

BÀI 6: DUNG DỊCH CÁC CHẤT ĐIỆN LI

1. Một số khái niệm và đại lượng về dung dịch chất điện li

1.1. Thuyết điện li. Arêniux - 1884 (Arrhenius - Thụy Điển)

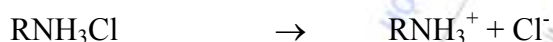
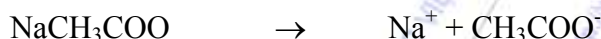
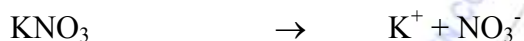
Những chất ở trạng thái hòa tan hay nóng chảy có khả năng dẫn điện được gọi là các chất điện li. Trong nước chất điện li phân li thành các ion dương và âm.

Tùy thuộc vào khả năng phân li của các chất điện li trong dung dịch, người ta phân chia chúng thành các chất điện li yếu và chất điện li mạnh.

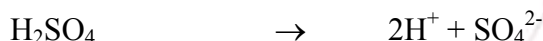
* **Chất điện li mạnh** là những chất có khả năng phân li hoàn toàn thành các ion trong dung dịch, thường là những hợp chất có liên kết ion hay liên kết cộng phân cực mạnh.

Ví dụ:

- Tất cả các muối vô cơ và hầu hết các muối hữu cơ như:



- Một số axit, bazơ vô cơ mạnh như:



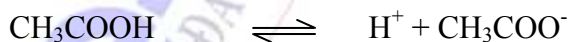
* **Chất điện li yếu** là những chất phân li không hoàn toàn trong dung dịch, thường là những chất có liên kết cộng phân cực yếu hay liên kết cho nhận.

Ví dụ:

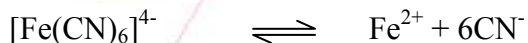
- Một số axit và bazơ vô cơ yếu như:



- Hầu hết các axit bazơ hữu cơ như:

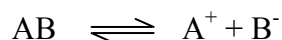


- Các ion phức như:



1.2. Hằng số điện li

Đối với chất điện li yếu, quá trình điện li của chúng trong dung dịch thực chất là một quá trình thuận nghịch, nghĩa là trong dung dịch có cân bằng động giữa các phân tử và các ion phân li ra:



Hằng số cân bằng của quá trình phân li một chất điện li yếu:

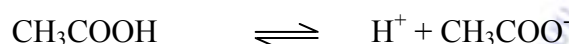
$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

được gọi là hằng số điện li, kí hiệu là K.

K là đại lượng đặc trưng cho các chất điện li yếu, nó phụ thuộc vào bản chất chất điện li, nhiệt độ và dung môi, K càng lớn thì khả năng phân li càng nhiều.

Nếu AB là một axit yếu thì K được gọi là hằng số điện li của axit, kí hiệu K_a .

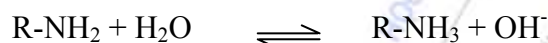
Ví dụ:



$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Nếu AB là một bazơ yếu thì K được gọi là hằng số điện li của bazơ, kí hiệu K_b .

Ví dụ:



$$K_b = \frac{[RNH_3^+][OH^-]}{[RNH_2]}$$

Nếu AB là một ion phức thì K được gọi là hằng số không bền, kí hiệu K_{kb} .

Ví dụ:



$$K_{kb} = \frac{[Fe^{2+}][CN^-]^6}{[Fe(CN)_6]^{4-}}$$

Trong tính toán người ta sử dụng đại lượng pK với qui ước $pK = -\lg K$. Như vậy, tương ứng ta sẽ có pK_a , pK_b , pK_{kb} ... Một chất điện li có pK càng nhỏ thì có khả năng điện li càng mạnh trong dung dịch.

1.3. Độ điện li

Khả năng phân li của các chất điện li trong dung dịch còn được đánh giá qua một đại lượng gọi là độ điện li của dung dịch, kí hiệu là α .

Độ điện li là tỉ số giữa số phân tử đã phân li thành ion n và tổng số phân tử đã hòa tan n_0 .

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

Độ điện li được biểu diễn bằng phần trăm (%).

Ví dụ: Dung dịch HF trong nước nồng độ 0,1M ở 25°C có $\alpha = 0,09$ hay 9%. Điều đó có nghĩa là cứ hòa tan 100 phân tử thì có 9 phân tử phân li thành ion.

Đối với dung dịch các chất không điện li, ví dụ: đường... thì $\alpha = 0$.

Đối với dung dịch các chất điện li mạnh, phân li hoàn toàn thì $\alpha = 1$.

Như vậy độ điện li có thể có giá trị $0 \leq \alpha \leq 1$.

Tuy nhiên trong thực tế khi xác định độ điện li (ví dụ bằng phương pháp đo độ dẫn điện) của dung dịch những chất điện li mạnh, ví dụ: HCl, NaOH, K_2SO_4 ,... thì α thường < 1 (nó chỉ $= 1$ khi dung dịch được pha loãng vô cùng). Sở dĩ như vậy là vì ở những dung dịch có nồng độ cao xảy ra tương tác tĩnh điện giữa các ion hoặc sự tụ hợp giữa các ion với phân tử.

K chỉ phụ thuộc vào bản chất dung môi và nhiệt độ, trong khi đó α còn phụ thuộc vào cả nồng độ. Như vậy K đặc trưng cho khả năng điện li của một chất điện li yếu, còn α đặc trưng cho khả năng điện li của một dung dịch điện li nói chung.

Giữa K của một chất điện li yếu và α có mối tương quan như sau:

Nếu AB là chất điện li yếu có hằng số điện li K, trong dung dịch có cân bằng:



Gọi nồng độ ban đầu của AB là C, độ điện li của nó ở nồng độ này là α .

Sau khi cân bằng điện li được thiết lập có $[A^+] = [B^-] = C\alpha$ và $[AB] = C - C\alpha$

Theo định nghĩa:

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{C\alpha C\alpha}{C(1 - \alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Khi $\alpha \ll 1$ ($\alpha < 0,1$) có thể coi $1 - \alpha \approx 1$, khi đó ta có biểu thức đơn giản hơn:

$$\alpha \approx \frac{K}{C}$$

Các biểu thức trên cho phép tính hằng số K khi biết độ điện li α ở một nồng độ xác định và ngược lại.

Ví dụ 1: Tính hằng số điện li của CH_3COOH biết rằng dung dịch 0,1M có độ điện li 0,0132

$$K = \frac{(0,0132)^2 \cdot 10^1}{1 - 0,0132} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

Ví dụ 2: Hằng số điện li của $HNO_2 = 5 \cdot 10^{-4}$. Hỏi dung dịch có nồng độ bao nhiêu để điện li bằng 20%

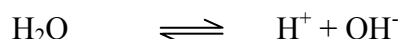
$$C = \frac{K}{\alpha^2} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{(0,2)^2} = 1,25 \cdot 10^{-2} M$$

Biểu thức cho thấy: **Độ điện li tỉ lệ nghịch với căn bậc 2 của nồng độ chất điện li**. Đó là nội dung của định luật pha loãng Oxvan.

Khi nồng độ giảm, nghĩa là khi pha loãng thì độ điện li α của dung dịch tăng lên.

1.4. Sự điện li của nước - Tích số ion của nước - pH

Nước là chất điện li rất yếu.



hằng số điện li của nước ở 20°C:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \quad [\text{H}_2\text{O}] \approx 55,5 \text{ mol/l}$$

Từ đó: $K_n = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 55,5 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = 10^{-14}$ gọi là tích số ion của nước.

Như vậy trong nước $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/l}$.

Trong dung dịch nước, bất kỳ nồng độ ion H^+ hay OH^- có thể thay đổi nhưng tích số nồng độ của chúng luôn luôn bằng 10^{-14} mol/l .

Để đặc trưng cho độ axit, bazơ hay trung tính của một dung dịch, người ta sử dụng một đại lượng gọi là pH

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

Nước nguyên chất có $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ pH = 7

Dung dịch axit có $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ pH < 7

Dung dịch bazơ có $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$ pH > 7

1.5. Chất chỉ thị pH

Các chất chỉ thị pH là các chất có màu sắc thay đổi phụ thuộc vào pH. chúng thường là axit hay bazơ hữu cơ yếu mà dạng phân tử và dạng ion có màu khác nhau.

Ví dụ:

Một chất chỉ thị pH là axit thì trong dung dịch có cân bằng phân li:



	Màu dạng axit	Màu dạng bazơ	pH chuyển màu
Phenolphthalein	không màu	hồng	8 - 10
Quì tím	hồng	xanh	5 - 8
Metyl đỏ	hồng	vàng	4,4 - 6,2
Metyl da cam	da cam	vàng	3,1 - 4,5

Đại lượng đặc trưng đối với mỗi chất chỉ thị pH là khoảng chuyển màu của chất chỉ thị. Đó là **khoảng pH mà chất chỉ thị bắt đầu chuyển từ một màu này sang hoàn toàn một màu khác (từ màu dạng axit sang màu dạng bazơ)**.

Ví dụ: Với metyl đỏ thì ở pH < 4,4 có màu hồng (màu dạng axit).
ở 4,4 < pH < 6,2 màu hồng chuyển dần sang vàng
ở pH > 6,2 có màu vàng (màu dạng bazơ)

Sử dụng chất chỉ thị pH thích hợp có thể đánh giá sơ bộ pH của một dung dịch trong khoảng nào.

Ví dụ:

- Nếu nhỏ phenolphthalein vào một dung dịch thấy xuất hiện màu hồng thì chứng tỏ dung dịch có pH > 8.

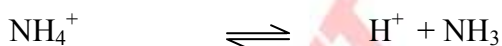
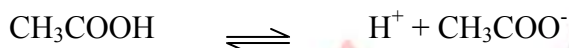
- Nếu nhỏ metyl đỏ vào một dung dịch thấy xuất hiện màu hồng thì dung dịch có pH < 4,4. Nếu có màu vàng thì pH của dung dịch lớn hơn 6,2.

Để xác định pH bằng các chất chỉ thị màu pH một cách chính xác hơn, người ta thường dùng dung dịch chỉ thị tổng hợp. Đó là một dung dịch chứa nhiều chất chỉ thị pH có các khoảng chuyển màu khác nhau và do đó nó sẽ có màu xác định tại một pH xác định. Tương tự, người ta cũng dùng giấy đo pH. Đó là giấy đã được tẩm chỉ thị tổng hợp.

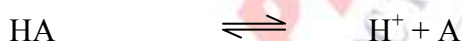
2. Axit và bazơ

2.1. Thuyết proton về axit - bazơ. Bronstet, 1923 (Bronsted - Đan Mạch)

Theo Bronstet: **axit là chất có khả năng nhường proton, bazơ là chất có khả năng nhận proton:**



hay tổng quát ta có:

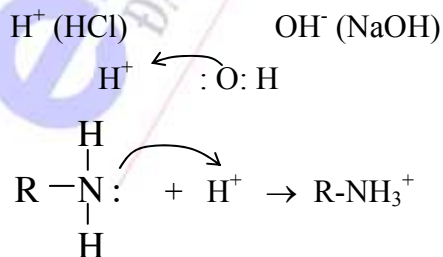


Một axit HA khi phân li cho ra proton và một bazơ A⁻.

HA/A⁻ được gọi là một cặp axit - bazơ liên hợp.

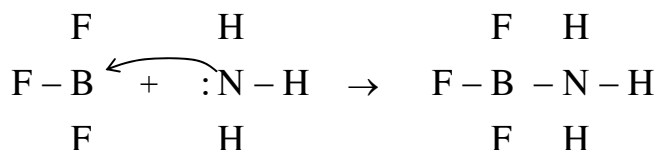
2.2. Thuyết electron về axit - bazơ của Liuyt (Lewis)

Axit là chất có khả năng nhận cặp electron, còn bazơ là chất có khả năng cho cặp electron.



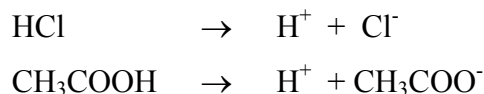
Theo định nghĩa của Lewis thì những phản ứng không có sự trao đổi proton cũng thuộc loại phản ứng axit - bazơ.

Ví dụ:

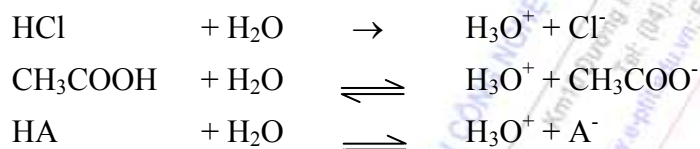


Thuyết Lewis thường được sử dụng trong hóa học hữu cơ.

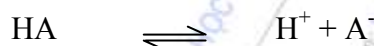
2.3. Sự điện li của axit và bazơ trong nước



Vì ion H^+ có thể tích nhỏ nên mật độ điện tích lớn do đó nó có thể tham gia vào tương tác với các phân tử nước tạo ra ion hidroxoni H_3O^+ . Vì vậy phản ứng phân li của axit thực chất là phản ứng của nó với nước.



Tuy nhiên để đơn giản, người ta vẫn viết:



và hằng số điện li vẫn được tính bằng biểu thức: $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$

Tương tự như vậy, sự điện li của một bazơ là phản ứng của nó với nước để tạo ra ion OH^- .

Ví dụ:



và hằng số điện li được tính bằng biểu thức: $K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$

Để thuận lợi, người ta còn dùng đại lượng $\text{p}K_a$ và $\text{p}K_b$ với qui ước:

$$\text{p}K_a = -\lg K_a \quad \text{và} \quad \text{p}K_b = -\lg K_b$$

Giữa K_a và K_b (hay $\text{p}K_a$ và $\text{p}K_b$) của một cặp axit - bazơ liên hợp có mối liên hệ sau đây:

$$\begin{array}{l}
 K_a \cdot K_b = K_n \\
 \text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_n = 14
 \end{array}$$

Ví dụ:

Đối với cặp: $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$



$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Sự điện li của bazơ liên hợp: $CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$

$$K_b = \frac{[OH^-][CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

Từ đó $K_a \cdot K_b = [H^+][OH^-] = K_n$ hay $pK_a + pK_b = pK_n = 14$

Chú ý: Đối với một cặp axit - bazơ liên hợp dạng axit càng mạnh thì dạng bazơ liên hợp càng yếu.

Bảng 1. Hằng số điện li (K_a) và pK_a của một số axit yếu

Tên axit	Công thức phân tử	K_a	pK_a
A. Oxalic	HOOC-COOH	$7,5 \cdot 10^{-2}$	1,27
		$5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27
A. Photphoric	H_3PO_4	$7,5 \cdot 10^{-3}$	2,13
		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
		$2,2 \cdot 10^{-12}$	11,66
A. Malonic	HOOCCH ₂ COOH	$1,5 \cdot 10^{-3}$	2,83
		$2,0 \cdot 10^{-6}$	5,70
A. Salixilic	O-HOC ₆ H ₄ COOH	$1,0 \cdot 10^{-3}$	3,00
A. Fumaric	HOOCCH=CHCOOH	$9,0 \cdot 10^{-4}$	3,05
		$3,0 \cdot 10^{-5}$	5,52
A. Xitric	CH ₂ COHCH ₂ (COOH) ₃	$8,0 \cdot 10^{-4}$	3,10
		$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,70
		$4,0 \cdot 10^{-6}$	6,39
A. Flohidric	HF	$6,5 \cdot 10^{-4}$	3,19
A. Nitơ	HNO ₂	$4,5 \cdot 10^{-4}$	3,35
A. Malie	HOOCCHOHCOOH	$4,0 \cdot 10^{-4}$	4,39
		$8,0 \cdot 10^{-6}$	5,10
A. Fomic	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
A. Lactic	CH ₃ CHOHCOOH	$1,4 \cdot 10^{-4}$	3,86
A. Benzoic	C ₆ H ₅ COOH	$6,5 \cdot 10^{-5}$	4,19
A. Xucxinic	HOOC(CH ₂) ₂ COOH	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
		$2,4 \cdot 10^{-6}$	5,63
A. Acrilic	CH ₂ =CHCOOH	$5,5 \cdot 10^{-5}$	4,26
A. Axetic	CH ₃ COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,76
A. Kaproic	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,81
A. Butiric	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	$1,5 \cdot 10^{-5}$	4,82
A. Izobutiric	CH ₃ CH ₂ CHCOOH	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,85
A. Propionic	CH ₃ CH ₂ COOH	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,85
A. Cacbonic	H ₂ CO ₃	$4,3 \cdot 10^{-7}$	6,37
		$5,6 \cdot 10^{-11}$	10,26
A. Sunfuhidric	H ₂ S	$1,1 \cdot 10^{-7}$	6,96
		$1,0 \cdot 10^{-14}$	14,00
A. Hipoclorơ	HClO	$3,1 \cdot 10^{-8}$	7,51
A. Xianhidric	HCN	$4,9 \cdot 10^{-10}$	9,31
A. Phenic	C ₆ H ₅ OH	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,00

Bảng 2. Hằng số điện li (K_b) và pK_b của một số bazơ yếu

Tên bazơ	Công thức phân tử	K_b	pK_b
Dietylamin	$(C_2H_5)_2NH$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	3,02
Etylamin	$C_2H_5NH_2$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	3,25
n-Butylamin	$CH_3(CH_2)_3NHS$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	3,39
Metylamin	CH_3NH_2	$3,7 \cdot 10^{-4}$	3,43
Amoniac	NH_3	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
Hidrazin	H_2N-NH_2	$1,7 \cdot 10^{-6}$	5,77
Tris		$1,2 \cdot 10^{-6}$	5,92
Hidroxyamin	H_2NOH	$1,1 \cdot 10^{-8}$	7,97
Piridin	C_5H_5NH	$1,7 \cdot 10^{-9}$	8,77
Anilin	$C_6H_5NH_2$	$3,8 \cdot 10^{-10}$	9,42
Ure	$(NH_2)_2CO$	$1,5 \cdot 10^{-14}$	13,82

2.4. pH của dung dịch axit mạnh, bazơ mạnh

* Axit mạnh phân li hoàn toàn trong dung dịch:



$$C_a \quad [H^+] = n \cdot C_a$$

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg n \cdot C_a$$

Ví dụ: Tính pH của dung dịch H_2SO_4 0,05M:

$$pH = -\lg 2 \cdot 0,05 = 1$$

* Bazơ mạnh phân li hoàn toàn trong dung dịch:



$$C_b \quad [OH^-] = n \cdot C_b$$

$$[H^+] = \frac{K_n}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{n \cdot C_b}$$

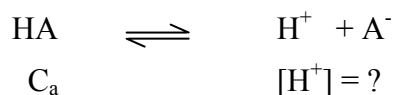
$$pH = -\lg \frac{10^{-14}}{n \cdot C_b} = 14 + \lg n \cdot C_b$$

Ví dụ: Tính pH của dung dịch $Ba(OH)_2$ 0,01M

$$pH = 14 + \lg 2 \cdot 0,01 = 12,3$$

2.5. pH của dung dịch axit yếu

Trong dung dịch axit yếu phân li theo phương trình:



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

Lưu ý rằng $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$, $[\text{HA}] = C_a - [\text{H}^+]$.

Thay vào biểu thức K_a :

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

Giải phương trình bậc hai này ta được $[\text{H}^+]$ và tính được pH.

Kinh nghiệm cho thấy khi C_a không quá nhỏ (không nhỏ hơn 0,01) và K_a không quá lớn (không lớn hơn 10^{-4}) thì có thể coi $C_a - [\text{H}^+] \approx C_a$.

Từ đó: $[\text{H}^+] = (K_a \cdot C_a)^{1/2}$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = \frac{1}{2} (-\lg K_a - \lg C_a)$$

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

Ví dụ: Tính pH của dung dịch axit axetic 0,01M biết $\text{p}K_a = 4,7$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (4,76 - \lg 10^{-2}) = 3,88$$

2.6. pH của dung dịch bazơ yếu

Trong dung dịch, bazơ yếu phân li theo phương trình:



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

Lưu ý rằng $[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$, $[\text{B}] = C_b - [\text{OH}^-]$.

Thay vào biểu thức K_b :

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_b - [\text{OH}^-]}$$

Giải phương trình bậc hai này ta được $[\text{OH}^-]$ và tính được $[\text{H}^+]$ và pH.

Trong trường hợp gần đúng coi $C_b - [\text{OH}^-] \approx C_b$

Từ đó: $[\text{OH}^-] = (K_b \cdot C_b)^{1/2}$

$$H^+ = \frac{10^{-14}}{(K_b \cdot C_b)^{1/2}}$$

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

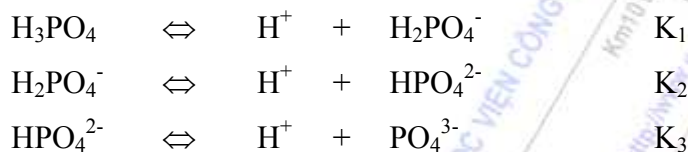
Ví dụ: Tính pH của dung dịch anilin nồng độ 0,01M, biết $pK_b = 9,4$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} (9,4 - \lg 10^{-2}) = 8,3$$

3. Sự điện li của các axit hay bazơ yếu nhiều nấc

Đối với những chất điện li này, ví dụ: H_3PO_4 , H_2CO_3 , $Pb(OH)_2$,... thì sự điện li trong dung dịch gồm nhiều nấc và mỗi nấc có một giá trị K điện li tương ứng.

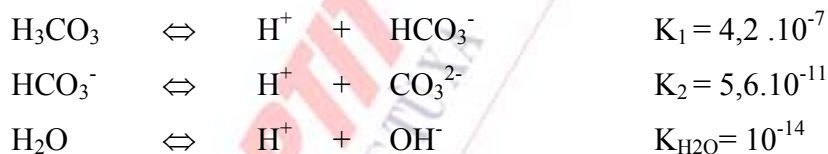
Ví dụ:



Hằng số điện li K_1 thường có giá trị lớn gấp hàng chục nghìn lần so với K_2 , vì vậy trong những tính toán thông thường người ta chỉ chú ý đến nấc phân li thứ nhất.

Ví dụ: Tính nồng độ các ion trong dung dịch H_2CO_3 0,1M

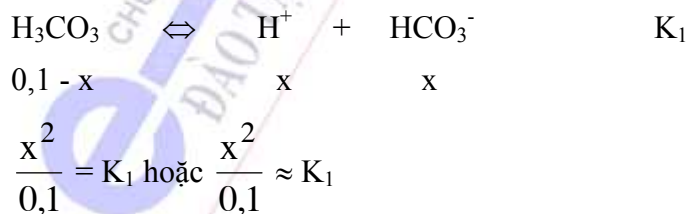
Trong dung dịch có cân bằng điện li sau đây:



Vì $K_1 \gg K_2$; $K_1 \gg K_{H_2O}$ nên có thể coi $[H^+]$ do HCO_3^- và H_2O phân li ra không đáng kể so với $[H^+]$ do H_2CO_3 phân li ra.

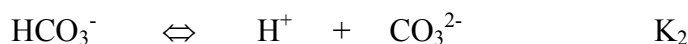
Khi đó $[H^+] \approx [HCO_3^-]$.

Từ cân bằng phân li nấc thứ nhất, ta có:



$$x = [H^+] \approx [HCO_3^-] \approx 2,05 \cdot 10^{-4}$$

Từ cân bằng phân li nấc thứ 2:



$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

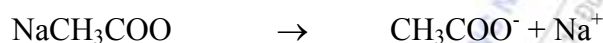
Từ đó: $[CO_3^{2-}] = K_2 = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

và $[HCO_3^-] = 0,1 - x = 0,1 - 2,05 \cdot 10^{-4} = 9,98 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

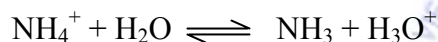
4. pH của dung dịch muối

Trừ các muối tạo bởi axit mạnh và bazơ mạnh, ví dụ NaCl, Na₂SO₄,... khi tan trong nước cho pH = 7, các muối còn lại có thể cho những pH khác nhau tùy thuộc vào bản chất của muối. Người ta thường nói các muối đó bị thủy phân. Vậy thực chất của sự thủy phân là gì?

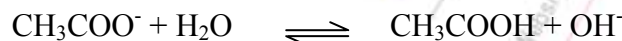
Dung dịch các muối này thực chất là dung dịch axit hay bazơ theo Bronstet.



Ion NH_4^+ là một axit nên trong dung dịch phân li theo phản ứng:



Ion CH_3COO^- là một bazơ nên trong dung dịch phân li theo phản ứng:



Vì vậy pH của các dung dịch này được tính theo các công thức:

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

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

Ví dụ: Tính pH của dung dịch $(NH_4)_2SO_4$ 0,05M, biết $pK_{NH_3} = 4,76$

$$C_a = [NH_4^+] = 2 \cdot 0,05 = 0,1 \text{ M}$$

$$pK_{NH_4^+} = 14 - pK_{NH_3} = 9,24$$

$$pH = \frac{1}{2} (9,24 - \lg 0,1) = 5,12$$

Ví dụ: Tính pH của dung dịch NaHCOO 0,01M, biết $pK_{HCOOH} = 3,76$

$$C_b = [HCOO^-] = 0,01 \text{ M}$$

$$pK_{HCOO^-} = 14 - pK_{HCOOH} = 10,24$$

$$pH = \frac{1}{2} (10,24 - \lg 0,01) = 7,88$$

Đối với dung dịch muối tạo bởi một axit yếu và bazơ yếu, pH không phụ thuộc vào nồng độ muối mà chỉ phụ thuộc vào pK_a và pK_b của axit và bazơ tạo ra muối đó.

$$pH = \frac{1}{2} (14 + pK_a - pK_b)$$

Ví dụ: Tính pH của dung dịch NH_4NO_2 biết $pK_{NH_3} = 4,76$ và $pK_{HNO_2} = 3,4$

$$pH = \frac{1}{2} (14 + 3,4 - 4,76) = 6,32$$

Ví dụ: Tính pH của dung dịch NH_4CN biết $pK_{NH_3} = 4,76$ và $pK_{HCN} = 9,31$

$$pH = \frac{1}{2} (14 + 9,31 - 4,76) = 9,27$$

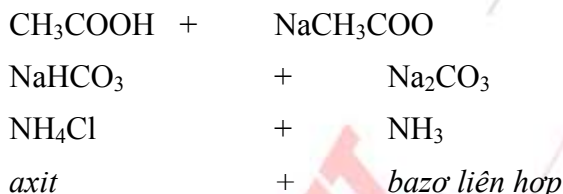
5. Dung dịch đệm

5.1. Định nghĩa

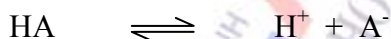
Dung dịch đệm là dung dịch có pH thay đổi không đáng kể khi thêm vào đó một ít axit, bazơ hay khi pha loãng chúng.

5.2. Thành phần của dung dịch đệm và cơ chế tác dụng đệm

Một hệ đệm có thể gồm những chất sau:



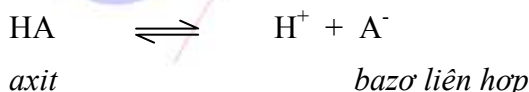
Một cách tổng quát trong hệ đệm có mặt đồng thời với một tương quan đáng kể của hai dạng axit và bazơ của một cặp axit - bazơ liên hợp. Nghĩa là trong dung dịch đệm luôn luôn tồn tại cân bằng:



Vì vậy khi thêm vào dung dịch đệm H^+ , cân bằng trên sẽ chuyển dịch theo chiều nghịch tạo ra axit điện li yếu HA. Ngược lại, khi thêm bazơ (OH^-) hay pha loãng, nồng độ H^+ bị giảm xuống thì đồng thời cân bằng sẽ chuyển theo chiều thuận để tạo thêm H^+ và do đó pH không bị thay đổi.

6.3. pH của dung dịch đệm

Giả sử dung dịch đệm gồm axit HA với nồng độ $[HA]$, hằng số K_a và dạng bazơ liên hợp A với nồng độ $[A^-]$. Từ cân bằng điện li:



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

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Một cách tổng quát pH của dung dịch đệm:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{bazo liên hợp}]}{[\text{axit liên hợp}]}$$

Phương trình trên được gọi là phương trình Henderson - Hasselbalch.

Lưu ý: Tỉ số nồng độ $\frac{[\text{bazo liên hợp}]}{[\text{axit liên hợp}]}$ cũng là tỉ số mol của bazo liên hợp và axit

liên hợp trong dung dịch đệm.

Dựa vào phương trình Henderson - Hasselbalch, ta có thể:

* Tính pH của một dung dịch đệm nếu biết pK_a , $[\text{A}^-]$, $[\text{HA}]$

Ví dụ: Tính pH của dung dịch đệm gồm: 100 ml dung dịch CH_3COOH 0,1M và 50 ml dung dịch NaCH_3COO 0,4M

$$\text{pH} = 4,76 + \lg \frac{[0,05 \times 0,4]}{[0,1 \times 0,1]} = 5,06$$

Kinh nghiệm cho thấy, để đảm bảo một dung dịch đệm có khả năng đệm tốt thì nồng độ của một dạng này (axit hay bazo liên hợp) không nên gấp quá 10 lần nồng độ của dạng kia. Điều đó cũng có nghĩa là một dung dịch đệm có khả năng đệm tốt trong khoảng $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$.

* Tính được K_a hay pK_a của axit tạo ra dung dịch đệm nếu chủ động biết tỉ số nồng độ bazo liên hợp/axit liên hợp và pH của dung dịch đệm.

Ví dụ:

Xác định pK_a của axit lactic ($\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$) biết dung dịch chứa 0,01 mol axit lactic và 0,087 mol natri lactat ($\text{CH}_3\text{CHOHCOONa}$) có $\text{pH} = 4,8$.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{lactat}]}{[\text{lactic}]}$$

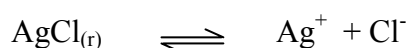
$$\text{pK}_a = \text{pH} - \lg \frac{[\text{lactat}]}{[\text{lactic}]} = 4,8 - \lg \frac{[0,087]}{[0,01]} = 3,86$$

6. Dung dịch các chất điện li mạnh ít tan, tích số tan

Một số chất là những hợp chất ion nhưng rất ít tan trong nước. Ví dụ: AgCl , BaSO_4 , BaCO_3 , PbI_2 , Mg(OH)_2 , Fe(OH)_3 ... Tuy nhiên những phân tử đã tan thì chúng lại phân li hoàn toàn thành các ion. Những chất đó được gọi là các chất điện li mạnh ít tan.

Trong dung dịch bão hòa của các chất này luôn luôn tồn tại một cân bằng giữa trạng thái rắn và các ion hòa tan.

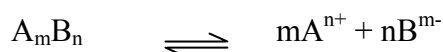
Ví dụ: Đối với AgCl



Hằng số cân bằng của quá trình này được gọi là tích số tan của AgCl và được kí hiệu là T_{AgCl} .

$$T_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

Một cách tổng quát, đối với một chất điện li mạnh ít tan A_mB_n :



Ta có:

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

Vậy: **Tích số tan của một chất điện li mạnh ít tan là tích số nồng độ các ion của nó trong dung dịch bão hòa chất đó với số mũ bằng hệ số tỉ lượng trong phân tử.**

Vì là hằng số cân bằng nên tích số tan chỉ phụ thuộc vào bản chất của chất và nhiệt độ. Tích số tan của một số hợp chất trong nước cho bảng 3.

Bảng 3. Tích số tan của một chất điện li ở 25°C

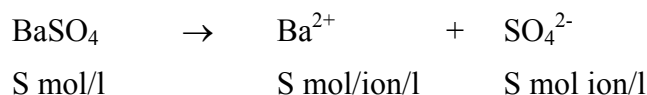
Chất điện li	Tích số tan (T)	Chất điện li	Tích số tan (T)
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	CaSO ₄	$9,1 \cdot 10^{-6}$
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	Hg ₂ SO ₄	$6,2 \cdot 10^{-7}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	Ag ₂ SO ₄	$7,7 \cdot 10^{-5}$
gCn	$1,4 \cdot 10^{-16}$	Al(OH) ₃	$1,9 \cdot 10^{-33}$
AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Cu(OH) ₂	$5,6 \cdot 10^{-20}$
Ag ₂ CrO ₄	$4 \cdot 10^{-12}$	Fe(OH) ₃	$3,8 \cdot 10^{-38}$
Hg ₂ Cl ₂	$1,7 \cdot 10^{-5}$	Fe(OH) ₂	$7,9 \cdot 10^{-16}$
PbI ₂	$9,8 \cdot 10^{-9}$	Mg(OH) ₂	$7,1 \cdot 10^{-12}$
PbCl ₂	$1,7 \cdot 10^{-5}$	Zn(OH) ₂	$3 \cdot 10^{-16}$
BaCO ₃	$5,1 \cdot 10^{-9}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	FeS	$8 \cdot 10^{-19}$
MgCO ₃	$1 \cdot 10^{-5}$	PbS	$3 \cdot 10^{-28}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	ZnS	$1,2 \cdot 10^{-23}$

Như vậy, tích số tan cho biết khả năng tan của một chất điện li ít tan. Chất có T càng lớn càng dễ tan.

Khi biết tích số tan của một chất ở nhiệt độ nào đó có thể tính được độ tan của chất (số mol chất tan trong 1 lít dung dịch bão hòa chất đó).

Ví dụ: Tính độ tan của BaSO_4 trong nước biết T_{BaSO_4} ở nhiệt độ 25°C là $1.1 \cdot 10^{-10}$.

Gọi S là độ tan của BaSO_4 , ta có:



$S \text{ mol BaSO}_4$ hòa tan phân li hoàn toàn thành $S \text{ mol ion Ba}^{2+}$ và SO_4^{2-}

$$[\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = S \cdot S = T_{\text{BaSO}_4}$$

$$S = \sqrt{T} = \sqrt{1,1} \cdot 10^{-5} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Biết tích số tan có thể xác định được điều kiện để hòa tan hay kết tủa một chất:

Một chất sẽ kết tủa khi tích số nồng độ các ion của nó trong dung dịch lớn hơn tích số tan, và ngược lại nó sẽ còn tan khi tích số nồng độ ion của nó chưa đạt đến tích số tan.

Ví dụ: Kết tủa PbI_2 có tạo thành không khi trộn 2 thể tích bằng nhau dung dịch $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,01M và KI 0,01M. Nếu pha loãng dung dịch KI 100 lần rồi trộn như trên có kết tủa không? Biết $T_{\text{Pb}_2} = 1,1 \cdot 10^{-9}$.



Nồng độ các ion sau khi trộn:

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{I}^-] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = 1,25 \cdot 10^{-7} > T_{\text{Pb}_2}$$

Vì vậy có kết tủa được tạo ra.

Nồng độ KI sau khi pha loãng là 10^{-4} mol/l .

Nồng độ các ion sau khi pha trộn:

$$[\text{Pb}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \quad [\text{I}^-] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = 1,25 \cdot 10^{-11} < T_{\text{Pb}_2}$$

Vì vậy không có kết tủa được tạo ra.

Câu hỏi và bài tập:

1. Tích số ion của nước là gì? pH là gì? Nó cho biết điều gì?
2. Tính pH của các dung dịch có nồng độ ion $[\text{H}^+]$ bằng 10^{-2} ; 10^{-7} ; 10^{-9} ; $3,1 \cdot 10^{-2}$; $9 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$.
3. Tính pH của các dung dịch sau:
 H_2SO_4 0,05M; HCl 0,001M; NaOH 0,01M; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,02M.
4. Định nghĩa axit - bazơ theo Bronstet. Trong những chất sau đây, chất nào là axit, bazơ. Viết các dạng axit hay bazơ liên hợp của chúng:
 NH_4Cl ; NH_3 ; NaHCO_3 ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$; CH_3COONa ; H_2O
 Na_2SO_4 ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$; NaNO_2 ; $\text{H}_2\text{N-CH-COOH}$

Dựa vào đại lượng nào có thể so sánh được độ mạnh của một axit hay bazơ.

5. Tính độ điện li của các dung dịch sau:

CH_3COOH 0,02M và CH_3COOH 0,02M + CH_3COONa 0,02M

CH_3COOH 0,2M và CH_3COOH 0,02M + CH_3COONa 0,2M.

6. Sự điện li của một axit yếu, công thức tính pH của dung dịch axit yếu, biết nồng độ C_a , pK_a . Tính pH của các dung dịch:

CH_3COOH ; HCOOH ; HNO_2 ; NaH_2PO_4 ; HCN có nồng độ 0,01M.

7. Sự điện li của một bazơ yếu, công thức tính pH của dung dịch bazơ yếu, biết nồng độ C_b và pK_b . Tính pH của các dung dịch:

NH_3 ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$; NH_2OH có nồng độ 0,01M.

8. Định nghĩa dung dịch đệm, thành phần của dung dịch đệm (tổng quát). Hãy giải thích cơ chế tác dụng đệm của các dung dịch đệm sau:

a) Photphat $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$

b) Cacbonat $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$

c) Amoni $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$

9. Công thức tổng quát tính pH của một dung dịch đệm. Tính pH của dung dịch đệm gồm:

100 ml NaHCO_3 0,1M và 25 ml Na_2CO_3 0,2M

BÀI 7: ĐIỆN HÓA HỌC

Năng lượng hóa học có thể chuyển thành điện năng trong các pin.

Ngược lại, dưới tác dụng của dòng điện một phản ứng hóa học lại có thể được thực hiện (sự điện phân). Đó là hai mặt tương quan giữa hóa năng và điện năng.

Cả hai quá trình phát sinh dòng điện và quá trình điện phân đều liên quan đến một loại phản ứng, đó là phản ứng oxi - hóa khử.

1. Phản ứng oxi - hóa khử

1.1. Định nghĩa:

Phản ứng oxi - hóa khử là phản ứng trong đó có sự thu nhường electron và do đó làm thay đổi số oxi - hóa của các nguyên tố.

Ví dụ:



Trong phản ứng oxi - hóa khử, ít nhất có hai cặp oxi - hóa khử. Ở hai ví dụ trên ta có các cặp:



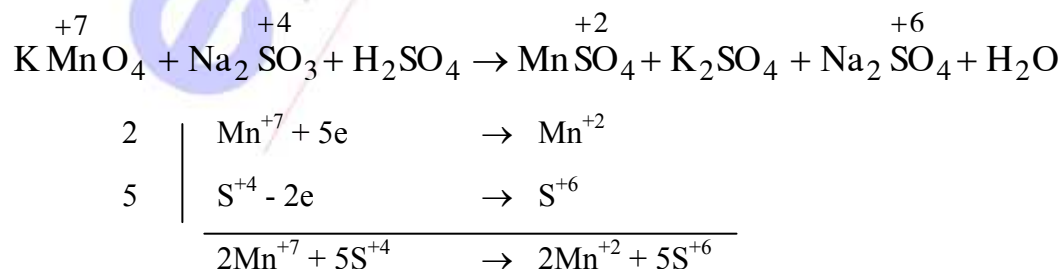
Dạng oxi - hóa là dạng có số oxi - hóa dương hơn và được viết trước. Dạng khử có oxi - hóa nhỏ hơn và được viết sau.

1.2. Cân bằng phản ứng oxi - hóa khử

Để cân bằng phản ứng oxi - hóa khử, người ta thực hiện một số bước sau đây:

- Xét sự thay đổi số oxi - hóa của các nguyên tố.
- Viết phương trình thu nhường electron, từ đó xác định hệ số của phương trình ion rút gọn.
- Cân bằng phương trình phân tử.

Ví dụ: Cân bằng phương trình phản ứng:



1.3. Thế oxi - hóa khử và chiều hướng của phản ứng oxi - hóa khử

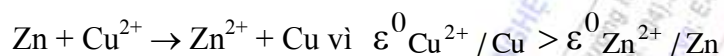
Thế oxi - hóa khử là đại lượng đặc trưng cho khả năng tham gia vào phản ứng oxi - hóa khử (khả năng cho nhận electron) của một cặp oxi - hóa khử nào đó. Thế oxi - hóa khử tiêu chuẩn của các cặp oxi - hóa khử (kí hiệu ε^0) đo được bằng cách so sánh với thế của điện cực hidro chuẩn (bảng 6.1).

Cặp có thế oxi - hóa khử càng lớn (càng dương) thì dạng oxi - hóa của nó càng mạnh và dạng khử càng yếu.

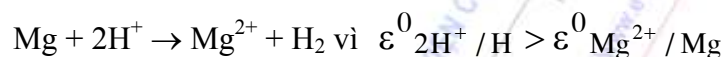
Các cặp oxi - hóa khử phản ứng với nhau theo qui tắc sau:

Dạng oxi - hóa mạnh của cặp này phản ứng với dạng khử mạnh của cặp kia hay dạng oxi - hóa của cặp có ε^0 cao phản ứng với dạng khử của cặp có thế thấp.

Ví dụ:



kim loại mạnh đẩy kim loại yếu ra khỏi dung dịch muối.



kim loại hoạt động đẩy hidro ra khỏi axit.

Phản ứng $\text{Cu} + 2\text{H}^+$ không xảy ra vì $\varepsilon^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} > \varepsilon^0_{2\text{H}^{2+}/\text{H}_2}$

Bảng 1. Thế oxi - hóa khử tiêu chuẩn (298°K, pH = 0) của một số cặp

Cặp oxi - hóa khử	Phản ứng	ϵ^0 (V)
K^+/K	$K^+ + e = K$	- 2,92
Ca^{2+}/Ca	$Ca^{2+} + 2e = Ca$	- 2,87
Na^+/Na	$Na^+ + e = Na$	- 2,71
Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+} + 2e = Mg$	- 2,36
Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3e = Al$	- 1,85
$2H_2O/H_2$	$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$	- 0,83
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2e = Zn$	- 0,76
Cr^{3+}/Cr	$Cr^{3+} + 3e = Cr$	- 0,74
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2e = Fe$	- 0,44
Cr^{3+}/Cr^{2+}	$Cr^{3+} + e = Cr^{2+}$	- 0,41
Co^{2+}/Co	$Co^{2+} + e = Co$	- 0,28
Ni^{2+}/Ni	$Ni^{2+} + 2e = Ni$	- 0,25
Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+} + 2e = Sn$	- 0,14
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+} + 2e = Pb$	- 0,13
Fe^{3+}/Fe	$Fe^{3+} + 3e = Fe$	- 0,04
$2H^+/H_2$	$2H^+ + 2e = H_2$	0,00
Sn^{4+}/Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$	+ 0,15
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2e = Cu$	+ 0,34
$I_2/2I^-$	$I_2 + 2e = 2I^-$	+ 0,54
MnO_4^-/MnO_2	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e = MnO_2 + 4OH^-$	+ 0,59
Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	+ 0,77
Ag^+/Ag	$Ag^+ + e = Ag$	+ 0,80
NO_3^-/NO	$NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O$	+ 0,96
$Br_2/2Br^-$	$Br_2 + 2e = 2Br^-$	+ 1,07
$O_2/2O_2^{2-}$	$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	+ 1,23
$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1,33
$Cl_2/2Cl^-$	$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	+ 1,36
Au^{3+}/Au	$Au^{3+} + 3e = Au$	+ 1,42
MnO_4^-/Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1,51
$F_2/2F^-$	$F_2 + 2e = 2F^-$	+ 2,86