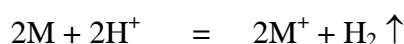
+ Với S : Xảy ra phản ứng nổ khi nghiền kim loại kiềm với S.

+ Với  $\text{N}_2, \text{C}, \text{Si}$  : Chỉ có Li tương tác trực tiếp tạo  $\text{Li}_3\text{N}, \text{Li}_2\text{C}_2, \text{Li}_4\text{Si}$  khi đun nóng.

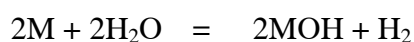


### ***b. Tác dụng với các hợp chất***

- Với acid : vì là kim loại mạnh nên kim loại kiềm tác dụng rất mãnh liệt với acid để giải phóng  $\text{H}_2$  :

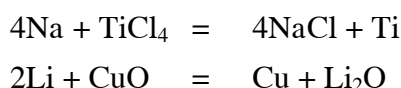


- Với  $\text{H}_2\text{O}$  : kim loại kiềm tương tác mãnh liệt với  $\text{H}_2\text{O}$  giải phóng hydro

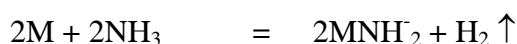


Li : không cho ngọn lửa; Na nóng chảy thành hạt tròn và chạy trên mặt nước; K: bốc cháy ngay; Rb, Cs : gây nổ.

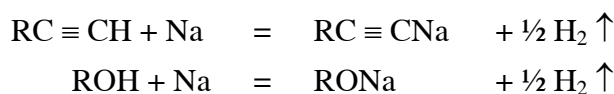
- Với halogenua và các oxyd : kim loại kiềm dễ dàng kết hợp với halogen và oxy trong các hợp chất này để giải phóng kim loại :



- Với amoniac : kim loại kiềm tác dụng với khí  $\text{NH}_3$  ở nhiệt độ cao giải phóng  $\text{H}_2$  và tạo amidua là một chất rắn màu trắng:



- Với hợp chất hữu cơ : kim loại kiềm có thể đẩy hydro linh động của các hợp chất hữu cơ :



### 3. Trạng thái tự nhiên :

Do tính hoạt động hóa học mạnh nên các kim loại kiềm không có ở trạng thái tự do trong thiên nhiên.

Na và Kali là những nguyên tố phổ biến trong vỏ quả đất.

- Hàm lượng Na = 2,41%, K = 2,35%, Li = 0,11%, Rb = 0,002% và Cs=0,00015% tổng số nguyên tử.

- Khoáng vật chính có chứa Li là alumosilicate : Spodumene  $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$

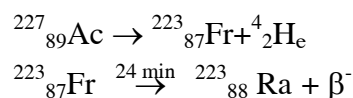
petalite (li, Na) $\text{AlSi}_4\text{O}_{10}$

Na có dưới dạng NaCl (nước biển, muối mỏ),  $\text{NaNO}_3$  (mỏ lớn ở ChiLê)

Kali có trong thành phần của xinvinite (KCl, NaCl); Carnalite ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), cainit ( $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), trong tro một số thực vật dưới dạng carbonat.

Rb, Cs có lẫn trong các khoáng chất của Na và K với số lượng nhỏ.

Fr có 1 lượng vô cùng bé trong các quặng chứa Uran



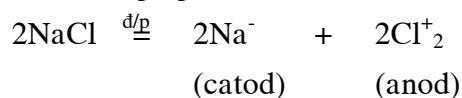
### 4. Điều chế :

- Có 2 phương pháp : điện phân muối nóng chảy và dùng chất khử mạnh.

#### *a. Điện phân*

Thường dùng nhất là muối clorua kim loại kiềm nóng chảy.

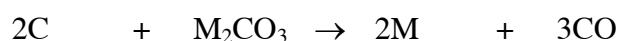
Ví dụ : Điều chế Na bằng cách điện phân hỗn hợp NaCl–25%; NaF–12% KCl để hạ nhiệt độ nóng chảy xuống  $620^\circ\text{C}$  ( $T_{nc}^{\circ} \text{NaCl} = 804^\circ\text{C}$ ), anod bằng than chì, catod bằng sắt; có màng ngăn anod và catod



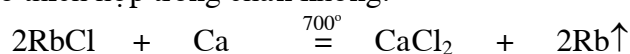
Với Li, người ta điện phân hỗn hợp LiCl – KCl nóng chảy.

#### *b. Dùng chất khử mạnh*

K, Rb, Cs khó điều chế bằng phương pháp điện phân muối nóng chảy vì chúng có  $T_s$  thấp và dễ bay hơi nên thường điều chế bằng phương pháp dùng chất khử như C để khử carbonat( $\text{M}_2\text{CO}_3$ ) ở  $T^\circ$  cao.



Cũng có thể dùng những kim loại có tính dương điện yếu hơn nhưng có  $T^{\circ}_s$  cao hơn như Ca, Mg, Al để khử các hydroxyd, oxyd, clorua, sulfua, carbonat kim loại kiềm ở  $T^{\circ}$  cao thích hợp trong chân không:



### **5. Ứng dụng :**

Hợp chất của Na và K rất cần thiết đối với con người, động thực vật : K là một trong 3 nguyên tố thường xuyên cung cấp cho đất để tăng thu hoạch mùa màng, Na cần thiết cho người và động vật giống như K cần thiết cho cây.

Na và K được dùng để điều chế peroxyd và amit. Na được dùng rộng rãi trong tổng hợp hữu cơ, điều chế các chất cơ kim.

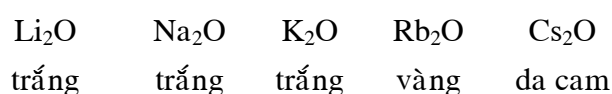
Li được dùng để điều chế các hợp kim chì và hợp kim coleron(Al – Zn – Cu – Fe – Mn – Si – Li).

Rb và Cs được dùng để chế tạo tế bào quang điện.

## **III. HỢP CHẤT**

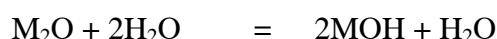
### **1. Oxyd :**

- Tất cả đều ở dạng tinh thể lập phương có màu biến đổi từ trắng đến da cam :

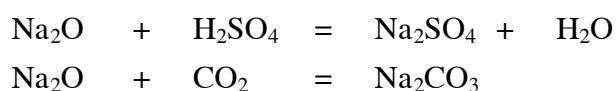


$T^{\circ}_{nc}$ ,  $T^{\circ}_s$  và độ bền nhiệt giảm dần từ  $Li_2O$  đến  $Cs_2O$ .

-  $Li_2O$  tương tác chậm với nước còn các oxyd khác tương tác rất mạnh, phản ứng phát nhiều nhiệt

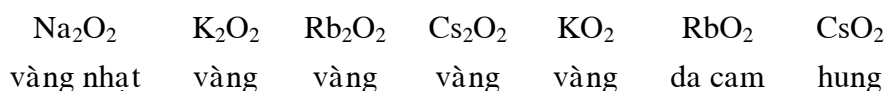


Trừ  $Li_2O$ , các oxyd khác tương tác với  $O_2$  ở nhiệt độ thường tạo peroxyd; tác dụng với acid, với oxydacid tạo muối tương ứng



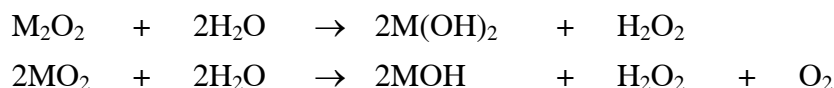
### **2. Peroxyd và superoxyd :**

Tất cả đều là chất rắn có màu từ vàng đến da cam và hung



Khá bền với nhiệt, không phân hủy khi nóng chảy; hút ẩm mạnh và chảy rửa khi để lâu trong không khí.

- Tương tác mạnh với nước ở  $T^{\circ}$  thấp giải phóng  $H_2O_2$  (peroxyd) và cả  $O_2$  (superoxyd) – là những chất khử mạnh.



+  $Na_2O_2$ : Được dùng làm tác nhân tẩy trắng, làm mất nạt chống khí độc ( $Na_2O_2 + CO = Na_2CO_3$ ), cải tạo khí thở trong tàu ngầm ( $Na_2O_2 + CO_2 = Na_2CO_3 + 1/2O_2$ )

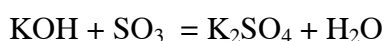
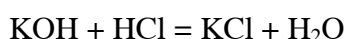
Điều chế bằng cách đốt Na trong  $O_2$ :  $2Na + O_2 = Na_2O_2$

### 3. Hydroxyd :

Hydroxyd kim loại kiềm là những baz mạnh rất háo nước, hút ẩm mạnh, độ tan tăng theo nhiệt độ; phân ly hoàn toàn trong dung dịch :



Tác dụng mãnh liệt với acid, oxyd acid tạo muối và nước

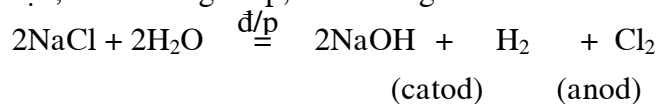


+  $NaOH$ : là chất rắn màu trắng không trong suốt, hút ẩm rất mạnh. Dễ tan trong nước (khi tan phát nhiều nhiệt) và rượu.

Người ta biết được 1 số hydrat của nó như  $NaOH.H_2O$ ,  $NaOH.2H_2O$ ,  $NaOH.3H_2O$ ; nước trong hydrat chỉ mất hoàn toàn khi chúng nóng chảy. Ở trạng thái nóng chảy  $NaOH$  phá hủy được thủy tinh, sứ và cả Pt (khi có mặt không khí) nên muốn đun nóng chảy  $NaOH$  thường phải dùng chén Ni, Fe, Ag.

$NaOH$  được dùng để sản xuất xenlulose từ gỗ, sản xuất xà phòng, giấy, tơ nhân tạo, tinh chế dầu thực vật và các sản phẩm chưng cất dầu mỏ, chế phẩm nhuộm và dược phẩm, làm khô các khí và là thuốc thử rất thông dụng trong các phòng thí nghiệm.

Điều chế bằng phương pháp điện phân dung dịch  $NaCl$  bão hòa trong thùng có màng ngăn 2 cực, catod bằng thép; anod bằng than chì



(màng ngăn thường là lưới sắt có phủ amiăng ở ngoài).

Dung dịch thu được ở thùng điện phân có nồng độ 8% và còn lẫn  $NaCl$ , khi cô dung dịch đó muối ăn sẽ kết tinh, lọc dung dịch  $NaOH$ , đem cô cạn, nấu chảy rồi đổ khuôn.

**4. Muối :**

Phần lớn các muối của kim loại kiềm là hợp chất ion ở dạng tinh thể và không màu trừ những trường hợp màu do anion gây nên.

Chúng thường có  $T_{nc}^{\circ}$  cao và dẫn điện khi nóng chảy.

Hầu hết các muối kim loại kiềm (trừ một số muối của Li :LiF, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>3</sub>CO<sub>4</sub>) đều dễ tan trong nước và phân ly hoàn toàn thành cation kim loại kiềm và anion gốc acid.

- Muối ít tan là muối của anion lớn với cation lớn (K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>/ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> [C<sub>0</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>

+ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (soda)

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> khan là chất bột màu trắng, hút ẩm, dễ tan trong nước, quá trình tan phát ra nhiều nhiệt do tạo thành các hydrat.

Từ dung dịch ở  $t^{\circ} < 32,5^{\circ}\text{C}$  : Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kết tinh dưới dạng Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.10H<sub>2</sub>O là những tinh thể đơn tà, trong suốt, không màu, dễ tan trong nước.

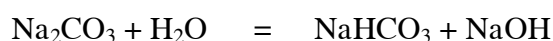
Ở  $t^{\circ} = 32,5 \div 35,4^{\circ}\text{C}$  : mất nước biến thành Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.7H<sub>2</sub>O

$t^{\circ} > 35,4^{\circ}\text{C}$  : biến thành Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O

$t^{\circ} = 107^{\circ}\text{C}$  : mất nước hoàn toàn biến thành muối khan.

Độ tan của hydrat chứa nhiều phần tử nước tăng lên theo  $T^{\circ}$  còn độ tan của momohydrat lại giảm xuống.

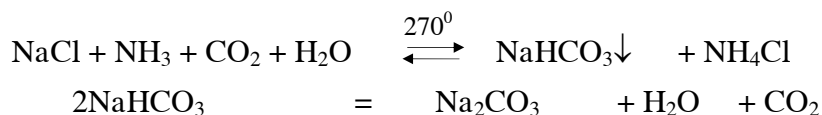
Khi tan trong nước, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bị thủy phân cho phản ứng kiềm :



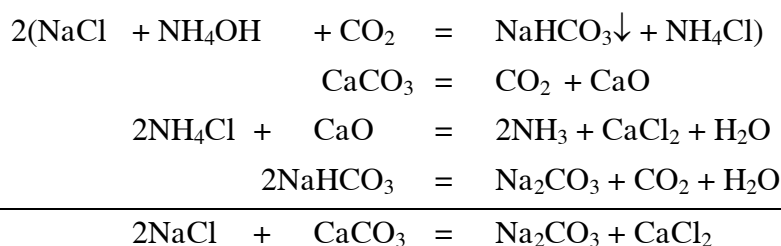
Soda được dùng trong công nghệ thủy tinh, gốm, xà phòng, phẩm nhuộm. Nó là chất đầu dùng để điều chế những chất quan trọng như : soude, borax, thủy tinh tan, cromat và bicromat.

- Sản xuất:

\* Phương pháp Solvay (1864) : Cho khí NH<sub>3</sub> rồi CO<sub>2</sub> qua dung dịch NaCl bão hòa.



Thực chất là đi từ phản ứng  $2\text{NaCl} + \text{CaCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2$  (không thể xảy ra) qua các giai đoạn trung gian :





## CHƯƠNG III : KIM LOẠI KIỀM THỔ

### I. NHẬN XÉT CHUNG

Nhóm II<sub>A</sub> (kim loại kiềm thổ) gồm các nguyên tố : Beri(Be), Ma-nhê(Mg), Calci(Ca), Stronti(Sr), Bari(Ba) và Radi(Ra).

Radi là nguyên tố hiếm và phóng xạ.

- Một vài tính chất chung của các kim loại kiềm thổ :

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Z	4	12	20	38	56	88
Cấu hình e	[He]2s <sup>2</sup>	[Ne]3s <sup>2</sup>	[Ar]4s <sup>2</sup>	[Kr]5s	[Xe]6s	[Rn]7s <sup>2</sup>
R <sub>ntử</sub> (A <sup>0</sup> )	1,13	1,60	1,97	<sup>2</sup>	<sup>2</sup>	2,35
R <sub>ion M<sup>+</sup></sub> (A <sup>0</sup> )	0,34	0,74	1,04	2,15	2,21	1,44
E <sub>ion hóa I</sub> (kcal/ntg)	214,9	176,3	140,9	1,20	1,33	121,7
E <sub>ion hóa II</sub> (kcal/ntg)	419,9	346,6	273,8	131,3	120,2	234,9
E <sub>ion hóa III</sub> (kcal/ntg)	3548,0	1848,0	118/1,0	254,3	230,7	
Thế điện cực (φ <sub>M+/M</sub> )(V)	-1,85	-2,36	-2,87			-2,92
Khối lượng riêng (g/cm <sup>3</sup> )	1,85	1,74	1,54	-2,89	-2,90	6,0
T <sub>nc</sub> (°C)	1285	651	841	2,63	3,76	969
T <sub>s</sub> (°C)	2470	1095	1495	770	727	1540
Độ âm điện	1,5	1,2	1,0	1390	1867	
				1,0	0,9	

Năng lượng ion hóa, thế điện cực, bán kính nguyên tử, bán kính ion của kim loại kiềm thổ biến đổi đều từ Ca đến Ba.

Thế điện cực của Be cao hơn so với các kim loại kiềm thổ khác trong khi thế điện cực của Li lại thấp hơn so với các kim loại kiềm khác vì ở Li có năng lượng hydrat hóa cao hơn nhiều so với các kim loại kiềm khác bù lại cho năng lượng ion hóa nên Li có thế điện cực thấp hơn. Trái lại, Be mặc dù có năng lượng hydrat hóa cao hơn nhưng không thể bù lại năng lượng ion hóa cao và năng lượng mạng lưới của Be nên Be có thế điện cực cao hơn các kim loại kiềm thổ khác.

E<sub>ion hóa II</sub> lớn hơn E<sub>ion hóa I</sub> khá nhiều nên kim loại II<sub>A</sub> dễ tạo M<sup>+</sup> nhưng thực tế do trong dung dịch các cation M<sup>2+</sup> có năng lượng hydrat hóa cao, năng lượng này đủ để bù đắp năng lượng ion hóa nguyên tử thành M<sup>2+</sup>. Vì vậy trong hầu hết các hợp chất, các kim loại phân nhóm II<sub>A</sub> có mức oxy hóa +2. Be tạo nên chủ yếu những hợp chất trong đó liên kết giữa Be với nguyên tố khác là liên kết cộng hóa trị ; Ca, Sr, Ba, Ra chỉ tạo những hợp chất ion.



Nhờ phương pháp nhiễu xạ Rontghen cho thấy trong một số hợp chất, kim loại kiềm thổ có mức oxy hóa +1 (Ví dụ trong CaCl được tạo từ hỗn hợp CaCl<sub>2</sub> và Ca nung nóng ở 1000°C)

Từ Be đến Ba tính kim loại tăng : Be lưỡng tính, Mg là kim loại mạnh rõ rệt; Ca, Sr, Ba là 3 kim loại mạnh hơn. Nhưng so với kim loại kiềm cùng chu kỳ thì kim loại kiềm thổ kém hoạt động hơn vì có bán kính nguyên tử bé hơn và điện tích hạt nhân lớn hơn.

## **II. ĐƠN CHẤT**

### **1. Tính chất :**

#### ***a. Lý tính***

- Các kim loại kiềm thổ có màu trắng bạc hay xám nhạt. Trong không khí Be và Mg vẫn giữ được ánh kim còn các kim loại khác mất ánh kim nhanh chóng.

- Có  $T_{nc}^{\circ}$ ,  $T_s^{\circ}$  và khối lượng riêng cao hơn các kim loại kiềm, độ cứng của kim loại kiềm thổ có lớn hơn và giảm dần từ Be đến Ba : Be cứng nhất (vạch được thủy tinh). Ba chỉ cứng hơn chì, nguyên do là liên kết kim loại trong kim loại kiềm thổ mạnh hơn trong kim loại kiềm vì số e liên kết trong kim loại kiềm thổ lớn gấp đôi.

Sự biến đổi  $T_{nc}^{\circ}$ ,  $T_s^{\circ}$  không theo một chiều như trong kim loại kiềm vì các kim loại kiềm thổ có cấu tạo tinh thể khác nhau : Be, Mg có mạng tinh thể lục phương, Ca và Sr lập phương tâm diện, còn Ba lập phương tâm khối.

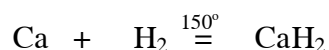
- Độ dẫn điện riêng của kim loại II<sub>A</sub> tương đương kim loại kiềm
- Trừ Be và Mg, kim loại II<sub>A</sub> và hợp chất dễ bay hơi của chúng cũng nhuộm màu ngọn lửa không màu : Ca – đỏ da cam, Sr – đỏ son, Ba – lục hơi vàng.
- Dễ tạo hợp kim với các kim loại khác

#### ***b. Hóa tính***

Kim loại kiềm thổ là những chất khử mạnh, tính khử tăng dần từ Be→Ra.

#### **Tác dụng với các nguyên tố**

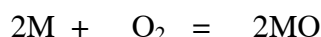
+ Với hydro : khi đun nóng, các kim loại Ca, Sr, Ba tác dụng dễ dàng với hydro tạo hydrua ion MH<sub>2</sub>



Trong điều kiện có áp suất lớn (200at) và có mặt MgI<sub>2</sub> thì Mg có thể kết hợp với hydro ở 570°C tạo MgH<sub>2</sub> (chất bột xám, bền trong không khí)

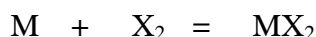
+ Với oxy : Ở điều kiện thường và trong không khí, Be và Mg bị bao nhanh bởi lớp oxyd rất mỏng và bền bảo vệ cho chúng khỏi tác dụng trực tiếp với oxy; Ca, Sr và Ba thì tạo lớp màu vàng nhạt ngoài oxyd còn có một phần peroxyd và nitrua.

Khi đốt nóng trong không khí, các kim loại kiềm thổ cháy tạo nên oxyd MO, phản ứng phát nhiều nhiệt



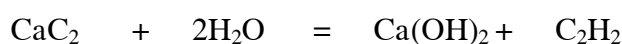
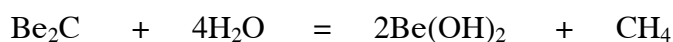
Riêng Mg khi cháy phát ra ánh sáng chói và chứa nhiều tia tử ngoại nên được dùng làm pháo sáng và trong nhiếp ảnh.

+ Với halogen : khi đun nóng, các kim loại kiềm thổ tương tác mãnh liệt với halogen tạo halogenua  $MX_2$  là những hợp chất ion (trừ  $BeCl_2$  là hợp chất cộng hóa trị).



+ Với N, S, P, C, Si : các kim loại kiềm thổ tác dụng khi đun nóng.

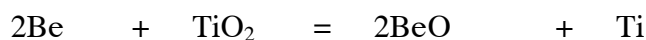
Khi tương tác với C, riêng Be tạo  $Be_2C$  giải phóng  $CH_4$  khi bị thủy phân, còn các kim loại kiềm thổ khác tạo carbua  $MC_2$  giải phóng  $C_2H_2$  khi bị thủy phân.



Khi tương tác với Si, các kim loại kiềm thổ tạo silixua  $M_2Si$ .

- Tác dụng với các hợp chất :

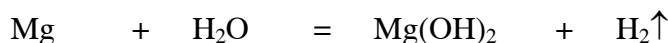
+ Với oxyd : do có ái lực lớn đối với oxy, các kim loại kiềm thổ có thể khử được nhiều oxyd bền như  $B_2O_3$ ,  $CO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ... khi đun nóng.



+ Với  $H_2O$  : có thể điện cực tương đương kim loại kiềm, các kim loại  $II_A$  về nguyên tắc có thể tương tác dễ dàng với nước giải phóng  $H_2$ .

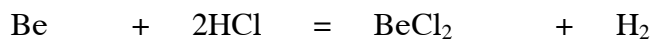
\* Nhưng thực tế Be không tương tác với  $H_2O$  vì có lớp oxyd bền bảo vệ.

\* Mg không tan trong nước lạnh nhưng tan chậm trong nước nóng

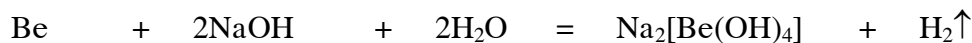


\* Ca, Sr, Ba tan được trong nước.

+ Với acid : Be, Mg tan dễ trong acid; Ca, Sr, Ba cũng vậy.

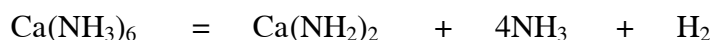


+ Với kiềm : Be tan được trong dung dịch kiềm mạnh hay kiềm nóng chảy tạo muối berilat và giải phóng  $H_2$



+ Với  $NH_3$  lỏng : Ca, Sr, Ba tan trong  $NH_3$  lỏng cho dung dịch màu xanh thẫm. Khi làm bay hơi dung dịch này thì thu được tinh thể vàng óng  $M(NH_3)_6$ .

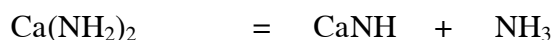
Những phức chất này cũng như dung dịch của kim loại kiềm thổ trong  $NH_3$  lỏng khi có mặt chất xúc tác thì biến thành amidua



Calci hexaamin



Khi đun nóng ở áp suất thấp, amidua biến thành imidua



Amidua và Imidua của kim loại kiềm thổ là những hợp chất ion chỉ bền ở dạng tinh thể và tương tác mạnh với nước tạo hydroxyd và  $\text{NH}_3$ .

## **2. Trạng thái tự nhiên :**

Ca, Mg là 2 nguyên tố phổ biến nhất : Ca = 1,5%; Mg = 1,7%; Sr=0,008%; Ba = 0,005%; Be ~ 0,001% tổng số nguyên tử.

Chúng chỉ tồn tại trong thiên nhiên ở dạng hợp chất, chủ yếu là silicat, carbonat và sulfat.

Khoáng vật chủ yếu của Be là Beryl ( $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ); của Mg là carrallite ( $\text{KCl.MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ ), Magnesite ( $\text{MgCO}_3$ ), dolomite ( $\text{MgCO}_3.\text{CaCO}_3$ ), đá talc ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), amiant ( $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH})_1\text{H}_2\text{O}$ ), Mg còn có trong chất diệp lục của cây.

Ca ở trong calcite, đá vôi, đá phấn, đá hoa, thạch cao, florit ( $\text{CaF}_2$ ), apatit...

Sr và Ba có trong khoáng vật celestite ( $\text{SrSO}_4$ ), Strontianite ( $\text{SrCO}_3$ ), Baryte ( $\text{BaSO}_4$ ), Witherite ( $\text{BaCO}_3$ ).

## **3. Ứng dụng :**

Mg được dùng rộng rãi ở dạng hợp kim.

Be dùng làm vật liệu cho lò phản ứng hạt nhân vì nó rất bền nhiệt, bền cơ học, bền hóa học đồng thời lại không giữ các neutron sinh ra trong lò phản ứng; làm cửa sổ ống Roentgen, trong công nghệ máy bay và điện kỹ thuật.

## **4. Điều chế :**

Nguyên tắc chung là điện phân muối halogenua nóng chảy hay dùng các chất khử để khử oxyd hay muối của chúng thành kim loại.

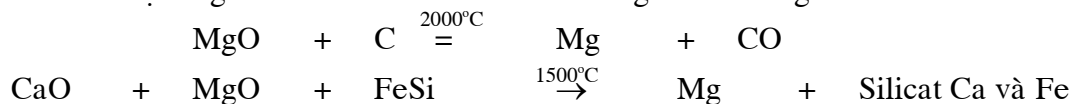
- Be điện phân hỗn hợp  $\text{BeCl}_2$ (50%) và  $\text{NaCl}$ (50%) nóng chảy trong bình điện phân với cực âm bằng Hg và trong khí quyển Argon. ( $T_{nc} = 300^\circ\text{C}$  trong khi  $T_{nc}^{\text{BeCl}_2} = 440^\circ\text{C}$ ).

- Mg : điện phân carnalite hay hỗn hợp của muối  $\text{Mg}^{2+}$  và clorua kim loại kiềm ở  $700 - 750^\circ\text{C}$ , thùng điện phân làm bằng thép đồng thời là cực âm, cực dương là một thanh than chì đặt trong ống sứ xếp để khí clor thoát ra. Để tránh không khí oxy hóa kim loại Mg lỏng nổi trên chất điện phân, người ta cho một dòng khí  $\text{H}_2$  đi vào thùng điện phân.

\* Thu  $\text{MgCl}_2$  nguyên chất từ nước biển : cho nước biển tác dụng với vôi hay sữa dolomit, lọc rửa hydroxyd rồi cho tác dụng với HCl.

\* Lấy  $Mg^{2+}$  từ nước biển bằng cách dùng nhựa trao đổi ion, rửa nhựa đã trao đổi đó bằng HCl sẽ được  $MgCl_2$ .

\* Dùng than cốc khử MgO chế từ Magiezit hay dùng ferrosilic (hợp kim Fe-Si) khử hoá học MgO và CaO chế từ dolomite trong chân không ở  $t^\circ$  cao



- Ca, Ba, Sr : điện phân muối clorua nóng chảy hay dùng Al, Mg khử muối đó trong chân không ở  $1100 - 1200^\circ C$

- Ra : điện phân dung dịch  $RaCl_2$  với điện cực Pt.

### **III. HỢP CHẤT**

#### **1. Oxyd :**

##### ***a. Lý tính***

- Là chất bột hay cưa màu trắng, khi nấu chảy trong lò điện rồi để nguội, chúng kết tinh ở dạng tinh thể.

BeO : lục phương

MO khác : lập phương

Vì  $O^{2-}$  có kích thước nhỏ nên năng lượng mạng phụ thuộc vào bán kính cation nên oxyd của cation nhỏ bền hơn oxyd của cation lớn do năng lượng mạng lưới giảm.

- Năng lượng mạng lưới rất lớn cho nên các MO rất khó nóng chảy và rất bền nhiệt, chúng có thể bay hơi mà không phân hủy

	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
$E_{\text{mạng lưới}}$ (Kcal/ptg)	-	938	841	792	756
$T_{nc}^\circ (^\circ C)$	2552	2800	2570	2460	1925
$T_s^\circ (^\circ C)$	4200	3100	3600	2500	2000

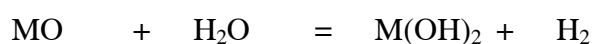
##### ***b. Hóa tính***

Dạng tinh thể luôn luôn kém hoạt động hơn dạng bột.

- Với  $H_2O$  : BeO thực tế không tan trong nước

MgO dạng bột xốp tan ít và rất chậm trong nước.

CaO, SrO, BaO tan dễ trong nước tạo hydroxyd, phản ứng tỏa nhiều nhiệt



- Với oxyd acid và acid : tác dụng dễ dàng tạo muối tương ứng



riêng BeO khó tan trong acid nhưng dễ tan trong kiềm tạo berilat.

- Với kim loại kiềm H, Si : MO bị khử đến kim loại.

### c. Ứng dụng

- BeO : làm chất xúc tác, chén nung, lớp lót trong cửa lò điện, dùng trong công nghệ thủy tinh.

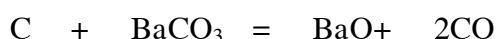
- MgO : làm gạch chịu lửa, điều chế Mg và xi măng Mg.

- CaO : làm vật liệu xây dựng, phân bón, chất chảy trong luyện kim.

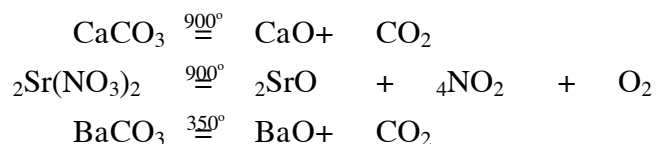
- Sr, BaO : dùng trong công nghệ thủy tinh và men.

### d. Điều chế

Nguyên tắc chung là dùng than khử muối carbonat khi đun nóng



hay nhiệt phân muối carbonat, nitrat hay hydroxyd của chúng



## 2. Peroxyd :

Giống kim loại kiềm, các cation kim loại kiềm thổ có bán kính lớn cũng có khả năng làm bền một số anion lớn như peroxyd, superoxyd.

- Khuynh hướng tạo thành peroxyd bền tăng từ Be đến Ba do r tăng

\* Be không cho peroxyd

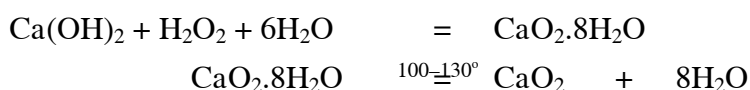
\* Mg chỉ tạo peroxyd ở dạng hydrat

\* Ca, Sr, Ba tạo peroxyd MO<sub>2</sub> là chất bột màu trắng và khó tan trong nước.

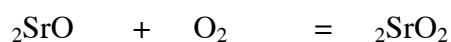
Dung dịch của chúng có phản ứng kiềm và có tính chất của H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

- Khi đun nóng, peroxyd phân hủy thành oxyd và O<sub>2</sub> nên ở dạng rắn hay trong dung dịch, MO<sub>2</sub> đều có tính oxy hóa nhưng với chất oxy mạnh hơn cũng thể hiện tính khử.

- Điều chế : Cho H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tác dụng với hydroxyd tương ứng



Riêng SrO<sub>2</sub> và BaO<sub>2</sub> có thể điều chế bằng cách cho oxyd tác dụng trực tiếp với oxy.



## 3. Hydroxyd :

### a. Lý tính

- Các hydroxyd M(OH)<sub>2</sub> khan đều ở dạng bột màu trắng.

-  $\text{Be}(\text{OH})_2$  và  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  rất ít tan trong nước,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  tương đối ít tan, các hydroxyd còn lại tan nhiều trong nước. Khi kết tinh từ dung dịch, chúng thường ở dạng hydrat tinh thể không màu (của Be và Ca ở dạng  $\text{M}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  còn của Sr và Ba là  $\text{M}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ).

- Kém bền nhiệt, khi đun nóng chúng mất nước biến thành oxyd. Độ bền nhiệt tăng :  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  mất nước ở  $150^\circ\text{C}$  còn  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  ở  $1000^\circ\text{C}$ .

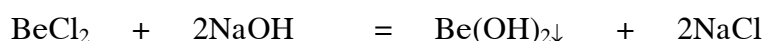
### b. Hóa tính

Trong dung dịch chúng là những baz và tính baz tăng từ  $\text{Be}(\text{OH})_2$  đến  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , riêng  $\text{Be}(\text{OH})_2$  còn tan được trong dung dịch đậm đặc hydroxyd hay carbonat kim loại kiềm



### c. Điều chế

-  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  cho kiềm tác dụng với dung dịch muối tương ứng



-  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  : cho oxyd tác dụng với nước.

## 4. Muối :

Muối của kim loại kiềm thổ đều ở dạng tinh thể, trong dung dịch phân ly hoàn toàn thành ion. Các ion kim loại kiềm thổ cũng không màu.

Trong các muối kim loại kiềm thổ :

- Các muối clorua, bromua, Iodua, acetat, sulfua, cyanua và thiocyanat đều dễ tan.

- Muối florua khó tan (trừ  $\text{BeF}_2$  dễ tan).

- Muối sulfat của Be và Mg tan nhiều còn các sulfat khác ít tan, ít tan nhất là  $\text{BaSO}_4$ .

- Các muối cromat, oxalat, phosphat và carbonat đều ít tan.

Độ tan của các muối phụ thuộc vào 2 yếu tố : năng lượng mạng lưới của tinh thể muối và năng lượng hydrat hóa của cation

\* Đối với muối của anion có kích thước nhỏ ( $r^-$  nhỏ) : yếu tố quyết định đến độ tan là năng lượng mạng lưới; độ tan tăng khi  $r^+$  tăng

Ví dụ : Từ  $\text{CaF}_2$  đến  $\text{BaF}_2$  : độ tan tăng

$E_{\text{mạng lưới}}$	$(\frac{\text{KCal}}{\text{ptg}})$	$\text{CaF}_2$	$\text{BaF}_2$
		624	566

\* Đối với muối của anion có kích thước lớn ( $r^-$  lớn) yếu tố quyết định đến độ tan là năng lượng hydrat hóa (năng lượng mạng lưới xem như không đổi vì  $r^+$  tăng không đáng kể so với  $r^-$  nên  $r^+ + r^- \approx \text{const}$ ), độ tan tăng khi  $r^+$  nhỏ (năng lượng hydrat hóa lớn)

Ví dụ : Từ  $\text{CaSO}_4$  đến  $\text{BaSO}_4$  : độ tan giảm

$E_{\text{hydrat hóa}}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$
$\left(\frac{\text{KCal}}{\text{pig}}\right)$	377		308

## CHƯƠNG IV : CÁC NGUYÊN TỐ PHÂN NHÓM III<sub>A</sub>

### I. NHẬN XÉT CHUNG

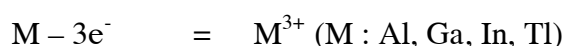
	B	Al	Ga	In	Tl
Cấu hình e	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	[Ne]3s <sup>2</sup> 3	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
R <sub>ntử</sub> cộng hóa trị (A <sup>0</sup> )	0,80	p <sup>1</sup>	4p <sup>1</sup>	p <sup>1</sup>	6p <sup>7</sup>
E <sub>Ion hóa I</sub> (eV)	không xđ	5,98	6,00	5,79	6,10
Thế điện cực (V)	được	-1,66	-0,53	-0,34	+0,72
Độ âm điện	2,01	1,5	1,6	1,7	1,8

- Bán kính nguyên tử, năng lượng ion hóa thay đổi hơi bất thường ở các nguyên tố Ga và Tl do các nguyên tố này nằm ngay sau các nguyên tố d và các nguyên tố f nên chịu sự ảnh hưởng trực tiếp của sự co d và co f. Do vậy, tính kim loại của các nguyên tố Ga, In và Tl lại giảm hơn so với Al.

- B là nguyên tố không kim loại duy nhất trong phân nhóm vì nó có bán kính nguyên tử nhỏ hơn hẳn; các nguyên tố còn lại đều là kim loại B lại thuộc chu kỳ 2 có khả năng hình thành liên kết khác các nguyên tố còn lại nên hóa học của B có nhiều nét khác hóa học của các nguyên tố còn lại. Nét giống nhau duy nhất của các nguyên tố này là số e<sup>-</sup> hóa trị giống nhau nên thể hiện các số oxy hóa tương tự nhau, chúng đều có số orbital hóa trị lớn hơn số e<sup>-</sup> hóa trị nên đều có thể hình thành liên kết hóa học nhờ sử dụng các e<sup>-</sup> độc thân và các orbital trống.

\* Số oxy âm không đặc trưng đối với các nguyên tố phân nhóm này chỉ có B do có tính chất không kim loại nên tạo được hợp chất với kim loại trong đó chúng có số oxy âm (các nguyên tố còn lại tạo hợp kim với các kim loại khác).

\* Cấu hình e<sup>-</sup> hóa trị ns<sup>2</sup>np<sup>1</sup> nên về nguyên tắc chúng có thể mất 3e để cho M<sup>3+</sup>. Nhưng ở B do kích thước nhỏ nên không cho ion B<sup>3+</sup> mà chỉ cho những hợp chất cộng hóa trị (năng lượng ion hóa của B rất cao nên không được bù đắp đủ bởi năng lượng mạng tinh thể của muối ion hay năng lượng hydrat hóa của những ion trong dung dịch).



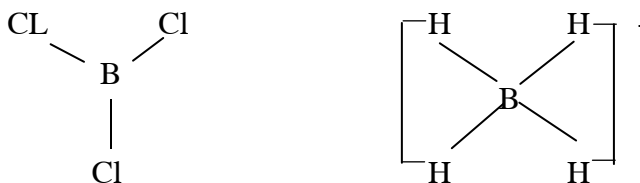
Vì E<sub>ion hóa I</sub> << E<sub>ion hóa II + III</sub> nên Al, Ga, In và Tl còn có mức oxy +1 (Tl<sup>+</sup> bền)

Liên kết trong các hợp chất của Al(3+), Ga(3+), In(3+), Tl(3+) mang đặc tính ion cộng hóa trị.



- Trạng thái lai hóa đặc trưng của B là  $sp^3$  với số phối trí 4. (Trạng thái lai hóa  $sp^2$  với số phối trí 3 chỉ gặp trong hợp chất với các nguyên tố tạo được liên kết  $\pi$  theo cơ chế cho nhận với orbital trống của B).

Ví dụ :

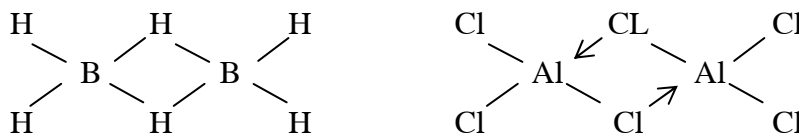


Al có số phối trí  $4(sp^3)$  và  $6(sp^3d^2)$ , trong đó số phối trí 6 thường gặp hơn (số phối trí 4 gặp khi các phối tử có kích thước lớn hay tạo được liên kết  $\pi$  với orbital trống của Al).

Từ Ga đến Tl sự tham gia của các vân đạo f vào trạng thái lai hóa tăng dần : số phối trí đặc trưng của Ga là 6 còn của Tl là 7 ( $sp^3d^2f$ ) và  $8(sp^3d^2f^2)$ .

- Tất cả đều có số  $e^-$  hóa trị  $<$  số vân đạo hóa trị nên chúng thường tạo thành các hợp chất thiếu  $e^-$  bằng cách tạo các liên kết cầu với các nguyên tử cầu nối là H, Cl, Br...

Ví dụ :



- Khả năng hình thành đồng mạch  $X - X - X$  không đặc trưng vì các nguyên tử B, Al... vẫn còn các vân đạo trống.

Ví dụ :

Các đồng mạch của B chỉ gặp trong dạng đơn chất và một số borua kim loại.

- Khả năng tạo các dị mạch  $X \equiv O \equiv X$  và  $X \equiv N \equiv X$  đặc trưng hơn vì các liên kết được làm bền nhờ sự tạo liên kết giữa các orbital trống của B, Al với cặp  $e^-$  chưa liên kết của các nguyên tử cầu nối.

## II. BO

### A. ĐƠN CHẤT

#### *a. Cấu trúc - lý tính*

B tinh thể có vài dạng thù hình trong đó bền nhất là dạng tứ phương – các dạng tinh thể đều được xây dựng từ các nhóm nhỏ  $B_{12}$  (hình 20 mặt đều) liên kết với nhau bằng những cách khác nhau – liên kết giữa các nguyên tử B trong mỗi nhóm

$B_{12}$  mạnh hơn liên kết giữa các đa diện này với nhau. B tinh thể có màu đen xám, có tính bán dẫn, cứng khó nóng chảy ( $T_{nc}^{\circ} = 2300^{\circ}C$ ), hầu như không tan trong các dung môi.

Ngoài dạng tinh thể, B còn tồn tại ở dạng vô định hình là một chất bột màu nâu sẫm.

### b. Hóa tính

Do có tính chất của không kim loại, B thể hiện cả tính khử và tính oxy hóa nhưng tính khử thể hiện rõ ràng hơn.

Ở t<sup>o</sup> thường B khá trơ về mặt hóa học : nó chỉ bị Fluor oxy hóa chậm, không tác dụng với các đơn chất và hợp chất khác – chỉ khi đun nóng nó mới tác dụng với nhiều nguyên tố.

- Tính oxy hóa : Ở trạng thái nóng chảy, B có thể oxy hóa một số kim loại tạo thành các borua kim loại (phần lớn các borua có thành phần và cấu trúc phức tạp :  $M_4B$ ,  $M_2B$ ,  $M_3B_2$ ,  $MB$ ,  $M_3B_4$ ,  $MB_2$ ,  $MB_6$ ,  $MB_{12}$ ... trong đó các nguyên tử B có thể kết hợp với nhau thành từng đôi, thành mạch hay mạch vòng...)

Tùy điều kiện, một nguyên tố có thể tạo nhiều borua có thành phần khác nhau.

Ví dụ :  $Nb_2B$ ,  $Nb_3B_2$ ,  $NbB$ ,  $Nb_3B_4$ ,  $NbB_2$ ,  $Cr_4B$ ,  $Cr_2B$ ,  $CrB$ ,  $Cr_3B_4$ ,  $CrB_2$ ...

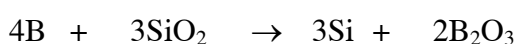
- Tính khử :

\* Với phi kim : Khi đốt nóng ( $400 - 600^{\circ}C$ ), B có thể phản ứng với  $O_2$ , S,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ; trên  $1200^{\circ}C$ , với  $N_2$  các phản ứng của B với phi kim đều tỏa nhiệt.

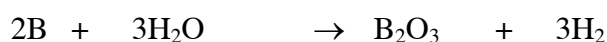
Đặc biệt phản ứng của B với  $O_2$  tỏa nhiệt lớn :



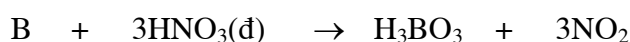
$B_2O_3$  rất bền nên B có thể khử được các oxyd bền như  $SiO_2$ ,  $CO_2$  :



\* Với  $H_2O$  : ở t<sup>o</sup> thường B không tác dụng với  $H_2O$  nhưng khi nung đỏ, B khử được hơi nước :



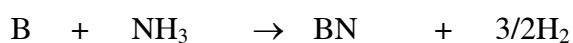
\* Với axit : chỉ có  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  đặc và nước cường thủy tác dụng được với B và chuyển nó thành axit boric



\* Với kiềm : ở dạng bột mịn, B có thể tan trong dung dịch kiềm đặc nóng hay trong kiềm nóng chảy

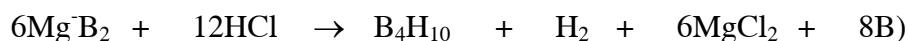
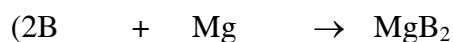
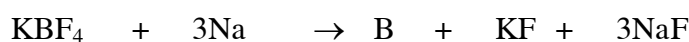


\* Với  $NH_3$  và NO : khi đun nóng, B tạo thành BN

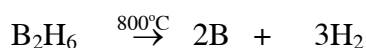


**c. Điều chế**

- Phương pháp nhiệt kim loại : dùng Mg hay Na khử các hợp chất của B (điều chế B kỹ thuật dạng vô định hình :



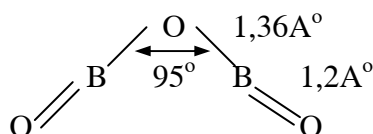
- Phân hủy nhiệt các hợp chất kém bền của B ( $\text{BI}_3$ , Boran) : điều chế B tinh khiết



Hay

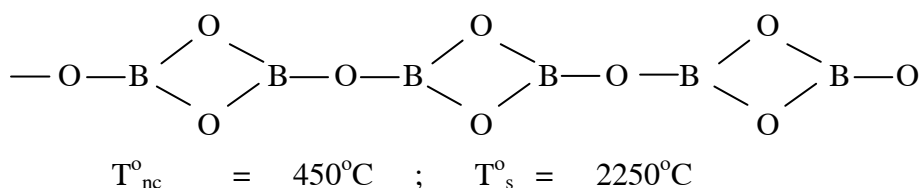
**B. HỢP CHẤT****1. Bo oxyt ( $\text{B}_2\text{O}_3$ )<sub>n</sub> :**

Vì số phối trí của B là 3 và 4 nên phân tử cô lập  $\text{B}_2\text{O}_3$  với cấu trúc



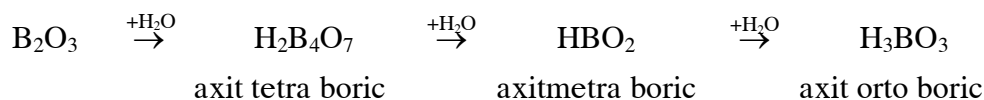
Chỉ tồn tại ở trạng thái khí

$\text{B}_2\text{O}_3$  tinh thể có cấu trúc polimer được hình thành từ các tam giác đều  $\text{BO}_3$  (với B ở tâm) nối với nhau qua các O chung :



Khi làm lạnh  $\text{B}_2\text{O}_3$  nóng chảy thường tạo thành dạng thủy tinh. Trong dạng thủy tinh ( $\text{B}_2\text{O}_3$ )<sub>n</sub>, các nhóm  $\text{BO}_3$  sắp xếp một cách vô trật tự.

-  $\text{B}_2\text{O}_3$  rất bền, hút ẩm mạnh, khi hòa tan trong nước tạo thành axit boric



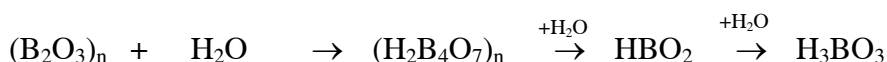
B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nóng chảy hòa tan được nhiều oxýt kim loại tạo thủy tinh borat (dùng B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chế thủy tinh và men đồ sắt).



- Điều chế : Nhiệt phân H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>

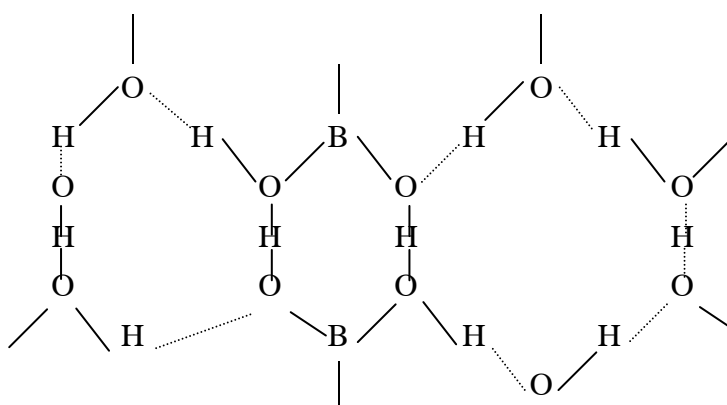
## 2. Axit boric :

Thực ra quá trình hòa tan B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong nước cũng là quá trình cắt đứt dần các dị mạch B-O-B do tác dụng của nước. Các sản phẩm trung gian là các axit poly boric với thành phần khác nhau, các axit này không bền nên không điều chế ra được ở trạng thái tự do, trong dung dịch nước chúng sẽ chuyển về dạng orto boric (H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>) bền hơn



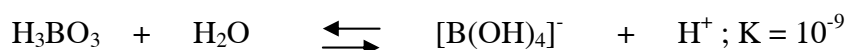
Ngược lại nếu làm mất nước H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, các dị mạch B-O-B lại xuất hiện và cuối cùng sẽ thu được B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> kết tinh dưới dạng tinh thể màu trắng hình vảy nhờn. Tinh thể có cấu trúc lớp : trong mỗi lớp, các phần tử H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> liên kết với nhau bằng liên kết hydro còn giữa các lớp liên kết bằng lực Vander Waals.



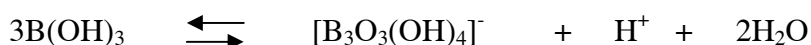
H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> tan vừa phải trong nước, độ tan tăng mạnh khi tăng T<sup>o</sup> (0<sup>o</sup>C : S=19,47g; 100<sup>o</sup>C : 2,91,2g / 1l H<sub>2</sub>O)

- H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> là axit 1 nấc và rất yếu :

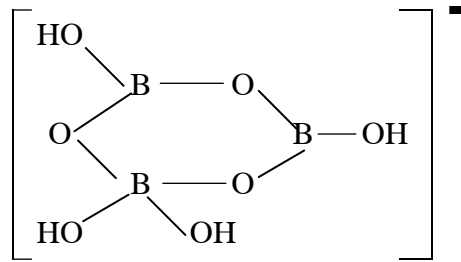


H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> không phân lý như các axit khác mà kết hợp với OH<sup>-</sup> của H<sub>2</sub>O giải phóng H<sup>+</sup> do nguyên tử B còn 1 orbital trống nhận cặp e<sup>-</sup> tự do của OH<sup>-</sup>.

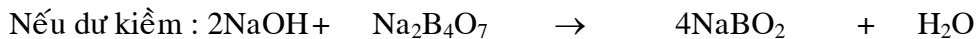
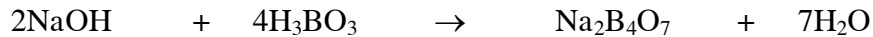
Trong dung dịch loãng ( C < 0,025M) chỉ thấy tồn tại các tiểu phân đơn nhân B(OH)<sub>3</sub> và [B(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> nhưng khi nồng độ cao hơn hay khi giảm nồng độ H<sup>+</sup> trong dung dịch thường có sự polymer hóa.



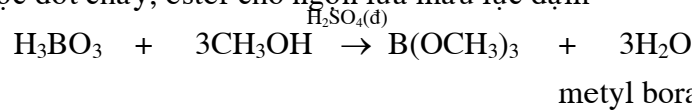
Với cấu trúc



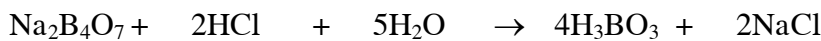
Chính vì vậy khi trung hòa  $H_3BO_3$  bằng các baz thường thu được muối của axit poly boric (muối của ortoboric không điều chế được).



-  $H_3BO_3$  tương tác với rượu ( $CH_3OH, C_2H_5OH$ ) khi có mặt  $H_2SO_4$  đặc tạo nên ester; khi được đốt cháy, ester cho ngọn lửa màu lục đậm



- Điều chế : Khai thác trực tiếp từ tự nhiên (khoáng xa – xôlin) hay điều chế từ borat.



### 3. Borat :

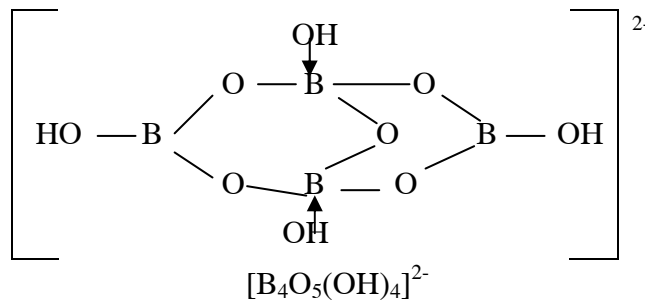
Borat có cấu trúc phức tạp, tùy thuộc vào bản chất của baz và điều kiện tiến hành phản ứng mà thành phần và cấu trúc của các borat sẽ thay đổi.

Khi kết tinh từ dung dịch nước sẽ thu được borat ngậm nước còn khi nấu chảy axit boric hay oxyt bo với oxyt kim loại sẽ thu được borat khan.

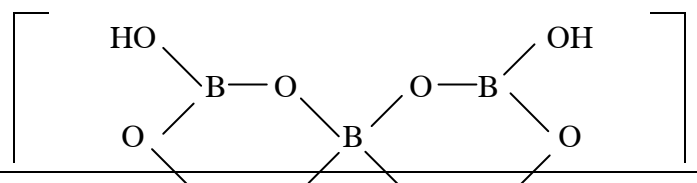
Chỉ có borat kim loại kiềm là dễ tan.

Dưới đây là thành phần và cấu trúc của một số borat :

-  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  : natri tetraborat (borax) có thể viết là  $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$



-  $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$  có thể viết là  $K[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$





Al kim loại kết tinh trong hệ lập phương tâm diện, là kim loại màu trắng bạc khi để trong không khí trở nên xám vì có màng oxyd mỏng được tạo nên trên bề mặt.  $T_{nc}^0 = 660^0$ ;  $T_s^0 = 2327^0C$

Al lỏng rất nhớt, độ nhớt đó giảm xuống khi cho thêm những lượng nhỏ Mg hay Cu nên trong hợp kim đúc của Al có Cu.

Ở  $t^0$  thường, Al tinh khiết khá mềm, dễ dát mỏng và kéo sợi, bề mặt của Al rất trơn bóng, có khả năng phản chiếu tốt ánh sáng và nhiệt. Ở  $t^0 600^0C$  Al trở nên giòn và dễ nghiền thành bột.

Al là kim loại dẫn điện và dẫn nhiệt tốt, nhẹ (tỷ khối 2,7); có khả năng tạo hợp kim với các nguyên tố khác.

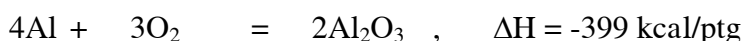
Ví dụ: Duralumin (94%Al, 4%Cu, 2%Mg, Mn, Fe, Si)

### b. Hóa tính

Al là kim loại hoạt động tương đối mạnh nhưng ở điều kiện thường bề mặt của Al bị bao bọc bởi màng oxyd rất mỏng và bền làm cho Al trở nên kém hoạt động (không bị rỉ trong không khí, bền với nước).

#### - Tác dụng với các nguyên tố:

\* Với oxy: dây Al hay lá Al dày không cháy khi được đốt nóng mạnh mà nóng chảy trong màng oxyd. Lá Al rất mỏng hay bột nhôm khi được đốt nóng có thể cháy phát ra ánh sáng chói và nhiều nhiệt.

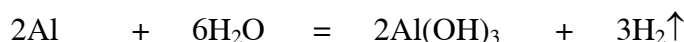


\* Với halogen : Al tương tác với  $Cl_2$ ,  $Br_2$  ở  $t^0$  thường, với  $I_2$  khi đun nóng.

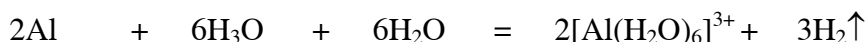
\* Với  $N_2$ , S, C : Al tương tác ở  $t^0$  khá cao ( $700 - 800^0C$ ).

#### - Với các hợp chất:

\* Với  $H_2O$ : màng  $Al_2O_3$  đã cách ly nhôm với nước. Nếu ta chế hóa Al với Hg thì thấy Al tác dụng với nước (lúc này không tạo màng rắn  $Al_2O_3$  vì giữa các nguyên tử Al có xen kẽ các nguyên tử Hg).

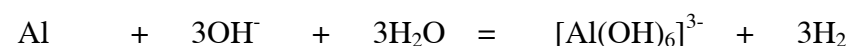
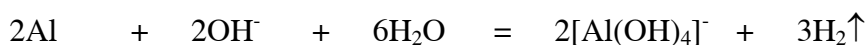


\* Với acid: acid vô cơ ăn mòn nhôm dễ dàng (riêng  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  đặc nguội thụ động hóa Al).

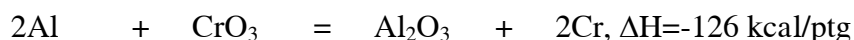


Các acid hữu cơ, đặc biệt là acid béo ăn mòn Al không đáng kể nên Al được dùng làm dụng cụ nấu ăn.

\* Với kiềm : Al tan trong dung dịch kiềm mạnh giải phóng  $H_2$



\* Với oxyd : do có ái lực lớn đối với oxy nên Al là chất khử mạnh ở  $t^0$  cao, nó khử dễ dàng nhiều oxyd kim loại đến kim loại tự do.



Ví vậy, Al được dùng để điều chế các kim loại khó bị khử và khó nóng chảy như Cr, Fe, Mn, Ni, Ti, Zr, W. Bằng phương pháp nhiệt nhôm, dùng hỗn hợp gồm 25%  $Fe_3O_4$  và 75% bột Al để hàn nhanh và ngay tạo chỗ những chi tiết bằng sắt, khi cháy hỗn hợp đó có thể cho  $T^0 = 2500^0C$ .

### 2. Trạng thái tự nhiên:

Al là nguyên tố phổ biến trong tự nhiên, chiếm 5,5% tổng số nguyên tử, đứng thứ 4 sau O, H và Si. Chủ yếu tập trung vào các aluminosilicat như ortholaz ( $H_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ), mica ( $K_2O \cdot 2H_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ), nefelin [ $(Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ]. Khoáng vật quan trọng của Al là kaolinit ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ), cryolite ( $Na_3AlF_6$ ), bauxit ( $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ ).

### 3. Điều chế:

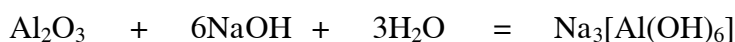
Trước kia, người ta dùng kim loại kiềm khử muối  $AlCl_3$  hay natritetra cloroaluminat ( $NaAlCl_4$ ) ở trạng thái nóng chảy.



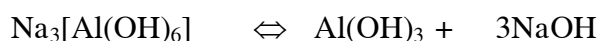
Giá thành của Al cao đến nỗi Al chỉ được dùng làm đồ trang sức.

- Hiện nay: điện phân hỗn hợp nóng chảy gồm 6-8%  $Al_2O_3$  và 92-94%  $Na_3AlF_6$  gồm các giai đoạn sau:

\* Tinh chế chất oxyd nhôm: đun nóng bột bauxit nghiền với dung dịch NaOH 40% trong nồi áp suất ở  $150^0C$  và 5-6 atm.



Lọc dung dịch và dùng nước pha loãng ta thu được kết tủa  $Al(OH)_3$



Lọc kết tủa và đun ở  $1200-1400^0C$ , thu được  $Al_2O_3$  tinh khiết.

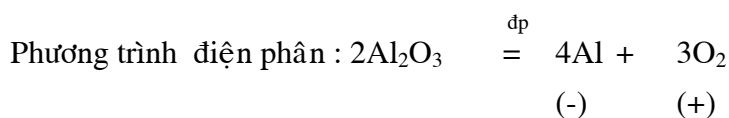
\* Điều chế cryolite từ  $Al(OH)_3$  và  $Na_2CO_3$  trong HF



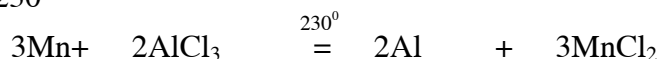
\* Điện phân ở  $t^0 = 960^0C$ , điện áp 5V và  $I = 140.000A$ . Thùng điện phân gồm có vỏ bằng thép bên trong lót gạch chịu lửa, cực dương là những thỏi than lớn nối với nhau và cắm vào thùng điện phân, cực âm là những lớp than nằm ở đáy thùng.

Al sinh ra ở cực âm, tập trung ở đáy thùng dưới dạng lỏng, oxy bay lên ở cực dương tác dụng với than của cực đó tạo hỗn hợp khí  $CO + CO_2$  làm cho cực bị ăn mòn nên trong quá trình điện phân phải hạ thấp dần cực dương xuống.





- Phương pháp clor hóa đất sét: dùng đất sét đem nung, nghiền nhỏ, cho dòng khí Cl<sub>2</sub> đi vào đất sét; Al trong đất sét tách ra dưới dạng AlCl<sub>3</sub> rồi dùng bột Mn để khử AlCl<sub>3</sub> ở 230<sup>0</sup>



## **B. HỢP CHẤT**

### ***1. Nhôm oxyd (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):***

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có nhiều dạng thù hình, bền nhất là tinh thể Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>α (hình thoi) và Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>γ (lập phương).

\* Trong cơ cấu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>α, các ion O<sup>2-</sup> xếp theo cơ cấu lục lăng đặc, các ion Al<sup>3+</sup> chiếm các lỗ trống trong mạng tinh thể, vì vậy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>α rất rắn chắc.

Dạng thù hình Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>α gặp trong thiên nhiên dưới dạng khoáng vật corundun (chứa >90% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Corundun tinh khiết không màu và trong suốt nhưng do thường lẫn tạp chất nên có màu đục hay màu bản.

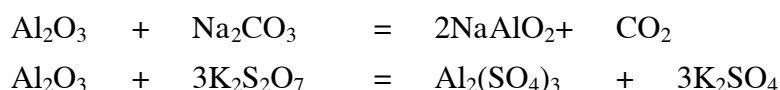
Corundun có T<sub>nc</sub><sup>0</sup> rất cao (2050<sup>0</sup>C) và rất cứng (chỉ thua kim cương), tính chịu lửa lớn nên được dùng làm vật liệu mài dưới dạng vòng corundun hay giấy nhám.

Các corundun có màu và trong suốt là Rubi (hồng ngọc : màu đỏ, chứa tạp chất Cr<sup>3+</sup>), xaffir (bích ngọc : xanh, chứa tạp chất Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>).

\* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>γ là tinh thể lập phương không màu và không tồn tại trong thiên nhiên. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>γ được tạo nên khi nung Al(OH)<sub>3</sub> ở 550<sup>0</sup>C, nó nhẹ và ít rắn chắc hơn, có diện tích ngoài rất lớn) nên được dùng làm chất hấp phụ dùng trong phép sắc ký.

- Các dạng tinh thể Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rất bền về mặt hóa học, không tan trong nước và acid. Kiềm chỉ phá hủy chúng khi đốt nóng lâu.

Ở 1000<sup>0</sup>C, nó tương tác mạnh với hydroxyd, carbonat, hydrosulfat và disulfat kim loại kiềm ở trạng thái nóng chảy



- Trong công nghiệp, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được điều chế bằng cách nung Al(OH)<sub>3</sub> ở 1200-1400<sup>0</sup>C.

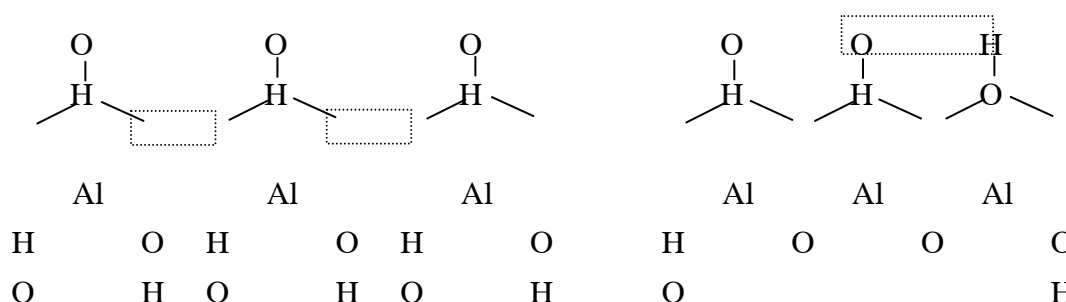


- Phần chủ yếu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được dùng để luyện nhôm, dùng làm vật liệu chịu lửa, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tinh khiết còn được dùng làm xi măng trám răng (28,4% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

**2. Nhôm hydroxyd  $Al(OH)_3$ :**

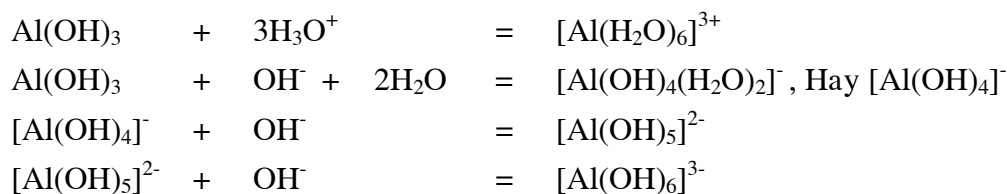
-  $Al(OH)_3$  là một kết tủa nhầy màu trắng, thực tế không tan trong nước, không có kiến trúc tinh thể.

Kết tủa này chứa nhiều nước, để lâu nó mất nước dần và khi sấy khô rồi nung đến mất nước hoàn toàn, nó biến thành oxyd. Ngoài sự mất nước kết tinh, kết tủa đó còn mất nước do sự ngưng tụ những phân tử  $Al(OH)_3$ .



Sự ngưng tụ giữa các nhóm  $-OH$  tiếp tục làm mất nước cho đến khi chỉ còn oxyd nên kết tủa nhầy của  $Al(OH)_3$  là hydrat của oxyd có thành phần biến đổi từ  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$  ( $n > 3$ ), qua  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ,  $Al_2O_3 \cdot H_2O$  ( $AlOOH$ ) đến  $Al_2O_3$ .

-  $Al(OH)_3$  là chất lưỡng tính điển hình, khi mới kết tủa nó dễ tan trong các dung dịch acid và baz :



Muối khan thu được khi làm bay hơi dung dịch natrihydroxyd aluminat là  $NaAlO_2$  (muối của acid meta aluminic  $HAIO_2$  hay  $AlOOH$ ).

Tính acid của  $Al(OH)_3$  rất yếu nên muối aluminat bị thủy phân mạnh trong dung dịch đậm đặc và bị thủy phân hoàn toàn trong dung dịch loãng cho kết tủa hydroxyd và môi trường kiềm, nên khi pha loãng dung dịch aluminat hay sục khí  $CO_2$  vào dung dịch đó,  $Al(OH)_3$  sẽ kết tủa.

- Điều chế bằng cách cho dung dịch kiềm hay nước amoniac tác dụng với dung dịch muối nhôm.



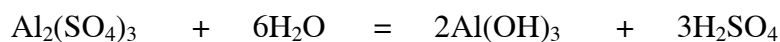
**3. Nhôm sulfat và phèn nhôm:**

*a. Nhôm sulfat*

Nhôm sulfat khan là chất bột màu trắng, bị phân hủy ở  $t^0 > 770^0C$ . Từ dung dịch nước, nó kết tinh ở dạng hydrat  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  là những tinh thể đơn tà

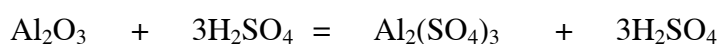
trong suốt (phèn đơn). Khí sấy trong chân không ở  $50^{\circ}\text{C}$  mất bớt nước chuyển thành hydrat  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  và khi đun nóng đến  $340^{\circ}\text{C}$ , mất nước hoàn toàn biến thành muối khan.

Nhôm sulfat tan trong nước có phát nhiệt và dung dịch có phản ứng acid do thủy phân.



$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  dễ kết hợp với sulfat kim loại kiềm tạo muối kép  $\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  (phèn nhôm).

- Công nghiệp điều chế  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  bằng cách đun nóng bauxit với  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đặc



lọc, cô lại trong môi trường trung tính sẽ được sulfat hydrat là phèn đơn.

### b. Phèn nhôm

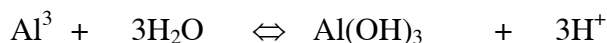
Phèn là một loại muối kép có công thức  $\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot \text{E}(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

M: Na, K, Rb, Cs,  $\text{NH}_4$ , Te

E: Al, Cr, Fe, Ga, In, Te, Co

Chúng đồng hình với nhau và tạo nên những tinh thể bất diện đẹp không màu hay có màu.

Phèn nhôm kali  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  là tinh thể bất diện không màu, có vị hơi chua và chất, tan trong nước có thu nhiệt và khi tan dễ bị thủy phân cho kết tủa  $\text{Al}(\text{OH})_3$ :



Phèn nhôm được dùng để đánh trong nước, làm chất cầm màu trong việc nhuộm vải, dùng để thuộc da, hồ giấy.

Trong công nghiệp, điều chế phèn nhôm từ đất sét: Nung đất sét để khử nước rồi cho tác dụng với  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đặc và nóng, tách dung dịch ra, thêm  $\text{K}_2\text{SO}_4$  vào dung dịch rồi cho bay hơi và để nguội thì có phèn kết tinh lại.

## CHƯƠNG V: CÁC NGUYÊN TỐ PHÂN NHÓM IV<sub>A</sub>

### I. NHẬN XÉT CHUNG

Nhóm IV<sub>A</sub> gồm các nguyên tố : Carbon ( C ), Silic ( Si, Germani ( Ge ), thiếc ( Sn ), chì ( Pb ). Quan trọng nhất là C và Si vì C là nguyên tố cơ sở trong lĩnh vực sinh vật và Si là nguyên tố cơ sở trong lĩnh vực khoáng vật.

- Một vài tính chất của các nguyên tố phân nhóm IV<sub>A</sub>.

	C	Si	Ge	Sn	Pb
* Z	6	14	32	50	82
* Cấu hình e	[He]2s <sup>2</sup> 2	[Ne]3s <sup>2</sup> 3	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6
* R nguyên tử (kl)	p <sup>2</sup>	p <sup>2</sup>	4p <sup>2</sup>	5p <sup>2</sup>	s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>
(A <sup>0</sup> )	0,77	1,34	1,39	1,58	1,75
R cộng hoá trị (A <sup>0</sup> )	0,77	1,17	1,22	1,40	1,46
R ion M <sup>2+</sup>	-	-	0,65	1,02	1,26
R ion M <sup>4+</sup>	-	0,34	0,44	0,67	0,76
* E ion hoá I	259,6	188,0	182,0	169,3	171,0
(kcal/ntg)	562,2	379,6	367,4	337,4	346,0
E ion hoá II	1104,0	717,7	789,0	703,2	376,4
(kcal/ntg)	1487,0	1041,0	1050,0	939,1	975,9
E ion hoá III	2,5	1,8	1,8	1,8	1,8
(kcal/ntg)	-	-	0,05	-0,136	-0,126
E ion hoá IV	3,52 <sup>(kc)</sup>	2,42	5,32	7,30(Sn tg)	11,34
(kcal/ntg)	3750	1415	937	232	327
* Độ âm điện	-	3250	2850	2620	1745
φE <sup>4+</sup> /E(V)					
khối lượng riêng(g/cm <sup>3</sup> )					
T <sup>0</sup> <sub>nc</sub> (°C)					
T <sup>0</sup> <sub>s</sub> (0°C)					

- Cấu hình e hoá trị ns<sup>2</sup>np<sup>2</sup> :

Do tổng năng lượng ion hoá khá lớn nên chúng khó mất 4e hoá trị để tạo M<sup>4+</sup>. Mặt khác, độ âm điện và ái lực điện tử cũng chưa đủ lớn nên chúng không thể kết hợp thêm 4e tạo M<sup>4-</sup>.

Muốn đạt cấu hình e bền, những nguyên tử nguyên tố IV<sup>A</sup> tạo nên những cặp e chung của liên kết cộng hoá trị và trong các hợp chất, chúng có những mức oxy hoá -4,+2,+4.

Trong các mức oxy hoá dương đặc trưng, khuynh hướng cho mức +4 giảm xuống và khuynh hướng cho mức +2 tăng từ C đến Pb.

Năng lượng của liên kết E-X thường giảm xuống theo trật tự Si-X, GeX, SnX, Pb-X (X: halogen). Còn từ C đến Si, E<sub>E-X</sub> trong nhiều trường hợp (X=F, Cl, O...) lại tăng lên mặc dù Si có bán kính nguyên tử lớn hơn C, sở dĩ vậy vì những nguyên tố Si, Ge, Sn ở trạng thái lai hoá sp<sup>2</sup> có khả năng tạo liên kết π cho kiểu p→d giữa cặp e tự do của những nguyên tử F,Cl,O... với orbital d trống của những nguyên tử Si, Ge, Sn trong khi C không có orbital d nên không có khả năng đó. Tuy nhiên C có khả năng tạo thành liên kết π kiểu p-p (CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, CH≡CH) mà những nguyên tố kia không có.

Năng lượng trung bình của một số liên kết (kcal/ntg)

Nguyên tố	H	C	F	Cl	Br	I	O
C	99	83	116	79	66	57	82
Si	76	69	120	86	69	51	88
Ge	74	71	-	85	68	50	-
Sn	71	68	-	82	65	47	-

- Đặc điểm nổi bật của các nguyên tố IV<sub>A</sub> là khả năng tạo thành mạch dài của cùng các nguyên tố đó. Khuynh hướng này giảm xuống từ C đến Pb:

\* C là nguyên tố duy nhất có thể tạo nên những mạch C-C dài hàng trăm nguyên tử.

\* Mạch Si-Si ngắn hơn rất nhiều và có trong dãy hợp chất Si<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, Si<sub>n</sub>X<sub>2n+1</sub> (X: F, Cl)

\* Ge chỉ tạo nên những hydrua có liên kết Ge-Ge

\* Sn không tạo nên hydrua và halogenua nhưng cho hợp chất polyme kiểu (R<sub>2</sub>Sn)<sub>n</sub> có mạch vòng hay mạch thẳng (R: gốc hữu cơ)

\* Pb không có hợp chất có liên kết Pb-Pb nhưng trong hợp kim Na<sub>4</sub>Pb<sub>4</sub> và Na<sub>4</sub>Pb<sub>9</sub> có những anion gồm nhiều nguyên tử Pb.

Sự giảm khả năng tạo mạch này có thể được giải thích một phần bằng sự giảm độ bền của liên kết E-E từ C đến Pb

Liên kết	C-C	Si-Si	Ge-Ge	Sn-Sn
E <sub>lk</sub> (kcal/ntg)	83	52	40	37

Nhờ khả năng tạo liên kết C-C, C-H và liên kết  $\pi$  kiểu p-p với các nguyên tử C, N, O nên C có khả năng tạo rất nhiều hợp chất hữu cơ.

- Trong các hợp chất, số phối trí của các nguyên tố IV<sub>A</sub> tăng lên từ C đến Pb. Điều này được giải thích bằng sự tăng số orbital nguyên tử tham gia lai hóa từ  $sp^2$  đến  $sp^3d^2$ ,  $sp^3d^2f^2$

VD:

$CF_4-SiF_6^{2-} -GeT_6^{2-} +SnF_8^{4-} PbF_8^{4-}$ : số phối trí tăng từ 4 ở C đến 8 ở Sn và Pb.

- Sự biến đổi tính chất trong các nguyên tố IV<sub>A</sub> không xảy ra đột ngột mà tuần tự

\* C là nguyên tố không kim loại điển hình

\* Sn, Pb là kim loại điển hình

\* Si, Ge là nguyên tố trung gian. Về mặt hóa học, Si là nguyên tố phi kim nhưng về mặt lý học lại là nguyên tố nửa kim loại, Ge về cả hai mặt lý hoá đều là nguyên tố nửa kim loại.

## **II. CARBON**

### **A. ĐƠN CHẤT**

#### ***1. Tính chất:***

##### *a. Lý tính*

Tương ứng với các trạng thái lai hóa khác nhau, C ở các dạng thù hình khác nhau:  $sp^3$ : kim cương;  $sp^2$ : graphit; sp: carbin.

- Kim cương: tinh thể kim cương thuộc hệ lập phương, mỗi nguyên tử C ở trạng thái lai hoá  $sp^3$  liên kết cộng hoá trị với 4 nguyên tử C bao quanh theo kiểu hình tứ diện đều khoảng cách giữa các nguyên tử C là 1,545 Å. Mạng lưới hình thể kim cương là kiểu mạng lưới nguyên tử điển hình. Toàn bộ tinh thể có kiến trúc rất đều đặn nên thực tế tinh thể là một phân tử khổng lồ.

Nhờ kiến trúc như vậy, kim cương có tỷ khối lớn ( $d=3,51$ ), cứng nhất trong tất cả các chất,  $T^0_{nc}$ ,  $T^0_s$  rất cao. Kim cương không dẫn điện và tất cả e đều được bền vững trong liên kết C-C.

Tinh thể trong suốt, không màu và có chỉ số khúc xạ rất lớn nên trông lấp lánh và đẹp (khi chứa tạp chất tinh thể trở nên có màu và đục)

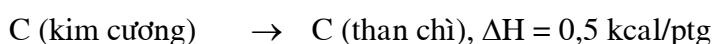
- Tuy nhiên kim cương lại giòn, có thể nghiền trong cối sắt thành bột.

- Thanh chì (graphit): có kiến trúc lớp, mỗi nguyên tử C ở trạng thái lai hoá  $sp^2$  liên kết cộng hoá trị với 3 nguyên tử C bao quanh cùng nằm trong một lớp tạo thành 6 cạnh, những vòng này liên kết với nhau thành lớp vô tận. Sau khi tạo thành

liên kết, mỗi nguyên tử C còn 1e trên orbital 2p chưa lai hoá sẽ tạo nên liên kết  $\pi$  với một trong 3 nguyên tử C bao quanh, liên kết  $\pi$  trong than chì là không định chỗ trong toàn lớp tinh thể  $d_{c-c} = 1,415 \text{ \AA}$ . Vì vậy than chì khác kim cương ở chỗ: có màu xám, có ánh kim, dẫn nhiệt và dẫn điện.

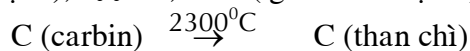
Khoảng cách giữa các lớp là  $3,35 \text{ \AA}$  (bằng tổng bán kính Vander Waals của 2 nguyên tử C) nên các lớp trong than chì liên kết với nhau bằng lực Vandenwaals, vì vậy, than chì rất mềm, sờ vào thấy trơn, dễ tách thành lớp.

Than chì có tỷ khối bé hơn kim cương ( $d=2,32$ ) nên muốn chuyển than chì sang kim cương thì cần áp suất cao.



Than chì bền hơn kim cương. Quá trình chuyển kim cương qua than chì xảy ra rất chậm ở  $t^0$  thường nên kim cương có thể tồn tại lâu dài ở điều kiện thường. Khi đun nóng ở  $1500^{\circ}\text{C}$  trong điều kiện không có không khí thì kim cương sẽ biến thành than chì.

- Carbin: người ta tổng hợp được một dạng tinh thể nữa của carbon là carbin, đó là một chất bột màu đen chứa 99% C. Tinh thể thuộc hệ lục phương cấu tạo từ những mạch thẳng  $C\alpha$ , trong đó mỗi nguyên tử C tạo thành hai liên kết  $\sigma$  và  $\pi$ .  $d_{c-c} = 1,28 \text{ \AA}$  (trong mạch),  $d_{c-c} = 2,95 \text{ \AA}$  (giữa các mạch). Carbin là chất bán dẫn.



- Carbon vô định hình: gồm có than gỗ, than cốc, mỗ hóng, ... thực tế là những dạng vi tinh thể của than chì. Tính chất vật lý của các dạng than trên phụ thuộc vào nguyên liệu dùng để điều chế và phương pháp điều chế ở  $t^0$  rất cao, các dạng vô định hình của C đều chuyển thành than chì. Tính chất đặc biệt nhất của than vô định hình là khả năng hấp phụ.

- C vô định hình không có mùi vị, khó nóng chảy ( $3500-3700^{\circ}$ ), khó bay hơi, không tan trong các dung môi thông thường nhưng tan trong nhiều kim loại nóng chảy như Fe, Co, Ni, Cl họ Pt và kết tinh dưới dạng than chì khi để nguội các dung dịch ấy.

### b. Hoá tính

Ở  $t^0$  thường, C rất trơ về mặt hóa học còn ở  $t^0$  cao, nó tác dụng trực tiếp với nhiều kim loại và không kim loại. C vô định hình hoạt động hơn C tinh thể, trong C tinh thể thì than chì hoạt động hơn kim cương.

C thể hiện tính khử, tính oxy hoá của C thể hiện rất yếu.

- Tác dụng với các nguyên tố:

\* Với Oxy: khi cháy trong không khí, C tương tác với oxy theo phản ứng:



Phản ứng này tỏa nhiệt nên than được dùng làm chất đốt. Ngoài khí CO<sub>2</sub>, trong sản phẩm còn có một lượng khí CO và lượng này càng tăng thì t<sup>0</sup> càng cao vì ở t<sup>0</sup> cao, C đã khử CO<sub>2</sub>.



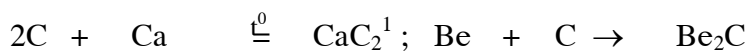
\* Phản ứng này thu nhiệt, t<sup>0</sup> tăng làm cân bằng chỉ dịch sang phải nên ở t<sup>0</sup> càng cao, tỷ lệ CO trong hỗn hợp sản phẩm càng lớn. T<sup>0</sup> < 500<sup>0</sup>C: sản phẩm phản ứng hầu như là CO<sub>2</sub> và trên 900<sup>0</sup>C chỉ là CO.

Vì lý do đó, người ta cho rằng phản ứng cháy của C trong không khí còn có phản ứng phụ:  $2C + O_2 = 2CO$ ,  $\Delta H = 26,4 \text{ kcal/mol}$ .

Với S: hơi S tương tác với than đốt nóng tạo carbon disulfur CS<sub>2</sub>

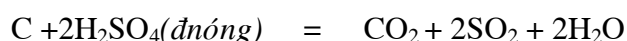


CS<sub>2</sub> là một chất lỏng không màu được dùng làm dung môi tốt cho nhiều đơn chất và hợp chất. Với kim loại: ở t<sup>0</sup> rất cao, C tác dụng với kim loại tạo carbua kim loại là những chất tinh thể thường khó nóng chảy, không bay hơi, không tan trong bất kỳ dung môi nào.

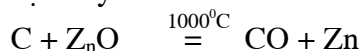


\* Với hydro: ở điều kiện hồ quang điện, C tác dụng với H<sub>2</sub> tạo hydro carbon CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>...

\* Với hợp chất: C thể hiện tính khử, ở T<sup>0</sup> cao, nó khử được hợp chất như nước, clorat, acidnitric, acid sulfuric đặc tạo CO<sub>2</sub>, CO.



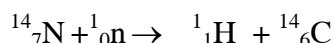
Đặc biệt, C khử được oxyd của nhiều kim loại giải phóng kim loại tự do.



## 2. Trạng thái tự nhiên:

- Hàm lượng C trong vỏ quả đất = 0,14% tổng số nguyên tử, tuy không phải là nguyên tố phổ biến nhưng nó có vai trò quan trọng vì hợp chất của C là cơ sở của mọi sinh vật. Nó có ở trạng thái tự do như kim cương, than chì, than đá, than gỗ... Một lượng lớn C nằm trong hai khoáng vật là canxit (CaCO<sub>3</sub>) và dolomit (CaCO<sub>3</sub>.MgCO<sub>3</sub>), dầu mỏ cũng là hợp chất chứa C.

- Đồng vị bền <sup>12</sup>C=98,89% , <sup>13</sup>C=1,11% ; đồng vị phóng xạ <sup>14</sup>C



## 3. Ứng dụng:

-Kim cương dùng làm đồ trang sức. Trong công nghiệp do có tính cứng đặc biệt, nó được dùng làm mũi khoan, lưỡi dao cắt thủy tinh, kim loại...

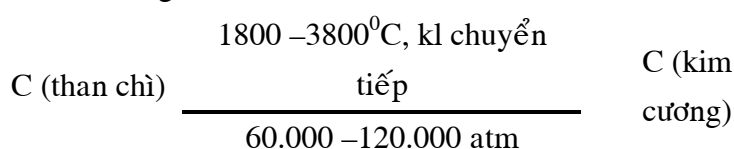


- Than chì dùng để chế tạo điện cực, hỗn hợp than chì và đất sét dùng làm lõi bút chì.
- Than cốc dùng luyện kim khi luyện kim loại từ quặng.
- Than gỗ dùng trong kỹ nghệ luyện kim màu, dùng cho các lò rèn, dùng để chế thuốc súng đen. Vì có khả năng hấp thụ nên còn được dùng để tẩy màu, tẩy mùi, làm mất nạt phòng chống hơi độc.
- Mồ hóng dùng chế mực tàu, mực in, làm chất độn trong kỹ nghệ gia công cao su đen.

#### 4. Điều chế:

Tất cả kim cương, than chì thường được khai thác trong tự nhiên.

- Điều chế kim cương từ than chì



- Than chì được điều chế bằng cách kết tinh C vô định hình ở  $t^{\circ}$  cao.
- Than gỗ được tạo nên khí đốt cháy gỗ trong điều kiện thiếu không khí.
- Than muội thu được khi nhiệt phân một số hợp chất hữu cơ dễ bay hơi trong pha khí hay khí đốt cháy không hoàn toàn nhựa hắc ín, naphthalen, sản phẩm dầu mỏ.
- Than cốc được điều chế khi chưng khô than đá.

## B. HỢP CHẤT

### 1. Carbon monooxyd (CO):

- Cấu hình  $e^{-} (\sigma_s^{lk})^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_x^{lk})^2 (\pi_y^{lk})^2 (\sigma_z^{lk})^2$

Phân tử CO cũng như phân tử  $N_2$  đồng e với nó có liên kết ba. Hai trong ba liên kết được tạo thành nhờ sự ghép đôi e, còn liên kết thứ ba được tạo thành theo cơ chế cho nhận (nhờ orbital trống 2p của C và cặp e tự do của O).

- Cấu tạo:  $:C \equiv O:$

Phân tử CO có năng lượng liên kết lớn (255,8 kcal/mol), độ dài liên kết nhỏ ( $1,128\text{A}^0$ ) và momen lưỡng cực không lớn ( $\mu = 0,118 \text{ D}$ )

#### a. Tính chất

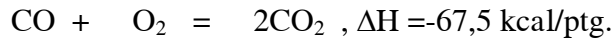
CO có khối lượng phân tử, tổng số e và cấu tạo phân tử giống  $N_2$  nên có một số tính chất lý hoá giống  $N_2$ .

- Lý tính: CO cũng là một khí không màu, không mùi, khó hóa lỏng, khó hoá rắn ( $t_{nc}^0 = -204^0C$ ,  $T_s^0 = -191,5^0C$ ), ít tan trong nước, rất bền với nhiệt (ở  $6000^0C$  vẫn chưa phân hủy). CO là một khí độc.

- Hoá tính: giống  $N_2$ , CO kém hoạt động ở  $t^0$  thường nhưng ở  $t^0$  cao, khả năng khử tăng lên mạnh.

+ Tính khử:

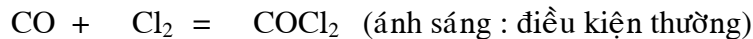
\* Với Oxy: ở  $700^0C$ , CO cháy trong không khí với ngọn lửa màu xanh và phát ra nhiều nhiệt nên CO được dùng làm nhiên liệu để đốt lò, chạy động cơ nổ.



\* Với S : khi đốt nóng, CO bị S oxy hoá:

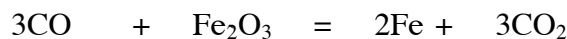


\* Với  $Cl_2$  : khí chiếu sáng hay có mặt chất xúc tác như than hoạt tính thì CO tác dụng với  $Cl_2$  tạo photghen:

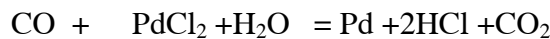


Photghen dễ điều chế lại hết sức độc và nặng hơn không khí nên được dùng làm bom hơi ngạt trong chiến tranh thế giới thứ nhất.

\* CO có thể khử được oxyd của nhiều kim loại:

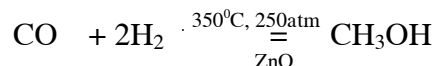
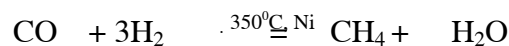


\* Trong dung dịch có khử muối kim loại quý như vàng, Pt, Pd đến kim loại tự do.

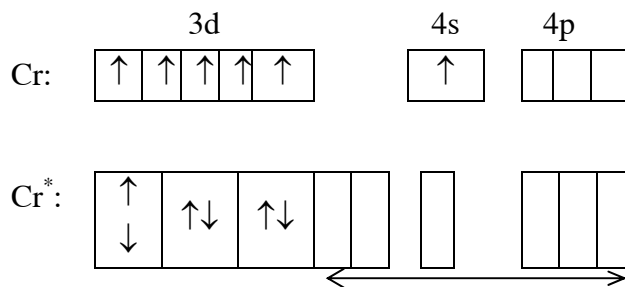


+ Tính oxy hóa: khi tương tác với hydro, CO thể hiện tính oxy hóa tạo nên các sản phẩm khác nhau tùy theo điều kiện khác nhau.

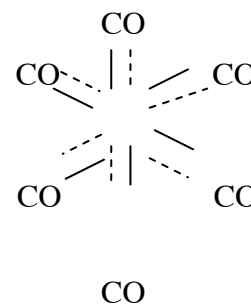
VD:



+ Tính kết hợp: do trong phân tử còn có hai cặp e tự do nên CO kết hợp được với nhiều nguyên tố chuyển tiếp đến tạo thành phức chất (phức carbonyl) trong đó CO đóng vai trò phối tử.



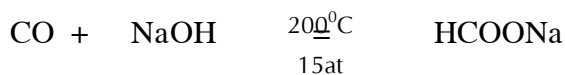
Tạo liên kết với các cặp e của CO





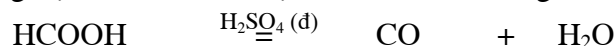
COHb là hợp chất bền làm cho Hb không được nhiệm vụ của chất tải oxy từ phổi đến các mao quản của các cơ quan động vật nên CO là một khí độc.

+ CO không tương tác với nước và kiềm ở  $t^0$  thường nhưng ở  $t^0$  cao và áp suất cao, tương tác đó xảy ra:



b. Điều chế

- Trong phòng thí nghiệm: cho  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đặc vào  $\text{HCOOH}$  lỏng và đun nóng



Hay cho  $\text{HCOOH}$  tác dụng với acid Clo sulfenic ở  $t^0$  thường



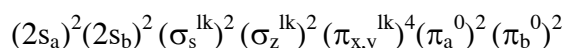
- Trong công nghiệp: CO được sản xuất dưới dạng khí lò gaz, khí than, khí hỗn hợp.

Ví dụ:

Khí lò gaz : 25% CO, 70%  $\text{N}_2$ , 4%  $\text{CO}_2$  (% về thể tích) : đốt cháy không hoàn toàn than trong lò gaz.

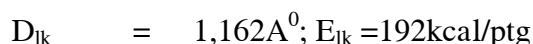
## 2. Carbon di oxud $\text{CO}_2$ :

- Với 16  $e^-$  hóa trị ứng với cấu hình  $2s^2 2p^2$  của C và  $2s^2 2p^4$  của O, phân tử  $\text{CO}_2$  ở trạng thái cơ bản có cấu hình  $e^-$ :



→ Phân tử  $\text{CO}_2$  có hai liên kết  $\sigma$  và 2 liên kết  $\pi$

- Phân tử có cấu tạo đường thẳng  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ,  $\mu = 0$

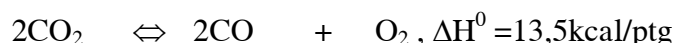


a. Lý tính

-  $\text{CO}_2$  là chất khí không màu, có mùi và vị hơi chua, nặng hơn không khí.

- Tan vừa phải trong nước, dễ hóa lỏng, dễ hoá rắn :  $t_{nc}^0 = -57^0\text{C}$  ở 5atm, ở áp suất 60atm và  $t^0$  thường, nó biến thành chất lỏng không màu và linh động. Khi được làm lạnh đột ngột, nó biến thành khối rắn màu trắng giống như tuyết gọi là tuyết carbonic (nước đá khô).

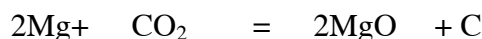
- Rất bền nhiệt: ở  $1500^0\text{C}$  chỉ mới phân hủy thành CO và  $\text{O}_2$  với tỷ lệ 1,5% và ở  $2000^0\text{C}$  : 75%



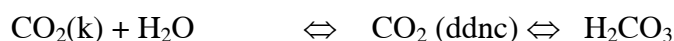
b. Hoá tính

- CO<sub>2</sub> khá bền về mặt hóa học, không duy trì sự cháy và sự sống, tuy không độc nhưng với nồng độ CO<sub>2</sub> trong không khí >3-10% thì trung ương thần kinh bị rối loạn, mất trí, ngừng thở (ứng dụng bảo quản thực phẩm)

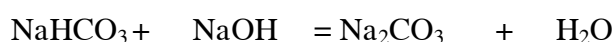
Với những kim loại có ái lực lớn đối với oxy thì vẫn tiếp tục cháy trong CO



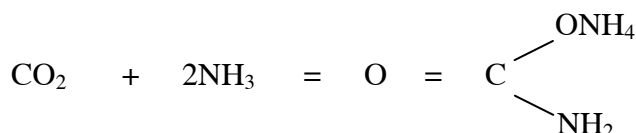
- Khí CO<sub>2</sub> tan tương đối nhiều trong nước (1,7L CO<sub>2</sub>/LH<sub>2</sub>O); khi tan trong nước, phần lớn CO<sub>2</sub> ở dưới dạng được hydrat hoá và một phần tương tác với nước tạo acid carbonic.



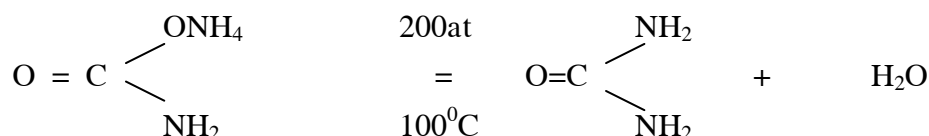
\* CO<sub>2</sub> bị dung dịch kiềm hấp thụ rất mạnh để tạo muối



\* Ở điều kiện thường, CO<sub>2</sub> có thể kết hợp với khí NH<sub>3</sub> khô tạo amoni carbamat



Amoni carbamat khi được đun nóng đến 100<sup>0</sup>C dưới áp suất 200 at sẽ mất nước biến thành uré:



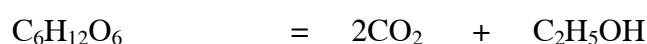
*c. Trạng thái tự nhiên - Ứng dụng- Điều chế*

- Trạng thái tự nhiên: trong khí quyển của quả đất, CO<sub>2</sub> chiếm 0,03% (về thể tích). Khí CO<sub>2</sub> sinh ra trong quá trình hô hấp của sinh vật và quá trình thối rữa của xác sinh vật.

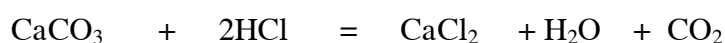
- Ứng dụng: CO<sub>2</sub> dùng để điều chế uré, sản xuất soda và một số muối cacbonat, axit salysilic, trong công nghiệp thực phẩm, CO<sub>2</sub> dùng để chế các loại nước giải khát; Có nhiệt dung lớn và ít hấp thụ neutron nên được dùng để làm nguội một số lò phản ứng hạt nhân.

- Điều chế:

\* Trong công nghiệp: đốt cháy hoàn toàn than cốc trong O<sub>2</sub> hay không khí. Là sản phẩm phụ của quá trình nung vôi và quá trình lên men rượu của đường glucoza.

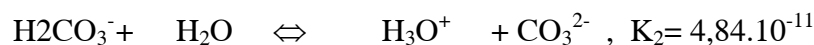
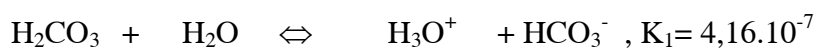


\* Trong phòng thí nghiệm: cho đá vôi tác dụng với HCl trong bình kín

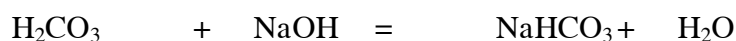


**3. Acid carbonic:**

- Acid không bền, không thể tách ra ở điều kiện thường.
- Là acid yếu, trong nước phân ly theo 2 nấc



→ Phản ứng được với những baz mạnh. Khi đó, nó cho hai loại muối: hydro carbonat và cacbonat

**4. Muối carbonat:**

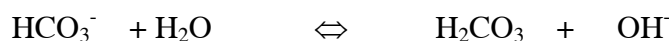
- Các anion  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  không màu nên các muối hydro carbonat và carbonat của cation không màu đều không màu.

- Trong các muối carbonat, chỉ có carbonat kim loại kiềm và ainoni là dễ tan. Dung dịch muối tan cho môi trường kiềm vì muối bị thủy phân:

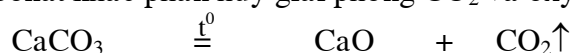


Muối hydro carbonat dễ tan hơn so với carbonat. Tất cả các muối hydro carbonat của kim loại kiềm, kiềm thổ và một vài kim loại hoá trị 3 đều tan nhiều trong nước trừ  $\text{NaHCO}_3$  hơi ít tan.

Ở nhiệt độ thường,  $\text{HCO}_3^-$  bị thủy phân không đáng kể, khi đun nóng độ thủy phân tăng rõ rệt cho môi trường gần trung tính: (acid yếu)



- Khi bị nung nóng, trừ carbonat kim loại kiềm (nóng chảy mà không phân hủy) các carbonat khác phân hủy giải phóng  $\text{CO}_2$  và oxyd kim loại



Muối hydro carbonat của kim loại kiềm khi nung nóng dễ chuyển sang carbonat :



- Ứng dụng: các carbonat thiên nhiên của calci, Magie và một số kim loại khác được dùng để điều chế khí  $\text{CO}_2$  và các oxyd kim loại.

$\text{CaCO}_3$  và  $\text{MgCO}_3$  được dùng nhiều trong kỹ nghệ silicat và trong luyện kim...

**III. SILIC****A. ĐƠN CHẤT****1. Lý tính:**

- Sự tồn tại dưới hai dạng thù hình: Si tinh thể và Si vô định hình

- \* Si vô định hình là chất bột màu hung xám
- \* Si tinh thể có kiến trúc lập phương giống kim cương.

Trong mạng lưới tinh thể, mỗi nguyên tử Si liên kết công hoá trị với 4 nguyên tử Sibao quanh kiểu hình tứ diện đều ( $sp^3$ )

$$d_{Si-Si} = 2,34A^0$$

Si tinh thể rất cứng, khó nóng chảy và khó bay hơi ( $t_{nc}^0=1475^0C$ ;  $t_s^0 = 3250^0C$ )

Si là chất bán dẫn, có ánh kim, màu xám.

Silic không tan trong các dung môi mà chỉ tan trong một số kim loại nóng chảy như: Ag, Al, Zn. Khi để nguội những dung dịch đó, Si sẽ kết tinh (ứng dụng để điều chế Si tinh thể).

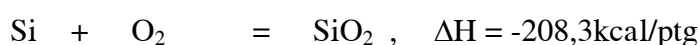
## 2. Hoá tính:

Ở điều kiện thường, Si khá trơ về mặt hoá học vì mạng tinh thể rất bền. Si vô định hình hoạt động hơn Si tinh thể .

### a. Tính khử

#### + Với đơn chất:

- Với oxy: Si cháy trong oxy, phản ứng phát ra nhiều nhiệt



- Với halogen:

\*  $F_2$  tương tác với Si ở  $t^0$  thường tạo  $SiF_4$

\* Với  $Br_2, Cl_2$ : ở  $500^0$  tạo  $SiCl_4, SiBr_4$



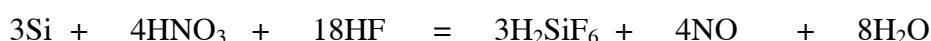
- Với S,  $N_2$ , C: Si tương tác ở nhiệt độ cao tạo  $SiS_2, Si_3N_4, SiC$ .

#### + Với hợp chất:

- Với  $H_2O$ : ở  $t^0$  thường, Si không tương tác với  $H_2O$  nhưng ở  $t^0$  cao có xảy ra phản ứng:



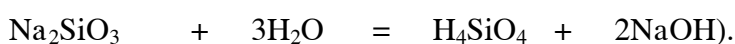
- Với acid: ở điều kiện thường Si bền đối với acid và chỉ tan trong hỗn hợp  $HF+HNO_3$



- Với kiềm: Si tương tác mãnh liệt với dung dịch kiềm giải phóng  $H_2$

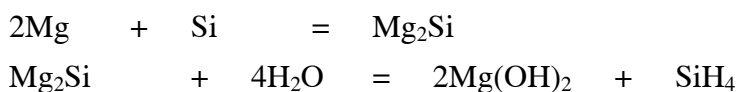


( $Na_2SiO_3$  dễ bị phân hủy trong nước



### b. Tính oxy hóa

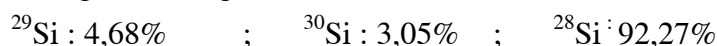
- Với kim loại: Be, Mg, Cr, Sr, Ba, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pt ở 800-900<sup>0</sup>C, Si tương tác với kim loại tạo silixua



### 3. Trạng thái tự nhiên- Ứng dụng- Điều chế:

#### a. Trạng thái tự nhiên

- Si thiên nhiên gồm 3 đồng vị bền:



- Chiếm 16,7% tổng nguyên tử trong vỏ quả đất.

- Ở dạng khoáng, đất sét, cao lanh, oxid (cát, thạch anh)

Ví dụ: Kaolin :  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

#### b. Ứng dụng

- Si có vai trò quan trọng đối với thế giới vô cơ, được dùng chủ yếu trong các hợp kim: Fero-Silic...

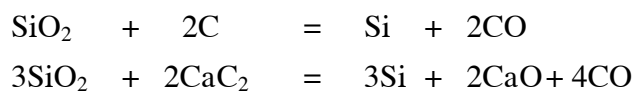
- Si nguyên chất được dùng làm chất bán dẫn trong kỹ thuật điện tử.

- Từ Si chế tạo ra pin mặt trời có khả năng chuyển năng lượng mặt trời thành điện năng và cung cấp cấp điện cho các thiết bị vô tuyến điện và viễn thông trong các con tàu vũ trụ.

#### c. Điều chế

- Trong công nghiệp :

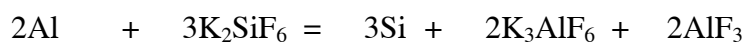
\* Si kỹ thuật với độ tinh khiết 95-98%, được điều chế ở dạng khối lớn khi dùng than cốc hay  $\text{CaC}_2$  khử thạch anh trong lò điện ở t<sup>0</sup> cao:



\* Dùng hơi kẽm khử  $\text{SiCl}_4$



\* Dùng Al khử  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ :



\* Dùng nhiệt phân hủy Si

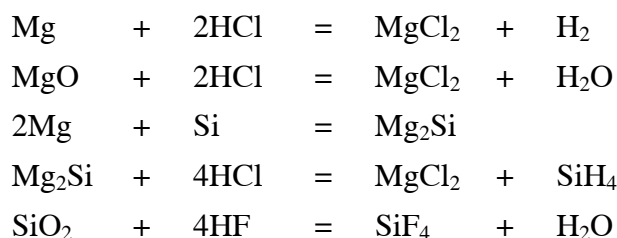


- Trong phòng thí nghiệm:

\* Đốt cháy hỗn hợp gồm bột Mg và cát nghiền mịn



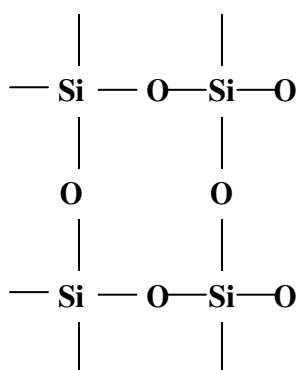
Cho hỗn hợp sản phẩm tác dụng với HCl và dung dịch HF; MgO và SiO<sub>2</sub> dư sẽ tan còn Si ở dạng bột vô định hình



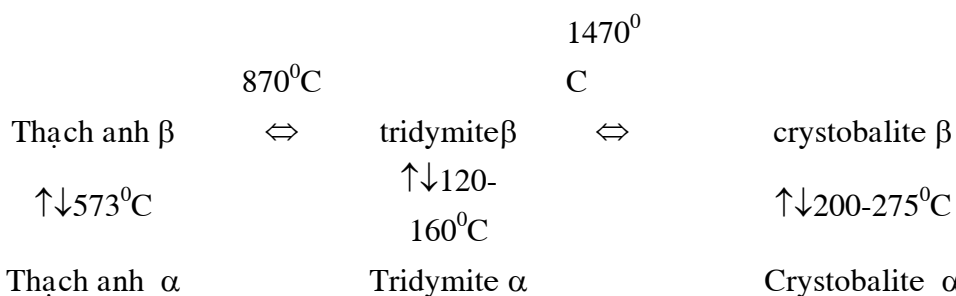
## B. HỢP CHẤT

### 1. Silic dioxyd SiO<sub>2</sub>:

- SiO<sub>2</sub> là hợp chất polyme (SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, không tồn tại từng phân tử riêng rẽ mà ở dưới dạng tinh thể (1 phân tử khổng lồ).



- Ở điều kiện thường SiO<sub>2</sub> tồn tại ở ba dạng thù hình: thạch anh, tridymite và crsytobalite; mỗi dạng thù hình lại có dạng  $\alpha$  bền ở t<sup>0</sup> thấp và dạng  $\beta$  bền ở nhiệt độ cao.



Tinh thể bao gồm những nhóm tứ diện SiO<sub>4</sub> nối với nhau qua nguyên tử O chung. Trong tứ diện SiO<sub>4</sub>, Si nằm ở trung tâm tứ diện, liên kết cộng hoá trị với 4 nguyên tử O ở đỉnh của tứ diện. Như vậy, mỗi nguyên tử O liên kết với 2 nguyên tử Si ở hai tứ diện cạnh nhau và trung bình cứ trên một nguyên tử Si có 2O) nên công thức là SiO<sub>2</sub>.

Vì vậy SiO<sub>2</sub> ở dạng polyme có cấu trúc ba chiều.

Ba dạng thu hình của SiO<sub>2</sub> có các sắp xếp khác nhau của các nhóm tứ diện SiO<sub>4</sub> trong tinh thể.



- Thạch anh có kiến trúc tinh thể lục phương.
- Tridymite có kiến trúc tinh thể lục phương.
- Crystobalite có kiến trúc lập phương.

Sự khác nhau giữa dạng  $\alpha$  và dạng  $\beta$  của mỗi dạng thù hình là do sự quay ít của các tứ diện đối với nhau nhưng cách sắp xếp chung của tứ diện đó không biến đổi. Trường hợp này không đòi hỏi phải phá vỡ liên kết còn trường hợp biến đổi từ dạng thù hình này sang dạng thù hình khác đòi hỏi phải phá vỡ và xây dựng lại tất cả các liên kết nên đòi hỏi năng lượng hoạt động hoá cao nên thạch anh, tridymite và crystobalite tồn tại đồng thời trong tự nhiên mặc dù ở nhiệt độ thường chỉ có thạch anh  $\alpha$  là bền nhất còn các dạng tinh thể khác chỉ là bền giả.

#### a. Lý tính

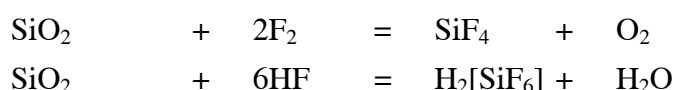
- $d_{\text{thạch anh}} = 2,65$  ;  $d_{\text{tridymit}} = 2,3$  ;  $d_{\text{crystobalit}} = 2,2$
- $t_{\text{nc thạch anh}}^0 = 1600 - 1670^{\circ}\text{C}$  ;  $t_{\text{nc crystobalit}}^0 = 1710^{\circ}\text{C}$
- $t_{\text{s SiO}_2}^0 = 2230^{\circ}\text{C}$

- Trong tự nhiên, thạch anh tinh khiết gồm những tinh thể trong suốt và không màu. Thạch anh có hoạt tính quang học và có tính áp điện.

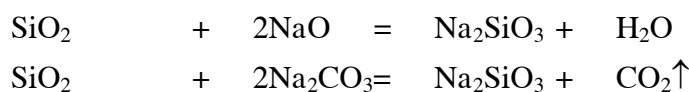
#### b. Hoá tính

Rất trơ về mặt hoá học: không tác dụng với  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  và các acid kể cả khi đun nóng.

- Chỉ tác dụng với  $\text{F}_2$  và  $\text{HF}$  ở điều kiện thường



- Tan trong kiềm hay carbonat kiềm nóng chảy:



Những phản ứng này cũng xảy ra trong dung dịch khi đun sôi với  $\text{SiO}_2$  ở dạng bột mịn.

#### c. Ứng dụng

- Dùng làm dụng cụ quang học (thấu kính, lăng kính...), vật liệu xây dựng (cát, xi măng), dùng trong công nghiệp thủy tinh, sứ.

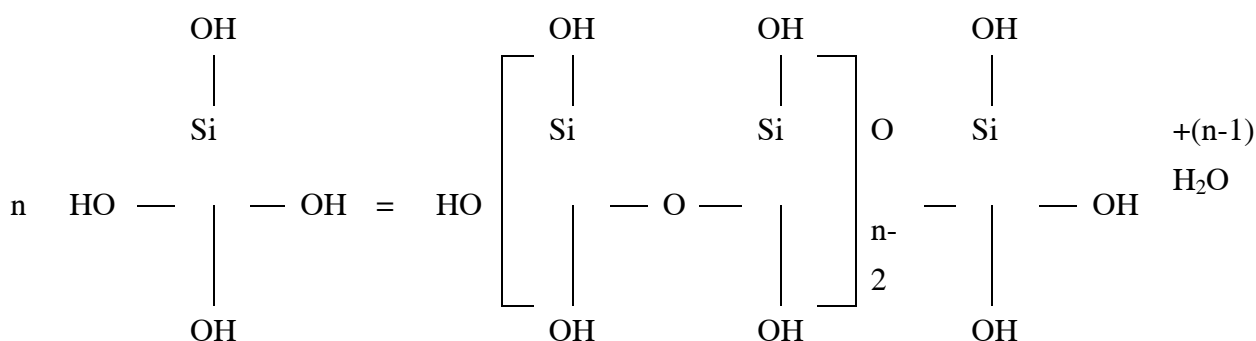
### 2. Acid silicic: $\text{H}_4\text{SiO}_4$

- Cấu tạo phân tử của acid silicic chưa được xác nhận.

Nó có thể ứng với hai công thức  $H_2SiO_4$  (acid orto silicic) và  $H_2SiO_3$  (acid meta silicic).

Thực tế,  $SiO_4^{4-}$  có rất phổ biến và trong mọi hợp chất của Si với oxy, Si luôn luôn có số phối trí +4 chứ không phải =3 nên công thức  $H_4SiO_4$  được công nhận là đáng tin cậy hơn.

- Acid silicic có thể tồn tại dưới dạng đơn phân tử tự do  $H_4SiO_4$  ở trong dung dịch nhưng những phân tử đó dễ ngưng tụ với nhau mất bớt nước tạo thành những hạt lớn hơn cho dung dịch keo.



Dung dịch keo của acid silicic là một chất lỏng đặc biệt trong suốt, dùng kính hiển vi cũng không thể phát hiện được hạt keo. Dung dịch keo chỉ tồn tại trong một thời gian nhất định vì ở trong đó phản ứng ngưng tụ vẫn tiếp diễn, những nhóm -OH nằm giữa các mạch có thể tương tác với nhau tạo nên những phân tử ba chiều lớn hơn, chứa ít nước hơn và có mạch nhánh. Khi kích thước của những hạt keo vượt một giới hạn nào đó, dung dịch keo đông tụ.

Tùy theo những điều kiện xảy ra trong quá trình đông tụ đó, acid silicic hoặc lắng xuống dưới dạng kết tủa thô, không tan, có công thức chung là  $SiO_2 \cdot nH_2O$  hay đông lại thành khối giống như thạch gọi là gel. Quá trình ngưng tụ tiếp tục xảy ra cho đến khi tạo nên sản phẩm cuối cùng là  $SiO_2$  vô định hình.

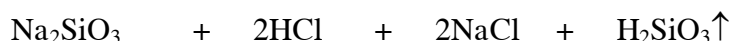
Sấy khô gel trong không khí, ta được một vật liệu xốp là silicagel có khả năng hấp thụ lớn.

- Acid silicic là acid rất yếu ( $k_1 = 10^{-10}$ ) nên nó dễ dàng tạo nên khi cho muối natri silicat tác dụng với acid rất yếu như acid carbonic hay khi thủy phân những hợp chất của  $Si^{+4}$  như  $SiCl_4$ ,  $SiH_4$ .

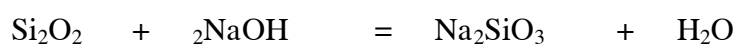
### 3. Silicat:

Trong số các silicat, chỉ có silicat kim loại kiềm là tan được. Silicat kim loại kiềm trong suốt như thủy tinh và không tan trong nước lạnh nhưng tan trong nước nóng nên gọi là thủy tinh tan. Dung dịch càng nhớt khi có nồng độ càng cao, dung dịch đậm đặc của xatri silicat được gọi là thủy tinh lỏng. Nó được dùng để tẩm vải và gỗ làm cho những vật liệu này không cháy, dùng làm hồ dán thủy tinh và đồ sứ.

- Trong dung dịch, silicat kim loại kiềm bị thủy phân cho phản ứng kiềm và bị các acid, dù là acid rất yếu phân hóa dễ dàng để cho acid silicic dưới dạng kết tủa.



Điều chế : Silicat kim loại kiềm được tạo nên khi nấu chảy thạch anh trong hydroxyd hay carbonat kim loại kiềm :



Silicat kim loại khác được tạo nên khi nấu chảy thạch anh với oxyd kim loại tương ứng.

Silicat tự nhiên là những vật liệu cơ sở của vỏ quả đất. Phần lớn là muối của axit silicic có chứa 2,3 kim loại (thường là kim loại hóa trị 3 như Al, Fe(III)).

Các silicat tự nhiên ứng với công thức  $x\text{SiO}_2.y\text{X}_2\text{O}_3.z\text{H}_2\text{O}$  (x là kim loại hóa trị 3). Quan trọng nhất là aluminosilicat (x là Al) : chất cơ sở của mọi thứ sét ( $2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{H}_2\text{O}$  : kaolin).

## CHƯƠNG VI : CÁC NGUYÊN TỐ PHÂN NHÓM V<sub>A</sub>

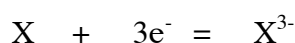
### I. NHẬN XÉT CHUNG

Phân nhóm V<sub>A</sub> gồm 5 nguyên tố : Nitrogen(N), Phosphor (P), Asen (As), Antimon (Sb) và Bismuth (Bi). Quan trọng nhất là Nitrogen rồi đến phosphor, cả 2 nguyên tố này rất quan trọng đối với sinh vật.

- Một số tính chất của các nguyên tố phân nhóm V<sub>A</sub>:

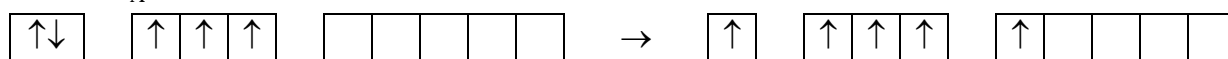
	N	P	As	Sb	Bi
Z	7	15	33	51	83
Cấu hình e	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	[He]3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>
R <sub>ntử</sub> (A <sup>0</sup> )	p <sup>3</sup>	3	4p <sup>3</sup>	Sp <sup>3</sup>	2 <sup>6</sup> p <sup>3</sup>
R <sub>ion E<sup>3-</sup></sub> (A <sup>0</sup> )	0,71	1,30	1,48	1,61	1,82
R <sub>ion E<sup>5+</sup></sub> (A <sup>0</sup> )	1,48	1,86	1,92	2,08	2,13
E <sub>ion hóa I</sub> (kcal/ntg)	0,15	0,35	0,47	0,62	0,74
E <sub>ion hóa II</sub> (kcal/ntg)	335,1	254	226	<b>199,2</b>	168,1
E <sub>ion hóa III</sub> (kcal/ntg)	682,8	453,2	466	380	384,7
Độ âm điện	1094	695,5	653	583	589,5
Khối lượng riêng (g/cm <sup>3</sup> )	3,0	2,1	2,0	1,9	1,9
T <sub>nc</sub> (°C)	(lỏng)	44,1	610	630,5	271,3
T <sub>s</sub> (°C)	-209,9	(trắng)	814	1640	1540
	-195,5	275			
		(trắng)			

- Lớp e hóa trị : ns<sup>2</sup>np<sup>3</sup>, để đạt được cấu hình e bền của nguyên tử khí trơ, chúng có thể thu thêm 3e để cho ion X<sup>3-</sup>



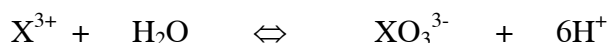
Tuy nhiên so với các nguyên tố phân nhóm VI<sub>A</sub> và VII<sub>A</sub>, khuynh hướng này thể hiện yếu và khó khăn hơn nhiều. Thực tế các ion X<sup>3-</sup> chỉ thấy trong các hợp chất kim loại mạnh. Đối với các nguyên tố khác, N là những nguyên tố cùng nhóm tạo nên những cặp e và cho những hợp chất trong đó chúng có mức oxy hóa +3 hay -3 ; đôi e còn lại thường dùng để tạo liên kết cho nhận (liên kết phối trí) với những nguyên tố có độ âm điện lớn.

Các nguyên tố P, As, Sb, Bi có orbital d trống, nên có khả năng tạo nên 2 liên kết công hóa trị nữa. Vì vậy, mức oxy hóa cao nhất của những nguyên tố phân nhóm V<sub>A</sub> là +5



ns	np	nd	ns	np	nd
----	----	----	----	----	----

Do năng lượng ion hóa cao, các nguyên tố V<sub>A</sub> khó mất e biến thành cation X<sup>3+</sup>, X<sup>5+</sup> chỉ Sb và Bi cho cation X<sup>3+</sup>, tuy nhiên các cation này có khuynh hướng thủy phân mạnh



- Giống nhóm IV<sub>A</sub>, sự biến đổi tính chất của các nguyên tố trong nhóm V<sub>A</sub> cũng xảy ra tuần tự từ N đến Bi : N và P là những nguyên tố phi kim loại điển hình, Bi là kim loại rõ rệt còn As và Sb ở dạng đơn chất và hợp chất đều có tính chất của kim loại vừa của không kim loại (chúng là nguyên tố nửa kim loại).

\* Từ N → Bi : tính axit của các oxyd giảm xuống còn tính bazơ tăng lên.

\* Từ N → Bi : độ bền của mức oxy hóa +3 tăng lên còn độ bền của mức oxy hóa +5 nói chung giảm xuống.

- Giống IV<sub>A</sub>, N có khả năng tạo liên kết π<sub>p-p</sub> (liên kết kép giống C còn P, As, Sb và Bi không có khả năng tạo liên kết π<sub>p-p</sub> mà tạo liên kết π cho kiểu π<sub>p-d</sub> nhờ orbital d trống của chúng. Vì vậy, Nitrogen tồn tại ở dạng phân tử N<sub>2</sub> với liên kết ba N≡N còn các nguyên tố khác ở dạng phân tử E<sub>4</sub> với những liên kết đơn E-E.

- Khả năng tạo mạng E-E không đặc trưng đối với N nhưng rất thường có ở các nguyên tố còn lại của nhóm dưới dạng đơn chất và hợp chất, khả năng đó giảm xuống nhanh từ P đến Sb. Điều này được giải thích dựa vào sự biến đổi độ bền của liên kết đơn : N-N = 38,4 ; P-P 51, 3 ; As-As 32,1 ; Sb-Sb 30,2 và Bi-Bi 25 kcal/ptg.

- Số phối trí của nguyên tố V<sub>A</sub> tăng lên từ N → Bi.

Ví dụ : N tạo những hợp chất NCl<sub>3</sub>, NF<sub>3</sub>

P tạo những hợp chất PCl<sub>5</sub>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>

Sb tạo những hợp chất Sb(OH)<sub>6</sub><sup>-</sup>

## **II. NITROGEN**

### **A. ĐƠN CHẤT**

Đơn chất Nitrogen tồn tại ở dạng phân tử 2 nguyên tử N<sub>2</sub>

- Cấu hình e<sup>-</sup> : N<sub>2</sub> : (σ<sub>s</sub><sup>lk</sup>)<sup>2</sup>(σ<sub>s</sub><sup>\*</sup>)<sup>2</sup>(π<sub>px</sub><sup>lk</sup>)<sup>2</sup>(π<sub>py</sub><sup>lk</sup>)<sup>2</sup>(σ<sub>z</sub><sup>lk</sup>)<sup>2</sup>

- Cấu tạo : N≡N, E<sub>lk</sub> = 225,8 kcal, d<sub>lk</sub> = 1,095 Å<sup>0</sup>

Độ bội liên kết = 3 (lớn) nên phân tử đặc biệt bền vững, ở 300<sup>0</sup>C chỉ có 0,1% N<sub>2</sub> bị phân ly N<sub>2</sub> ⇌ 2N

#### ***1. Tính chất :***

N<sub>2</sub> có tổng số e, khối lượng và cấu tạo phân tử giống CO nhưng CO là phân tử có cực còn N<sub>2</sub> không cực nên CO là chất cho e còn N<sub>2</sub> không có khả năng này.

## a. Lý tính

Nitrogen là 1 khí không màu, không mùi, không vị, hơi nhẹ hơn không khí. Có  $T_{nc}^0$ ,  $T_s^0$  rất thấp, rất ít tan trong nước và trong các dung môi hữu cơ. Ở trạng thái rắn,  $N_2$  tồn tại dưới 2 dạng thù hình : lập phương, lục phương Nitrogen không duy trì sự cháy và sự sống.

## b. Hóa tính

Vì phân tử  $N_2$  rất bền vững nên  $N_2$  kém hoạt động về mặt hóa học. Phản ứng  $N_2$  thường chỉ xảy ra khi có sự bẽ gãy hay ít nhất làm yếu đi nối 3 trong phân tử bằng cách đốt nóng, bằng tác dụng của chất xúc tác, bằng phóng điện.

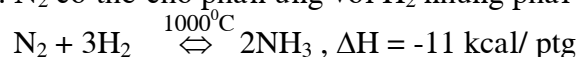
Nitrogen thường tham gia phản ứng với vai trò chất oxy hóa, chỉ khi tác dụng với Flor, oxy, nó mới thể hiện vai trò chất khử. Các mức oxy hóa của N là  $-3, 0, +1, +2, +3, +4, +5$ .

Ở  $t^0$  thường,  $N_2$  chỉ tương tác với Li tạo nitrua nhưng ở  $t^0$  cao,  $N_2$  tương tác được với  $H_2, O_2$ , một số ít kim loại và hợp chất.

- Tác dụng với các nguyên tố :

+ Với các nguyên tố không kim loại : rất ít nguyên tố không kim loại tác dụng trực tiếp với  $N_2$

\* Với  $H_2$  :  $N_2$  có thể cho phản ứng với  $H_2$  nhưng phải ở  $t^0$  cao ( $1000^0C$ )



Phản ứng rất khó và hiệu suất rất bé (chỉ vài phần  $10^{-5}$ ). Muốn cho hiệu suất cao hơn và phản ứng ở  $t^0$  thấp hơn ( $450^0C$ ) thì phải dùng chất xúc tác. Phản ứng này rất quan trọng, nó là phương pháp số 1 để điều chế  $NH_3$  trong kỹ nghệ.

\* Với  $O_2$  :  $N_2$  trở với  $O_2$  ở  $t^0$  thường nhưng tác dụng được ở  $t^0$  cao nhưng hiệu suất cũng rất kém



Phản ứng này thuận nghịch, thu nhiệt và cũng rất khó khăn, tuy nhiên nó cũng quan trọng, hiện nay nó là phương pháp số 2 để điều chế  $HNO_3$  trong kỹ nghệ.

Nitrogen còn cho một số oxyd khác nữa như :  $N_2O, N_2O_3, NO_2, N_2O_5$ .

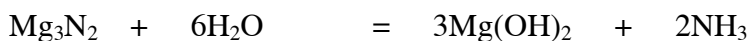
\* Với halogen :  $N_2$  không tác dụng trực tiếp với halogen. Các hợp chất  $NX_3, NHX_2, NH_2X$  đều được điều chế gián tiếp từ amoniac, chúng đều là những hợp chất thu nhiệt.

+ Với kim loại : Các kim loại (trừ Li) chỉ cho phản ứng trực tiếp với  $N_2$  ở  $t^0$  cao. Các kim loại mạnh như Ca, Mg, Al; một số kim loại chuyển tiếp Cs, Zr, V, Nb phản ứng với  $N_2$  ở  $700 - 900^0C$  tạo nitrua kim loại :



Các Nitrua kim loại có thể chia làm 3 loại :

1/ Nitrua ion ở trạng thái rắn chứa ion  $\text{N}^{3-}$  : Nitrua của các kim loại mạnh; Li, Na, K, Rb, Be và Mg. Những Nitrua này bị thủy phân cho  $\text{NH}_3$

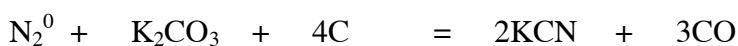


Nitrua của không kim loại

2/ Nitrua cộng hóa trị :  $\text{AlN}$ ,  $\text{BN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{P}_3\text{N}_5$ ...

3/ Nitrua xâm nhập : có thể xem như sự xen vào của những nguyên tử N vào mạng tinh thể của kim loại chuyển tiếp. Chúng có công thức chung là  $\text{MN}$ ,  $\text{M}_2\text{N}$ ,  $\text{M}_4\text{N}$ . Đó là những hợp chất bán kim loại trong đó liên kết cộng hóa trị tiến dần đến liên kết kim loại (Nitrua của các nguyên tố d).

- Tác dụng với hợp chất : ở  $t^0$  cao ( $800 - 1400^0\text{C}$ ),  $\text{N}_2$  tác dụng với nhiều hợp chất như :



Đáng chú ý nhất là tác dụng của  $\text{N}_2$  với  $\text{CaC}_2$  :



Calci cyanamid là 1 loại phân bón rất tốt. Đây là phản ứng cho phép kết hợp được nitrogen tự nhiên trong khí quyển thành nitrogen liên kết có ích mà thực vật đồng hóa được.

## 2. Trạng thái tự nhiên :

Hầu hết Nitrogen trong tự nhiên tồn tại ở trạng thái tự do dưới 2 dạng đồng vị bền là  $^{14}\text{N}$  (99,635%) và  $^{15}\text{N}$  (0,365%), chiếm 78% thể tích khí quyển. Trong đất nhất là ở các vùng màu mỡ thường chứa những hợp chất của nitrogen dưới dạng nitrat, nitrit, amoni (nhiều nhất là  $\text{NaNO}_3$  ở ChiLê).

Nitrogen còn có trong tế bào động vật và thực vật dưới dạng hợp chất gọi là protein.

Ở điều kiện thường, Nitrogen được đồng hóa trực tiếp bởi 1 số vi sinh vật, ví dụ như các azotobacte có nhiều trong đất được cày xới và đất chứa nhiều mùn. Một số vi khuẩn đó sống trong nốt sần của rễ cây họ đậu (dưới tác dụng của các vi khuẩn, lượng  $\text{N}_2$  đồng hóa được của đất hàng năm tăng lên 48 kg/ha, nếu đất trồng trọt thì đạt 200 kg/ha).

## 3. Điều chế :

- Trong phòng thí nghiệm : nhiệt phân  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  (đun nóng 1 dung dịch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  và  $\text{NaNO}_2$ )



\* Oxy hóa  $\text{NH}_3$  bằng  $\text{CuO}$  ở  $t^0$  cao



- Trong công nghiệp : chưng cất phân đoạn không khí lỏng ( $\text{N}_2$  điều chế từ không khí hơi nặng hơn  $\text{N}_2$  điều chế từ các hợp chất, từ đó mà Rayleigh và Ramsai khám phá ra được các khí hiếm có trong không khí).

\*  $\text{N}_2$  tinh khiết :  $2\text{NaN}_3 \xrightarrow{t^0} 2\text{Na} + 3\text{N}_2$

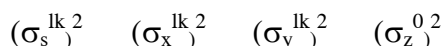
#### 4. Ứng dụng :

Ứng dụng quan trọng nhất của Nitrogen là điều chế  $\text{NH}_3$ , từ đó điều chế các loại phân bón,  $\text{HNO}_3$  và những hợp chất khác của Nitrogen. Những ứng dụng khác của Nitrogen đều dựa vào đặc điểm của nó là 1 khí trơ rẻ tiền, dùng trong công nghệ đèn điện, dùng trong phòng thí nghiệm để bảo quản những chất dễ bị oxy hóa.

## B. HỢP CHẤT

### 1. Amoniac ( $\text{NH}_3$ ) :

- Theo thuyết MO, phân tử  $\text{NH}_3$  có 8 e hóa trị ứng với cấu hình e :



Công thức cấu tạo :  $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array}$   $\text{HNNH} = 107^0$ ,  $d_{\text{N-H}} = 1,014\text{A}^0$   
 $E_{lk} = 93,4 \text{ kcal/ptg}$ ;  $\mu = 1,46 \text{ D}$

Phản ứng  $\text{NH}_3$  có cấu tạo hình chóp, đáy tam giác đều : Nguyên tử N ở đỉnh của hình chóp, 3 nguyên tử H ở 3 đỉnh của tam giác.

Cặp e được điền vào  $\sigma_z$  không liên kết có mức năng lượng cao nên luôn luôn có xu hướng chuyển đến mức năng lượng thấp bên hơn nên  $\text{NH}_3$  dễ tham gia tạo thành các liên kết khác thành các hợp chất bền hơn.

- Theo thuyết VB : N trong  $\text{NH}_3$  ở trạng thái lai hóa  $sp^3$ , tức hàm 2s tổ hợp với 3 hàm 2p của N tạo 4 orbital lai hóa  $sp^3$  tương đương, về mặt năng lượng hướng tới 4 đỉnh của 1 hình tứ diện đều làm với nhau 1 góc  $109^028'$ . Muốn tạo liên kết, 3 orbital lai hóa  $sp^3$ , mỗi orbital chiếm 1e độc thân sẽ che phủ với 3 orbital 1s của H (mỗi orbital có 1e độc thân) tạo 3 liên kết N-H làm với nhau 1 góc  $107^0$ , còn lại 1 orbital lai hóa  $sp^3$  chiếm cặp e tự do.

Sự khác nhau 1 ít về góc hóa trị là do cặp e tự do này khuếch tán tương đối rộng hơn so với orbital nguyên tử tham gia tạo liên kết nên tác dụng đẩy của nó đến các AO khác mạnh hơn so với cặp liên kết.



## a. Tính chất

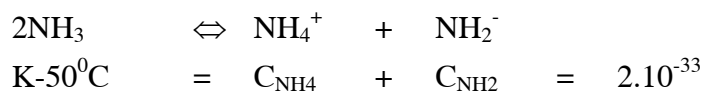
- Lý tính: Ở điều kiện thường  $\text{NH}_3$  là 1 khí không màu, có mùi khai và sốc, tỷ khối  $d = 0,596$ , tan rất nhiều trong nước (ở điều kiện thường, 1 lít nước hòa tan 700 lít khí  $\text{NH}_3$ ).

- Tính tan lớn này được giải thích là do sự tạo thành liên kết hydro giữa các phân tử  $\text{NH}_3$  và  $\text{H}_2\text{O}$ .

- Do phân tử có cặp e tự do và các liên kết N-H đều bị phân cực nên  $\text{NH}_3$  có độ phân cực lớn ( $\mu = 1,46 \text{ D}$  kém hơn  $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \text{ D}$ ), điều này tạo nên liên kết hydro giữa các phân tử  $\text{NH}_3$  tương đối dễ hóa lỏng, dễ hóa rắn ( $T_{\text{nc}}^0 = 77,75^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{s}}^0 = -33,35^\circ\text{C}$ : quá cao so với các hợp chất tương tự). Điều này cũng giải thích tại sao  $\text{NH}_3$  có phân tử lượng gần bằng của nước (17 và 18) lại khó hóa lỏng hơn nước. Ở  $t^0$  thường, chỉ cần áp suất = 10at là có thể hóa lỏng  $\text{NH}_3$ .

Do tính dễ hóa lỏng lại có nhiệt bốc hơi lớn (5,6 kcal/ ptg) nên  $\text{NH}_3$  được dùng trong các máy lạnh, có thể hạ  $t^0$  xuống từ  $-20^\circ\text{C}$  đến  $-30^\circ\text{C}$ .

Cũng như nước,  $\text{NH}_3$  lỏng có hằng số điện môi lớn nên là 1 dung môi ion hóa tốt đối với nhiều chất,  $\text{NH}_3$  lỏng tự phân ly theo quá trình



( $\text{NH}_3(l)$  có hằng số điện môi  $\epsilon$  nhỏ hơn của nước nên khả năng hòa tan các chất phân cực và ion kém hơn; nhưng hòa tan những chất hữu cơ, những hợp chất ít phân cực tốt hơn: hòa tan kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ, tạo cation tự do và  $e^-$  bị solvat hóa).

\* Những chất nào khi tan trong  $\text{NH}_3$  lỏng làm tăng nồng độ  $\text{NH}_4^+$  là axit

Ví dụ:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  là axit mạnh.

\* Những chất nào làm tăng nồng độ  $\text{NH}_2^-$  là baz

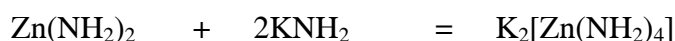
Ví dụ:  $\text{KNH}_2$  và  $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$

Phản ứng trung hòa giữa axit và baz trong  $\text{NH}_3$  lỏng

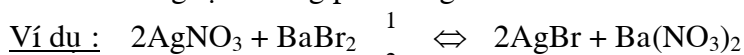


\* Những chất vừa tan trong axit vừa tan trong baz là chất lưỡng tính

Ví dụ:  $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$



Lợi dụng độ tan khác nhau của các muối trong amoniac lỏng và ở trong nước có thể làm đảo ngược những phản ứng trao đổi ion



Trong nước, cân bằng chuyển dịch hoàn toàn về bên phải (do  $\text{AgBr} \downarrow$ ).

Trong NH<sub>3</sub>, cân bằng chuyển dịch theo chiều 2 (do BaBr<sub>2</sub> ít tan trong NH<sub>3</sub>)

NH<sub>3</sub> lỏng có hằng số điện môi nhỏ hơn nước nên hòa tan trong các chất hữu cơ dễ hơn nước.

NH<sub>3</sub> lỏng có khả năng hòa tan các kim loại kiềm và kiềm thổ tạo nên dung dịch có màu lam thẫm dẫn điện tốt.

*b. Hóa tính*

NH<sub>3</sub> là chất khá hoạt động về mặt hóa học :

- NH<sub>3</sub> có cặp e tự do nên có khả năng kết hợp với nhiều chất có orbital hóa trị trống, do đó phản ứng kết hợp rất đặc trưng.

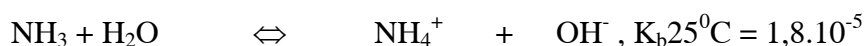
- Liên kết N-H bị phân cực nên ở t<sup>0</sup> cao, H bị thế bởi các kim loại nên NH<sub>3</sub> có khả năng cho phản ứng thế.

- Phân tử NH<sub>3</sub>:N có độ âm điện chưa lớn lắm, mức oxy hóa -3 không bền lắm nên nó có thể bị oxy hóa lên các mức oxy hóa cao hơn, do đó NH<sub>3</sub> thể hiện tính khử

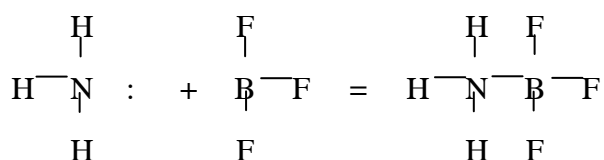
+ Phản ứng kết hợp :

NH<sub>3</sub> cho phản ứng cộng với H<sub>2</sub>O và các chất nhân đôi e như BF<sub>3</sub>, H<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>.

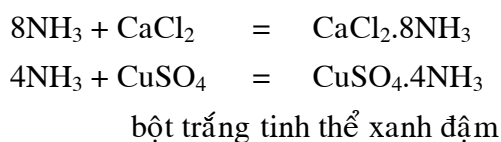
\* Khi tan trong nước, NH<sub>3</sub> kết hợp với H<sup>+</sup> của nước tạo NH<sup>+</sup> và dung dịch trở nên có tính baz yếu



\* NH<sub>3</sub> có thể cho phản ứng cộng với những phân tử thiếu e như BF<sub>3</sub>



\* NH<sub>3</sub> cũng hóa hợp được với nhiều muối khan tạo thành những hợp chất đặc biệt gọi là amoniacat tương ứng với các muối hydrat :



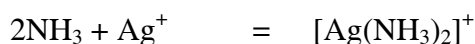
Do đó không thể dùng CaCl<sub>2</sub> để làm khô khí NH<sub>3</sub>.

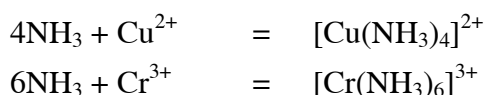
\* NH<sub>3</sub> có thể hóa hợp trực tiếp với axit tạo muối amoni :



Không thể dùng H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đặc để làm khô khí NH<sub>3</sub>. Muốn làm khô nó ta phải dùng CaO, NaOH hay KOH rắn.

\* NH<sub>3</sub> có thể hóa hợp với các kim loại chuyển tiếp để tạo thành ion phức



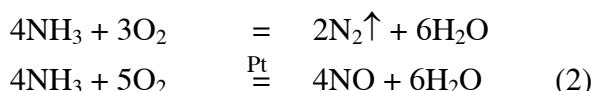


+ Tính khử :

$\text{NH}_3$  bền ở  $t^0$  thường nhưng đun nóng đến  $300^0\text{C}$  nó bắt đầu phân hủy và đến  $600^0\text{C}$  thì phân hủy gần như hoàn toàn



$\text{H}_2$  là sản phẩm của phản ứng trên nên  $\text{NH}_3$  nóng là 1 chất khử mạnh. Ở  $500^0\text{C}$ ,  $\text{NH}_3$  tác dụng với  $\text{O}_2$  theo 2 phản ứng

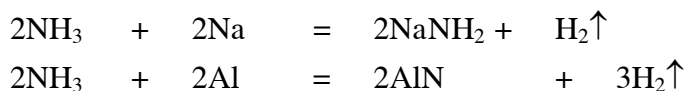


Phản ứng (2) là cơ sở của phương pháp số 1 điều chế  $\text{HNO}_3$  trong công nghiệp từ  $\text{NH}_3$ . Các chất oxy hóa khác như  $\text{CuO}$  nóng, halogen và cả nước Javel cũng chỉ oxy hóa  $\text{NH}_3$  thành  $\text{N}_2$ .

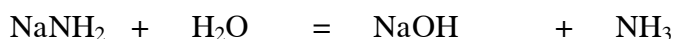


+ Phản ứng thế :

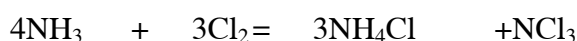
Ở  $t^0$  cao, những nguyên tử H trong  $\text{NH}_3$  có thể được lần lượt thế bằng các kim loại hoạt động tạo thành amidua (chứa  $-\text{NH}_2^-$ ), imidua (chứa  $\text{NH}^{2-}$ ) và nitrua (chứa  $\text{N}^{3-}$ )



Các amidua, imidua và nitrua là những hợp chất ion không bền, bị thủy phân cho ra OH



H trong  $\text{NH}_3$  còn có thể thay thế bởi 1 halogen để cho lần lượt các hợp chất  $\text{NH}_2\text{X}$ ,  $\text{NHX}_2$ ,



c. Trạng thái tự nhiên

Trong tự nhiên,  $\text{NH}_3$  sinh ra trong quá trình thối rữa của các protit trong các sinh vật và trong quá trình thủy phân Ure có trong chất bài tiết của sinh vật dưới tác dụng của một số vi khuẩn.

d. Ứng dụng

$\text{NH}_3$  được dùng để sản xuất phân đạm,  $\text{HNO}_3$ , thuốc nổ, phẩm nhuộm, dược phẩm, tơ nhân tạo, muối amoni, soda...

e. Điều chế

- Trong phòng thí nghiệm :

\* Đun nóng 1 dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH}$

\* Đun nhẹ 1 muối amoni với 1 baz kiềm.



- Trong công nghiệp : tổng hợp từ  $\text{N}_2$  và  $\text{H}_2$



Đây là 1 phản ứng thuận nghịch, phát nhiệt và giảm thể tích. Theo nguyên lý Le Shatelier, muốn đạt hiệu suất cao thì phải :

\* Có áp suất càng cao càng tốt.

\* Có nhiệt độ càng thấp càng tốt

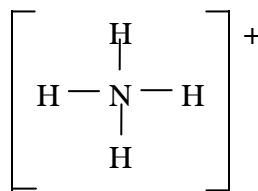
Việc tăng áp suất tương đối dễ dàng, nó chỉ tùy thuộc vào điều kiện kỹ thuật của nhà máy, nhưng việc giảm  $t^0$  lại khó khăn vì nó ảnh hưởng đến vận tốc phản ứng. Để giải quyết vấn đề này người ta dùng chất xúc tác.

Ngoài ra sự nghiên cứu còn cho thấy nếu lấy 1 hỗn hợp nguyên liệu theo đúng tỷ lệ của phản ứng thì hiệu suất sẽ tối đa.

Trong kỹ nghệ, các nhà máy thường chạy với áp suất từ 200 đến 350at,  $t^0$  từ 450 – 600 $^0\text{C}$ , chất xúc tác thường là bột Fe.

## 2. Muối amoni :

ion  $\text{NH}_4^+$  có cấu tạo hình tứ diện đều với 4 nguyên tử H ở đỉnh và nguyên tử N trung tâm



- Kích thước của  $\text{NH}_4^+$  tương đương kim loại kiềm :

$$r_{\text{NH}_4^+} = 1,43\text{A}^0 ; r_{\text{K}^+} = 1,33\text{A}^0 ; r_{\text{Rb}^+} = 1,48\text{A}^0$$

+ Muối amoni có nhiều tính chất giống kim loại kiềm.

\* Muối amoni đồng hình với với muối kim loại kiềm, thường có kiến trúc kiểu NaCl hay CsCl.

\* Hầu hết muối amoni đều dễ tan và phân ly mạnh trong nước (acidcloro platinic  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  đều tạo nên với các ion kim loại kiềm cũng như với  $\text{NH}_4^+$  muối khó tan).

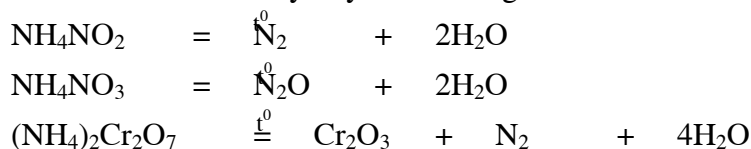
+ Khác với muối kim loại kiềm :

\* Muối amoni bị thủy phân trong dung dịch cho môi trường axit

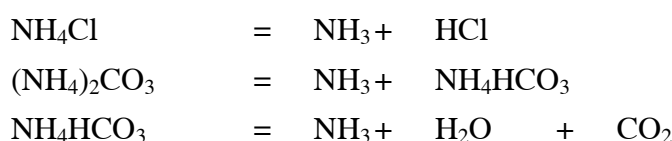


\* Muối amoni kém bền nhiệt : tùy thuộc vào bản chất của axit tạo nên muối, phản ứng nhiệt phân của muối amoni xảy ra khác nhau :

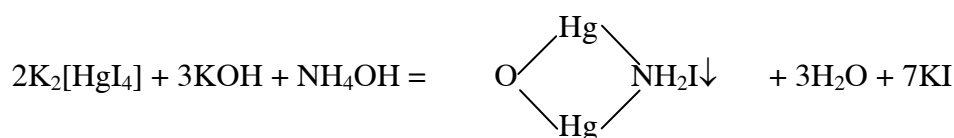
◊ Muối của axit có tính oxy hóa ( $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ) khi được đun nóng, axit được giải phóng sẽ oxy hóa  $\text{NH}_3$  thành  $\text{N}_2$  hay oxyd của nitrogen :



◊ Muối của axit không có tính oxy hóa dễ bay hơi khi đun nóng sẽ phân hủy theo quá trình ngược với phản ứng kết hợp :



- Muốn tìm 1 lượng nhỏ  $\text{NH}_4^+$ , người ta dùng thuốc thử Nesther, đó là dung dịch kiềm kali iodomercurat  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ , khi gặp ion  $\text{NH}_4^+$  trong dung dịch thuốc này cho 1 kết tủa dimercuri amoni iodua

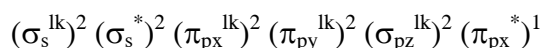


Kết tủa này có màu, tùy thuộc vào lượng  $\text{NH}_4^+$  ít hay nhiều mà có thể là vàng đỏ hay nâu.

Ứng dụng : dùng làm phân đạm, quan trọng là  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  và  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

### 3. Nitơ oxyt (NO):

Theo thuyết MO, 11e hóa trị của NO được xếp trên các orbital phân tử tương ứng với cấu hình  $e^-$  :



Công thức cấu tạo của NO :  $:\text{N} \equiv \text{O} :$  ĐBLK = 2,5; liên kết 3 e tạo thành bởi cặp e liên kết và 1 e phản liên kết (tương ứng với ĐBLK = 0,5)

$$E_{\text{lk}} = 162,2 \text{ kcal/mol}; d = 1,15\text{Å}^0; \mu = 0,16$$

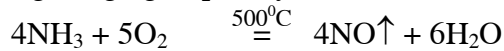
#### a. Tính chất

- Lý tính : Vì có độ bội liên kết lớn nên phân tử NO khá bền, chỉ bị phân hủy ở trên  $1000^\circ\text{C}$ .

Ở điều kiện thường, NO là 1 khí không màu, rất ít tan trong nước, không tạo được axit nào cả (không tác dụng với kiềm, axit, không tạo được muối), khó hóa lỏng, khó hóa rắn ( $T_{\text{nc}}^0 = -163,6^\circ\text{C}$  ;  $T_s^0 = -151,7^\circ\text{C}$ ). Ở trạng thái lỏng và rắn thì nó



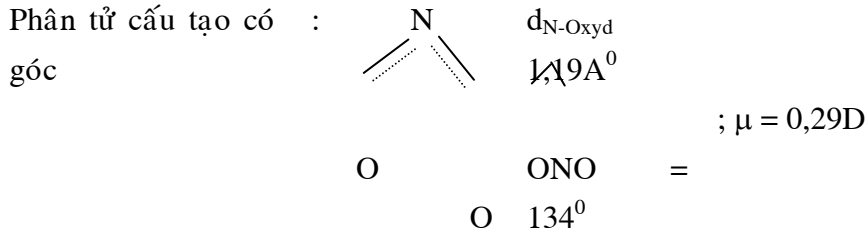
- Trong công nghiệp : oxy hóa NH<sub>3</sub> có Pt làm xúc tác :



**4. Nitơ dioxyt (NO<sub>2</sub>) :**

- Theo thuyết MO, phân tử NO<sub>2</sub> có cấu hình e :

$$(2s_a)^2 (2s_b)^2 (\sigma_s^{\text{lk}})^2 = (\sigma_z^{\text{lk}})^2 (\pi_y^{\text{lk}})^2 (2p_{x_a})^2 (2p_{x_b})^2 (\pi_y)^2 (\sigma_x)^1$$

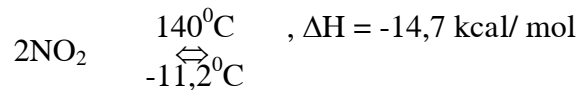


- Theo phương pháp VB, trong phân tử NO<sub>2</sub>, nitơ ở trạng thái lai hóa sp<sup>2</sup> ; 2 orbital lai hóa được dùng để tạo liên kết σ giữa N và Oxy, còn lại 1 orbital lai hóa tự do có 1e độc thân. Một orbital không lai hóa còn lại của N có 1e độc thân được dùng để tạo liên kết π với 1 trong 2 nguyên tử oxy tức là liên kết π không định chỗ.

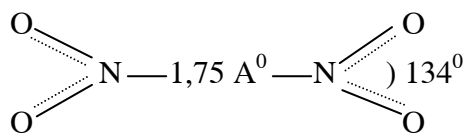
*a. Tính chất*

- Lý tính : Ở điều kiện thường, NO<sub>2</sub> là 1 chất khí màu nâu đỏ, mùi khó chịu, độc, dễ trùng hợp lại thành N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nhờ sự ghép đôi của 2e độc thân của nguyên tử N.

Khác với NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> không màu và nghịch từ. Hỗn hợp NO<sub>2</sub> và N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ở trạng thái cân bằng :

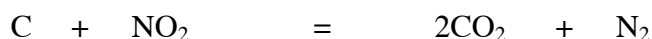


Cân bằng này phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ : ở trạng thái rắn chỉ có N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ở trạng thái lỏng N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phân ly 1 phần, ở t<sup>0</sup> nóng chảy (-11,2<sup>0</sup>C) chất lỏng chứa 0,01% NO<sub>2</sub> và có màu vàng nhạt, ở t<sup>0</sup> sôi (21,15<sup>0</sup>C) chất lỏng chứa 0,1% NO<sub>2</sub> và có màu nâu đỏ, ở 100<sup>0</sup>C hơi chứa 90% NO<sub>2</sub> và đến 140<sup>0</sup>C, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phân ly hoàn toàn :

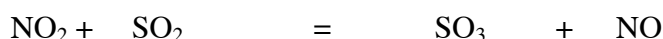
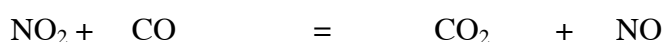
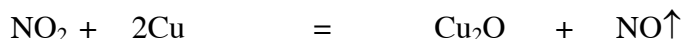


- Hóa tính : Do độ bền liên kết nhỏ, phân tử e độc thân nên NO<sub>2</sub> kém bền ; ở 150<sup>0</sup>C bị phân hủy theo phản ứng 2NO<sub>2</sub> = 2NO + O<sub>2</sub> và đến 600<sup>0</sup>C thì phân hủy hoàn toàn.

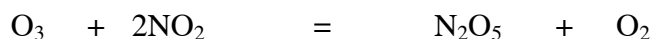
\* NO<sub>2</sub> là chất oxy hóa mạnh, có hoạt tính hóa học cao \_ C, S, P có thể cháy tiếp tục trong NO<sub>2</sub> (khi có xúc tác Pt, Ni, NO<sub>2</sub> dễ bị khử về NH<sub>3</sub>).



∴ NO<sub>2</sub> có thể tương tác với 1 số nguyên tố không kim loại và kim loại, oxy hóa CO thành CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> thành SO<sub>3</sub>.



+ Tính khử : Thể hiện khi tác dụng với những chất oxy hóa mạnh



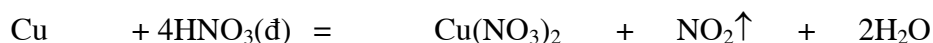
+ Các oxyt NO<sub>2</sub> và N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tương tác với nước tạo axit nitơ và axit nitric, với kiềm tạo muối nitrit và nitrat :



Vì vậy, NO<sub>2</sub> và N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> là anhydrit hỗn tạp của acid nitơ và axit nitric

*b. Điều chế*

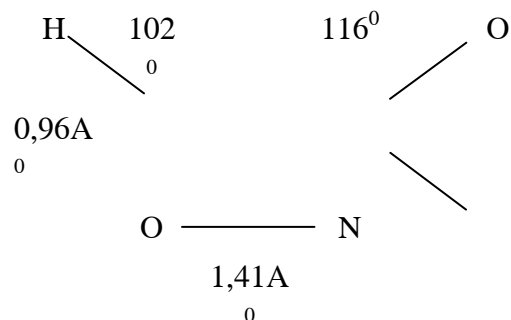
- Trong phòng thí nghiệm : cho Cu tác dụng với HNO<sub>3</sub> đặc



- Trong công nghiệp : NO<sub>2</sub> là sản phẩm trung gian để điều chế HNO<sub>3</sub>, được tạo nên khi cho NO tác dụng với oxy.

**5. Acit nitric (HNO<sub>3</sub>):**

Trong HNO<sub>3</sub>, N ở mức oxy hóa +5, phân tử có cấu tạo phẳng :





114<sup>0</sup>

O

*a. Lý tính*

HNO<sub>3</sub> nguyên chất là chất lỏng không màu, bốc khói mạnh trong không khí, d = 1,52; T<sub>nc</sub><sup>0</sup> = -41,5<sup>0</sup>C; T<sub>s</sub><sup>0</sup> = 83<sup>0</sup>C

HNO<sub>3</sub> 68,4% là dung dịch đẳng phí, sôi ở 121,9<sup>0</sup>C

Acid nitric tan vô hạn trong nước, acid bán trên thị trường thường chứa 70% HNO<sub>3</sub>, nếu đặc hơn nữa nó sẽ bốc khói (cẩn thận khi sử dụng HNO<sub>3</sub> vì nó rơi vào chỗ nào thì các mô liên kết tế bào bị phá vỡ, gây bỏng nặng).

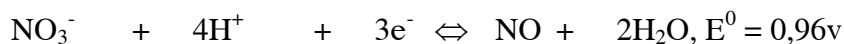
*b. Hóa tính*

HNO<sub>3</sub> là chất kém bền. Dưới tác dụng của ánh sáng và nhiệt, nó bị phân hủy chậm

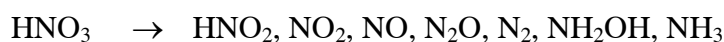


Vì vậy HNO<sub>3</sub> để lâu thường có màu vàng (do có chứa NO<sub>2</sub>).

- Tính oxy hóa : Trong HNO<sub>3</sub>, N ở mức oxy hóa +5 (cao nhất) nên tính chất hóa học đặc trưng của HNO<sub>3</sub> là tính oxy hóa



Tùy theo hoạt tính chất khử, nồng độ HNO<sub>3</sub>, điều kiện phản ứng mà nó bị khử về các mức oxy hóa khác nhau :

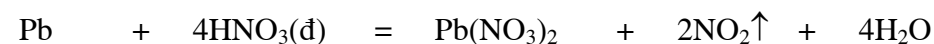


HNO<sub>3</sub> oxy hóa được đa số kim loại và phi kim loại :

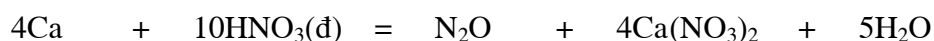
+ Tác dụng với kim loại :

HNO<sub>3</sub> oxy hóa được tất cả kim loại trừ Au và Pt. Tuy nhiên, trong HNO<sub>3</sub> đặc và nguội thì 1 số kim loại như Fe, Al, Cr... bị thụ động hóa vì có sự tạo thành màng oxyt bền bao bọc. Phản ứng giữa HNO<sub>3</sub> đặc với kim loại thường chậm lúc đầu nhưng một khi phản ứng đã bắt đầu thì trở nên mãnh liệt. Vì vậy, người ta thường cung cấp nhiệt để khơi mào phản ứng.

\* Với kim loại nặng : khử HNO<sub>3</sub>(đ) về NO<sub>2</sub> và HNO<sub>3</sub>(l) về NO

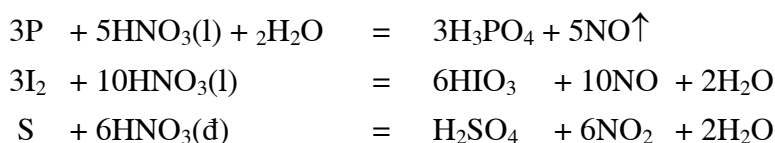


\* Kim loại kiềm, kiềm thổ khử HNO<sub>3</sub>(đ) về NO<sub>2</sub> và HNO<sub>3</sub>(l) về NH<sub>3</sub>

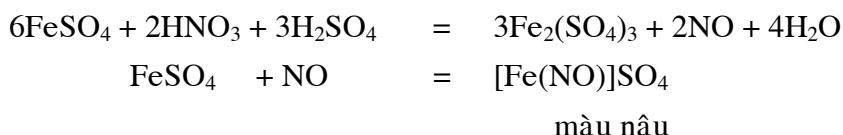


\* Sn, Fe, Al, Zn cũng khử HNO<sub>3</sub>(l) về NH<sub>3</sub>

+ Tác dụng với phi kim loại : C, S, P, As, I<sub>2</sub>; HNO<sub>3</sub> có thể oxy hóa chúng đến mức oxy hóa cực đại còn HNO<sub>3</sub>(đ) sẽ bị khử về NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>(l) về NO

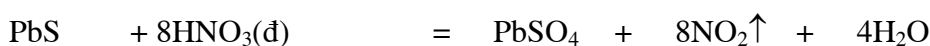


+ Tác dụng với hợp chất :  $\text{HNO}_3$  oxy hóa  $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$ , khi dư  $\text{Fe}^{+2}$ , NO sẽ kết hợp với  $\text{Fe}^{+2}$  cho hợp chất có màu nâu kém bền

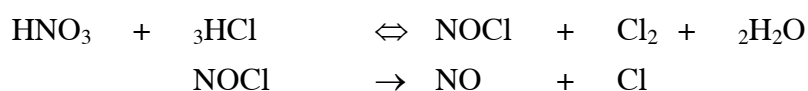


$\text{HNO}_3(\text{đ})$  oxy hóa được cả HI và HCl,  $\text{HNO}_3(\text{l})$  chỉ oxy hóa HI về  $\text{I}_2$ .

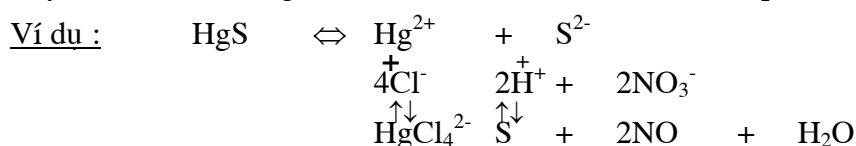
$\text{HNO}_3$  oxy hóa  $\text{S}^{2-}$  về  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CuS}$ )



\* Nước cường thủy : 1 thể tích  $\text{HNO}_3(\text{đ}) + 3$  thể tích  $\text{HCl}(\text{đ})$



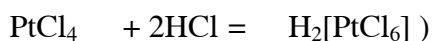
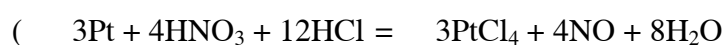
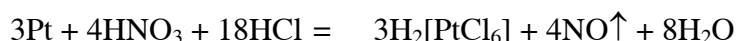
Trong hỗn hợp này,  $\text{HNO}_3$  được sự trợ lực của nitrosyl clorua tác dụng như 1 chất oxy hóa còn Cl trong HCl biến ion kim loại thành anion phức



Au, Pt tan được trong nước cường thủy là do ái lực của chúng đối với clor :

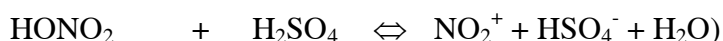


Tổng quát :  $\text{Au} + \text{HNO}_3 + 4\text{HCl} = \text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$



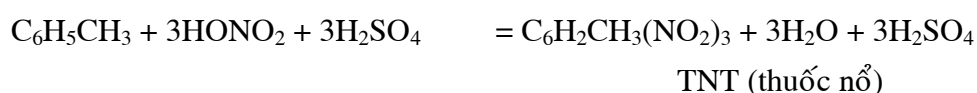
- Với hợp chất hữu cơ :  $\text{HNO}_3$  nitro hóa hợp chất hữu cơ cho hợp chất nitro có màu vàng. ( $\text{HNO}_3 \Leftrightarrow \text{NO}_2^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ )

Với sự hiện diện của  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{đ})$ ,  $\text{HNO}_3$  phân ly như sau :



$\text{NO}_2^+$  tác dụng với nhiều chất hữu cơ bằng cách thay thế vào 1 nguyên tử hay 1 nhóm nguyên tử của chất hữu cơ này.

Ví dụ :



- Tính acid :  $\text{HNO}_3$  là 1 acid rất mạnh, khi tan trong nước nó phân ly hoàn toàn :

$$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$$

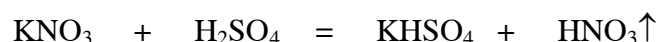
→ Khi tác dụng với baz và oxyt baz tạo muối nitrat và nước.

### c. Ứng dụng

$\text{HNO}_3$  là 1 trong những hóa chất cơ bản rất quan trọng, được dùng để sản xuất thuốc nổ, phân bón, phẩm nhuộm, hóa chất và dược phẩm...

### d. Điều chế

- Trong phòng thí nghiệm : đun nóng hỗn hợp nitrat với  $\text{H}_2\text{SO}_4$



- Trong công nghiệp : Sản xuất  $\text{HNO}_3$  từ sự oxy hóa xúc tác khí  $\text{NH}_3$ .

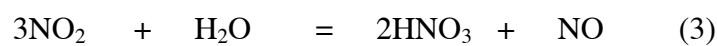
\* Oxy hóa  $\text{NH}_3$  bằng không khí (7 – 8%  $\text{NH}_3$ ) ở  $500^\circ\text{C}$  có lưới Pt – Rh làm xúc tác :



\* Oxy hóa NO thành  $\text{NO}_2$  :



\* Hợp nước với  $\text{NO}_2$  :



NO sinh ra ở (3) lại được dùng lại ở (2). Quá trình sản xuất gồm 2 giai đoạn :

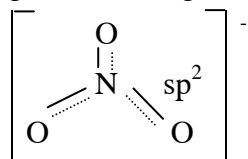
+ Giai đoạn oxy hóa  $\text{NH}_3$  : người ta trộn khí  $\text{NH}_3$  với không khí (lấy dư), cho hỗn hợp đi qua chất xúc tác là lưới Pt-Rh, chất xúc tác lúc đầu được nung nóng lên  $500^\circ\text{C}$ , sau đó chính nhiệt phản ứng oxy hóa duy trì nhiệt độ này.

+ Giai đoạn oxy hóa NO và hấp thụ : Làm lạnh hỗn hợp khí ở máy oxy hóa ra xuống  $40^\circ\text{C}$  rồi đưa vào tháp oxy hóa NO và hấp thụ lần 1, ở đây thực hiện song song các phản ứng (2) và (3), dung dịch  $\text{HNO}_3$  thu được ở chân tháp, phần NO chưa hết được đưa vào tháp 2, nhà máy có 1 dãy tháp.

Nhà máy thường thu dung dịch 50%, chưng cất trực tiếp đến dung dịch, 70%. Sau đó đem chưng  $\text{HNO}_3$  70% với  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (đ) thì được  $\text{HNO}_3$  95%.

### 6. Muối Nitrat :

$\text{NO}_3^-$  có cấu tạo hình tam giác đều với góc  $\text{ONO} = 120^\circ$ ,  $d_{\text{N-O}} = 1,218\text{Å}$

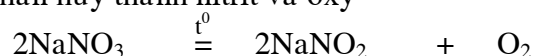


N ở trạng thái lai hóa  $sp^2$ , 3 orbital lai hóa tham gia tạo thành liên kết  $\sigma$  với 3 nguyên tử O. Orbital 2p còn lại ở N tạo nên 1 liên kết  $\pi$  không định chỗ với 3 nguyên tử oxy.

-  $\text{NO}_3^-$  không màu nên muối nitrat của cation không màu đều không màu. Hầu hết đều dễ tan trong nước (một vài muối bị hút ẩm trong không khí như  $\text{NaNO}_3$  và  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , muối nitrat những kim loại hóa trị 2 và 3 thường ở dạng hydrat).

- Các nitrat đều bị nhiệt phân, trong đó nitrat kiềm là bền nhất ( $>1000^\circ\text{C}$  mới phân hủy), còn các nitrat khác bị nhiệt phân ở nhiệt độ thấp hơn. Sản phẩm của sự nhiệt phân tùy thuộc vào bản chất của cation.

+ Nitrat của những kim loại hoạt động từ kim loại kiềm  $\rightarrow$  Mg (trong dãy điện thế) khi đun nóng bị phân hủy thành nitrit và oxy



+ Nitrat của những kim loại kém hoạt động hơn Mg  $\rightarrow$  Cu (kể cả Mg, Cu) khi đun nóng bị phân hủy thành oxyd,  $\text{NO}_2$  và  $\text{O}_2$

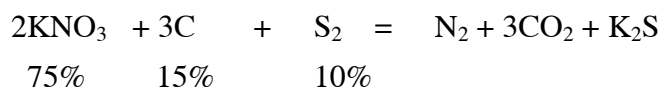


+ Nitrat của kim loại kém hoạt động hơn Cu khi đun nóng bị phân hủy đến kim loại  $\text{NO}_2$  và  $\text{O}_2$  :



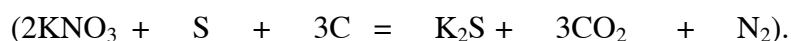
- Do dễ mất oxy nên các muối nitrat khan khi đun nóng là chất oxy hóa mạnh :  $\text{NO}_3^-$  trong môi trường acid có khả năng oxy hóa, như  $\text{HNO}_3$

Ví dụ : Thuốc súng đen là 1 hỗn hợp gồm  $\text{KNO}_3$ , C và S :



- Điều chế : Tương tác  $\text{HNO}_3$  với kim loại, hydroxyt hay carbonat kim loại

- Ứng dụng : Làm phân bón, thuốc nổ...



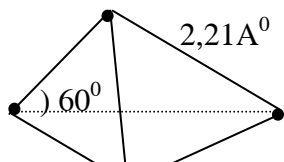
### III. PHOSPHOR

#### A. ĐƠN CHẤT

##### 1. Tính chất :

a Lý tính

P có một số dạng thù hình : P trắng, P đen, P đỏ.



- P trắng : Có mạng lưới lập phương, kiến trúc của mạng lưới b ao gồm những phân tử  $\text{P}_4$  liên kết với nhau bằng lực Van der Waals. Phân tử  $\text{P}_4$  có cấu tạo hình tứ diện với các nguyên tử P nằm ở đỉnh.

Do góc liên kết quá nhỏ so với góc của các vân đạo p của nguyên tử nên mật độ điện tử không tập trung trên đường liên kết giữa các nguyên tử và liên kết rất kém bền vững.

P trắng là khối trong suốt giống như sáp. Là chất có mạng lưới phân tử, P trắng dễ nóng chảy, dễ bay hơi ( $T_{nc}^0 = 44^0C$ ;  $T_s^0 = 287^0C$ ), mềm và dễ tan trong các dung môi không cực như  $CS_2$ , benzen,  $d=1,8 \text{ g/cm}^3$ , ở  $50^0C$  nó tự bùng cháy mãnh liệt trong không khí nên phải bảo quản nó trong nước.

Hơi của P có mùi tỏi và có thể ngưng kết ở  $100^0C$  cùng với hơi nước, người ta lợi dụng tính chất này để tinh chế P.

Ở  $1000^0C$ , các phân tử  $P_4$  tách ra làm phân tử  $P_2$  có cấu tạo giống  $N_2$  trên  $2000^0C$ , các phân tử  $P_2$  bị phân hủy thành nguyên tử P.

Do cấu tạo của phân tử  $P_4$ , góc  $\widehat{PPP}$  bé một cách bất thường nên liên kết P-P dễ bị đứt và nó có khuynh hướng chuyển thành các dạng thù hình polymer bền hơn.

- P đỏ : P trắng để lâu ngày thì sẽ vàng rồi đỏ đi. Quá trình nhanh chóng hơn nếu được đun nóng, chiếu sáng hay có chất xúc tác như iod :



P đỏ là 1 hỗn hợp của nhiều dạng chứ không thuần nhất như P trắng, nó có màu thay đổi từ đỏ đến tím,  $d = 2 \div 2,4 \text{ g/cm}^3$

P đỏ không nóng chảy ở áp suất thường mà chỉ nóng chảy ở áp suất 43 atm,  $t^0 = 575 \div 600^0C$ . Ở áp suất thường thì thăng hoa ở  $423^0C$ , hơi này ngưng tụ tạo thành P trắng.

- P đen : Nấu P trắng lên  $200^0C$  và áp suất 12000 atm thì thu được P đen

P đen bề ngoài giống graphit, là chất ở dạng polymer, có mạng lưới nguyên tử, mỗi nguyên tử P liên kết với 3 nguyên tử P khác bao quanh theo hình tháp bằng liên kết cộng hóa trị với độ dài liên kết =  $2,18A^0$ . Mạng lưới có kiến trúc lớp hơi tương tự than chì, khoảng cách giữa các lớp =  $3,68A^0$ .

P đen là một chất bán dẫn (P trắng và P đỏ không dẫn điện),  $d=2,7 \text{ g/cm}^3$ , không tan trong bất cứ dung môi nào, nóng chảy ở  $1000^0C$  dưới áp suất 18.000 atm.

Trong 3 dạng thù hình thì P trắng rất độc và không bền, P đỏ và P đen thì bền hơn và không độc.

### b. Hóa tính

So với  $N_2$ ,  $P_4$  hoạt động mạnh hơn mặc dù độ âm điện của N lớn hơn P vì liên kết trong  $P_4$  kém bền hơn ( $E = 50 \text{ kcal/ptg}$ ) trong  $N_2$  ( $220 \text{ kcal/ptg}$ ).

Do sự khác nhau về kiến trúc của 3 dạng thù hình của P nên hoạt tính hóa học của chúng khác nhiều : P trắng hoạt động nhất và P đen kém hoạt động nhất.

Ví dụ : Ở điều kiện thường, P trắng bị oxy không khí oxy hóa dần, P đỏ và P đen đều bền.

Ở  $t^0$  cao, P trắng tự bốc cháy ở  $40^0\text{C}$ , P đỏ trên  $250^0\text{C}$  và P đen trên  $400^0\text{C}$

P vừa có tính oxy hóa vừa có tính khử nhưng tính chất cơ bản là tính khử.

- Tính khử :

\* Với oxy : P rất có ái lực đối với oxy. Trong không khí, ở  $t^0$  thường P trắng bị oxy hóa cho  $\text{P}_4\text{O}_6$  đồng thời có phát lân quang



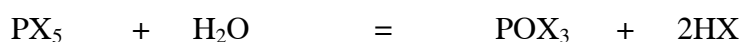
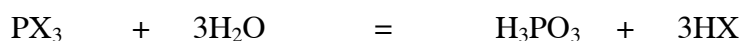
Ở  $t^0 \sim 50^0\text{C}$  thì P trắng tự bốc cháy cho  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  thành khói đặc đồng thời phát 1 nhiệt lượng rất lớn và cho 1 ngọn lửa sáng chói



Phản ứng này được lợi dụng để làm bom cháy và đạn mù.

\* Với Halogen : P tác dụng trực tiếp với halogen để cho những hợp chất kiểu  $\text{PX}_3$  (thiếu  $\text{X}_2$ ),  $\text{PX}_5$  (dư  $\text{X}_2$ ) trừ  $\text{I}_2$  chỉ cho hợp chất  $\text{PI}_3$  và  $\text{P}_2\text{I}_4$ .

Các hợp chất này đều bị thủy phân :



Phosphor oxy halogen



Trừ  $\text{PF}_5$ , các hợp chất  $\text{PX}_5$  không bền để bị phân hủy bởi nhiệt



→ Được dùng như tác nhân clor hóa và brom hóa.

\* Với S : P phản ứng với S cho một dãy sulfua  $\text{P}_4\text{S}_3$ ,  $\text{P}_4\text{S}_7$ ,  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ ... là những chất rắn màu vàng, bị thủy phân cho  $\text{H}_2\text{S}$  và oxyt acid của P.

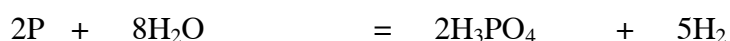
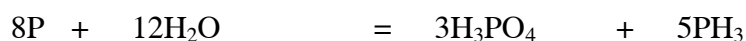
\* Với các hợp chất : P có thể tác dụng được với nhiều hợp chất, nhất là hợp chất chứa oxy ( $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ...). 3 phản ứng quan trọng có ứng dụng trong thực tế

+ Với  $\text{HNO}_3$  đặc, nóng :



Dùng để điều chế acid  $\text{H}_3\text{PO}_4$

+ Với  $\text{H}_2\text{O}$ :



Dùng để điều chế  $\text{H}_3\text{PO}_4$  trong công nghiệp bằng phương pháp hiện đại. Với dung dịch kiềm loãng sôi



Kali hypophosphit

- Tính oxy hóa :

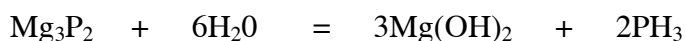
\* Với hydro :  $2P + 3H_2 \rightleftharpoons 2PH_3$  ;  $\Delta H = 2,2 \text{ kcal/ptg}$

Phản ứng rất khó khăn, chỉ xảy ra ở  $t^0 > 300^0C$  nhưng ở nhiệt độ này thì  $PH_3$  lại bị phân hủy nên thực tế coi như P không tác dụng với hydro.  $PH_3$  chỉ được điều chế gián tiếp



\* Với kim loại : Khi đốt nóng, P oxy hóa hầu hết các kim loại (cả Pt) để tạo phosphua.

Tùy thuộc vào bản chất của kim loại mà tỷ lệ các kiểu liên kết trong phosphua thay đổi. Chẳng hạn phosphua của các nguyên tố s ( $M_3P$ ,  $M_3P_2$ ) có thể xem như những hợp chất cộng hóa trị – Ion, chúng giống muối, dễ bị nước phân hủy.



Phosphua của các nguyên tố d ( $MP$ ,  $MP_2$ ,  $M_3P$ ) có màu xám hay đen, ánh kim và dẫn điện, kém hoạt động về mặt hóa học. Chúng là những hợp chất cộng hóa trị.

## 2. Trạng thái tự nhiên

Trong quả đất, P chiếm 0,04%  $\Sigma$  nguyên tử, tập trung dưới 2 dạng khoáng chính : Phosphorit [ $Ca_3 CPO_4)_2$ ] và apatit [ $Ca_5 x (PO_4)_3$ ] (X :F, Cl, OH) P còn có trong thành phần của cơ thể, trong xương có khoảng 60%  $Ca_3(PO_4)_2$  – Đồng vị bền :  $^{31}P$ .

Đồng vị phóng xạ nhân tạo  $^{30}P$ ,  $^{32}P$  được dùng làm chỉ thị phóng xạ nghiên cứu quá trình trao đổi P ở thực vật, sinh vật, theo dõi hiệu suất bón phân lân của đất trồng.

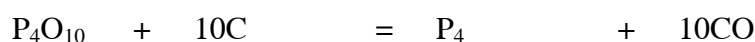
## 3. Ứng :

P đóng vai trò rất quan trọng đối với sự sống, cùng với  $N_2$ , C, O, P có trong Protit động và thực vật. P có ở trong những chất giữ vai trò tích cực trong những quá trình sinh học quan trọng của động và thực vật. Trong thực vật, P tích tụ chủ yếu ở hạt và quả, trong động vật, P có ở trong xương, răng, mô thần kinh.

P đỏ dùng để chế thuốc diêm (thuốc đầu diêm :  $KClO_3$ ,  $K_2 Cr_2 O_7$ , S, thuốc phấn diêm : P đỏ,  $Sb_2 S_3$ , keo + thủy tinh bột), P trắng làm lựu đạn khói, P còn được dùng để sản xuất các chất độc hoá học.

**4. Điều chế :**

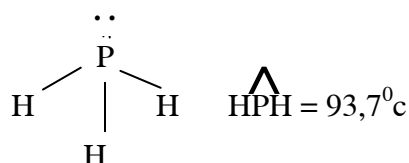
Nung đỏ  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  với than và cát trong lò điện ở  $1500^\circ\text{C}$



Làm ngưng tụ hơi thoát ra sẽ được P trắng, sau đó bằng cách đốt nóng lâu ở  $200 - 300^\circ\text{C}$ , nó chuyển thành P đỏ.

**B. HỢP CHẤT****1. Phosphin  $\text{PH}_3$  :**

$\text{PH}_3$  có cấu tạo giống  $\text{NH}_3$



P ở trạng thái lai hóa  $sp^3$  kém đặc trưng hơn N trong  $\text{NH}_3$ .  $\text{PH}_3$  có độ phân cực kém ( $\mu = 0,56 \text{ D}$ ).

**a. Tính chất**

- Lý tính :  $\text{PH}_3$  là 1 khí không màu, mùi trứng thối,  $T_{nc}^0 = -133^\circ\text{C}$ ,  $T_s^0 = -87,4^\circ\text{C}$ ; rất độc (dùng làm thuốc diệt chuột  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ ). Ở trạng thái lỏng hay trong dung dịch,  $\text{PH}_3$  hầu như không hình thành liên kết hydro nên rất ít tan trong nước và cũng không có hiện tượng tự hợp phân tử như  $\text{NH}_3$ .

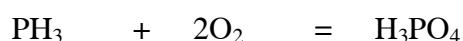
**- Hóa tính :**

\*  $\text{PH}_3$  ít phân cực hơn nên khả năng cho cặp e tự do của  $\text{PH}_3$  kém hơn nhiều so với  $\text{NH}_3$  : nó không kết hợp với nước mà chỉ kết hợp với  $\text{H}^+$  của acid mạnh như  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HX}$  (X : Cl, Br, I) tạo ion phosphoni  $\text{PH}_4^+$



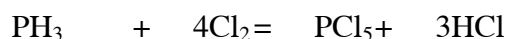
\*  $\text{PH}_3$  có tính khử mạnh :

+ Bốc cháy trong không khí khi được đun nóng đến  $150^\circ\text{C}$

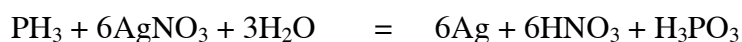


Hỗn hợp của  $\text{PH}_3$  với không khí sẽ nổ khi hạ áp suất

+ Tương tác với halogen tạo phosphor penta halogenua



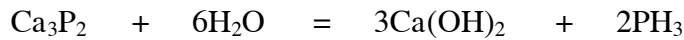
+ Giải phóng kim loại từ dung dịch muối bạc, muối đồng



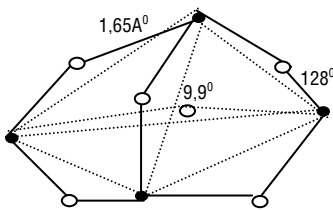


## b. Điều chế

Cho phosphua kim loại tác dụng với nước



Cho P tương tác với dung dịch kiềm đặc.

2. Hợp chất của  $\text{P}^{3+}$  với oxy :a. Phosphor (III) oxyt ( $\text{P}_4\text{O}_6$ ) (Anhydric phospho)

Phân tử  $\text{P}_4\text{O}_6$  gồm 4 nguyên tử P ở 4 đỉnh của 1 tứ diện còn 6 nguyên tử O thì nằm bên trên trung điểm các cạnh của tứ diện.

Liên kết P-O có độ dài hơi ngắn hơn so với liên kết đơn ( $1,84\text{A}^\circ$ ) tức là có mức độ kép rõ rệt. Liên kết  $\pi$  được tạo nên nhờ cặp e tự do của oxy và orbital 3d trống của P, tức theo kiểu  $\pi$  cho  $p \rightarrow d$ .

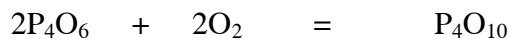
-  $\text{P}_4\text{O}_6$  là chất ở dạng tinh thể màu trắng và mềm như sáp, dễ bay hơi, nóng chảy ( $T_s^0 = 175,4^\circ\text{C}$ ;  $T_{nc}^0 = 23,8^\circ\text{C}$ ); độc gần như P trắng. Dễ tan trong eter,  $\text{CS}_2$ , benzen, cloroform.

- Phân tử  $\text{P}_2\text{O}_4$  không bền, khi đun nóng vài ngày trong bình kín ở  $200-250^\circ\text{C}$   $\text{P}_4\text{O}_6$  phân hủy thành P đỏ và oxyt  $\text{P}_2\text{O}_4$



$\text{P}_4\text{O}_6$  tương đối hoạt động, thường biểu hiện tính khử.

\* Với oxy : Ở  $t^0$  thường nó bị oxy hóa chậm trong không khí biến thành  $\text{P}_4\text{O}_{10}$



Quá trình này phát quang mạnh; đến  $70^\circ\text{C}$ ;  $\text{P}_4\text{O}_6$  bốc cháy

(Với halogen :  $\text{P}_4\text{O}_6$  tương tác mãnh liệt với  $\text{Cl}_2$  và  $\text{Br}_2$  tạo oxy halogen và với  $\text{I}_2$  trong bình kín tạo  $\text{P}_2\text{I}_4$   $\text{P}_4\text{O}_6 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{POCl}_3$ )

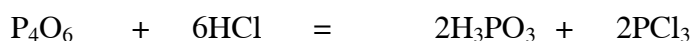
\* Với  $\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{P}_4\text{O}_6$  tan trong nước lạnh cho acid phosphorơ



Với nước nóng, nó sẽ cho phosphin và acid phosphoric



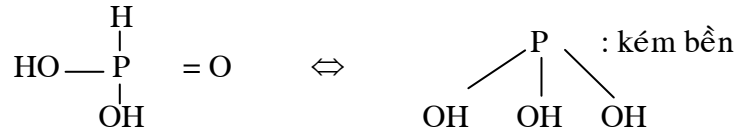
\* Với dung dịch HCl :  $\text{P}_4\text{O}_6$  cũng tạo acid phosphorơ



- Điều chế : Cho không khí khô đi qua chậm trên P trắng.

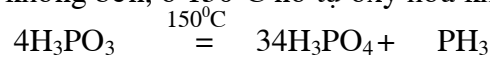
b. Axit photphorơ ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ )

Trong phân tử  $H_3PO_3$  chỉ có 2 nguyên tử H tham gia tạo thành 2 nhóm hydroxyt\_OH nên mặc dù có 3H trong phân tử nhưng  $H_3PO_3$  là 1 dyoxyt chứ không phải 1 triaxit



-  $H_3PO_3$  là 1 chất dạng tinh thể không màu, chảy rữa, dễ tan trong nước,  $T_{nc}^0 = 74^0C$ .

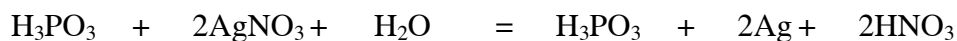
-  $H_3PO_3$  là 1 chất không bền, ở  $150^0C$  nó tự oxy hóa khử theo phản ứng :



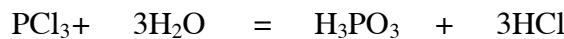
\* Trong dung dịch nước,  $H_3PO_3$  Là 1 acid mạnh trung bình

$$k_1 = 2.10^{-2}, k_2 = 2.10^{-7}$$

\*  $H_3PO_3$  là chất khử mạnh, nó có thể khử những kim loại kém hoạt động trong các hợp chất :



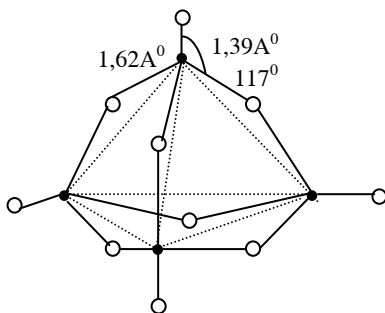
- Điều chế : Cho  $PCl_3$  tác dụng với nước lạnh :



Sau đó chưng cất cho đến khi kết tinh.

### 3. Hợp chất của $P^{5+}$ với oxy :

a. Phospho (V) oxyt ( $P_4O_{10}$ ) (Anhydric phosphoric)

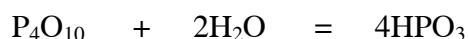


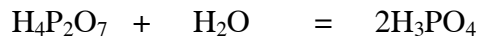
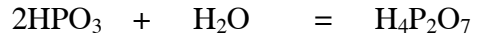
Phân tử  $P_4O_{10}$  có cấu tạo tương tự  $P_4O_6$  nhưng có thêm 4 nguyên tử O liên kết với 4 nguyên tử P với độ dài là  $1,39\text{Å}$  và mỗi liên kết này tạo với 3 liên kết P-O trong cầu oxy những góc  $117^0$

Mạng lưới tinh thể gồm những phân tử  $P_4O_{10}$  liên kết với nhau bằng lực Vander Waals.

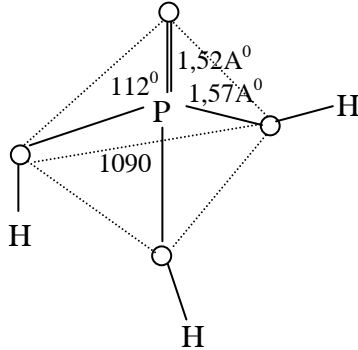
-  $P_4O_{10}$  là 1 chất rắn trắng như tuyết, thăng hoa ở  $350^0C$ .

-  $P_4O_{10}$  rất bền đối với nhiệt, không có tính oxy hóa, có tính hút nước mãnh liệt nên được dùng làm khô. Nó tan trong nước và tùy lượng nước ít hay nhiều mà lần lượt cho các axit metaphosphoric ( $HPO_3$ ), Pyrophosphoric ( $H_4P_2O_7$ ) và orthophosphoric ( $H_3PO_4$ )





b. Axit photphoric



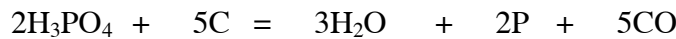
- Axit photphoric (acid orto photphoric) có cơ cấu tứ diện, 4 nguyên tử oxy ở 4 đỉnh của tứ diện làm cho phân tử rất bền.

-  $\text{H}_3\text{PO}_4$  là 1 chất rắn, không màu, kết tinh,  $T_{nc}^0 = 42,5^0\text{C}$ ;  $d=1,88$  là 1 acid rất bền, rất ít bay hơi. Tan được trong nước, acid bán trên thị trường chứa 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

-  $\text{H}_3\text{PO}_4$  là 1 triaxit, trong dung dịch nó là 1 axit mạnh trung bình

Các hằng số điện ly :  $K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$

$\text{H}_3\text{PO}_4$  không có tính oxy hóa, chỉ ở  $t^0$  cao và với chất khử mạnh như C nó mới bị khử :



Khi đun nóng lên đến  $t^0$  cao, nó bị mất nước dần để cho axit pyrophotphoric và metaphotphoric



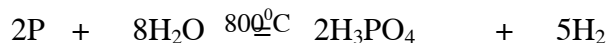
- Điều chế :

\* Trong phòng thí nghiệm; cho nước có dư tác dụng lên  $\text{PX}_5$ ,  $\text{POX}_3$  hay  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .

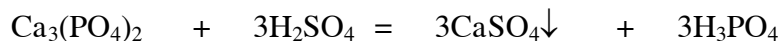
\* Trong công nghiệp : Cho  $\text{HNO}_3$  đặc nóng tác dụng với P đỏ



Hay cho P tác dụng với hơi nước ở  $t^0$  cao :



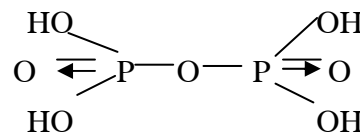
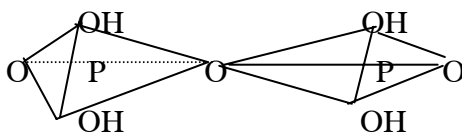
Cho  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nồng độ trung bình tương tác với photphoric thiên nhiên



Tách muối  $\text{CaSO}_4$  ít tan ra và cô dung dịch đến  $150^0\text{C}$  rồi làm lạnh để axit kết tinh.

c. Acid pyrophotphoric ( $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ )

- Phân tử  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  có cấu trúc là 2 tứ diện  $\text{PO}_4$  liên kết với nhau bằng 1 nguyên tử O chung



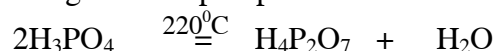
-  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  là chất dạng tinh thể mềm, không màu, dễ tan trong nước,  $T_{nc}^0 = 61^\circ\text{C}$ .

-  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  là axit 4 nấc và mạnh hơn  $\text{H}_3\text{PO}_4$

$$K_1 = 1,4 \cdot 10^{-1} ; K_2 = 1,1 \cdot 10^{-2} ; K_3 = 2,9 \cdot 10^{-7} ; K_4 = 3,6 \cdot 10^{-9}$$

Nhưng chỉ biết 2 dạng muối của nó là muối hydrodiphosphat ( $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ) và diphosphat trung tính ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ )

- Điều chế : Đun nóng axit ortophosphoric ở  $220^\circ\text{C}$



#### d. Axit meta photphoric ( $\text{HPO}_3$ )

- Axit meta photphoric là 1 polymer do sự kết hợp của các tứ diện  $\text{PO}_4$  tạo thành 1 phân tử vòng nên có công thức là  $(\text{HPO}_3)_n$ .

-  $\text{HPO}_3$  là chất ở dạng thủy tinh,  $T_{nc}^0 = 40^\circ\text{C}$

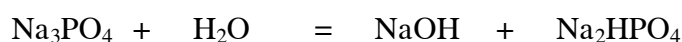
- Tương tác chậm với nước để chuyển thành axit orto, quá trình đó tăng nhanh khi đun sôi dung dịch và có mặt axit mạnh.

#### e. Muối ortophotphat

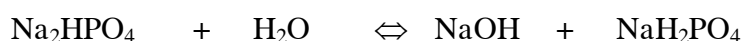
Acid ortophosphoric có thể cho 3 loại muối : dihydro photphat, mono hydro photphat và photphat trung tính.

- Các muối photphat nói chung không màu. Tất cả các photphat di axit đều dễ tan trong nước còn trong muối photphat mono axit và photphat trung tính chỉ có muối của kim loại kiềm là dễ tan.

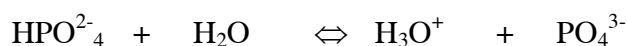
- Trong các muối photphat tan, muối photphat trung tính của kim loại kiềm bị thủy phân rất mạnh cho môi trường kiềm mạnh



Muối photphat mono axit bị thủy phân yếu hơn



Ngoài ra

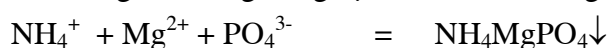


Nên dung dịch  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  có môi trường kiềm yếu.

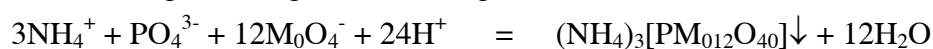
Muối photphat diaxit bị thủy phân yếu hơn nữa và quá trình này xảy ra kém hơn so với quá trình phân ly của  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  nên dung dịch  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  có môi trường axit yếu



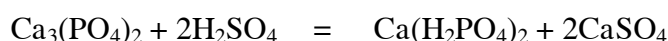
- Khi có mặt  $\text{Mg}^{2+}$  trong dung dịch amoniac,  $\text{PO}_4^{3-}$  tạo kết tủa màu trắng  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$  không tan trong dung dịch amoniac nhưng tan trong axit



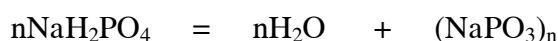
- Khi có mặt muối amoni molipdat  $(\text{NH}_4)_2 \text{M}_6\text{O}_4$  trong dung dịch  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  tạo kết tủa amoniphotpho molipdat  $(\text{NH}_4)_3[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]$  màu vàng không tan trong  $\text{HNO}_3$  nhưng tan trong kiềm và dung dịch amoniac



- Các photphat không tan có tính chất chung là tan được trong axit vô cơ loãng.



- Khi nung khô các photphat diaxit kiềm sẽ cho metaphtophat còn mono axit sẽ cho pyrophotphat



+ Ứng dụng : Photphat canxi, amoni được dùng làm phân bón,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  được dùng để làm mềm nước.

+ Điều chế : Photphat kim loại kiềm cho  $\text{H}_3\text{PO}_4$  tác dụng với hydroxyt hay carbonat kim loại kiềm.

Photphat ít tan : Điều chế bằng phản ứng trao đổi.

## C. PHÂN LÂN VÀ PHÂN ĐẠM

### **1. Phân đạm :**

#### *a. Vai trò của N đối với thực vật*

Nitơ rất cần cho sự tạo thành protein là chất cơ sở của tế bào, cho sự tạo thành diệp lục tố. Như vậy, nitơ cần thiết cho sự tạo thành tế bào mới để sinh trưởng. Cây cần N trong thời kỳ non để sinh lá sinh nhánh. N có 1 ảnh hưởng quyết định đến hiệu suất của mùa màng nên phân đạm vô cùng quan trọng.

#### *b. Các phân đạm quan trọng*

Trừ cây họ đậu, còn các cây khác chỉ có thể đồng hóa được dưới dạng hợp chất vô cơ ở trạng thái dung dịch trong đất.

Giá trị của 1 phân đạm biểu thị bằng lượng nitơ chứa trong phân đó. Cây có thể hấp thụ N dưới dạng nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) hay amoni ( $\text{NH}_4^+$ ).

Người ta chia phân đạm ra làm 3 nhóm :

- Phân amoni : gồm amoniac lỏng, dung dịch amoniac, muối amoni.

- Phân nitrat : Gồm các nitrat ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ).

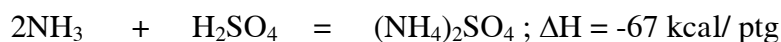
- Phân amit : Gồm canxi xyanamid  $\text{CaCN}_2$ , Ure'  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ .

Quan trọng nhất là  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

+ Phân  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (21% N): Phân 1 lá.

\* Tiện lợi là ít hút ẩm, nhưng khi cây đã đồng hóa nitơ của  $\text{NH}_3$  thì còn lại trong đất  $\text{H}_2\text{SO}_4$  làm chua đất nên nó không thích hợp với đất có độ chua cao mà chỉ thích hợp với đất có độ kiềm cao.

\* Sản xuất : Từ sản phẩm phụ trong nhà máy luyện than cốc, cho  $\text{NH}_3$  sục vào dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  thu được  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .



Nhờ nhiệt phản ứng lớn phần lớn nước bốc hơi và muối  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  kết tinh.

+ Phân  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (35% N): Phân 2 lá

\* Chứa tỷ lệ N cao nhất, không có tạp chất mà cây không đồng hóa nổi hay có tác dụng hại cho đất, nó có tác dụng vừa nhanh vừa bền; có ưu điểm là chứa đồng thời 2 ion  $\text{NH}_4^+$  và  $\text{NO}_3^-$ , thích hợp cho mọi loại cây, mọi giai đoạn sinh trưởng của cây.

Nhược điểm của phân này là hút ẩm mạnh, dễ bắt lửa, dễ nổ.

\* Sản xuất : Cho  $\text{NH}_3$  sục vào dung dịch  $\text{HNO}_3$  58-60%



Nhờ nhiệt phản ứng, 1 phần lớn nước bay hơi cho 1 chất lỏng nóng chức 98%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , sau đó kết tinh và sấy khô bằng hơi nóng từ 105-110<sup>0</sup>C (<120<sup>0</sup>C để tránh nổ) rồi cho vào bao đặc biệt để chống ẩm.

## 2. Phân lân :

### a. Vai trò của P đối với thực vật

P rất cần thiết cho cây, đặc biệt là khi cây mới lớn và trong thời kỳ ra quả và hạt. Thực vật cần P để tạo thành chất protein là chất cơ sở của tế bào. P có tác dụng làm cho rễ phát triển, cây cứng cáp hơn. Đầy đủ P thì cây trưởng thành nhanh chóng, ra hoa kết quả sớm, cây sai quả. Thiếu P thì cây mềm đi, lá xanh trở thành đỏ, sự ra hoa chín bị chậm trễ đi.

Năng suất mùa màng tăng lên nhờ phân đạm còn chất lượng của nông phẩm nhờ phân lân.

### b. Các phân lân quan trọng

Cây chỉ đồng hóa được P của đất khi P ở dạng hợp chất vô cơ và dưới trạng thái dung dịch trong đất.

Nguyên tắc chung điều chế phân lân là dùng phản ứng hóa học biến quặng photphoric có trong tự nhiên ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ...) thành photphat đơn giản hay phức tạp tan được.

Giá trị của phân lân được biểu thị bằng tỷ lệ  $P_2O_5$  tan được trong nước và trong amoni xitrat (phân tan trong nước :  $H_3PO_4$ ,  $Ca(H_2PO_4)_2$ ; phân không tan trong nước nhưng tan trong dung dịch amoni xitrat gồm  $CaHPO_4$ ).

Phân lân được chia làm 3 nhóm :

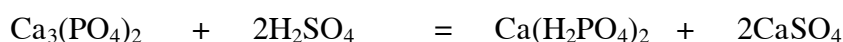
- Phân photphat tự nhiên : bột photphorit, apatit nghiền.
- Phân photphat hóa học : supe photphat đơn, kép, supe phophat kép, phân lân nung chảy.

Quan trọng nhất là supephotphat đơn, supe photphat kép, phân lân nung chảy.

\* Phân supephotphat đơn  $Ca(H_2PO_4)_2 + CaSO_4$  (15-20%  $P_2O_5$ ).

Tan trong nước và amonixitrat. Vì nó tan được trong nước nên cây cối dễ hấp thụ, chủ yếu để bón cây công nghiệp : lúa, bông, chè... Nó không làm chua đất và sử dụng tốt ở nơi đất trung tính hay kiềm ít, còn đối với đất chua thì các ion  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  gặp  $PO_4^{3-}$  tạo những photphat  $FePO_4$ ,  $AlPO_4$  không tan làm giảm hiệu suất của supephotphat; còn trong đất kiềm mạnh thì có vôi; supephosphat phản ứng với vôi tạo thành photphat ít tan cũng làm giảm hiệu suất của supephotphat.

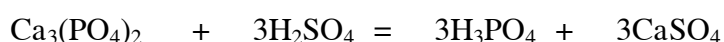
- Sản xuất : Từ photphoric (hay apatit) và  $H_2SO_4$ .



Hỗn hợp muối thu được đem nghiền nhỏ dùng làm phân. Vì  $Ca(H_2PO_4)_2$  dễ tan nên thực vật đồng hóa dễ dàng. Phân này có nhược điểm lớn là có chứa lượng thạch cao  $CaSO_4.2H_2O$  vô ích.

\* Phân supephotphat kép  $Ca(H_2PO_4)_2$  (40-50%  $P_2O_5$ ) tan trong nước và amonixitrat.

- Sản xuất : Cho photphoric tự nhiên tác dụng với  $H_2SO_4$  để điều chế  $H_3PO_4$  ;



Tách kết tủa  $CaSO_4$  rồi cho  $H_3PO_4$  tác dụng với 1 lượng photphoric mới



Việc sản xuất phân này đòi hỏi nhiều vốn, giá thành cao nhưng phân lại có nhiều ưu điểm.

\* Phân lân nung chảy (phân lân thủy tinh) (12-14%  $P_2O_5$ ).

Là hỗn hợp photphat silicat của Ca và Mg gồm chủ yếu  $4(Ca, Mg)O.P_2O_5$  và  $5(Ca, Mg)O.P_2O_5.SiO_2$ ; không tan trong nước nhưng tan trong dung dịch acid xitric 20% nên dùng rất thích hợp với đất chua.

Ngoài cung cấp lân, nó còn cung cấp 2 nguyên tố dinh dưỡng là Ca, Mg và 1 lượng rất bé Fe, Co, Mn, Cu, Mo.

- Sản xuất : Đun hỗn hợp apatit (photphoric) với đá vôi (thành phần chính là magiê silicat  $3MgO.2SiO_2.2H_2O$ ) cho đến khi nóng chảy ( $1400^{\circ}C$ ) rồi từ lò cho chảy vào nước lạnh để làm vụn.

## CHƯƠNG VII : CÁC NGUYÊN TỐ PHÂN NHÓM VI<sub>A</sub>

### I. NHẬN XÉT CHUNG

Nhóm VI<sub>A</sub> gồm 5 nguyên tố : oxy, lưu huỳnh, selen, telur và poloni

- Một vài tính chất của các nguyên tố nhóm VI<sub>A</sub>.

	O	S	Se	Te	Po
- Z	8	16	34	52	84
- Cấu hình e	[He]2s <sup>2</sup> 2	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	[Kr]5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s
- R <sub>ntử</sub> (A <sup>0</sup> )	p <sup>4</sup>	4	4p <sup>4</sup>	Sp <sup>4</sup>	<sup>2</sup> 6p <sup>4</sup>
- R <sub>ion x 2-</sub> (A <sup>0</sup> )	0,74	1,04	1,17	1,37	1,64
- R <sub>ion x 6+</sub> (A <sup>0</sup> )	1,40	1,84	1,98	2,21	-
- E <sub>ion hóa I</sub> (kcal/ntg)	-	0,34	0,40	0,56	-
- Độ âm điện	314	238,9	225	208	194
- E <sup>0</sup> <sub>X+2e<sup>-</sup> → X<sup>2-</sup></sub> (volt)	3,5	2,5	2,4	2,1	-
- d(ở dạng rắn)(g/cm <sup>3</sup> )	+0,40	-0,44	-0,92	-1,14	-
- T <sub>nc</sub> (°C)	1,27	2,06	4,80	6,24	9,30
- T <sub>s</sub> (°C)	-218,9	119,3	217	419,8	254
- T <sub>s</sub> (°C)	-182,9	444,6	684,9	990,0	962,0
- Ai lực điện tử (eV)	1,47	2,08	2,02	2,0	1,35

Quan trọng nhất về mặt lý thuyết cũng như thực tế là oxy, lưu huỳnh cũng rất quan trọng trong thực tế. Po là nguyên tố hiếm và phóng xạ.

Cấu hình e hóa trị ns<sup>2</sup>np<sup>4</sup> gần với cấu hình bền của khí trơ, chúng có khuynh hướng thu thêm 2e để cho ion X<sup>2-</sup> khi tác dụng với kim loại mạnh. Những hợp chất này khá bền vững : X + 2e<sup>-</sup> = X<sup>2-</sup>

Như vậy, tất cả các nguyên tố này đều có tính oxy hóa và tính oxy hóa giảm dần từ trên xuống dưới.

\* Chúng còn có thể tạo nên 2 liên kết cộng hóa trị cho những hợp chất trong đó chúng có mức oxy hóa -2 (đối với nguyên tố dương điện hơn) và +2 (đối với nguyên tố âm điện hơn).

Lớp e ngoài cùng của các nguyên tố S, Se, Te có orbital d còn trống khi bị kích thích, 1 hay 2 cặp e ở các orbital s, p bị phá vỡ, mỗi cặp cho 1e nhảy ra orbital d làm cho lớp vỏ trở nên có 4 hay 6e độc thân. Vì vậy, các nguyên tố này còn có thể cho các hợp chất trong đó chúng có mức oxy hóa +4, +6 khi kết hợp với những nguyên tố có độ âm điện lớn hơn.



- Từ S trở xuống có thể dùng orbital d để cho nhiều phân tử mà lớp ngoài cùng có hơn  $8e^-$ .

- Có 2e độc thân nên có thể tạo mạch zigzag ứng với trạng thái lai hóa  $sp^3$

$$E_{0-0} - 33 \text{ kcal}; S-S : 50,5 ; Se-Se : 44, Te-Te = 33$$

Số phối trí đặc trưng của S là 4,6 (4 bền)

Se 4,6 (6 bền)

Te 6

Ví dụ:  $SF_6$  có cấu trúc bát diện phù hợp với trạng thái lai hóa  $sp^3d^2$

- Theo chiều từ O đến Te, tính phi kim loại giảm dần.

## II. OXY

### A. ĐƠN CHẤT

#### 1. Oxy:

- Cấu hình điện tử :  $(\sigma_s^{lk})^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_{px}^{lk})^2 (\pi_{py}^{lk})^2 (\pi_{pz}^{lk})^2 (\pi_{py}^*)^1 (\pi_{pz}^*)^1$

- Giãn đồ mức năng lượng

- Cấu tạo :  $O \quad \begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{array} \quad O :$  ,  $d_{lk}=1,21A^0$  ;  $E_{lk}=118kcal/ptg$

Phân tử có 1 liên kết 2e và 2 liên kết 3e  $\rightarrow$  phân tử bền (phân hủy ở  $2000^0C$ )

#### *a. Lý tính*

- Phân tử  $O_2$  có 2e độc thân nên  $O_2$  có tính thuận từ (công thức Lewis  $<O=O>$  không phù hợp với tính thuận từ của oxy).

- Ở điều kiện thường, oxy là khí không màu, không mùi, không vị; khi hóa lỏng thì có màu xanh nhạt, màu này là màu của các phân tử tetraoxy ( $O_4$ ) tồn tại ở nhiệt độ thấp. Ở trạng thái rắn, oxy tinh thể có màu xanh da trời.

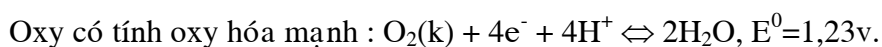
Phân tử oxy có độ phân cực nhỏ nên có  $T_{nc}^0$  và  $T_s^0$  thấp ( $T_{nc}^0=-218,6^0C$ ,  $T_s^0=-182,9^0C$ ); rất ít tan trong nước ( $30 \text{ cm}^3 \text{ khí/ 1l H}_2\text{O}$ ). Độ tan của oxy trong nước giảm xuống khi nhiệt độ tăng.

Khí oxy còn tan được trong 1 số kim loại nóng chảy và độ tan của oxy trong đó cũng giảm xuống khi nhiệt độ tăng.

Khí oxy còn tan được trong 1 số kim loại nóng chảy và độ tan của oxy trong đó cũng giảm xuống khi  $t^0$  tăng lên nên khi hóa rắn nhanh chóng kim loại ngoài không khí, kim loại thường bị rỉ trên mặt do oxy hòa tan thoát ra.

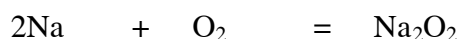
#### *b. Hóa tính*

Oxy là một trong những nguyên tố không kim loại điển hình nhất. Nó tác dụng trực tiếp ở  $t^0$  thường và nhất là ở  $t^0$  cao với hầu hết các nguyên tố trừ halogen, khí trơ và 1 số kim loại quý : Au, Ag, Pt.



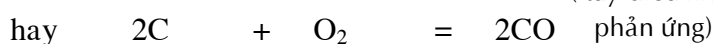
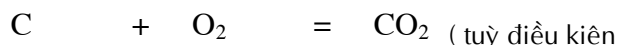
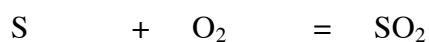
- Với các nguyên tố :

\* Với kim loại : kim loại có tính dương điện mạnh hơn như Na, Ca sẽ cháy trong oxy hay trong không khí khi được đốt nóng nhẹ



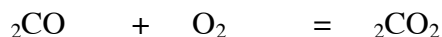
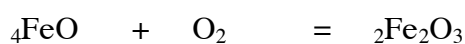
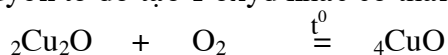
Kim loại có tính dương điện yếu (Cu, Fe) thì cần phải đốt mạnh hơn.

\* Với không kim loại : khi đốt nóng sẽ cháy trong oxy hay không khí

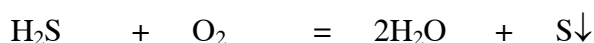


- Với các hợp chất :

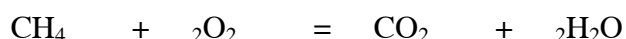
\* Với những nguyên tố mà mức oxy hóa có thể thay đổi thì oxy tác dụng với oxyd của nguyên tố đó tạo 1 oxyd khác có thành phần oxy cao hơn



\* Với những hợp chất có chứa hydro thì oxy tác dụng được dễ dàng do ái lực mạnh của hydro đối với oxy



\* Đặc biệt các chất hữu cơ cháy dễ dàng trong không khí và mãnh liệt trong oxy :



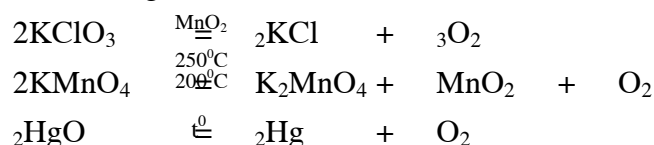
Ngoài ra cũng có những phản ứng cháy xảy ra chậm trong các điều kiện thường (quá trình phân hủy của kim loại, quá trình thối rữa của các chất hữu cơ trong sinh vật).

### c. Trạng thái tự nhiên – Điều chế – Ứng dụng

- Oxy là nguyên tố phổ biến nhất trong tự nhiên (chiếm 47% khối lượng vỏ quả đất), gần ¼ khối lượng không khí (gần 1/5 thể tích không khí), 8/9 khối lượng của nước, có trong các vật liệu chính cấu tạo quả đất (55% trong cát, 56% trong đất sét...). Đồng vị :  $^{16}\text{O}=99,75\%$ ;  $^{17}\text{O}=0,037\%$ ;  $^{18}\text{O}=0,204\%$ .

- Điều chế :

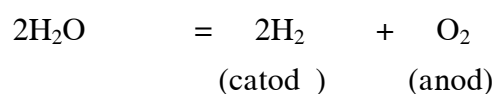
+ Trong phòng thí nghiệm : phân hủy nhiệt các hợp chất giàu oxy mà kém bền nhiệt (KClO<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>, HgO...)



+ Trong công nghiệp :

\* Chưng cất phân đoạn không khí lỏng : Phương pháp kinh tế nhất; không khí được làm lạnh trong những máy đặc biệt cho tới khi hóa lỏng rồi dùng 1 cột cất phân đoạn để tách ra, oxy sôi ở -183<sup>0</sup>C, phương pháp này có thể sản xuất oxy tinh khiết đến 99%.

\* Điện phân nước có pha NaOH (hay KOH)



Phương pháp này sản xuất được oxy nguyên chất nhưng đắt tiền.

- Ứng dụng :

\* Được dùng để tạo t<sup>0</sup> trong các đèn xì để hàn và cắt kim loại (đèn xì chỉ dùng để cắt những kim loại mà oxyd của nó có độ nóng chảy thấp hơn T<sub>nc</sub><sup>0</sup> của chính kim loại đó nên chỉ dùng đèn xì để cắt sắt thép mà không cắt được đồng nhôm).

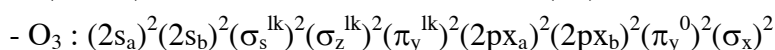
\* Dùng oxy để tăng cường các quá trình hóa học trong nhiều ngành sản xuất như nấu gang, luyện thép, điều chế các acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>).

\* Dùng làm khí thở cho thợ lặn, cho người bệnh.

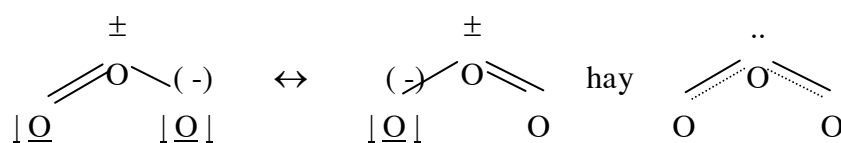
\* Oxy lỏng là 1 nhiên liệu quan trọng dùng trong các tên lửa, phi thuyền...

## 2. Ozon :

O<sub>3</sub>(<sup>+4</sup>OO<sub>2</sub>) có thể xem là dẫn xuất của O(IV)



Cấu tạo: Phân tử có dạng góc có thể biểu diễn bằng 2 dạng cộng hưởng



OOO = 116<sup>0</sup>5; d<sub>o\_o</sub> = 1,28A<sup>0</sup> (liên kết đơn O-O = 1,49A<sup>0</sup> và liên kết đôi O=O : 1,21A<sup>0</sup> → có 50% liên kết đôi); μ = 0,52D

Nguyên tử oxy trung tâm của phân tử O<sub>3</sub> ở trạng thái lai hóa sp<sup>2</sup> nhờ các orbital 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>z</sub>; 2 orbital lai hóa sp<sup>2</sup> tham gia tạo thành 2 liên kết σ<sub>(o\_o)</sub>; orbital lai hóa sp<sup>2</sup> thứ 3 (OP<sub>σ</sub>) chứa cặp e tự do. Orbital 2p<sub>y</sub> của nguyên tử trung tâm (nằm thẳng σ<sub>x</sub>

góc với mặt phẳng chứa các nguyên tử) cùng với các orbital  $2p_y$  của 2 nguyên tử ở ngoài tạo thành liên kết không định chỗ ( $OP_{\pi}^{lk}$ ).

Trong phân tử  $O_3$  có 2 liên kết  $\sigma$  và 1 liên kết  $\pi$  không định chỗ.

#### a. Lý tính

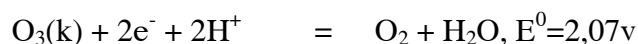
- Ở điều kiện thường,  $O_3$  là khí màu lam nhạt, mùi nồng làm đau đầu, rất độc.

- Do phân tử có khối lượng tương đối lớn, có cực và bị phân cực nên  $O_3$  có  $T_s^0 = -11,5^{\circ}C$  (cao hơn so với oxy nhiều, tan trong nước nhiều hơn oxy gấp 10 lần (0,51 khí  $O_3/11 H_2O$ )).

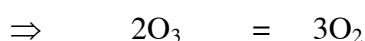
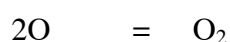
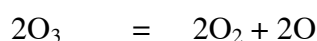
$O_3$  lỏng là 1 chất lỏng màu xanh thẫm, ở trạng thái rắn là những tinh thể màu tím sẫm ( $T_{nc}^0 = -193^{\circ}C$ ).

#### b. Hóa tính

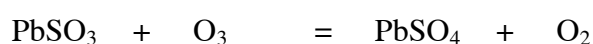
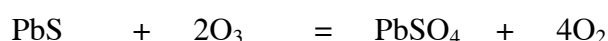
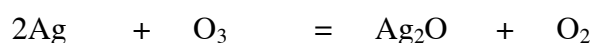
$O_3$  là chất oxy hóa mạnh, chỉ kém flor



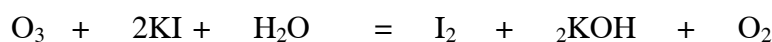
$O_3$  là chất rắn kém bền và dễ phân hủy nổ khi va chạm



Vì phân hủy thành oxy nguyên tử nên hoạt tính oxy hóa của  $O_3$  rất cao. Ở điều kiện thường  $O_3$  cũng oxy hóa được nhiều đơn chất kém hoạt động như Ag, Hg..., biến sulfua và sulfit thành sulfat



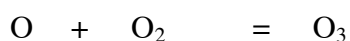
$O_2$  chỉ oxy hóa I về  $I_2$  trong môi trường axit trong khi  $O_3$  có thể oxy hóa I về  $I_2$  trong môi trường baz



#### c. Trạng thái tự nhiên – Điều chế – Ứng dụng

- Trong tự nhiên, ozon được tạo thành từ sấm sét và do sự oxy hóa một số chất hữu cơ (nhựa thông, rong biển).

Trong khí quyển và nhất là ở gần mặt đất,  $O_3$  có rất ít nhưng ở thượng tầng khí quyển (cách mặt đất khoảng 25km) thì ozon có nhiều hơn, ở đó được tạo nên do tác dụng của các tia tử ngoại nằm giữa  $1600^{\circ}C$  và  $2400^{\circ}C$  vào oxy



Những tia tử ngoại gần ( $2400 \div 3600 \text{ \AA}$ ) lại làm cho  $\text{O}_3$  phân hủy  $\text{O}_3 + h\nu = \text{O} + \text{O}_2$ .

Nhờ lớp  $\text{O}_3$  này hấp thụ các tia tử ngoại gần mà đời sống sinh vật ở mặt đất không bị các tia đó tiêu diệt.

- Điều chế :  $\text{O}_3$  được điều chế từ sự phóng điện vào oxy trong những "máy ozon":



cho oxy đi qua lần lượt mấy máy ozon thu được oxy giàu ozon hơn 10%. Đem hóa lỏng thì tách được ozon trước ( $T_s^0 = -11,5^\circ\text{C}$ )

- Ứng dụng : là chất oxy hóa mạnh, ozon được dùng để làm trắng, mất mùi các thứ dầu mỡ, mất mùi 1 số phẩm vật như da thuộc..., diệt trùng nước uống rất tốt (do tính oxy hóa mạnh, ozon có thể giết chết các vi khuẩn trong không khí nên với nồng độ rất bé ( $< 1/1.000.000$  về thể tích), ozon có lợi cho sức khỏe con người).

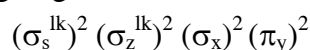
Hiện nay đèn đốt axeto – nitril  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$  trong ozon cho  $t^0$  rất cao ( $6000^\circ\text{C}$ , cao hơn đèn xì hydro nguyên tử).

## B. HỢP CHẤT

### 1. $\text{H}_2\text{O}$ :

$\text{H}_2\text{O}$  là hợp chất quan trọng nhất của oxy và hydro.

- Theo thuyết MO, phân tử  $\text{H}_2\text{O}$  có 8e hóa trị được sắp xếp trên các orbital phân tử tương ứng với cấu hình  $e^-$  :



- Phân tử  $\text{H}_2\text{O}$  có dạng góc

$$\begin{array}{ccc} & \text{O} & \\ & | & \\ \text{H} & & \text{H} \end{array} \quad : \text{HOH} = 105^\circ, d_{\text{O-H}} = 0,96 \text{ \AA}$$

$\mu = 1,84 \text{ D}$

Trong phân tử  $\text{H}_2\text{O}$ , nguyên tử O ở trạng thái lai hóa  $sp^3$ , 2 orbital lai hóa tham gia tạo 2 liên kết O-H. Trên 2 orbital lai hóa còn lại có cặp  $e^-$  tự do.

Vì các nối O-H đều bị phân cực nên phân tử nước bị phân cực mạnh với đầu O mang điện tích âm và đầu H mang điện tích dương.

#### a. Tính chất

- Ở điều kiện thường  $\text{H}_2\text{O}$  là chất lỏng không màu, không mùi, không vị, khối lượng riêng =  $1 \text{ g/cm}^3$  ở  $4^\circ\text{C}$  (khối lượng riêng lớn nhất kể cả khi ở thể rắn), nhiệt dung =  $4,185 \text{ J/g. độ}$ , ở  $15^\circ\text{C}$  (lớn hơn tỷ nhiệt của các chất lỏng khác),  $T_{nc}^0 = 0^\circ\text{C}$  và  $T_s^0 = 100^\circ\text{C}$  ở áp suất 1at.

- Nước là dung môi quan trọng nhất trong thiên nhiên và trong kỹ thuật, là phân tử có cực, kích thước nhỏ nên  $\text{H}_2\text{O}$  là dung môi ion hóa rất tốt, nước có khả năng hòa tan nhiều chất (chất điện ly cũng như không điện ly).

**b. Hóa tính**

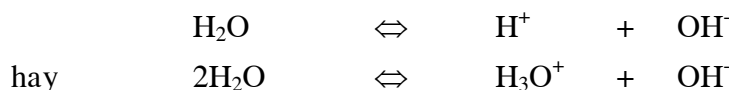
Nước có khả năng phản ứng hóa học rất cao : nó kết hợp với nhiều oxyd của các nguyên tố và với các muối, tương tác được với nhiều nguyên tố.

- Quá trình nước hòa tan các chất là quá trình hydrat hóa chất đó (hydrat hóa là 1 phản ứng hóa học).

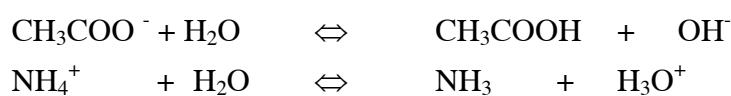
\* Đối với chất điện ly, quá trình hydrat hóa xảy ra nhờ tương tác tĩnh điện giữa ion với phân tử lưỡng cực H<sub>2</sub>O hay nhờ liên kết cho nhận giữa ion với phân tử H<sub>2</sub>O.

\* Đối với những chất không điện ly hay kém điện ly mà trong phân tử có nhóm \_OH (axit yếu, hợp chất hữu cơ như : đường, rượu...), quá trình hydrat hóa xảy ra được là nhờ liên kết hydro giữa nhóm \_OH với phân tử H<sub>2</sub>O.

- Nước có khả năng phân hủy nhiều muối. Phản ứng thủy phân là phản ứng thủy phân. Thực chất của phản ứng thủy phân là tương tác giữa các ion của muối với H<sup>+</sup> và OH<sup>-</sup> làm chuyển dịch cân bằng phân ly của H<sub>2</sub>O



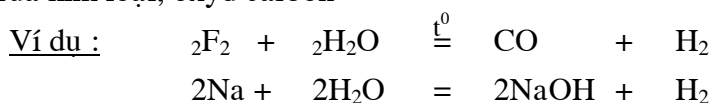
(Theo Bronsted, có thể xem H<sub>2</sub>O vừa là 1 axit vừa là 1 baz)



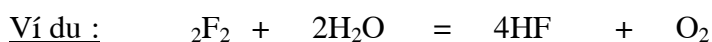
- Nước vừa có tính oxy hóa vừa có tính khử

\* Những chất khử mạnh hơn hydro khử nước lấy oxy, giải phóng hydro (nước là chất oxy hóa).

Đó là những chất không kim loại như P, C..., những kim loại kiềm, kiềm thổ (tác dụng ở t<sup>0</sup> thường), kim loại chuyển tiếp (tác dụng nóng); những hợp chất như hydrua kim loại, oxyd carbon



\* Những chất oxy hóa lấy hydro, giải phóng oxy (nước là chất khử). Trường hợp này hiếm, chỉ có với nguyên tố có độ âm điện lớn hơn oxy như flor

**c. Trạng thái tự nhiên – Tinh chế – Ứng dụng****c.1 Trạng thái tự nhiên**

Nước là hợp chất phổ biến nhất trong thiên nhiên (2.10<sup>8</sup> tấn) bao phủ ¾ bề mặt trái đất, tập trung chủ yếu vào đại dương và biển, ngoài ra còn có trong khí quyển, đất, tế bào sinh vật (hơn 70% khối lượng của người là nước).

**c.2 Tinh chế**

- Nước uống là nước dùng trong công nghiệp thực phẩm cần phải trong suốt, không màu, không mùi, vị dễ chịu, không chứa các tạp chất hữu cơ, vi khuẩn, lượng muối vô cơ  $< 0,5 \text{ g/l}$ .

Để làm nước uống, người ta loại sạch các tạp chất không tan lơ lửng trong nước sông bằng cách dùng sulfua nhôm đánh trong nước rồi lọc qua lớp cát dày. Sau khi lọc nước được sát trùng bằng  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_3$ ...

- Nước dùng trong phòng thí nghiệm phải tinh khiết, muốn vậy phải chưng cất nước.

### c.3 Ứng dụng

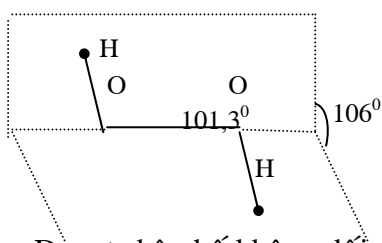
- Nước là thức ăn cần thiết cho sinh vật  $92,5 \text{ l} / 1 \text{ ngày} / 1 \text{ người}$

- Vì nước có trữ lượng lớn, rẽ và do những tính chất lý hóa của nó mà nó có tầm quan trọng đối với công nghiệp; người ta dùng nước làm nguyên liệu ban đầu, dung môi, chất rửa, chất làm lạnh.

Ví dụ : Sản xuất 1 tấn giấy cần  $100.000 \text{ l}$  nước.

## 2. $\text{H}_2\text{O}_2$ :

Bằng những phương pháp đã xác định được  $\text{H}_2\text{O}_2$  có cấu tạo gấp khúc



$$d_{\text{O-O}} = 1,49 \text{ \AA}^0, E = 52 \text{ kcal}$$

$$d_{\text{O-H}} = 0,9 \text{ \AA}^0, E = 90 \text{ kcal}$$

$\Rightarrow$  Dây O – O không bền ( $\text{H}_2\text{O}_2$  có tính oxy hóa mạnh)

Do sự phân bố không đối xứng của các liên kết O-H nên phân tử  $\text{H}_2\text{O}_2$  bị phân cực mạnh :  $\mu = 2,1 \text{ D}$

$\text{H}_2\text{O}_2$  là 1 hợp chất cộng hóa trị có cấu tạo khác hẳn các peroxyd kim loại ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{BaO}_2$ ) là hợp chất ion.

### a. Tính chất

#### a.1. Lý tính

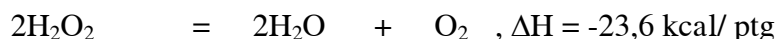
Giữa các phân tử  $\text{H}_2\text{O}_2$  xuất hiện liên kết hydro khá bền làm chúng kết hợp được với nhau nên ở điều kiện thường,  $\text{H}_2\text{O}_2$  là 1 chất lỏng như dầu, không màu, khối lượng riêng  $1,44 \text{ g/cm}^3$ ,  $T_{\text{nc}}^0 = -1,7^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{s}}^0 = 151^\circ\text{C}$ .

Tan vô hạn trong nước nhờ có liên kết hydro, từ dung dịch nó tách ra dưới dạng hydrat kết tinh  $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  không bền ( $T_{\text{nc}}^0 = -52^\circ\text{C}$ ) là dung môi ion hóa tốt đối với nhiều chất.

Trong phòng thí nghiệm, ta thường dùng các dung dịch  $\text{H}_2\text{O}_2$  3% và 30% (dung dịch  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%) gọi là perhydrol).

### a.2 Hóa tính

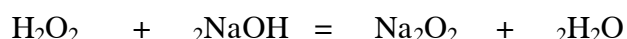
-  $\text{H}_2\text{O}_2$  nguyên chất ở  $t^0$  thường khá bền nhưng khi có lẫn tạp chất như các kim loại nặng và ion kim loại, khi đun nóng hoặc bị chiếu sáng nó phân hủy mạnh và có thể gây nổ :



- Trong dung dịch nước,  $\text{H}_2\text{O}_2$  là 1 axit rất yếu, phân ly theo phương trình :



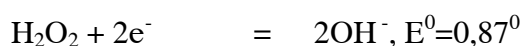
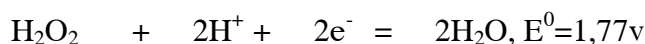
Khi tương tác với dung dịch kiềm mạnh, nó cho peroxyd



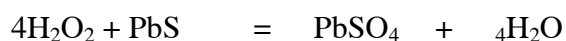
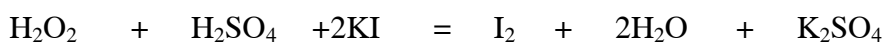
-  $\text{H}_2\text{O}$  vừa có tính oxy hóa vừa có tính khử ( $\text{H}_2\text{O}_2^{-1}$ )

Giãn đồ điện thế khử chứng tỏ trong dung dịch axit,  $\text{H}_2\text{O}_2$  là chất oxy hóa tốt hơn chất khử (khi cho dung dịch  $\text{H}_2\text{O}_2$  đặc tác dụng lên giấy, vỏ bào hay các chất cháy khác thì xảy ra sự tự bốc cháy).

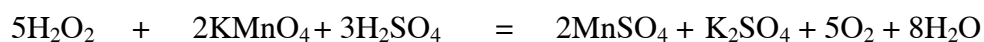
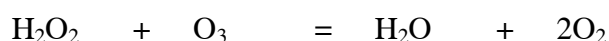
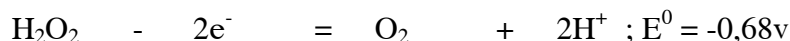
\*  $\text{H}_2\text{O}_2$  là chất oxy hóa mạnh cả trong môi trường axit lẫn môi trường kiềm



Nó oxy hóa  $\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$ ;  $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{AsO}_3^- \rightarrow \text{AsO}_4^-$

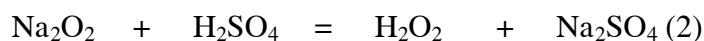
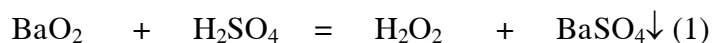


\*  $\text{H}_2\text{O}_2$  thể hiện tính khử khi tác dụng với những chất oxy hóa mạnh như  $\text{O}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Cl}_2$  ( $\text{O}_2^{2-} \rightarrow \text{O}_2$ ).



### b. Điều chế

- Trong phòng thí nghiệm : Cho  $\text{H}_2\text{SO}_4$  loãng đã được ướp lạnh bằng nước đá tác dụng với peroxyd kim loại kiềm hay kiềm thổ :



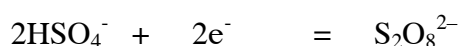
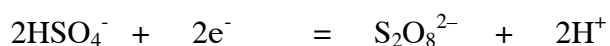
(1) thường dùng hơn vì  $\text{BaSO}_4$  kết tủa được tách ra dễ hơn

- Trong công nghiệp :

\* Điện phân dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  50% hay dung dịch amonihydro sulfat với mật độ dòng điện lớn ( $1 \text{ A/ dm}^2$ ) và điện cực Pt ở  $t^0$  thấp ( $5-10^0\text{C}$ )

anod :



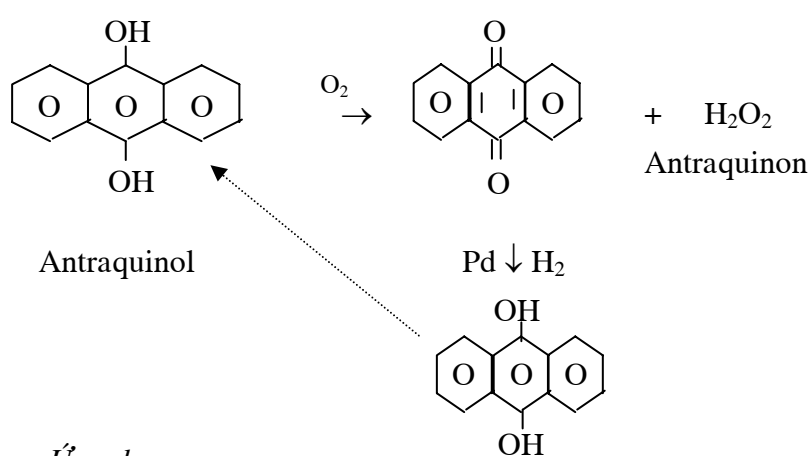


Acid peroxydisulfuric ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) sẽ kết hợp với  $\text{H}_2\text{O}$  tạo  $\text{H}_2\text{O}_2$



Chưng cất hỗn hợp sản phẩm ở áp suất thấp sẽ được dung dịch  $\text{H}_2\text{O}_2$  loãng, dùng dung dịch loãng ở chân không rồi chưng cất phân đoạn nhiều lần sẽ thu được  $\text{H}_2\text{O}_2$  90\_99%.

- Phương pháp antraquinol : Dùng  $\text{O}_2$  oxy hóa antraquinol để được  $\text{H}_2\text{O}_2$  và tái sinh lại antraquinon bằng cách dùng  $\text{H}_2$  khử (xúc tác Pd) antraquinon.



### c. Ứng dụng

Dung dịch  $\text{H}_2\text{O}_2$  được sử dụng rộng rãi để tẩy trắng các chất hữu cơ như gỗ, tóc... vì tính oxy hóa không mãnh liệt lắm của nó nên không tác hại đến những chất này.

$\text{H}_2\text{O}_2$  còn được dùng để sát trùng vết thương ( $\text{H}_2\text{O}_2$  3% nước oxy).

### d. Trạng thái tự nhiên

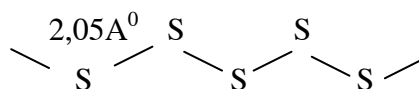
Trong thiên nhiên,  $\text{H}_2\text{O}_2$  được tạo nên trong quá trình oxy hóa của nhiều chất bởi oxy không khí. Trong nước mưa và trong dung dịch của 1 số cây cũng có những vết  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## III. LƯU HUỖNH

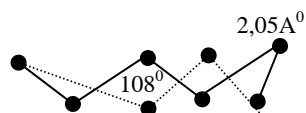
### A. ĐƠN CHẤT

#### a. Lý tính

S khác cơ bản với oxy là có khả năng tạo thành mạch đồng thể



Các mạch này có độ bền đặc biệt là do trạng thái lai hóa  $sp^3$  của nguyên tử S gây nên. Bền nhất là phân tử dạng vòng  $S_8$ . Ngoài ra còn những phân tử mạch kín  $S_6$  và mạch hở  $S_\alpha$



Phân tử	$\Delta H_{ht}$ (kcal/ mol)	$E_{S-S}$ (tính cho 1 liên kết)
$S_2$	101	50,5
$S_3$	164,3	54,75
$S_4$	228,5	57,1
$S_8$	498,0	62,2

S tồn tại dưới 1 số dạng thù hình khác nhau, 2 dạng tinh thể thông thường nhất của S là dạng tà phương và dạng đơn tà.

- Lưu huỳnh tà phương ( $S_\alpha$ ) : dạng S thường gặp trong tự nhiên, là 1 chất rắn màu vàng chanh,  $d = 2,07 \text{ g/ cm}^3$ ;  $T_{nc}^0 = 112,8^{\circ}\text{C}$ ; bền ở nhiệt độ dưới  $95,6^{\circ}\text{C}$ ; trên nhiệt độ này nó biến ra dạng đơn tà  $S_\beta$



- Lưu huỳnh đơn tà ( $S_\beta$ ) : có màu vàng nhạt,  $d = 1,96 \text{ g/ cm}^3$ ;  $T_{nc}^0 = 119,3^{\circ}\text{C}$  bền ở  $t^{\circ} > 95,6^{\circ}\text{C}$ .

Các tinh thể của 2 dạng này chỉ khác nhau về sự định hướng của các vòng  $S_8$  mà thôi.

S là chất không kim loại, giòn, cách điện tốt, dẫn nhiệt rất kém và hầu như không tan trong nước, rất ít tan trong rượu và eter; tan nhiều trong dầu hỏa, benzen và nhất là trong  $CS_2$ . Trong các dung môi này  $S_\alpha$  tan hơi nhiều hơn  $S_\beta$ . Khi kết tinh từ những dung dịch đó, S xuất hiện dưới dạng tinh thể tà phương.

Khi đun  $S_\alpha$  đến nóng chảy, S biến thành 1 chất lỏng trong suốt, linh động và có màu vàng. Đến trên  $160^{\circ}\text{C}$ , S nhanh chóng có màu nâu đỏ và nhớt dần, đó là do những phân tử  $S_8$  bị phân hủy tạo thành những mạch dài  $S_\alpha$  dần, đến  $250^{\circ}\text{C}$  S lỏng đặc quánh lại giống như nhựa và có màu nâu đen. Trên  $300^{\circ}\text{C}$  độ nhớt giảm dần và đến  $444,6^{\circ}\text{C}$  S sôi tạo nên hơi có màu vàng da cam, sự giảm độ nhớt ở đây là do sự đứt của các phân tử mạch dài thành những mạch ngắn hơn. Khi làm ngưng tụ hơi S và hạ thấp dần nhiệt độ, quá trình biến đổi độ nhớt, màu sắc và trạng thái sẽ xảy ra ngược lại.

S đã đun nóng trên  $160^{\circ}\text{C}$  được làm lạnh nhanh bằng cách rót vào nước lạnh sẽ được S dẻo, đàn hồi như cao su.

Tùy theo nhiệt độ, ở trạng thái hơi, phân tử S có thể gồm 6,4 hay 2 nguyên tử. Đến khoảng 2000°C, phân tử S<sub>2</sub> bị phân ly thành nguyên tử S.

### b. Hóa tính

S là 1 không kim loại giống oxy nhưng có hoạt tính kém hơn 1 ít. S có độ âm điện lớn (2,5) chỉ thua halogen, oxy và nitơ. Các trạng thái oxy hóa của S là -2,0 ; +2; +4 và +6; đặc trưng nhất là -2, +6.

S vừa có tính oxy hóa vừa có tính khử. Ở nhiệt độ thường hơi kém hoạt động nhưng khi đun nóng nó tương tác với hầu hết các nguyên tố trừ các khí trơ N<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, Au và Pt.

+ Tính oxy hóa :  $S + 2e^- \rightarrow S^{2-}, E^0 = -0,44v \rightarrow$  tính oxy hóa yếu

\* Với H<sub>2</sub> : Khi đun nóng ở 300°C, S tương tác với H<sub>2</sub> tạo dihydrosulfua



Phản ứng xảy ra kém mãnh liệt hơn so với tương tác giữa O<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>.

\* Với kim loại : As, Sb cháy sáng trong hơi S, Fe, Cu, Zn, Al khi nung đỏ tác dụng với S bột để cho sulfua (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, FeS, Cu<sub>2</sub>S, ZnS, Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>). 3 nguyên tố Cu, Ag, Hg có thể tác dụng trực tiếp với S ở t<sup>0</sup> thường trong khi bạc nóng chảy cũng không tác dụng với oxy còn Hg và Cu thì phải đốt nóng mới tác dụng với oxy.

\* Với P : Ở 100°C, S tác dụng với P trắng (với P đỏ ở 250°C) tạo các sulfua P<sub>4</sub>S<sub>6</sub>, P<sub>4</sub>S<sub>7</sub>, P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>.

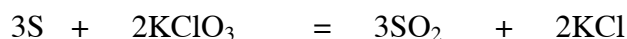
+ Tính khử : Với những không kim loại hoạt động, S thể hiện tính khử

\* Với O<sub>2</sub> : S có ái lực lớn với O<sub>2</sub>, S cháy trong O<sub>2</sub> không khí cho ngọn lửa màu xanh và phát nhiều nhiệt



\* Với halogen : S với F<sub>2</sub> ở t<sup>0</sup> thường, với Cl<sub>2</sub> và Br<sub>2</sub> khi đun nóng tạo nên các halogenua của S kiểu SHal<sub>4</sub>, SHal<sub>6</sub>.

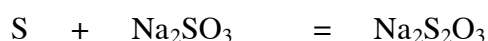
\* Với các hợp chất : KNO<sub>3</sub>, KClO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đặc : S thể hiện tính khử tạo những hợp chất ứng với trạng thái oxy hóa dương của nó .



+ Tự oxy hóa tự khử : khi đun nóng S trong dung dịch kiềm sôi :



+ Phản ứng cộng : S cho phản ứng cộng dễ dàng với các sulfua và sulfit tạo thành các polysulfur và thiosulfat, trong đó S liên kết với nhau tạo thành những mạch dài



### c. Trạng thái tự nhiên

S là nguyên tố khá phổ biến trong tự nhiên, thường gặp cả ở dạng đơn chất và hợp chất, chiếm 0,03%  $\Sigma$  nguyên tử; Ở Nhật, Ý, Mỹ, Liên Xô... có nhiều mỏ S lớn.

#### Các khoáng S chia làm 3 nhóm :

- Nhóm sulfat : trong thành phần thường chứa các kim loại kiềm và kiềm thổ như :  $Na_2SO_4$ ,  $CaSO_4$ ,  $BaSO_4$ .

- Nhóm sulfua : gồm các sulfua kim loại nặng như  $PbS$ (galen),  $FeS$ ,  $FeS_2$  (pyrit),  $CuS$ ,  $HgS$ ,  $ZnS$  (Blend),  $FeCuS_2$  (cancopyrit).

S còn có trong thành phần của protit nên  $l^2$  có trong động thực vật.

- Các đồng vị bền :  $^{32}S$  (95,1%),  $^{33}S$ (0,74%),  $^{34}S$ (4,2%),  $^{36}S$ (0,016%) các đồng vị phóng xạ nhân tạo  $^{31}S$ ,  $^{37}S$

### d. Ứng dụng

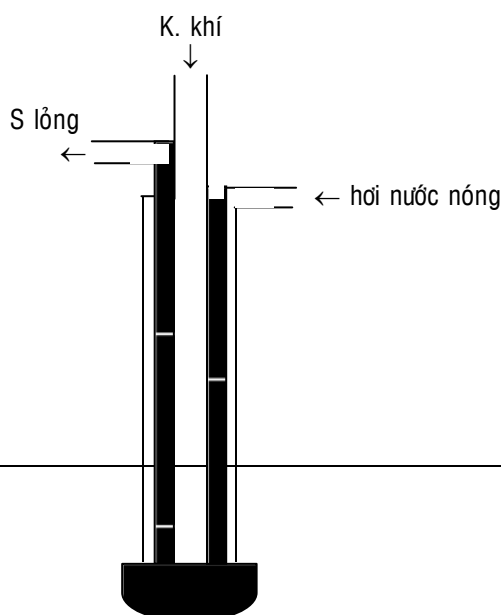
Phần lớn S được sử dụng vào việc điều chế  $H_2SO_4$ , thuốc nổ đen, diêm, thuốc nhuộm, thuốc trừ sâu. S là chất không thể thay thế được trong việc lưu hóa cao su để tăng tính bền và mở rộng giới hạn nhiệt độ cho tính đàn hồi của cao su.

S hoa (S vô định hình) dùng làm chất khử độc trong y khoa, dùng chế thuốc ghê, thuốc lát...

### e. Điều chế

- khai thác S tự nhiên :Nguyên tắc là nấu nóng chảy S để tách khỏi bản quặng.

Người ta nấu nóng quá hơi nước đến  $160^{\circ}C$  rồi cho vào lòng đất dưới áp suất cao, S nóng chảy và được đẩy lên mặt đất bằng không khí nén khoảng 35atm. Với cách này người ta có được S nguyên chất đến 99,5%

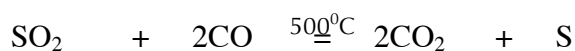


- Thu lại S từ các chất bã của kỹ nghệ như:

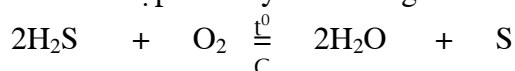
\* H<sub>2</sub>S của nhà máy sản xuất khí đốt.

\* SO<sub>2</sub> của nhà máy luyện đồng, kẽm, chì, atimon.

Ở t<sup>0</sup> thích hợp, dùng than hay khí CO để khử SO<sub>2</sub> thu lại S. Thuận lợi nhất là dùng khí CO ở 500<sup>0</sup>C và có bauxit làm xúc tác.



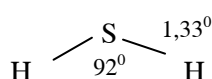
Với H<sub>2</sub>S, người ta cho hỗn hợp khí này với không khí đi qua than nóng đỏ



## B. HỢP CHẤT

### 1.(H<sub>2</sub>S):

- Cấu tạo:H<sub>2</sub>S có cấu hình e và cấu trúc phân tử tương tự như H<sub>2</sub>O



Phân tử có cực nhưng độ phân cực kém H<sub>2</sub>O, μ=0,93D.

Vì S có độ âm điện kém oxy và có kính thước tương đối lớn nên mật độ e không đủ lớn để tạo thành những lực hút mạnh giữa các phân tử H<sub>2</sub>S với nhau, khả năng tạo liên kết hydro yếu hơn nước → t<sup>0</sup><sub>nc</sub>, t<sup>0</sup><sub>s</sub> thấp hơn H<sub>2</sub>O, tan ít trong nước.

#### a. Tính chất:

- Lý tính: ở điều kiện thường, H<sub>2</sub>S là một khí không màu, mùi trứng thối và rất độc. T<sup>0</sup><sub>s</sub> = -61,8<sup>0</sup>C; t<sup>0</sup><sub>nc</sub> = - 85,5<sup>0</sup>C (0,1 % H<sub>2</sub>S trong không khí đã gây nhiễm độc nặng). Ít tan trong nước (2,5l H<sub>2</sub>S trong 1 lít H<sub>2</sub>O), tan nhiều trong các dung môi hữu cơ.

- Hóa tính: H<sub>2</sub>S có tính chất hoá học quan trọng là tính khử mạnh và trong dung dịch: axit yếu.

+ Trong dung dịch, H<sub>2</sub>S là axit hai nấc và rất yếu (hơi yếu hơn axit carbonic

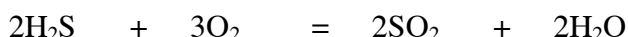


→ Nó tạo hai muối:sulfua và hydrosulfua. Chỉ có các kim loại kiềm, kiềm thổ và NH<sub>4</sub><sup>+</sup> cho được muối hydrosulfua. Phần lớn các sunfua không tan trong nước, chỉ có sunful của kim loại kiềm, kiềm thổ và NH<sub>4</sub><sup>+</sup> là tan được.

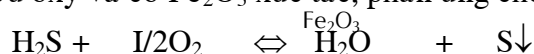
+ Tính khử: H<sub>2</sub>S kém bền nhiệt hơn H<sub>2</sub>O (bắt đầu phân hủy ở 400<sup>0</sup>C và phân hủy hoàn toàn ở 1700<sup>0</sup>)



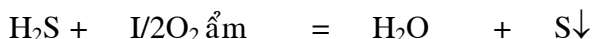
\* Với  $\text{O}_2$ : khí  $\text{H}_2\text{S}$  cháy trong không khí với ngọn lửa màu xanh



Nếu thiếu oxy và có  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  xúc tác, phản ứng cho S:

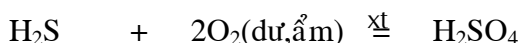


Trong không khí có hơi ẩm thì  $\text{H}_2\text{S}$  sẽ phản ứng chậm với oxy không khí ở  $t^0$  thường giải phóng S



Phản ứng này cho thấy nhóm O\_S cũng giống nhóm halogen là nguyên tố đứng trên có thể đẩy nguyên tố dưới ra khỏi hợp chất của nó. Phản ứng này cũng cho ta giải thích tại sao dung dịch  $\text{H}_2\text{S}$  lại đục nhanh vì có S kết tủa và không có sự tích tụ  $\text{H}_2\text{S}$  trong không khí mặt dù có nhiều nguồn phát sinh ra nó ngày đêm do sự phân hủy của chất albumin trong xác động thực vật, sự phân hủy mọi thứ rác rưởi.

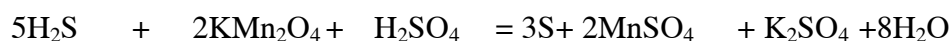
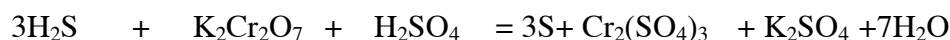
Nếu dư  $\text{O}_2$ , có hơi ẩm, có xúc tác thì phản ứng dẫn đến  $\text{H}_2\text{SO}_4$



\* Với  $\text{Cl}_2, \text{I}_2$  :  $\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl} + \text{S}$  ;  $\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 = 2\text{HI} + \text{S}$

\*  $\text{Fe}^{3+}$  :  $\text{H}_2\text{S} + 2\text{Fe}^{3+} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{S} + 2\text{H}^+$

\*Với cromat, permanganat

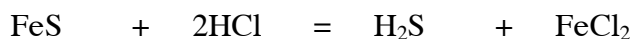


### *b. Trạng thái tự nhiên*

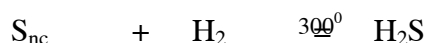
$\text{H}_2\text{S}$  có trong một số suối khoáng và trong khí thiên nhiên. Nó sinh ra khi những hợp chất hữu cơ chứa S của sinh vật bị thối rữa.

### *c. Điều chế*

- Trong phòng thí nghiệm: Cho FeS tác dụng với axit loãng trong bình kín



Đun nóng trên  $700^0\text{C}$  một hỗn hợp S bột, amiang và parafin (lấy theo tỷ lệ khối lượng 3:2:5). Khi để nguội, phản ứng ngưng lại, khi đun nóng phản ứng lại tiếp diễn.

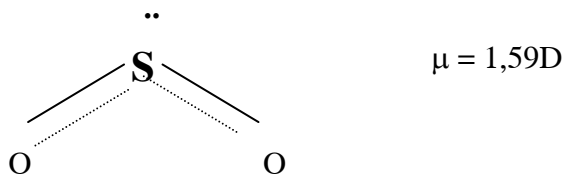


- Trong công nghiệp:  $\text{H}_2\text{S}$  là sản phẩm phụ của quá trình tinh chế dầu mỏ và khí thiên nhiên.

2. SO<sub>2</sub>

- Cấu tạo: Tương tự NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>. Nguyên tử S trong SO<sub>2</sub> ở trạng thái lai hoá sp<sup>2</sup> có một cặp e tự do.

Phân tử có dạng góc OSO = 119,5<sup>0</sup>, d<sub>s-o</sub> = 1,43A<sup>0</sup>



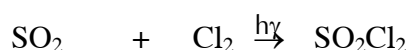
2 orbital lai hoá được dùng để tạo liên kết với hai nguyên tử O còn 1orbital lai hoá có cặp e tự do. Một orbital p không lai hoá của S với e độc thân tạo liên kết π với orbital p của 1 trong 2 nguyên tử O cũng có e độc thân, đây là một liên kết π không định chỗ.

Sự rút ngắn mạnh độ dài của liên kết S-O cho thấy ngoài liên kết π kiểu p-p còn một phần liên kết π cho kiểu p →d tạo bởi orbital p có cặp e tự do của O và orbital d trống của S.

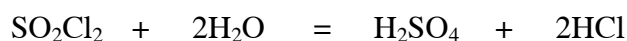
- Lý tính: Ở điều kiện thường, SO<sub>2</sub> là một chất khí không màu, mùi khó chịu, dễ hoá lỏng, dễ hoá rắn t<sub>0s</sub> = -100C (hay ở t<sup>0</sup> thường, P = 5at). SO<sub>2</sub> hoá lỏng dễ bay hơi, khi bay hơi thu nhiều nhiệt nên được dùng trong máy lạnh có thể hạ t<sup>0</sup> đến -60<sup>0</sup>C, T<sub>nc</sub> = -75<sup>0</sup>C. Là hợp chất có cực mạnh, SO<sub>2</sub> tan nhiều trong nước (40lSO<sub>2</sub> trong 1lH<sub>2</sub>O).

- Hoá tính: SO<sub>2</sub> vừa có tính khử, vừa có tính oxy hoá nhưng chủ yếu là tính khử khá mạnh.

+ Tính khử: Với Cl<sub>2</sub>: dưới ánh sáng mặt trời, SO<sub>2</sub> bị clor oxy hoá thành clorua sulfuaryl.



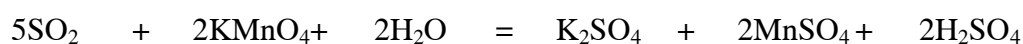
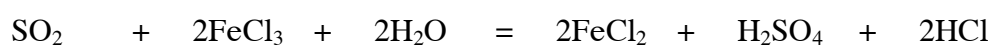
SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> là một chất lỏng bốc khói trong không khí, bị thủy phân dễ dàng:



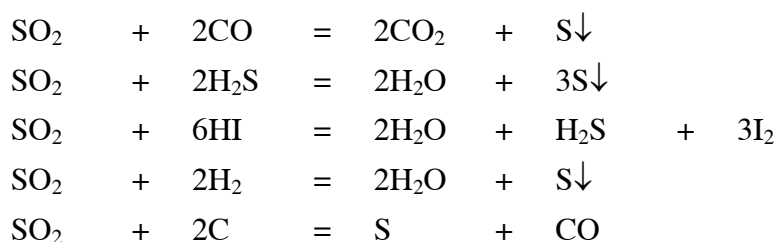
\* Với oxy: 2SO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> ⇌ 2SO<sub>3</sub>, ΔH<sub>20</sub> = -44,4kcal.

Đây là phản ứng phát nhiệt nên muốn có hiệu suất cao thì phải thực hiện ở t<sup>0</sup> thấp và muốn cho phản ứng có tốc độ nhanh thì cần phải có xúc tác, đây là khâu chủ yếu trong phương pháp điều chế H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> trong công nghiệp, người ta thường thực hiện phản ứng này ở 450-500<sup>0</sup>C, xúc tác V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hay bột Pt.

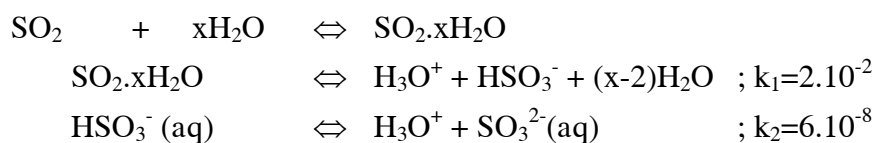
\* Tính khử kém H<sub>2</sub>S, HI, H<sub>2</sub> nhưng SO<sub>2</sub> vẫn khử được những hợp chất như Fe<sup>3+</sup> → Fe<sup>2+</sup>, KMnO<sub>4</sub> → Mn<sup>2+</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> → Cr<sup>3+</sup>



+ Tính oxy hóa: Đối với những chất khử mạnh như  $H_2$ , HI,  $H_2S$ ,  $SO_3$  thì  $SO_2$  thể hiện tính oxy hóa, nó có thể bị khử thành S hay  $H_2S$ .



+ Tính axit: Dung dịch  $SO_2$  trong nước có tính axit yếu, phần lớn khí  $SO_2$  đã tan vào dung dịch ở dạng hydrat hóa  $SO_2 \cdot xH_2O$  khi làm lạnh dung dịch có thể tách ra hydrat  $SO_2 \cdot 7H_2O$ .



→ Tác dụng với oxyt baz tạo muối, với baz và nước.

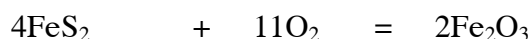
+ Ứng dụng:  $SO_2$  được dùng để sản xuất  $H_2SO_4$  làm chất tẩy trắng trong công nghiệp giấy, dệt, đường, làm thuốc trừ sâu và thuốc sát trùng, sản xuất cellulose, tổng hợp muối sulfit và bisulfit.

+ Điều chế:

\* Trong phòng thí nghiệm : nhỏ dần  $H_2SO_4$  đậm đặc vào muối sulfit hay hydrosulfit.

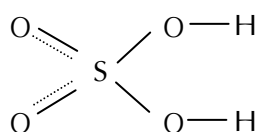


\* Trong công nghiệp : đốt cháy S trong  $O_2$  hay trong khí hay đốt các khoáng vật sulfua như pyrit, galen, blend.



### 3. $H_2SO_4$ :

-  $H_2SO_4$  nguyên chất là một hợp chất cộng hóa trị có cấu trúc tứ diện ứng với trạng thái lai hóa  $sp^3$  của S tạo thành 4 liên kết  $\sigma$  nối liền s với 4 nguyên tử O, các orbital 3d của S tham gia tạo thành 2 liên kết  $\pi_{d-p}$ .



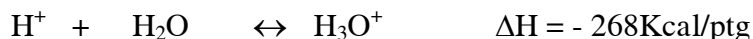
+ Tính chất:

+ Lý tính:  $H_2SO_4$  là một chất lỏng không màu, không mùi, nhớt như dầu,  $d=1,84$ ; hóa rắn ở  $10^0C$ , không bay hơi ở nhiệt độ thường, sôi ở  $336^0C$ , khi gần sôi



thì bắt đầu phân hủy dần cho một hỗn hợp hơi gồm  $\text{SO}_3$  và  $\text{H}_2\text{O}$  (98,2% : hỗn hợp đồng sôi).

Tan trong nước vô hạn, khi tan phát rất nhiều nhiệt. Nhiệt lượng này phần lớn là do năng lượng Hydrat hóa của  $\text{H}^+$  :



→ khi pha loãng  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bằng nước phải thận trọng: phải đổ từ từ acid vào nước và vừa đổ vừa khuấy.

Trong dung dịch ngoài  $\text{H}_3\text{O}^+$  còn có các ion  $\text{H}_5\text{O}_2^+(\text{H}^+2\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{H}_7\text{O}_3^+(\text{H}^+3\text{H}_2\text{O})$  cho đến  $\text{H}_{21}\text{O}_{10}^+(\text{H}^+.10\text{H}_2\text{O})$ .

$\text{H}_2\text{SO}_4$  rất háo nước nên được dùng làm chất làm khô, nó có thể lấy nước trong chất hữu cơ và than hóa chúng



→  $\text{H}_2\text{SO}_4$  làm bỏng da

+ Hóa tính:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  có 2 đặc điểm : khi loãng nó là acid mạnh, khi đặc nó là chất oxy hóa mạnh.

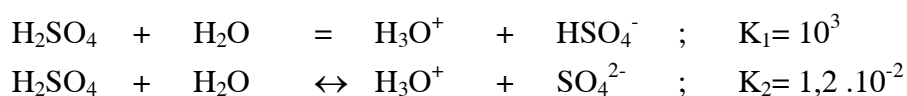
\* *Tính acid của  $\text{H}_2\text{SO}_4$  loãng*

$\text{H}_2\text{SO}_4$  100% không thể hiện tính acid vì nó bị phân li rất ít



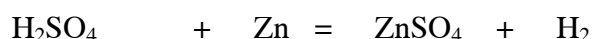
Phản ứng này cho ta giải thích được sự sunfon hóa của  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đặc hay oleum bởi sự thay thế H bằng nhóm  $\text{HSO}_3$

Trong dung dịch nước  $\text{H}_2\text{SO}_4$  là một acid mạnh và 2 nấc:



Do  $K_1$  và  $K_2$  khác nhau như vậy nên khi tiến hành phản ứng ở nhiệt độ thường hay đun nóng không đủ thì phản ứng chỉ tạo muối sunfat acid và khi đun đủ nóng thì mới tạo muối sulfat trung tính.

Do sự hiện diện của nhiều ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  trong dung dịch nên  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (l) là một acid mạnh. Trong trường hợp này, chất oxy hóa là  $\text{H}^+$  nên  $\text{H}_2\text{SO}_4$  chỉ tác dụng với các kim loại đứng trước H trong dãy điện thế và giải phóng  $\text{H}_2$



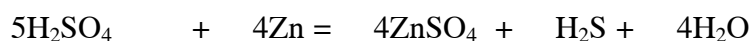
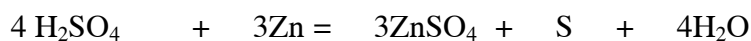
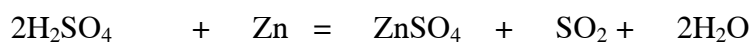
\* Tính oxy hóa của acid đặc: đây là một tính chất đặc trưng quan trọng của  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , phân biệt nó với các acid khác.

$\text{H}_2\text{SO}_4$  đặc, cần thì đun nóng, phản ứng được với nhiều đơn chất và hợp chất cho những sản phẩm như  $\text{SO}_2$ , S hay  $\text{H}_2\text{S}$ . mức độ oxy hóa phụ thuộc vào chất khử mạnh hay yếu.

Tác dụng oxy hóa của  $\text{H}_2\text{SO}_4$  càng mạnh nếu acid càng đặc và càng nóng, nó tác dụng hầu hết các kim loại kể cả Cu, Ag... để cho  $\text{SO}_2$ , S hay  $\text{H}_2\text{S}$  (thường là  $\text{SO}_2$ ).



Với chất khử mạnh như Zn, phản ứng phức tạp hơn, có cả 3 phản ứng:



Với không kim loại tương đối dễ bị oxy hóa như C, S, P...



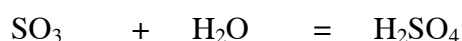
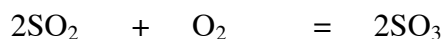
Với các hợp chất khử như HBr, HI,  $\text{H}_2\text{S}$ ...



- Ứng dụng:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  được sử dụng rộng rãi để sản xuất phân bón và muối sulfat, tinh chế dầu mỏ và dùng trong các ngành tổng hợp hữu cơ khác nhau (chất nổ, phẩm nhuộm, dược phẩm...), làm chất điện li trong ắc quy chì.

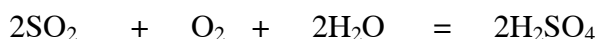
+ Điều chế : Nguyên tắc là oxy hóa khí  $\text{SO}_2$  rồi cho hợp nước. Có 2 cách thực hiện :

+ Hoặc oxy hóa trước rồi cho hợp nước sau:



→ phương pháp tiếp xúc

+ Hoặc oxy hóa và hợp nước đồng thời



→ Phương pháp thấp (phương pháp phòng chì)

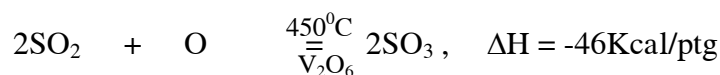
1/ Phương pháp tiếp xúc:

\* Phương pháp hiện đại. Sự thực hiện qua 4 giai đoạn:

- Điều chế khí  $\text{SO}_2$  :  $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$ ,  $\Delta H = -815 \text{ Kcal/ptg}$

- Lọc sạch hỗn hợp khí  $\text{SO}_2 + \text{O}_2$

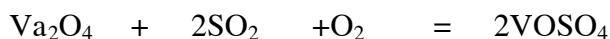
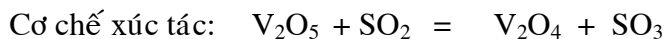
- Oxy hóa  $\text{SO}_2$  : hỗn hợp khí lọc sạch được làm khô đến  $450^\circ\text{C}$  rồi qua chất xúc tác là Pt hay  $\text{V}_2\text{O}_5$  giữ ở nhiệt độ không đổi trong tháp oxy hóa



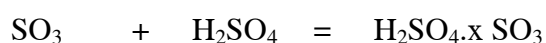
Hiệu suất đạt được 98% . hiệu suất này phụ thuộc rất nhiều vào nhiệt độ

Nhiệt độ	450	600	900
R	98%	76%	16%

- Do đó phải giữ nhiệt thật ổn định. Hiện nay thường dùng xúc tác  $V_2O_5$  vì nó chịu độc hơn Pt lại rẻ hơn mà hiệu suất gần bằng Pt.



Hấp thụ  $SO_3$  : hỗn hợp và  $SO_2$  được làm nguội xuống  $60^\circ C$  (không được dưới  $50^\circ C$  để tránh sự ngưng tụ hơi  $SO_3$ , rồi cho tan vào dung dịch  $H_2SO_4$  98,3% ở nhiệt độ không đổi  $50^\circ C$  trong một tháp.

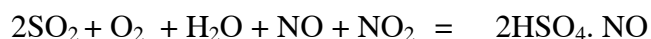


Thu được oleum, pha loãng thì được các acid có nồng độ khác nhau.

## 2/ Phương pháp phòng chì:

Phương pháp cổ điển, trước đây dùng có vách bằng chì, đến năm 1920 người ta dùng phòng thép hay chất dẻo. Việc thực hiện qua 3 giai đoạn:

- Điều chế khí  $SO_2$
- Lọc sạch hỗn hợp  $SO_2$  và  $O_2$ , làm nguội xuống  $100^\circ C$ .
- Oxy hóa  $SO_2$  và hợp nước đồng thời



hợp chất trung gian là Nitrozomi hydrosulfat  $H_2SO_4 \cdot NO$ . Phương pháp này chỉ cho acid loãng 75-76% và có lẫn tạp chất.

## CHƯƠNG VIII: CÁC NGUYÊN TỐ PHÂN NHÓM VII<sub>A</sub>

Hydro là nguyên tố đơn giản nhất, tuy nhiên tính chất của nó thì không đơn giản. Một vài bảng đã xếp Hydro vào nhóm I<sub>A</sub>, những bảng khác lại xếp vào nhóm VII<sub>A</sub>. Cách sau hợp lý hơn vì thỏa mãn được nhiều tính chất của nó.

### A. HYDRO

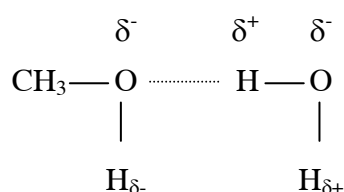
#### I. ĐẶC ĐIỂM CẤU TẠO NGUYÊN TỬ

**Hydro** H:  $1s^1$  có các khả năng:

1. Mất e hóa trị biến thành  $H^+$ .
2. Kết hợp e hóa trị biến thành  $H^-$ .
3. Tạo nên cặp e chung cho liên kết cộng hóa trị.
4. Tạo liên kết Hydro:

Liên kết Hydro là một loại liên kết đặc biệt có năng lượng yếu (chỉ mạnh hơn những lực nối liền phân tử Vander Waals, yếu hơn nối hóa học).

- Điều kiện để có sự tạo liên kết Hydro là H phải có tính di động nghĩa là nối cộng hóa trị với nguyên tử có độ âm điện mạnh và phải có nguồn giàu điện tử (F, O, N ...)



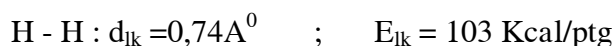
Nếu H liên kết với nguyên tử X khác (chủ yếu là F, O, N, Cl...) thì liên kết H-X này có cực khá lớn và một phần điện tích dương tập trung ở nguyên tử H. khi đó, nguyên tử H có thể tương tác với nguyên tử Y khác tích điện âm hay có dư e tạo thành liên kết hydro.



Liên kết hydro đóng vai trò quan trọng đối với hóa tính của nước, của dung dịch nước, các dung môi chứa -OH và các phân tử chứa -OH. Đặc biệt, chúng liên kết các mạch Polypeptit trong Protein và các cặp Baz trong các acid Nucleic.

#### II. ĐƠN CHẤT

Dạng tồn tại bình thường ở trạng thái tự do của hydro là phân tử  $H_2$  gồm 2 nguyên tử:



Ví vậy,  $H_2$  có độ bền lớn, khó bị cực hóa.

### 1. Lý tính:

- Phân tử H<sub>2</sub> có độ bền lớn, khó bị cực hóa, hết sức bé và nhẹ nên có T<sub>nc</sub><sup>0</sup>, T<sub>e</sub><sup>0</sup> rất thấp (T<sub>nc</sub><sup>0</sup> = -259,1<sup>0</sup>C, T<sub>e</sub><sup>0</sup> = -252,6<sup>0</sup>C).

- Ở nhiệt độ thường, hydro là chất khí không màu, không mùi, không vị, rất ít tan trong nước (18,8cm<sup>3</sup>khí/1L nước ở 15<sup>0</sup>C) và trong dung môi hữu cơ.

- Hydro là chất khí nhẹ nhất (tỷ trọng khí ở 0<sup>0</sup>C và 1at là 0,08986g và tỷ trọng lỏng là 0,071g/ml) nên H<sub>2</sub> có tốc độ khuếch tán lớn nhất, nó dễ dàng khuếch tán qua các tấm vật liệu xốp và cả các tấm kim loại được nung nóng (Pt, Pd). Nhờ có tốc độ khuếch tán lớn, khí hydro có độ dẫn nhiệt lớn (nếu dùng khí hydro để làm nguội một vật nóng thì quá trình nguội xảy ra nhanh hơn 6 lần so với không khí).

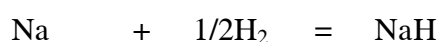
- Gần đây, người ta đã tạo ra được một trạng thái mới của hydro là trạng thái kim loại khi nén hydro dưới áp suất 3.000.000 atm, ở - 270<sup>0</sup>C. Hydro kim loại là một chất rắn có độ dẫn điện cao và những tính chất khác nữa của kim loại.

### 2. Hóa tính:

#### a. Phản ứng Oxy - hóa khử:

Ở điều kiện thường, do phân tử bền nên H<sub>2</sub> kém hoạt động, chỉ khi đốt nóng, nó mới cho phản ứng dễ dàng. H<sub>2</sub> vừa có tính khử vừa có tính Oxy hóa nhưng tính oxy hóa không điển hình, chỉ thể hiện đối với những kim loại cực mạnh (kim loại kiềm, kiềm thổ) còn tính khử thể hiện đối với tất cả các phi kim loại và nhiều hợp chất.

+ Tính Oxy hóa : Khi tác dụng với kim loại kiềm, kiềm thổ để cho những hydrua muối là những hợp chất ion có cấu tạo tinh thể rắn.

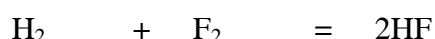


#### + Tính khử:

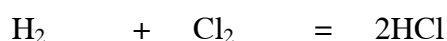
- Với đơn chất: Tùy thuộc vào hoạt tính của phi kim loại mà phản ứng diễn ra với tốc độ khác nhau.

#### VD:

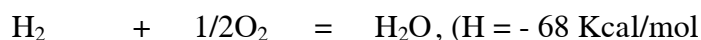
- Với F<sub>2</sub> : luôn luôn gây nổ :



- Với Cl<sub>2</sub> : Phản ứng diễn ra chậm trong bóng tối và không đun nóng, ngoài ánh sáng diễn ra rất nhanh còn khi được kích thích (chiếu sáng, đun nóng) phản ứng có thể diễn ra tức thời và gây nổ:



- Với O<sub>2</sub> : Ở nhiệt độ thường hầu như không tác dụng, nhưng khi tiếp xúc ngọn lửa hay có tia lửa điện thì nổ mạnh

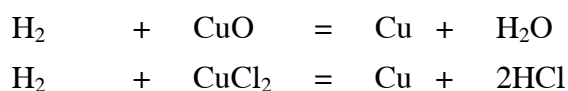


Phản ứng nổ này được giải thích như sau: nhiệt độ bắt cháy của hỗn hợp Hydro-Oxy có tỷ lệ 2:1 là 550<sup>0</sup>C nhưng chỉ cần một điểm ở trong hỗn hợp đạt tới nhiệt độ đó, phản ứng xảy ra tại điểm đó sẽ đốt nóng những phân tử H<sub>2</sub> và O<sub>2</sub> ở chung quanh làm cho chúng phản ứng với nhau và phản ứng cứ thế lan truyền rất nhanh trong toàn bộ thể tích của hỗn hợp gây ra hiện tượng nổ vì nhiệt của phản ứng đã làm thể tích khí tăng lên đột ngột.

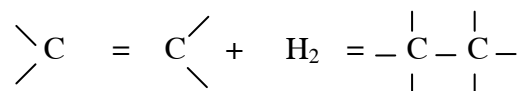
Do phản ứng phát ra nhiều nhiệt nên ngọn lửa của hydro cháy trong Oxy nguyên chất có nhiệt độ khoảng 2500<sup>0</sup>C.

+ Với các hợp chất:

- H<sub>2</sub> có thể lấy oxy hay halogen từ nhiều hợp chất của kim loại và phi kim loại (ứng dụng để điều chế kim loại tự do: Cu, Pb, Fe, Hg, Ni, W).



- Khi có mặt Pt xúc tác, hydro có thể khử nhiều hợp chất hữu cơ tan trong dung môi hữu cơ: khử hợp chất không no thành no, khử andehyd thành rượu



- Hydro tan được trong các kim loại kém hoạt động (Pd, Ni, Pt). Khi đó, H<sub>2</sub>→2H, hydro xâm nhập vào mạng tinh thể kim loại tạo thành dung dịch rắn với liên kết kim loại.

- Hydro nguyên tử:

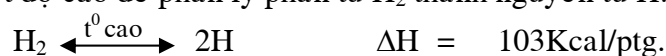
TN : FeCl<sub>3</sub> + HCl + Zn → hydro vừa được giải phóng biến FeCl<sub>3</sub> (màu vàng nhạt) thành FeCl<sub>2</sub> (màu xanh nhạt) (1).



Giải thích : Trường hợp 1: hoạt tính đặc biệt đó của hydro là do hydro tác dụng với FeCl<sub>3</sub> trong thời gian phân ly có nghĩa là trong thời gian những nguyên tử H chưa kết hợp với nhau thành phân tử H<sub>2</sub>

Điều kiện:

1/ Dùng nhiệt độ cao để phân ly phân tử H<sub>2</sub> thành nguyên tử H:



Nhiệt độ càng cao thì tỷ lệ H nguyên tử càng nhiều và phải dùng ngay vì để nguội thì có phản ứng nghịch.

2/ Phóng điện yên lặng trong hydro có áp suất bé từ 0,1 → 1mmHg. Ở điều kiện thường, hydro nguyên tử có thể kết hợp với O<sub>2</sub>, S, P, As khử oxy của nhiều kim loại, đẩy được một số kim loại (Cu, Ag, Pb) ra khỏi dung dịch muối và tham gia vào những phản ứng mà trong cùng điều kiện đó hydro phân tử không có khả năng.

**Giải thích:** Trong các phản ứng hóa học, H<sub>2</sub> trước hết phải phân ly thành nguyên tử, quá trình này đòi hỏi nhiều năng lượng, còn khi tương tác với H thì không cần năng lượng phân hủy nên phạm vi phản ứng sẽ rộng hơn.

### 3. Trạng thái tự nhiên - điều chế - ứng dụng:

#### a. Trạng thái tự nhiên

- Hydro là nguyên tố phổ biến trong tự nhiên. hàm lượng của nó trong vỏ trái đất là 17% tổng số nguyên tử.

Ở Địa cầu, hydro có ít dưới dạng đơn chất nhưng có rất nhiều dưới dạng hợp chất : nước, đất đá, chất khoáng, cơ thể động thực vật...

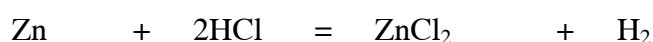
Hydro lại là phổ biến nhất trong vũ trụ, nó chiếm một nửa trọng lượng của Mặt trời và phần lớn các vì sao, có trong khí quyển của nhiều hành tinh, sao chổi, vân tinh...

- Có 3 đồng vị: protii (<sup>1</sup>H) 99,984%; Deuteri (<sup>2</sup>H hay D) 0,016% và Triti (<sup>3</sup>H hay T): 10<sup>-4</sup>% <sup>1</sup>H và <sup>2</sup>H là đồng vị bền, <sup>3</sup>H là đồng vị phóng xạ.

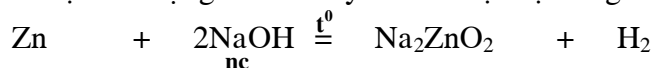
#### b. Điều chế

+ Trong phòng thí nghiệm:

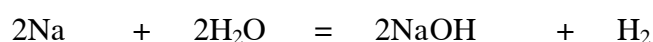
- Cho HCl hay H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(l) tác dụng với những kim loại đứng trước hydro trong dãy Bekelev:



- Cho kiềm đặc tác dụng với Al hay Zn ở nhiệt độ nóng:



- Cho kim loại kiềm, kiềm thổ tác dụng với nước :



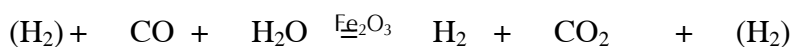
+ Trong công nghiệp:

- Điện phân nước chứa một lượng nhỏ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hay NaOH

- Cho hơi nước tác dụng với C ở nhiệt độ cao (phương pháp khử Oxy của hơi nước bằng than)

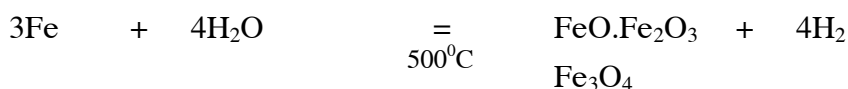


Hỗn hợp khí CO + H<sub>2</sub> gọi là khí than ướt khó tách ra. Người ta cho hỗn hợp này cùng với hơi nước đi qua Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nung nóng đến 450<sup>0</sup>C làm chất xúc tác, CO sẽ biến thành CO<sub>2</sub> đồng thời thu thêm được một lượng khí H<sub>2</sub>



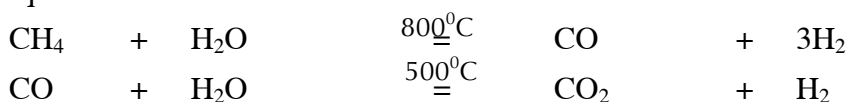
Rửa khí thu được với nước ở áp suất 20at để hòa tan CO<sub>2</sub>, tách nó ra xong rửa với 1 dung dịch muối Cu(1)/NH<sub>4</sub>OH để hấp thụ dấu vết CO còn sót lại. Còn lại là H<sub>2</sub> sạch.

- Phương pháp khử hơi nước bằng sắt: cho hơi nước đi qua sắt nung đỏ ở 500<sup>0</sup>C.



- Phương pháp biến đổi khí CH<sub>4</sub> (phương pháp kinh tế nhất): CH<sub>4</sub> được biến đổi bằng tác dụng của hơi nước ở 800<sup>0</sup>C → 1000<sup>0</sup>C, xúc tác là Ni pha Co:

Có 2 quá trình biến đổi:



**c. Ứng dụng:** Hydro có nhiều ứng dụng quan trọng

- Dùng để tổng hợp NH<sub>3</sub>, HCl...
- Dùng làm nguồn nhiên liệu hóa học (hỗn hợp CO và H<sub>2</sub> gọi là khí than ướt đốt cháy được).
- Dùng để hydro các loại dầu mỡ để được những thứ đặc và tốt hơn.
- Dùng trong đèn xì hydro để hàn và cắt kim loại khó chảy (vì khi đốt với Oxy nhiệt độ lên đến 2600<sup>0</sup>C).
- Dùng để điều chế kim loại có độ tinh khiết cao

## **B. HALOGEN**

### **I. ĐẶC TÍNH CHUNG**

Nhóm VII<sub>A</sub> (Halogen) gồm các nguyên tố : Flor (F), Clor (Cl), Brom (Br), iod (I) và Astatin (At). Chúng có tên là Halogen (Hy Lạp: "Sinh ra muối") do khả năng có thể hóa hợp với kim loại kiềm để cho muối điển hình. quan trọng nhất về mặt lý thuyết cũng như ứng dụng là Clor. Nguyên tố Astantin phóng xạ và hiếm là một nguyên tố ít được nghiên cứu.

+ Một vài tính chất của Halogen

	<b>F</b>	<b>Cl</b>	<b>Br</b>	<b>I</b>	<b>At</b>
Z	9	17	35	53	85
Cấu hình e	[He]2s <sup>2</sup> 2	[Ne]3s <sup>2</sup> 3	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 16



R <sub>cộng</sub> hóa trị(A <sup>0</sup> )	p <sup>5</sup>	p <sup>5</sup>	p <sup>5</sup>	2 <sup>5</sup>	s <sup>2</sup> 6
E <sub>ion</sub> hóa 1 (Kcal/ptg)	0,71	0,99	1,14	p <sup>5</sup>	p <sup>5</sup>
Ái lực e (Kcal/ptg)	401,8	300,7	273,0	1,33	--
Độ âm điện	79,5	83,4	77,3	214,1	--
E <sup>0</sup> (X <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2X <sup>-</sup> )	4,0	3,0	2,8	70,5	--
(V)	2,87	1,36	1,07	2,6	2,2
E <sub>X-X</sub> (Kcal/ptg)	38	58	46	0,54	--
D <sub>X-X</sub> (K <sup>0</sup> )	1,42	2,00	2,29	36	25
T <sub>nc</sub> <sup>0</sup> ( <sup>0</sup> C)	-233	-100,98	-7,2	2,67	--
T <sub>s</sub> <sup>0</sup> ( <sup>0</sup> C)	-187	-34,15	58,75	113,5	299
Năng lượng hydrat hóa	122	89	81	184,5	411
				72	--

- Cấu hình electron hóa trị ns<sup>2</sup>p<sup>5</sup> nên có thể thu thêm 1e để cho X<sup>-</sup> khi tác dụng với kim loại: X + e = X<sup>-</sup> hay tạo nên liên kết cộng hóa trị bằng cách góp chung 1e độc thân với nguyên tố khác => Halogen là nguyên tố không kim loại điển hình.

Tính chất các Halogen cũng như hợp chất của chúng giống nhau nhiều và biến đổi khá đều đặn trong nhóm (riêng giữa F<sub>2</sub> và Cl<sub>2</sub> hơi khác nhau nhiều).

Trong hợp chất với hầu hết các nguyên tố, Halogen có mức oxy hóa -1. F không có mức oxy hóa dương, các halogen khác có mức oxy hóa dương +1, +3, +5, +7 trong các hợp chất với những nguyên tố âm điện hơn như F, O, N

- Từ Clor trở xuống, các Halogen có thể dùng Orbital d để tạo nên nhiều phân tử mà lớp ngoài cùng có hơn 8e

VD: I có thể cho những hợp chất IF<sub>5</sub>, IF<sub>7</sub>

## II. ĐƠN CHẤT

Ở cả 3 trạng thái, các Halogen đều gồm những phân tử 2 nguyên tử

Cấu hình eX<sub>2</sub>: (σ<sub>s</sub><sup>lk</sup>)<sup>2</sup>, (σ<sub>s</sub>)<sup>2</sup>, (σ<sub>z</sub><sup>k</sup>)<sup>2</sup>, (π<sub>x</sub><sup>lk</sup>)<sup>2</sup>, (π<sub>y</sub><sup>lk</sup>)<sup>2</sup>, (π<sub>x</sub><sup>\*</sup>)<sup>2</sup>, (π<sub>y</sub><sup>\*</sup>)<sup>2</sup>.

X - X

Trong các phân tử Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub> ngoài liên kết σ còn có một phần của liên kết π tạo nên bởi sự che phủ của các Orbital d(F<sub>2</sub> không có khả năng này nên E<sub>F-F</sub> bé hơn Cl<sub>2</sub>) từ Cl<sub>2</sub> đến I<sub>2</sub>, E<sub>lk</sub> giảm dần khi d<sub>lk</sub> tăng lên.

### 1. Tính chất:

#### a. Lý tính

Ở điều kiện thường, Flo là chất khí màu lục sáng, Clo là chất khí màu vàng lục, Brom là chất lỏng màu nâu đỏ, Iod là chất rắn màu tím đỏ và ánh kim, At có

dạng kim loại. Các halogen có mùi hắc khó ngửi, rất độc, nguy hiểm cho bộ máy hô hấp khi hít phải một lượng hơi của chúng.

Độ bền nhiệt của các halogen biến đổi phù hợp với chiều biến đổi của  $E_{ik}:F_2$  bắt đầu phân hủy thành nguyên tử ở  $450^{\circ}C$ ,  $Cl_2$  ở  $800^{\circ}C$ ,  $Br_2$  ở  $600^{\circ}C$  và  $I_2$  ở  $400^{\circ}C$ .

$T_{nc}^0$  và  $T_s^0$  của các halogen tăng từ  $F_2$  đến  $I_2$ .

Các halogen ít tan trong nước. Ở điều kiện thường, 1 lít nước hòa tan được 2,5lít Clo, hay 35g Brom hay 0,2g iod. Với Flo thì không thể nói đến sự tan trong nước vì khi tiếp xúc với nước ở nhiệt độ thường Flo phân hủy nước tạo thành axit HF và cho khí  $O_2$  bay ra



Vì phân tử không cực nên các halogen (trừ  $F_2$ ) đều tan nhiều trong các dung môi hữu cơ như rượu, benzen,  $CCl_4$ ,  $CS_2$ ...

Iod tan nhiều trong dung dịch iodua do sự tạo thành ion phức Tri-iodua



Iod rắn có áp suất hơi rất lớn nên ở nhiệt độ thường nó bay hơi rõ rệt và khi đun nóng nhanh nó thăng hoa mà không nóng chảy. Hơi iod có màu tím và khi được làm lạnh thì hóa rắn.

Trong dung dịch tinh bột loãng, iod cho màu lam thẫm, màu này biến mất khi đun nóng và trở lại khi để nguội.

#### b. Hóa tính:

Tính chất hóa học điển hình của các halogen là tính oxy hóa rất mạnh. Tính chất này giảm dần từ  $F_2$  đến At phù hợp với chiều giảm độ âm điện và thế điện cực chuẩn của halogen (Flor tuy có ái lực e bé hơn Clor nhưng do có năng lượng liên kết nhỏ hơn và năng lượng Hydrat hóa lớn hơn nên vẫn hoạt động hơn Clor).

Để thấy rõ hoạt tính hóa học của các halogen giảm từ Flo đến iod, ta hãy xét vài phản ứng điển hình:

- $F_2$  có thể tác dụng với hầu hết các nguyên tố trừ  $O_2$  và  $N_2$ .
- $Cl_2$  tác dụng với hầu hết nguyên tố trừ O, N, C, Ir
- $Br_2$  tác dụng với các nguyên tố giống  $Cl_2$  nhưng các phản ứng xảy ra kém mãnh liệt hơn.
- $I_2$  tác dụng trực tiếp với một số nguyên tố ít hơn.
- + Với cùng một nguyên tố, phản ứng của các halogen xảy ra theo một mức độ mãnh liệt giảm dần từ  $F_2$  đến  $I_2$ .

VD: Với  $H_2$

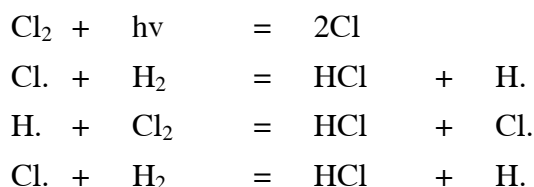
\* Flo cho phản ứng nổ với hydro ngay trong bóng tối và ở nhiệt độ rất thấp khi Flo còn ở thể rắn vào Hydro ở thể lỏng



\* Clo chỉ cho phản ứng nổ với Hydro khi đặt ra ngoài ánh sáng chói của Mặt trời hay dùng lửa để đốt



Phản ứng này là phản ứng dây chuyền điển hình, đầu tiên do sự hấp thụ năng lượng từ ánh sáng hoặc do đốt nóng, phân tử  $\text{Cl}_2$  phân ly thành nguyên tử, sau đó mỗi nguyên tử Clo cho phản ứng dây chuyền theo cơ chế gốc tự do.



.....

\* Brom hoạt động kém Clo, phải đốt nóng thì phản ứng mới có tốc độ thấy được.



\* Iod hoạt động còn kém hơn nữa, phải đốt nóng mạnh mới có phản ứng thuận nghịch và thu nhiệt

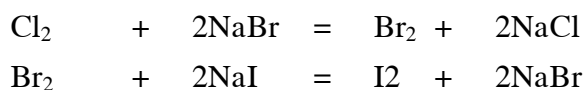


+ Một halogen hoạt động có thể tác dụng với muối halogen giải phóng ra halogen kém hoạt động hơn.

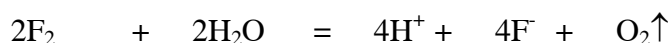
\* Khí Flo khô có thể đẩy Clo ra khỏi muối Clorua.

\* Trong dung dịch, Clo đẩy Brom ra khỏi Bromua, Iod ra khỏi iodua.

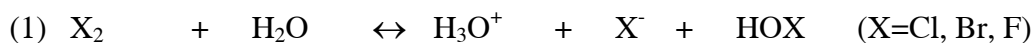
\* Brom đẩy được Iod ra khỏi iodua.



+ Khi tan trong nước, halogen tác dụng với nước



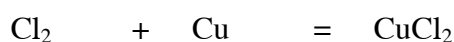
Đối với Clo và Brom, quá trình oxy hóa nước giải phóng oxy có thể xảy ra về mặt nhiệt động học nhưng đòi hỏi những năng lượng hoạt hóa cao nên phản ứng xảy ra theo hướng khác:



Từ Clo đến Flo, cân bằng chuyển dịch về trái, ta có các hằng số cân bằng lần lượt như sau :  $\text{Cl}_2$  :  $4,2 \cdot 10^{-4}$  ;  $\text{Br}_2$  :  $7,2 \cdot 10^{-9}$ ,  $\text{F}_2$  :  $2 \cdot 10^{-13}$

- Tác dụng với kim loại: Với những kim loại có tính dương điện mạnh như Na, K, Mg...halogen có thể cho phản ứng ngay ở nhiệt độ thường. Halogen tác dụng với

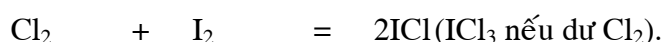
những kim loại có nhiều mức oxy hóa cho các halogenua kim loại ứng với số oxy hóa cao nhất.



Các halogenua kim loại hay kim loại có thể chuyển từ mức oxy hóa thấp đến mức oxy hóa cao hơn khi bị oxy hóa bởi những halogen tương ứng.



+ Tính khử: Không thể hiện đối với Flo và Clo nhưng tăng lên từ Brom đến At khi tác dụng với những chất oxy hóa mạnh



## 2. Trạng thái tự nhiên:

Là những nguyên tố hoạt động nên các halogen không tồn tại ở trạng thái tự do mà chỉ tìm thấy ở dạng hợp chất, thường là những halogen kim loại mạnh (Na, K, Ca, Mg...)

Hàm lượng Cl = F = 0,02%, Br =  $3 \cdot 10^{-5}\%$ , I =  $4 \cdot 10^{-6}\%$  tổng số nguyên tử.

- Flo có trong khoáng vật Florit ( $\text{CaF}_2$ ).

trong quặng Flo - Apatit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$

trong quặng Cyolit  $\text{Na}_3[\text{AlFe}]$

trong xương và men răng

- Clo có nhiều nhất trong NaCl, nước biển chứa trung bình 3%NaCl

$1\text{m}^3$  nước biển chứa 18,2Kg NaCl

trong  $\text{MgCl}_2$  (cũng trong nước biển)

trong khoáng vật Sylvinit  $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ , Carnelit  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

- Brom và iod: ở dạng muối tương tự như Clo ( $\text{NaBr}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{MgBr}_2$ ) thường đi theo các hợp chất tương ứng của Clo nhưng với lượng ít hơn nhiều ( $1\text{m}^3$  nước biển chứa 70g Brom và 2,3g iod). iod có dưới dạng iodat và rong biển.

## 3. Ứng dụng:

- Flo được dùng để Flo hóa các Hydro carbon tạo thành những hợp chất có tính chất đặc biệt như chất làm lạnh thượng hạng Freon ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ), dầu nhờn để bôi trơn máy và nhiều chất dẻo thượng hạng như Teflon...

- Clo là nguyên tố có nhiều ứng dụng quan trọng trong thực tế nhất:

+ Làm trắng mọi thứ sợi Cellulose, không dùng cho lụa, len vì tính oxy hóa quá mạnh của nó làm hỏng các thứ sợi động vật

+ Điều chế Clorua tẩy màu như nước Javel, Clorua vôi, tổng hợp HCl, dùng để diệt trùng nước uống (0,002g Cl/lít).

- Clo là một chất độc, nhiều hợp chất của nó còn độc gấp bội nên hiện nay dùng để sản xuất thuốc trừ sâu như  $C_6H_6Cl_6$ , DDT (dicloro diphenyl tricloetan).

- Dùng để điều chế một số dung môi quan trọng như  $CCl_4$ ,  $C_2H_2Cl_4$ .

- Brom:

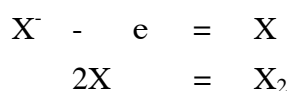
+ Dùng trong kỹ nghệ điện ảnh, phim ảnh, giấy ảnh.

+ Dùng làm dược phẩm, NaBr là thuốc an thần.

- Iod là chất khử trùng tốt nhất đối với vết thương, thường dùng dưới dạng rượu iod, vừa diệt trùng vừa kích thích các mô phát triển làm cho vết thương mau lành.

#### 4. Điều chế:

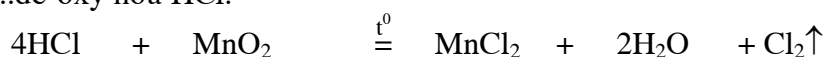
Phương pháp dùng để điều chế các halogen là dựa trên phản ứng oxy hóa các halogenua.



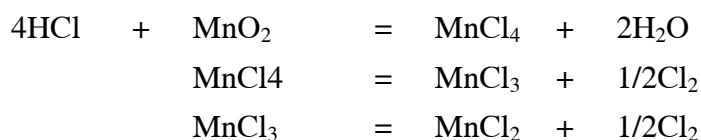
- Flo là chất oxy hóa mạnh nhất nên không có chất nào oxy hóa được  $F^-$ . Phương pháp duy nhất là oxy hóa  $F^-$  bằng điện phân, nó oxy hóa mãnh liệt ở anot giải phóng  $F_2$ . người ta điện phân  $KHF_2$  nóng chảy hay dung dịch  $KHF_2$  trong HF lỏng.

- Clo : oxy hóa các Clorua

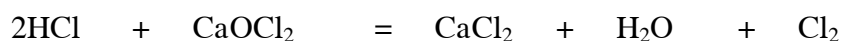
+ Trong phòng thí nghiệm: dùng chất oxy hóa mạnh như  $MnO_2$ ,  $KMnO_4$ ,  $CaOCl_2$ ... để oxy hóa HCl.



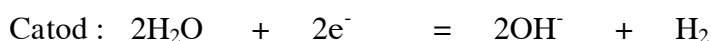
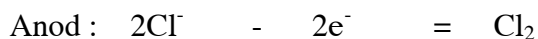
Thật ra có những phản ứng nối tiếp nhau :



Chính  $MnCl_3$  làm cho dung dịch có màu nâu sẫm

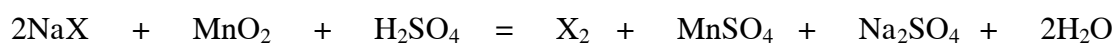


+ Trong công nghiệp : điện phân dung dịch NaCl hay NaCl nóng chảy với bình điện phân có màng ngăn 2 điện cực, anot bằng than chì, catot bằng sắt

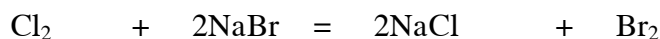


Sản phẩm chính thu được là NaOH.

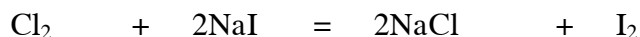
- Brom và iod : điều chế tương tự như Clo



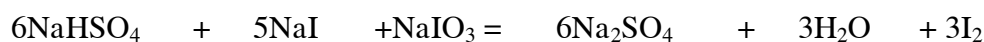
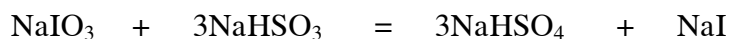
+ Trong nông nghiệp : dùng một lượng Clo vừa đủ để oxy hóa  $\text{Br}^-$  trong nước cái ruộng muối, nước cái mỏ KCl.



Hay oxy hóa I trong tro tảo, nước giếng dầu.



Hay dùng  $\text{NaHSO}_3$  khử iodat theo 2 giai đoạn



### III. HỢP CHẤT

#### 1. Hydro Halogenua :

Các hydro halogenua có công thức chung là HX, trong dung dịch chúng có tính axit, muối của chúng có công thức chung là MX.

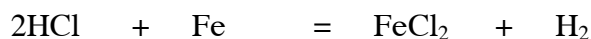
#### a. Lý tính

- Ở điều kiện bình thường chúng là những chất khí không màu, có mùi xốc khó ngửi và độc.

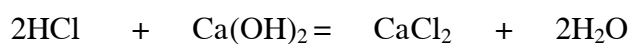
Một số đặc điểm của HX :

	HF	HCL	HBr	HI
$\Delta H^0_{tt}$ (Kcal/ptg)	-64,26	-22,08	-8,60	+6,22
$\Delta G^0_{tt}$ (Kcal/ptg)	-64,59	-22,75	-12,8	0,31
$d_{\text{H-Hal}}$ (Kcal/ptg)	0,92	1,28	1,41	1,60
$E_{\text{H-Hal}}$ (Kcal/ptg)	135,1	103,1	87,08	71,05
Momen lưỡng cực (D)	7	1	0,82	0,38
% ion của liên kết	1,91	1,08	12	5
$T^0_{nc}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	43	17	-88	-51
$T^0_s$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	-83	-114	-68	-36
Độ hòa tan ở $10^{\circ}\text{C}$ (mol/l)	19,5	-85	15	12
Độ điện ly $\alpha$ của dung dịch 0,1M	vô hạn	14 0,926	0,935	0,950
	0,090			





Với các oxyt và hydroxyt kim loại, phản ứng xảy ra dễ dàng hơn với kim loại

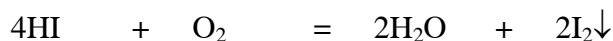


- **Tính khử**: Trừ HF, các hydrohalogenua khác đều thể hiện tính khử. Tính khử tăng dần từ HF đến HI theo độ kém bền của liên kết H - X, vì độ sai biệt năng lượng của 2 Orbital 1s của H và np của X tăng dần từ F đến I → khả năng nhường điện tử của X<sup>-</sup> tăng dần từ F đến I.

+ HF không thể hiện tính khử.

+ HCl có tính khử yếu, chỉ thể hiện khi tác dụng với chất oxy hóa mạnh như MnO<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub>, KClO<sub>3</sub> ...

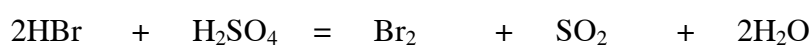
+ Nếu bỏ ngoài ánh sáng và không khí thì dung dịch HCl không bị biến đổi, dung dịch HBr bị oxy hóa chậm, vàng dần, dung dịch HI bị phân hủy nhanh hơn



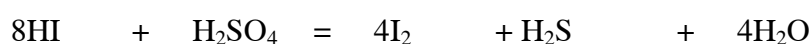
+ Đối với H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đặc thì :

HCl không khử được H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

HBr khử được H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> về SO<sub>2</sub>



HI khử H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đến H<sub>2</sub>S



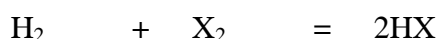
### c. Ứng dụng

- HCl : Dùng để điều chế Vinyl clorua từ Axetylen, các muối clorua kim loại, dược phẩm, phẩm nhuộm.

- HF : Để điều chế Cryolit nhân tạo (K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>), dùng để sản xuất ween, khắc thủy tinh.

### d. Điều chế

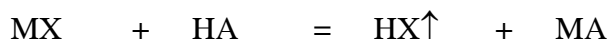
- Phương pháp tổng hợp: phương pháp này dựa vào ái lực lớn của các halogen với hydro :



Phương pháp là phương pháp số 1 để điều chế HCl hiện nay trên thế giới. Trong tổng hợp HCl, người ta dùng Cl<sub>2</sub> và H<sub>2</sub> là sản phẩm phụ của quá trình điện phân dung dịch NaCl khi sản xuất NaOH. Cho Clo đi vào giữa ngọn lửa của hydro. Hỗn hợp cháy, nhiệt độ lên đến 2300<sup>0</sup>C tạo ra khí HCl, sau đó làm nguội và cho tan trong nước nguyên chất sẽ thu được acid rất tinh khiết.

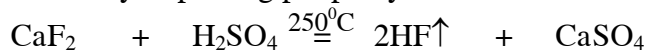


- Tác dụng của một acid khó bay hơi trên một halogenua kim loại: phương pháp này dựa vào tính dễ bay hơi của các halogenua.

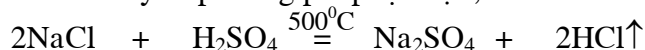


Trong công nghiệp, người ta dùng  $H_2SO_4$  đặc nóng để điều chế HF và HCl

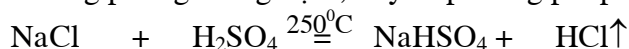
\* Đối với HF: Đây là phương pháp duy nhất để điều chế nó đi từ  $CaF_2$



\* Đối với HCl: Đây là phương pháp lạc hậu, đi từ NaCl

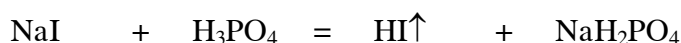
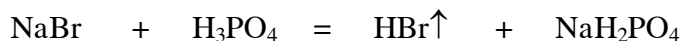


Tuy nhiên trong phòng thí nghiệm, đây là phương pháp tiện lợi hơn cả

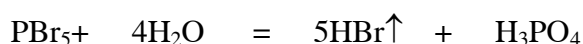
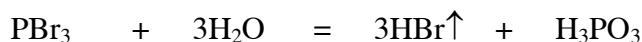


Không thể dùng  $H_2SO_4$ (đ) để điều chế HBr và HI vì  $H_2SO_4$  đặc nóng là chất oxy hóa mạnh sẽ oxy hóa HBr và HI cho ra  $Br_2$  và  $I_2$ .

\* Điều chế HBr, HI: Dùng  $H_3PO_4$  là một acid khó bay hơi và không có tính oxy hóa.

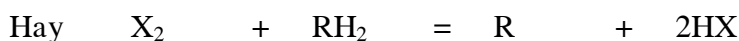
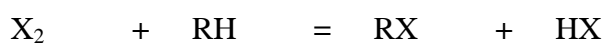


- Thủy phân các Photpho halogenua: các Photpho halogenua là những halogenua không kim loại, không bền, khi tiếp xúc với nước bị thủy phân hoàn toàn thành hydro halogenua.

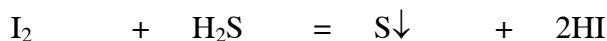


Phương pháp này thường dùng để điều chế HBr và HI. Trong thực tế người ta không đi từ Photpho halogenua mà cho 3 thứ halogen, photpho đỏ và nước tác dụng trực tiếp với nhau.

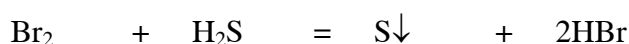
- Tác dụng của halogen với hợp chất chứa hydro: Phương pháp này dựa vào ái lực của halogen với hydro.



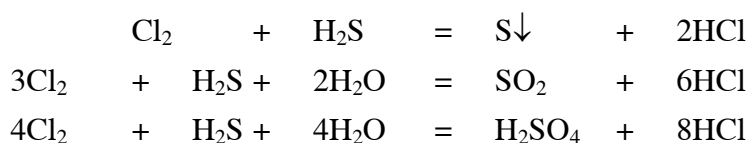
Phương pháp này thích hợp để điều chế HBr và HI, nhất là HI bằng cách cho một luồng khí  $H_2S$  đi qua nước iod:



Nước Brom có tính oxy hóa mạnh hơn nước Iod nên có thể oxy hóa  $H_2S$  thành những sản phẩm chứa S có mức oxy hóa cao hơn.

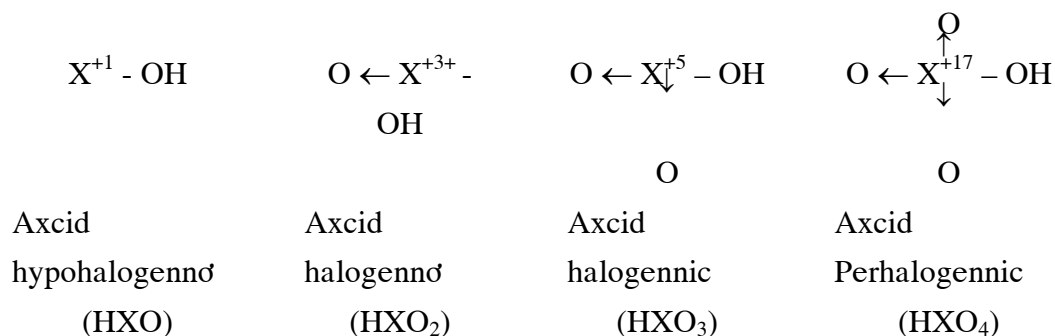


Với nước Clo, ta có:



## 2. Các hợp chất với OXY:

### a. Các oxy acid của halogen:



Trong đó dãy oxy acid của Clo là phong phú và quan trọng hơn cả.

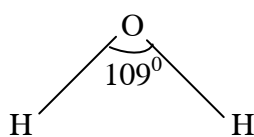
Theo thứ tự tăng dần số nguyên tử oxy thì độ mạnh của acid tăng lên, độ bền tăng lên và khả năng oxy hóa giảm xuống.

#### a.1 Các oxyt acid của Clo:

##### ► Tính chất chung:

Ngoài tính acid, chúng đều có tính oxy hóa mạnh. Muối của chúng bền hơn acid nên trong công nghiệp thường điều chế những muối để làm chất oxy hóa mạnh.

- Acid Hypoclorơ và muối Hypoclorit.



Là một acid không bền, chỉ được biết trong dung dịch loãng; ngay trong dung dịch loãng nó cũng tự phân hóa dần theo 3 hướng khác nhau:



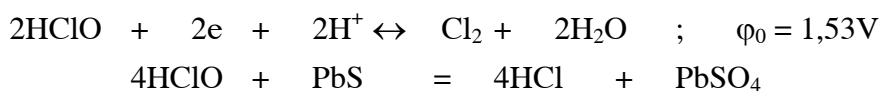
tốc độ tương đối của các phản ứng phụ thuộc vào điều kiện của thí nghiệm và thay đổi điều kiện ta có thể phân hóa theo một hướng:

(1) Diễn ra khi có ánh sáng mặt trời tác dụng trực tiếp hay có những chất thu dễ dàng oxy hay có vài chất xúc tác nhất định như muối Co...

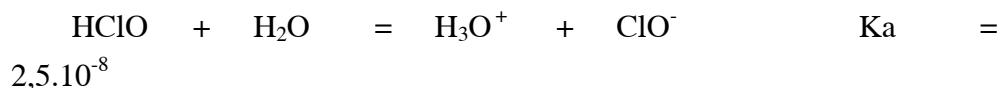
(2) Diễn ra khi có chất háo nước như CaCl<sub>2</sub>.

(3) Diễn ra khi đun nóng dung dịch.

Thường gặp nhất là (1)  $\rightarrow$  HClO có tính oxy hóa mãnh liệt, oxy hóa ở nhiệt độ thường trong môi trường, đưa chất phản ứng đến mức oxy hóa tối đa



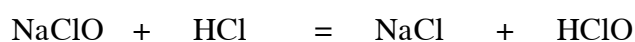
+ Là một acid rất yếu



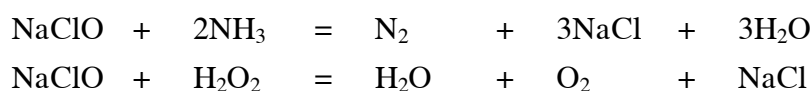
Ngay cả acid carbonic cũng đẩy nó ra khỏi muối Hypocloric



+ Điều chế: Cho muối Hypocloric tác dụng với acid loãng.



Muối hypoclorit bền hơn HClO nhưng khả năng oxy hóa cũng tương tự. Trong dung dịch, hypoclorit có thể oxy hóa  $\text{M}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{CO}^{2+}$  và  $\text{Fe}^{2+}$  thành hydroxyt kim loại có mức oxy hóa cao hơn,  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ,  $\text{Br}_2 \rightarrow \text{BrO}_3^-$ ,  $\text{I}_2 \rightarrow \text{IO}_3^-$

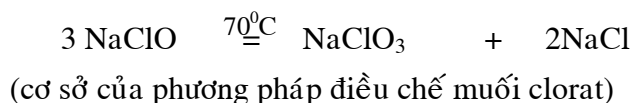


- Nước Javel: Là dung dịch nước của NaCl và NaClO được tạo nên khi điện phân dung dịch NaCl loãng (15 - 20%) trong bình điện phân không có màng ngăn 2 cực:

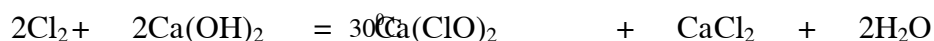


Nước Javel là chất lỏng không màu, mùi clo, có tính oxy hóa mãnh liệt trong mọi môi trường. Được dùng làm chất tẩy màu, khử độc, chất oxy hóa mạnh.

Muối NaClO bị nhiệt phân dễ dàng, đun nóng lên  $70^\circ\text{C}$ , nó chuyển thành muối clorat và clorua.

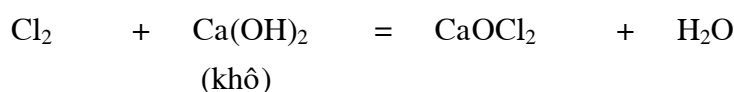


- Calci Hypoclorit  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  : Cho khí Clo tác dụng với vôi tôi khá ướt ở  $30^\circ\text{C}$



$\text{Ca}(\text{ClO})_2$  có tính chất tương tự như NaClO. Vì sự điều chế nó không được kinh tế nên trong công nghiệp chỉ điều chế một phẩm vật gần tương tự là Clorua vôi.

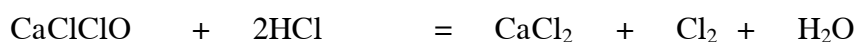
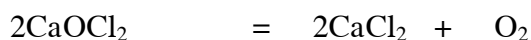
- Clorua vôi ( $\text{CaOCl}_2$ ) : Là một muối hỗn hợp của 2 acid Cl và  $\text{ClO}^-$ , được điều chế bằng cách cho khí Clo đi qua trên mặt một lớp vôi tôi khô và rời.



Là một chất bột màu trắng có tính oxy hóa mạnh, trong không khí bị phân hủy dần.



Nó được dùng làm chất sinh ra oxy hay clo.

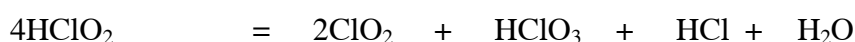


Clorua vôi là chất tẩy màu rất tốt, dùng để tẩy uế, tẩy trắng bột giấy, các sợi Cellulose, là chất khử độc vì nó có khả năng phản ứng với các chất hữu cơ.

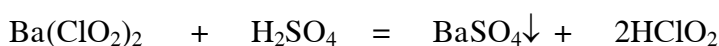
- Acid clorơ và muối clorit:

+ Acid clorơ: bền hơn HClO nhưng vẫn còn không bền nên có tính oxy hóa mạnh. HClO<sub>2</sub> mạnh hơn HClO nhưng vẫn còn yếu ( $K_a = 5.10^{-3}$ ) nên muối clorit bị thủy phân còn mạnh.

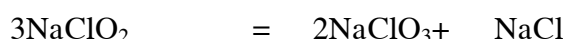
Trong dung dịch HClO<sub>2</sub> phân hủy theo phản ứng:



+ Điều chế: Cho muối Bari clorit tác dụng với H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> loãng.

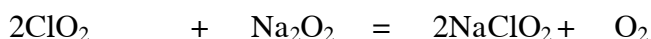


+ Muối clorit: Bền hơn acid clorơ và có tính oxy hóa tương tự. Khi đun nóng có phản ứng tự oxy hóa, tự khử biến thành clorat và clorua (đập mạnh nổ).



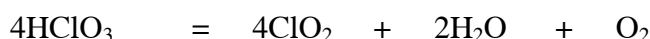
Các clorit khác với hypoclorit là chỉ thể hiện tính oxy hóa trong môi trường acid.

Trong công nghiệp, muối clorit được dùng làm chất tẩy màu. Natri clorit có thể được điều chế bằng tác dụng của ClO<sub>2</sub> với Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



- Acid Cloric và muối Clorat:

+ Acid Cloric: Bền hơn acid Clorơ nhưng vẫn không tồn tại được ở trạng thái tự do. Dung dịch đậm đặc chứa tối đa 40% HClO<sub>3</sub>, nếu đặc hơn thì có sự phân hóa:

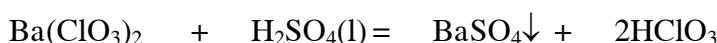


Có tính oxy hóa mạnh nhưng kém mãnh liệt hơn HClO<sub>2</sub>, trong dung dịch HClO<sub>3</sub> 40% làm bùng cháy các chất cháy được như giấy, rượu...

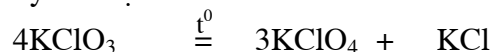


HClO<sub>3</sub> là một acid mạnh (tương đương với acid clohydric), hỗn hợp của nó với HCl là một chất oxy hóa mạnh kiểu cường thủy

+ Điều chế: bằng phản ứng trao đổi



+ Muối clorat: bền hơn acid cloric, có tính oxy hóa mạnh. Khi đun nóng các clorat có phản ứng tự oxy hóa tự khử:



Khi có mặt xúc tác thì phân hủy giải phóng oxy





## CHƯƠNG IX : ĐẠI CƯƠNG VỀ NGUYÊN TỐ CHUYỂN TIẾP

### I. CẤU TẠO NGUYÊN TỬ VÀ VỊ TRÍ CÁC NGUYÊN TỐ

Các nguyên tố chuyển tiếp bao gồm những nguyên tố họ d và họ f.

Các nguyên tố chuyển tiếp họ d gồm những nguyên tố có 2 lớp e bên ngoài chưa đầy đủ là ns và (n-1)d, trong đó phân lớp (n-1)d ứng với cấu hình (n-1)d<sup>1-10</sup>. Chúng gồm 4 nhóm chia làm 3 dãy.

Các nguyên tố họ f (thuộc họ lantan và actini) có ba lớp e bên ngoài chưa đầy đủ, trong đó có phân lớp (n-2)f. Nhìn chung, nguyên tử của các nguyên tố này có cấu hình e hoá trị là: (n-2)f<sup>1-14</sup>(n-1)d<sup>1</sup> hay <sup>0</sup>ns<sup>2</sup>.

Chúng gồm 14 nguyên tố họ Lantan và 14 nguyên tố họ Actini: Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg có nhiều tính chất giống nguyên tố chuyển tiếp nên được xếp vào loại các nguyên tố chuyển tiếp. Vậy ta có thể định nghĩa một cách tổng quát theo qui ước:

"Nguyên tố chuyển tiếp là những nguyên tố có phân lớp (n-1)d hay (n-2)f chưa đầy đủ e dưới bất cứ trạng thái oxy hoá nào của nguyên tố ấy".

Nguyên tử của các nguyên tố I<sub>B</sub>, II<sub>B</sub> các lớp d đã điền đủ e nhưng ở các trạng thái oxy hoá +2, +3 chúng có phân lớp d chưa đầy đủ e.

VD:    Cu<sup>2+</sup> : 3d<sup>9</sup>            Ag<sup>2+</sup> 4d<sup>9</sup>            Au<sup>3+</sup> 5d<sup>8</sup>

- Các nguyên tố chuyển tiếp họ d gồm 8 nhóm, chia làm 3 dãy

Dãy I	Se	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Z	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Cấu hình e	3d <sup>1</sup> 4	3d <sup>2</sup> 4	3d <sup>3</sup> 4	3d <sup>5</sup> 4	3d <sup>5</sup> 4	3d <sup>2</sup> 4	3d <sup>7</sup> 4	3d <sup>8</sup> 4s	3d <sup>10</sup> 4	3d <sup>10</sup> 4
hoá trị	s <sup>2</sup>	s <sup>2</sup>	s <sup>2</sup>	s <sup>1</sup>	s <sup>2</sup>	s <sup>2</sup>	s <sup>2</sup>	2	s <sup>1</sup>	s <sup>2</sup>
Dãy II	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Z	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Cấu hình e	4d <sup>1</sup> 5	4d <sup>2</sup> 5	4d <sup>4</sup> 5	4d <sup>5</sup> 5	4d <sup>6</sup> 5	4d <sup>7</sup> 5	4d <sup>8</sup> 5	4d <sup>10</sup> 5	4d <sup>10</sup> 5	4d <sup>10</sup> 5
hoá trị	s <sup>2</sup>	s <sup>2</sup>	s <sup>1</sup>	s <sup>1</sup>	s <sup>1</sup>	s <sup>1</sup>	s <sup>1</sup>	s <sup>0</sup>	s <sup>1</sup>	s <sup>2</sup>
Dãy III	La	Hf	Ta	W	Re	Cs	Ir	Pt	Au	Hg
Z	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80
Cấu hình e	5d <sup>1</sup> 6	5d <sup>2</sup> 6	5d <sup>3</sup> 6	5d <sup>4</sup> 6	5d <sup>5</sup> 6	5d <sup>6</sup> 6	5d <sup>7</sup> 6	5d <sup>9</sup> 6s	5d <sup>10</sup> 6	5d <sup>10</sup> 6
hoá trị	s <sup>2</sup>	s <sup>2</sup>	s <sup>2</sup>	s <sup>2</sup>	s <sup>2</sup>	s <sup>2</sup>	s <sup>2</sup>	1	s <sup>1</sup>	s <sup>2</sup>

- Các nguyên tố chuyển tiếp họ f thuộc loại nguyên tố hiếm tức là các nguyên tố có chỉ số clark  $<10^{-2}\%$  (chỉ số clark là chỉ số % khối lượng nguyên tử trong vỏ quả đất), phân tán trong tự nhiên, ít được nghiên cứu và sử dụng, khó điều chế.

<b>Họ</b>	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Zu
<b>Lantan</b>	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	76
<b>n</b>	$4f^2$	$4f^3$	$4f^4$	$4f^5$	$4f^6$	$4f^7$	$4f^7$	$4f^9$	$4f^{10}$	$4f^{11}$	$4f^{12}$	$4f^{13}$	$4f^{14}5$	$4f^{14}5$
<b>Z</b>	$5d^0$	$5^0d$	$5d$	$5^0d$	$5^0d$	$5d^1$	$5^1d$	$5^0d$	$5^0d$	$5^0d$	$5^0d$	$5^0d$	$^0d$	$d^1$
<b>Cấu hình e</b>	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$
<b>Hoá trị</b>														
<b>Họ</b>	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
<b>Actini</b>	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
<b>Z</b>	$5f^1$	$5f^2$	$5f^3$	$5f^4$	$5f^6$	$5f^7$	$5f^7$	$5f^9$	$5f^{10}$	$5f^{11}$	$5f^{12}$	$5f^{13}$	$5f^{14}6$	$5f^{14}6$
<b>Cấu hình e</b>	$6^1d$	$6^1d$	$6^1d$	$6^1d$	$6^0d$	$6^0d$	$6^1d$	$6^0d$	$6^0d$	$6^0d$	$6^0d$	$6^0d$	$^0d$	$d^1$
<b>Hoá trị</b>	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$

## II. ĐẶC TÍNH CHUNG

Như chúng ta đã biết, tính chất của các nguyên tố trước hết được xác định bởi các e ở lớp ngoài cùng và năng lượng của chúng với hạt nhân hay nói cách khác, số e ở lớp ngoài cùng và năng lượng liên kết giữa chúng với hạt nhân đã quyết định tính chất hoá trị của nguyên tố.

Các nguyên tố chuyển tiếp vì số phân lớp  $(n-1)d$  chưa điền đủ e nên gây ra một số tính chất đặc trưng so với các nguyên tố thuộc phân nhóm chính.

**1. Chúng là những kim loại:** (Vì số e hoá trị tăng lên nhờ các d nên lực liên kết trong tinh thể cũng tăng lên, do đó các kim loại chuyển tiếp thường cứng). Mặt khác sự hiện diện của nhiều e hóa trị cho phép ta giải thích tính dẫn điện và dẫn nhiệt tốt của các kim loại chuyển tiếp.

### 2. Sự ion hoá:

Vì các nguyên tố chuyển tiếp chỉ khác nhau ở số e thêm vào phụ tầng d nên tính chất của các nguyên tố đó khác nhau rất ít.



VD: Xét các nguyên tố thuộc chu kỳ 4. Khi đi từ Sc đến Zn, kích thước các nguyên tố giảm dần, điều này kéo theo sự tăng năng lượng ion hoá nhưng vì các e chỉ thêm vào phụ tầng 3d nên bán kính nguyên tử giảm rất ít do đó năng lượng ion hóa tăng lên cũng rất ít.

Sau đây là năng lượng cần thiết để tạo thành  $M^{2+}$  của các nguyên tố chuyển tiếp chu kỳ 4:

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
471	483	541	532	556	583	596	646	630,5

Cr và Cu có năng lượng ion hoá cao một cách bất thường, có lẽ do hiệu quả của sự phá vỡ trạng thái bán bão hòa và bão hòa ở phụ tầng d của Cr và Cu

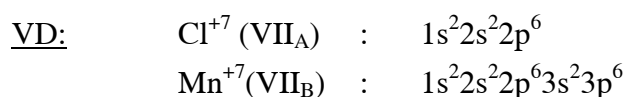
### **3. Có nhiều trạng thái oxy hoá:**

Trong nhóm các nguyên tố chuyển tiếp, ngoại trừ Sc, Y và La chỉ có một trạng thái oxy hoá +3, còn các nguyên tố khác đều có ít nhất là hai trạng thái oxy hoá, đó là do các e của phân lớp (n-1)d cũng góp phần cùng với e s để tạo thành các trạng thái oxy hóa đó.

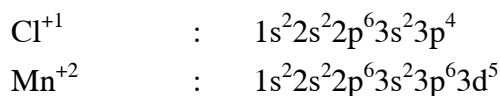
Trạng thái dương thấp nhất là ứng với sự mất đi  $2e ns^2$ . Các trạng thái khác có thể cạnh tranh nhau 1 đơn vị ứng với sự mất đi các ed.

VD: Ru có 6 trạng thái oxy hóa là +2, +3, +4, +5, +6, +7

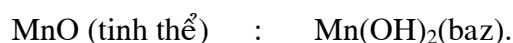
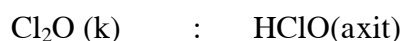
Ứng với trạng thái oxy hóa cao thì tính chất của các nguyên tố chuyển tiếp gần giống với nguyên tố phân nhóm chính cùng nhóm, ngược lại ứng với trạng thái oxy hóa thấp thì tính chất của chúng khác nhau nhiều.



→  $Cl_2O_7$ ,  $Mn_2O_7$  : trạng thái lỏng ở điều kiện thường, kém bền, là anhydric của axit mạnh  $HClO_4$ ,  $HMnO_4$ .



$Mn^{2+}$  còn orbital (n-1)d → tính chất của  $Cl^{+1}$  khác tính chất của  $Mn^{2+}$



### **4. Tính mang màu:**

Kim loại chuyển tiếp và hợp chất của chúng thường mang màu, điều này cũng do sự hiện diện của các ed

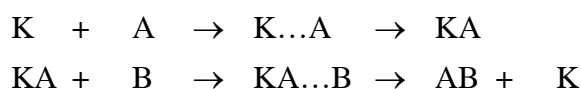
Ta biết ánh sáng trắng mang tất cả các màu, mỗi màu ứng với một năng lượng xác định. Khi ánh sáng trắng tác dụng lên một nguyên tử, năng lượng của ánh sáng chỉ truyền được vào nguyên tử nếu năng lượng này bằng đúng năng lượng cần để ed nhảy lên một mức năng lượng cao hơn. Ở các nguyên tố chuyển tiếp, năng lượng cần để các ed nhảy lên mức cao hơn bằng đúng năng lượng của một số màu trong ánh sáng khả kiến. Do đó khi ánh sáng trắng được chiếu lên một hợp chất nguyên tố chuyển tiếp, một vài màu đã bị hấp thụ do sự kích thích của các ed đó. Ánh sáng còn lại bây giờ bị thiếu đi một số màu nên không còn trắng nữa mà có màu phụ của màu bị hấp thụ. Đó là màu của kim loại chuyển tiếp hoặc hợp chất của chúng.

VD: Một vài hợp chất của Ni hấp thụ ánh sáng đỏ nên màu còn lại là màu xanh lá cây.

### 5. Tính xúc tác:

Theo thuyết hợp chất trung gian : "Khi chất xúc tác tương tác với phức chất tạo hợp chất trung gian, hợp chất này không bền nhanh chóng tương tác với phức chất kia tạo thành phức chất sản phẩm phản ứng còn chất xúc tác giữ nguyên thành phần".

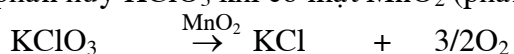
Sơ đồ:



Không bền

Các nguyên tố chuyển tiếp có khả năng hình thành nhiều hợp chất ứng với các trạng thái oxy hóa khác nhau nên chúng có hoạt tính xúc tác.

VD: Sự phân hủy  $KClO_3$  khi có mặt  $MnO_2$  (phản ứng điều chế oxy).



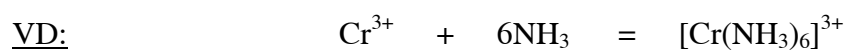
Phản ứng này tiến hành được do tạo thành hợp chất trung gian  $Mn_2O_3$  (không bền)  $\rightarrow MnO_2 + O_2$

### 6. Tính thuận từ:

Nguyên tử của các nguyên tố chuyển tiếp, cũng như hợp chất của chúng với phân lớp e (n-1)d chưa đầy đủ có một số e chưa ghép đôi nên thường là những chất thuận từ. Ngoài ra một số nguyên tố chuyển tiếp có thể thể hiện tính sắt từ (tính thuận từ ở mức độ cao).

### 7. Khả năng tạo phức:

Ở nguyên tố chuyển tiếp có các phân mức  $(n-1)d$   $ns$  có orbital trống nên nó dễ tham gia tạo liên kết phối trí với các chất khác hình thành phức chất.



6 phân tử  $\text{NH}_3$  đã cho 6 đôi e dư của nó vào các orbital trống của  $\text{Cr}^{3+}$  có cơ cấu e.

