

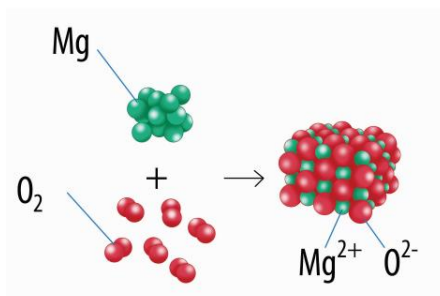
CHƯƠNG IV: PHẢN ỨNG OXI HÓA – KHỬ

Bài 12: PHẢN ỨNG OXI HOÁ – KHỬ VÀ ỨNG DỤNG

NỘI DUNG

I. Số oxi hóa

1. Khái niệm



Hình. Magnesium phản ứng với oxygen

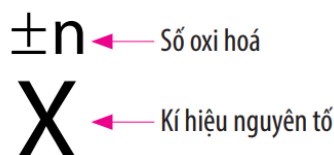


Hình. Công thức electron của hydrogen chloride

Kết luận:

Số oxi hoá của một nguyên tử trong phân tử là **điện tích** của nguyên tử nguyên tố đó nếu giả định cặp electron chung thuộc hẳn về nguyên tử của nguyên tố có độ âm điện lớn hơn.

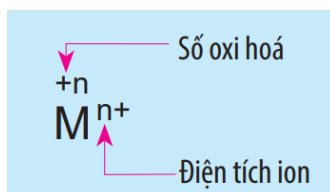
Cách biểu diễn số oxi hoá:



→ Số oxi hoá được viết ở dạng số đại số, dấu viết trước, số viết sau và viết ở phía trên, chính giữa kí hiệu nguyên tố.

Ví dụ: $\overset{+1}{\text{H}}\overset{-1}{\text{Cl}}$, $\overset{+2}{\text{Mg}}\overset{-2}{\text{O}}$, $\overset{+1}{\text{K}}\overset{-1}{\text{Cl}}$, $\overset{+1}{\text{H}}\overset{+1}{\text{Cl}}\overset{-2}{\text{O}}$

Lưu ý: Sự khác nhau giữa kí hiệu số oxi hoá và kí hiệu điện tích của ion M trong hình sau:



Để biểu diễn số oxi hoá thì viết **dấu trước, số sau**, còn để biểu diễn điện tích của ion thì viết số trước, dấu sau.

Nếu điện tích là 1+ (hoặc 1-) có thể viết đơn giản là + (hoặc -) thì đối với số oxi hoá **phải viết đầy đủ cả dấu và chữ** (+1 hoặc -1).

2. Xác định số oxi hoá của nguyên tử các nguyên tố

Quy tắc 1: Số oxi hoá của nguyên tử trong các đơn chất bằng 0.

Ví dụ: $\overset{0}{\text{Cl}}_2, \overset{0}{\text{O}}_2, \overset{0}{\text{Na}}, \overset{0}{\text{C}}, \dots$

Quy tắc 2: Trong một phân tử, tổng số oxi hoá của các nguyên tử bằng 0.

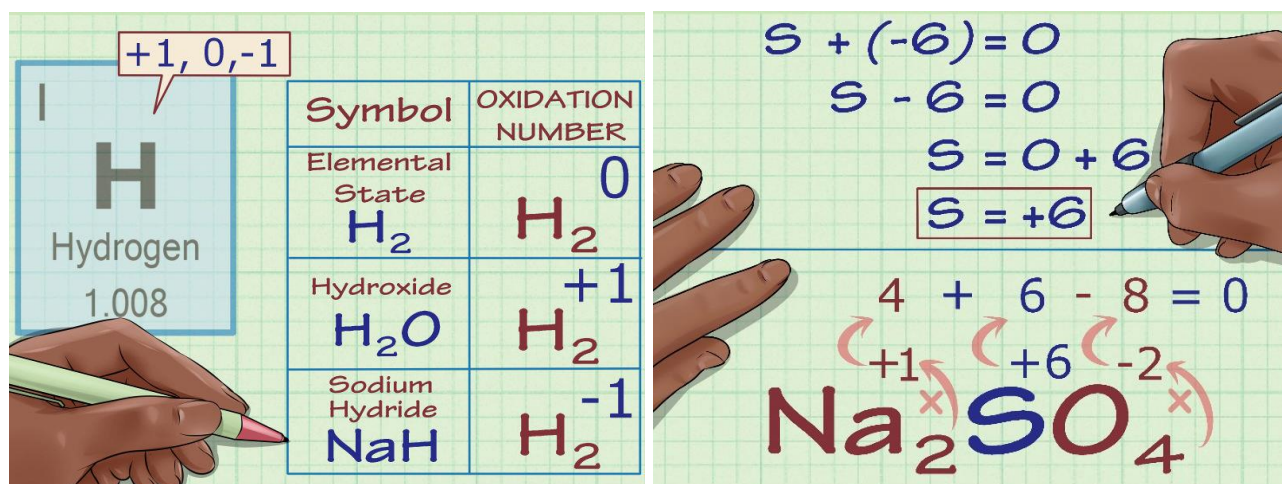
Ví dụ: Tổng số oxi hoá của các nguyên tử trong phân tử NH_3 là: $(-3) + 3 \times (+1) = 0$.

Quy tắc 3: Trong các ion, số oxi hoá của nguyên tử (đối với ion đơn nguyên tử) hay tổng số oxi hoá các nguyên tử (đối với ion đa nguyên tử) bằng điện tích của ion đó.

Ví dụ: Số oxi hoá của nguyên tử Na, Cl trong Na^+ , Cl^- lần lượt bằng +1, -1; số oxi hoá của nguyên tử C và O trong CO_3^{2-} lần lượt bằng +4 và -2.

Quy tắc 4: Trong đa số các hợp chất, số oxi hoá của hydrogen bằng +1, trừ các hydride kim loại (như NaH , CaH_2 , ...). Số oxi hoá của oxygen bằng -2, trừ OF_2 và các peroxide, superoxide (như H_2O_2 , Na_2O_2 , KO_2 , ...). Kim loại kiềm (nhóm IA) luôn có số oxi hoá +1, kim loại kiềm thổ (nhóm IIA) có số oxi hóa +2. Nhôm (aluminium) có số oxi hóa +3. Số oxi hoá của nguyên tử nguyên tố fluorine trong các hợp chất bằng -1.

Nguyên tử	Hydrogen	Oxygen	Kim loại kiềm (IA)	Kim loại kiềm thổ (IIA)	Aluminium
Số oxi hóa	+1	-2	+1	+2	+3
Ngoại lệ	$\overset{-1}{\text{NaH}}, \overset{-1}{\text{CaH}_2}, \dots$	$\overset{+2}{\text{OF}_2}, \overset{-1}{\text{H}_2\text{O}_2}, \dots$			
* Nhóm nguyên tử: $\text{SO}_4 = -2$; $\text{NO}_3 = -1$; $\text{PO}_4 = -3$; $\text{SO}_3 = -2$; $\text{OH} = -1$; $\text{AlO}_2 = -1$; $\text{ZnO}_2 = -2$					



Hình. Ví dụ về cách xác định số oxi hóa

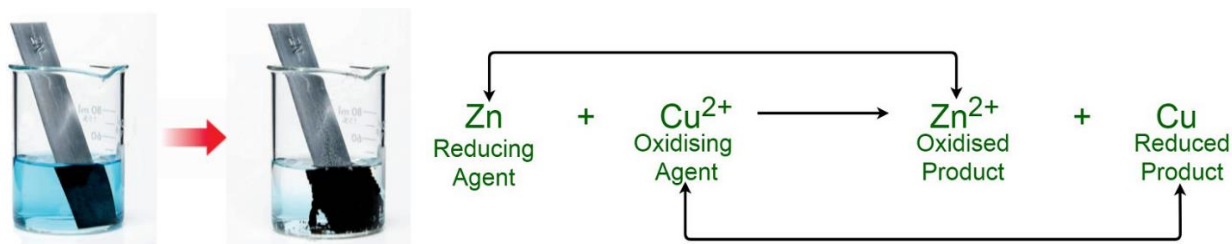
Kết luận:

Bảng. Tóm tắt số oxi hóa

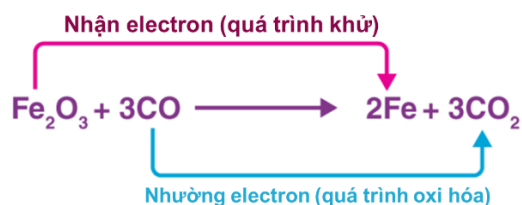
Xác định số oxi hoá	Số oxi hóa
Đơn chất	0
Phân tử	Tổng số oxi hóa bằng 0
Ion đơn nguyên tử	Điện tích của ion
Ion đa nguyên tử	Tổng số oxi hoá các nguyên tử bằng điện tích của ion
Ion fluoride	-1
Oxygen trong hợp chất (trừ OF_2 và các peroxide, superoxide)	-2
Hydrogen trong hợp chất (trừ các hydride)	+1

II. Phản ứng oxi hóa – khử

Ví dụ: Cho kim loại Zn phản ứng với dung dịch CuSO_4



Hình. Kim loại Zn phản ứng với dung dịch CuSO_4

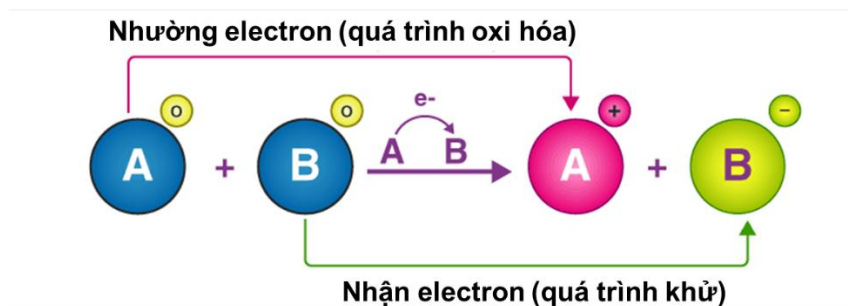


Hình. Minh họa phản ứng oxi hóa – khử

Kết luận:

Bảng. Phân biệt chất khử và chất oxi hóa

Chất khử	Chất oxi hóa
Nhường electron	Nhận electron
Số oxi hóa tăng	Số oxi hóa giảm
Bị oxi hóa	Bị khử
Quá trình oxi hóa (sự oxi hóa)	Quá trình khử (sự khử)



Hình. Minh họa quá trình khử và oxi hóa

📖 **Phản ứng oxi hoá – khử** là phản ứng hoá học, trong đó có **sự chuyển dịch electron** giữa các chất phản ứng hay có sự thay đổi số oxi hoá của một số nguyên tử trong phân tử.

📖 Trong phản ứng oxi hoá – khử **luôn xảy ra đồng thời** quá trình oxi hoá và quá trình khử.

📖 Một chất **có thể** vừa là chất khử vừa là chất oxi hóa.

*** Cách nhận biết phản ứng oxi hóa – khử:**

- Phải có sự thay đổi số oxi hóa của 1 hay một số nguyên tố trước và sau phản ứng.
- Có mặt đơn chất trong phản ứng $\Rightarrow$ phản ứng oxi hóa – khử.

III. Lập phương trình hóa học của phản ứng oxi hóa – khử

1. Nguyên tắc cân bằng

Phương pháp này dựa vào sự bảo toàn e : $\sum e \text{ nhường} = \sum e \text{ nhận}$.

Các bước thực hiện:

Bước 1: Xác định số oxi hoá của các nguyên tử có sự thay đổi số oxi hoá trong phản ứng, từ đó xác định chất oxi hoá, chất khử.

Bước 2: Viết quá trình oxi hoá và quá trình khử.

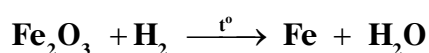
Bước 3: Xác định (và nhân) hệ số thích hợp vào các quá trình sao cho $\sum e \text{ nhường} = \sum e \text{ nhận}$.

Bước 4: Đặt các hệ số vào sơ đồ phản ứng. Cân bằng số lượng nguyên tử của các nguyên tố còn lại dựa trên các định luật bảo toàn (bảo toàn nguyên tố) và theo trình tự sau:

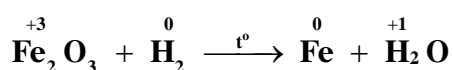
Kim loại (ion dương) $\rightarrow$ gốc acid (ion âm) $\rightarrow$ môi trường (acid, base) $\rightarrow$ nước (cân bằng hydrogen).

2. Một số ví dụ

Ví dụ 1: Cân bằng phương trình phản ứng oxi hóa – khử đơn giản, không có môi trường



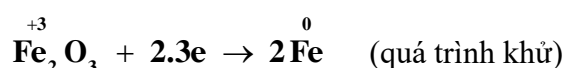
Bước 1 : Xác định số oxi hóa, chất oxi hóa, chất khử



Chất oxi hóa: $\overset{+3}{\text{Fe}}$ (trong Fe_2O_3)

Chất khử: $\overset{0}{\text{H}}_2$

Bước 2: Viết các quá trình oxi hóa, khử

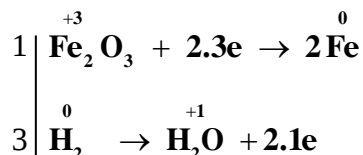




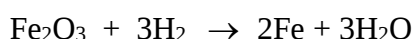
• **Chú ý :** Khi chất oxi hóa (khử) có chỉ số lớn hơn 1 trong phân tử thì phải thêm hệ số (bằng chỉ số trong phân tử) vào quá trình khử (oxi hóa) tương ứng. Ở ví dụ trên : $\overset{+3}{\text{Fe}}$, $\overset{0}{\text{H}}$ có chỉ số là 2 trong phân tử tương ứng Fe_2O_3 , H_2 do vậy cần thêm hệ số 2 vào quá trình khử, oxi hóa.

Bước 3: Tìm hệ số cho hai quá trình oxi hóa và khử

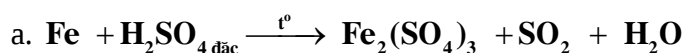
Bội số chung nhỏ nhất (BSCNN) = 6 do đó hệ số mỗi quá trình như sau



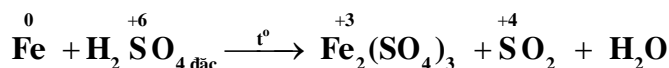
Bước 4: Đặt hệ số chất oxi hóa, chất khử vào phương trình



Ví dụ 2: Cân bằng phương trình phản ứng oxi hóa – khử trong đó chất oxi hóa (khử) còn có vai trò làm môi trường



a. **Bước 1:** Xác định số oxi hóa, chất oxi hóa, chất khử



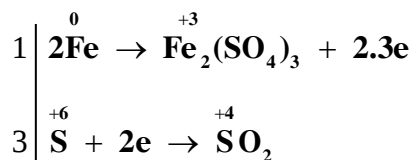
Chất oxi hóa : $\overset{+6}{\text{S}}$ (trong H_2SO_4)

Chất khử: $\overset{0}{\text{Fe}}$

Bước 2: Viết quá trình oxi hóa, quá trình khử

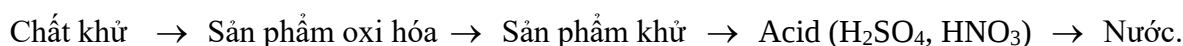


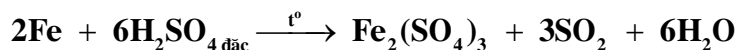
Bước 3: Tìm hệ số cho hai quá trình oxi hóa và khử



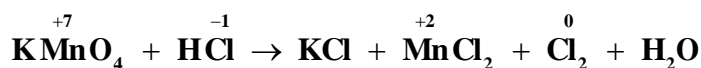
Bước 4: Đặt hệ số các chất vào phương trình

Do H_2SO_4 vừa đóng vai trò là chất oxi hóa vừa đóng vai trò là môi trường (tạo muối) nên hệ số của nó trong phương trình không phải là hệ số của quá trình khử mà phải cộng thêm phần tham gia làm môi trường (cộng thêm phần tham gia tạo muối). Vì vậy trong những phản ứng dạng này, ta thường đặt hệ số vào phương trình theo thứ tự sau :





b. **Bước 1:** Xác định số oxi hóa, chất oxi hóa, chất khử



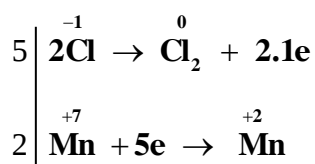
Chất oxi hóa : $\overset{+7}{\text{Mn}}$ (trong KMnO_4)

Chất khử : $\overset{-1}{\text{Cl}}$ (trong HCl)

Bước 2: Viết quá trình oxi hóa, quá trình khử



Bước 3: Tìm hệ số cho hai quá trình oxi hóa và khử



Bước 4 : Đặt hệ số các chất vào phương trình :

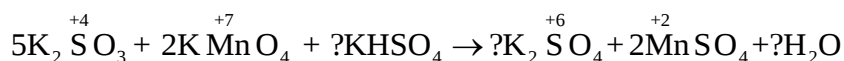
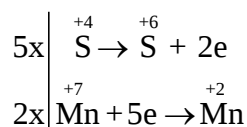
Do HCl vừa đóng vai trò là chất khử vừa đóng vai trò là môi trường (tạo muối) nên hệ số của nó trong phương trình không phải là hệ số của quá trình oxi hóa mà phải cộng thêm phần tham gia làm môi trường (cộng thêm phần tham gia tạo muối). Vì vậy trong những phản ứng dạng này, ta thường đặt hệ số vào phương trình theo thứ tự sau:

Chất oxi hóa $\rightarrow$ Sản phẩm khử $\rightarrow$ Sản phẩm oxi hóa $\rightarrow$ Các kim loại còn lại (K) $\rightarrow$ Chất khử (HCl, HBr) $\rightarrow$ Nước.



Ví dụ 3: Phản ứng không xác định rõ môi trường

Cách giải quyết: Có thể cân bằng nguyên tố bằng phương pháp đại số khi đã xác định hệ số của các chất thay đổi số oxi hóa hoặc qua trung gian phương trình ion thu gọn.



Đặt các hệ số hợp thức của KHSO_4 , K_2SO_4 và H_2O là a, b, c.

Bảo toàn nguyên tố K: $12 + a = 2b$

Bảo toàn nguyên tố H: $a = 2c$

Bảo toàn nguyên tố S: $5 + a = b + 2$

$\Rightarrow$ Giải hệ : $a=6; b=9; c=3$

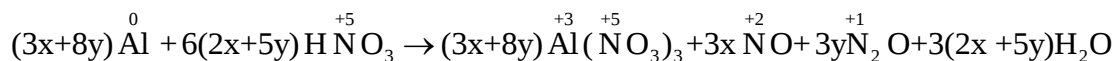
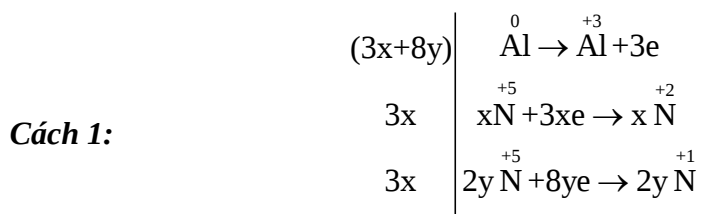
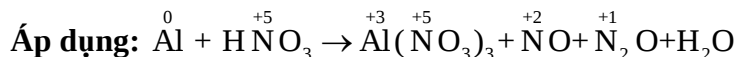


Ví dụ 4: Phản ứng có nguyên tố tăng hay giảm nhiều nấc

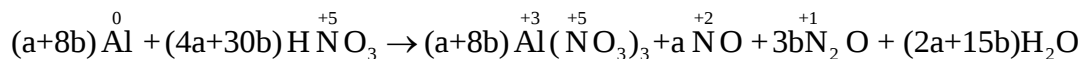
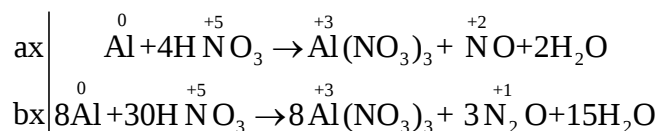
Cách giải quyết:

+ Cách 1: Viết mọi phương trình thay đổi số oxi hóa, đặt ẩn số cho từng nấc tăng, giảm số oxi hóa

+ Cách 2: Tách ra thành hai hay nhiều phản ứng với từng nấc số oxi hóa tăng, hay giảm (**có lợi trong việc giải toán**). Nhân hệ số trước khi gom các phản ứng lại.



Cách 2: Tách thành 2 phương trình:



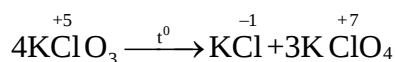
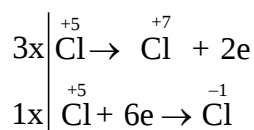
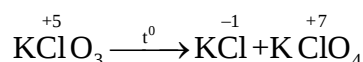
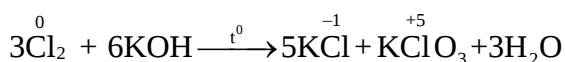
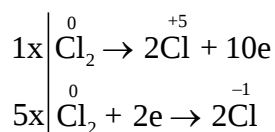
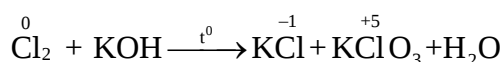
Nhận xét:

+ Nếu là giải toán, cứ để nguyên các phương trình để tính toán, không cần gom lại.

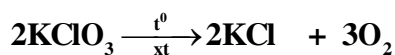
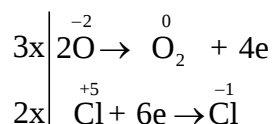
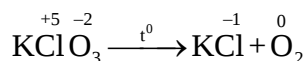
+ Với 2 phương trình trên ta có liên hệ: $a=3x; b=y$.

+ Tùy theo đề bài cho tỉ lệ số mol của NO và N₂O thì ta mới xác định được hệ số của NO và N₂O.

Ví dụ 5: Phản ứng tự oxi hóa – tự khử: Trong đó 1 chất vừa là chất oxi hóa vừa là chất khử $\rightarrow$ ghi hệ số sơ khởi bên chất tạo thành.



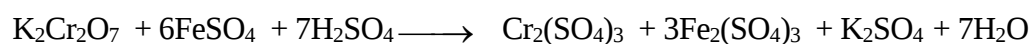
Ví dụ 6: Phản ứng nội oxi hóa - khử: Trong cùng 1 chất mà nguyên tố này đóng vai trò là oxi hóa, nguyên tố kia đóng vai trò là chất khử → ghi hệ số sơ khởi bên chất tạo thành.



Một số chất là chất khử hay chất oxi hóa còn phụ thuộc vào môi trường tiến hành phản ứng:

Ví	Chất	Môi trường tiến hành phản ứng	Sản phẩm sau phản ứng	dụ:
-	$\overset{+7}{\text{K Mn O}_4}$	Môi trường axit (H_2SO_4)	$\overset{+2}{\text{Mn}}$ (MnCl_2 , MnSO_4)	
		Môi trường trung tính (H_2O)	$\overset{+4}{\text{Mn}}$ (MnO_2 , KOH)	
		Môi trường bazơ	$\overset{+6}{\text{Mn}}$ (K_2MnO_4)	
	$\overset{+7}{\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7}$	Môi trường axit (H_2SO_4)	$\overset{+3}{\text{Cr}}$ $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	

Môi trường acid: $10\text{FeSO}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$



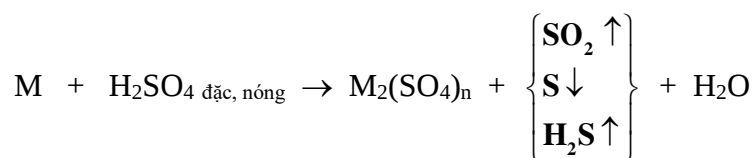
- Môi trường H_2O : $3\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{CH}_2(\text{OH}) - \text{CH}_2\text{OH} + 2\text{MnO}_2 + 2\text{KOH}$

- Môi trường kiềm: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{KOH}_{\text{đặc}} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

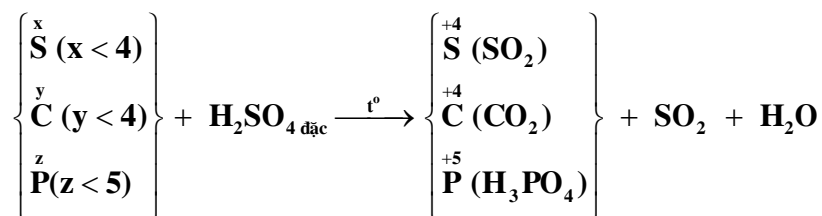
3. Xác định sản phẩm oxi hóa – khử

Để xác định đúng sản phẩm của phản ứng oxi – hóa khử ta cần nắm vững những nội dung sau :

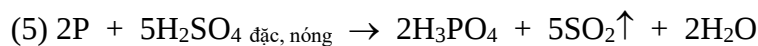
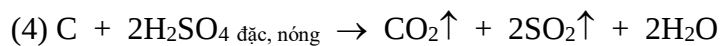
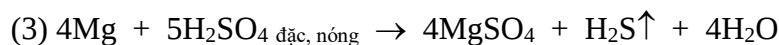
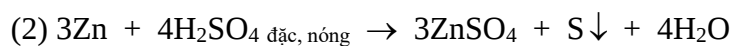
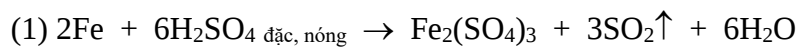
- Với H_2SO_4 đặc tùy theo bản chất của chất khử và nồng độ của acid mà S^{+6} có thể bị khử xuống các trạng thái oxi hóa khác nhau: S^{+4} (SO_2), S^0 (S), S^{-2} (H_2S).



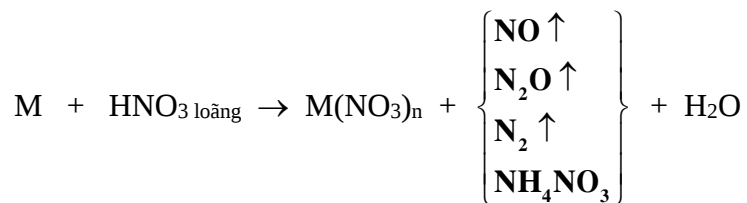
(M là kim loại, n số oxi hóa cao của kim loại)



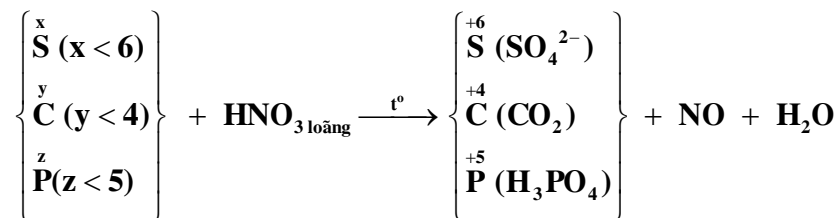
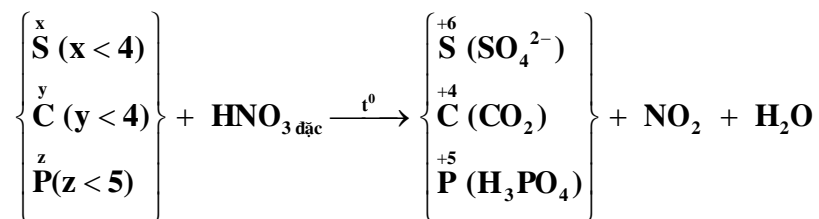
Ví dụ:



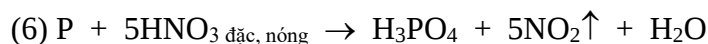
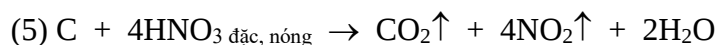
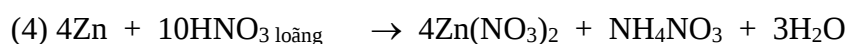
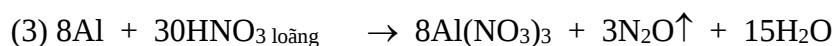
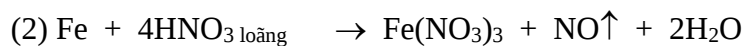
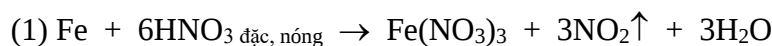
- Với HNO_3 tùy theo bản chất của chất khử và nồng độ của axit mà N^{+5} bị khử xuống các trạng thái oxi hóa khác nhau: N^{+4} (NO_2), N^{+2} (NO), N^{+1} (N_2O), N^0 (N_2), N^{-3} (NH_4NO_3).



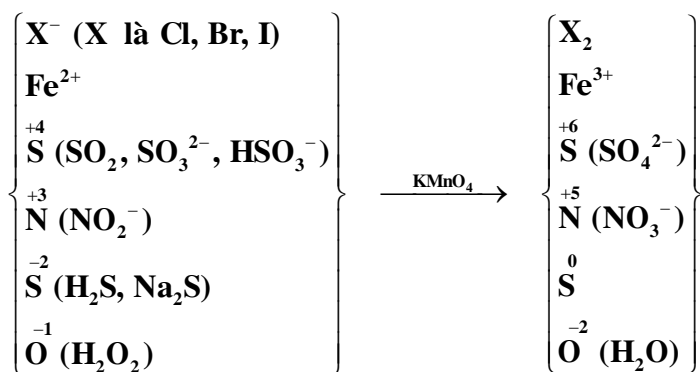
(M là kim loại, n số oxi hóa cao của kim loại)



Ví dụ:



- Các chất khử khi bị oxi hóa bởi KMnO_4 thì số oxi hóa biến đổi như sau:



- Với KMnO_4 tùy theo môi trường xảy ra phản ứng mà Mn^{+7} bị khử xuống các trạng thái oxi hóa khác nhau:

- + Môi trường acid (H^+) : $\text{Mn}^{+7} \rightarrow \text{Mn}^{+2}$ (tồn tại ở dạng muối Mn^{2+})
- + Môi trường trung tính (H_2O) : $\text{Mn}^{+7} \rightarrow \text{Mn}^{+4}$ (tồn tại ở dạng MnO_2)
- + Môi trường kiềm (OH^-) : $\text{Mn}^{+7} \rightarrow \text{Mn}^{+6}$ (tồn tại ở dạng K_2MnO_4)

Ví dụ:

- (1) $2\text{KMnO}_4 + 10\text{KI} + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + 5\text{I}_2 + 6\text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$
- (2) $2\text{KMnO}_4 + 6\text{KI} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnO}_2 + 3\text{I}_2 + 8\text{KOH}$
- (3) $2\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KOH} \rightarrow 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

IV. Ý nghĩa của phản ứng oxi hóa – khử

1. Tìm hiểu về sự cháy của nhiên liệu

Gas (thành phần chính là hỗn hợp propane (C_3H_8) và butane (C_4H_{10}) được hoá lỏng) được sử dụng làm **nhiên liệu** trong nấu nướng.

Gas cháy trong không khí, xảy ra phản ứng **oxi hoá – khử**, trong đó các hydrocarbon bị oxi hoá và oxygen bị khử, tạo thành **sản phẩm carbon dioxide và nước**.

Các phản ứng này **toả nhiệt lớn** và lượng nhiệt này thường được dùng để **nấu chín thức ăn**.

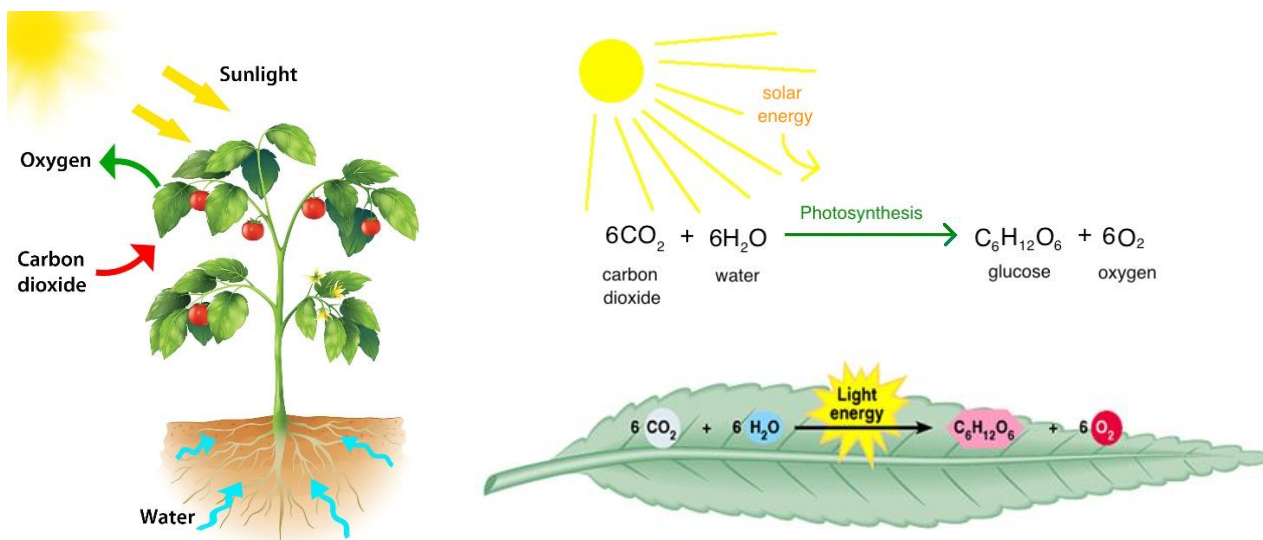


Hình. Gas cháy trong không khí toả nhiệt lớn

2. Mô tả một số phản ứng oxi hoá – khử quan trọng gắn liền với cuộc sống

a) Quang hợp ở thực vật

Quá trình quang hợp xảy ra khi có điều kiện **ánh sáng mặt trời**, khi đó **carbon dioxide** và **hơi nước** được **diệp lục hấp thụ**, tạo sản phẩm **glucose** ($C_6H_{12}O_6$) để tổng hợp carbohydrate và **giải phóng oxygen**.



Hình. Quá trình quang hợp của cây xanh

b) Luyện kim

Kỹ thuật điều chế kim loại đòi hỏi áp dụng phản ứng oxi hoá khử như luyện **chromium**, **gang thép**, **nhôm (aluminium)**, ...

Sản xuất gang xảy ra qua nhiều giai đoạn, trong đó phản ứng chính là **khí CO khử iron (III) oxide ở nhiệt độ cao**, tạo **thành iron nóng chảy và khí carbon dioxide**.

Phương trình hóa học: $Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$



Hình. Sản xuất gang

c) Điện hoá

Các quá trình oxi hoá – khử xảy ra có **sự tham gia của dòng điện** hoặc phát sinh dòng điện như: mạ điện, mạ nhúng nóng; hoạt động pin – ắc quy; điện phân;...

Pin dùng thông dụng hiện nay là **pin kiềm** (hay pin alkaline). Thành phần **gồm zinc, manganese dioxide** và dung dịch **potassium hydroxide**. Trong môi trường kiềm, kẽm (zinc) phản ứng với manganese dioxide tạo sản phẩm zinc oxide, manganese(III) oxide và sinh ra dòng điện trong pin.



Hình. Ắc quy và pin

Kết luận:

- Một số phản ứng oxi hoá – khử quan trọng **gắn liền với cuộc sống** như sự cháy của than, củi; sự cháy của xăng, dầu trong các động cơ đốt trong; các quá trình điện phân; các phản ứng xảy ra trong pin, ắc quy; ...
- Một số phản ứng oxi hoá – khử là **cơ sở của quá trình sản xuất** trong các ngành công nghiệp nặng; sản xuất các hoá chất cơ bản; sản xuất phân bón; thuốc bảo vệ thực vật; dược phẩm; ...

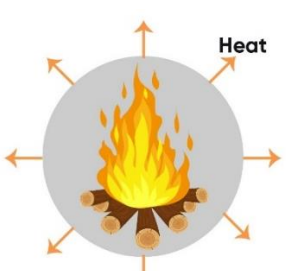
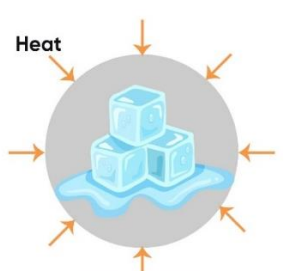
CHƯƠNG V: NĂNG LƯỢNG HÓA HỌC

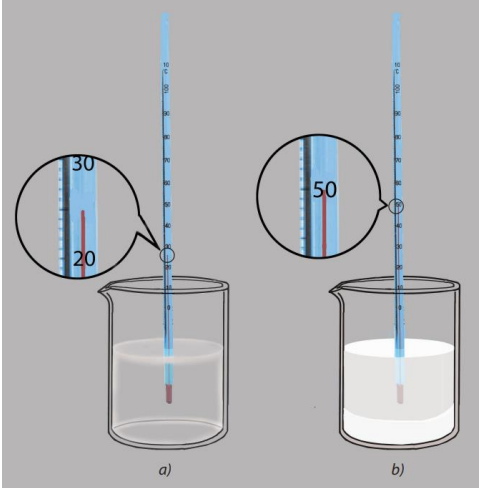
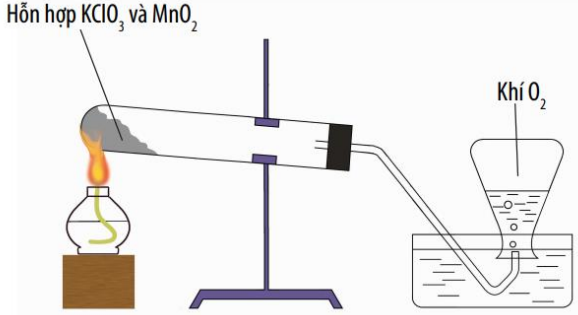
Bài 13: ENTHALPY TẠO THÀNH VÀ BIẾN THIÊN ENTHALPY CỦA PHẢN ỨNG HOÁ HỌC

NỘI DUNG

I. Phản ứng thu nhiệt, phản ứng tỏa nhiệt

Bảng. So sánh đặc điểm phản ứng thu nhiệt và tỏa nhiệt

	Phản ứng tỏa nhiệt	Phản ứng thu nhiệt
Khái niệm	Phản ứng tỏa nhiệt là phản ứng hoá học trong đó có sự giải phóng nhiệt năng ra môi trường. 	Phản ứng thu nhiệt là phản ứng hoá học trong đó có sự hấp thụ nhiệt năng từ môi trường. 

Hình ảnh	 Hình. Vôi sống phản ứng với nước	 Hỗn hợp KClO_3 và MnO_2 Khí O_2 Hình. Nhiệt phân potassium chlorate Phương trình phản ứng $2\text{KClO}_3(s) \xrightarrow{\text{MnO}_2, t^\circ} 3\text{O}_2(g) + 2\text{KCl}(s)$
Ví dụ	- Sự đốt cháy các loại nhiên liệu như xăng, dầu, cồn, khí gas,... xảy ra nhanh, tỏa nhiều nhiệt, dễ gây hỏa hoạn, thậm chí gây nổ mạnh, rất khó kiểm soát. Vì vậy, khi sử dụng chúng cần tuân thủ nghiêm ngặt các nguyên tắc phòng cháy. - Vào những ngày trời lạnh, nhiều người hay ngồi bên bếp lửa để sưởi. Khi than, củi cháy, không khí xung quanh ấm hơn do phản ứng tỏa nhiệt	Những lúc nóng nực, pha viên sủi vitamin C vào nước để giải khát, khi viên sủi tan, thấy nước trong cốc mát hơn, đó là do xảy ra phản ứng thu nhiệt.  Hình. Hoà tan viên vitamin C sủi vào cốc nước

II. Biến thiên enthalpy chuẩn của phản ứng

1. Tìm hiểu về biến thiên enthalpy của phản ứng

Biến thiên enthalpy của phản ứng (hay nhiệt phản ứng) được **kí hiệu** $\Delta_r H^0_{298}$, thường tính theo đơn vị **kJ hoặc kcal**.

Biến thiên enthalpy của phản ứng là **lượng nhiệt toả ra hay thu vào** của một phản ứng hoá học trong quá trình đẳng áp (áp suất không đổi).

Điều kiện chuẩn: áp suất 1 bar (đối với chất khí), nồng độ 1 mol/L (đối với chất tan trong dung dịch) và thường chọn nhiệt độ 25°C (hay 298 K).

2. Tìm hiểu về phương trình nhiệt hoá học

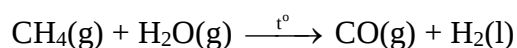
Dấu của biến thiên enthalpy cho biết phản ứng toả nhiệt hay thu nhiệt:

$\Delta_r H > 0$: phản ứng thu nhiệt.

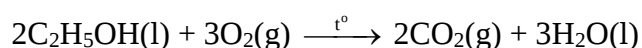
$\Delta_r H < 0$: phản ứng toả nhiệt.

Giá trị tuyệt đối của biến thiên enthalpy càng lớn thì nhiệt lượng toả ra hay thu vào của phản ứng càng nhiều.

Ví dụ: Xét 2 phản ứng



$$\Delta_r H^0_{298} = 250 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta_r H^0_{298} = -1366,89 \text{ kJ/mol}$$

Kết luận:

Phương trình nhiệt hoá học là phương trình phản ứng hoá học có **kèm theo nhiệt** phản ứng và **trạng thái** của các chất đầu (cđ) và sản phẩm (sp).

III. Enthalpy tạo thành (nhiệt tạo thành)

 **Enthalpy tạo thành** (hay nhiệt tạo thành) được kí hiệu $\Delta_f H$, thường tính theo đơn vị kJ/mol hoặc kcal/mol.

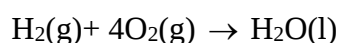
 Enthalpy tạo thành của một chất là nhiệt kèm theo phản ứng tạo thành 1 mol chất đó từ các đơn chất bền nhất.

 Enthalpy tạo thành trong điều kiện chuẩn được gọi là **enthalpy tạo thành chuẩn** (hay nhiệt tạo thành chuẩn) và được kí hiệu là $\Delta_f H^0_{298}$.

☞ Nhiệt tạo thành chuẩn của các **đơn chất** ở dạng **bền vững nhất bằng không**.

Ví dụ: $\Delta_f H^0_{298} (\text{O}_2)(\text{g}) = 0 \text{ kJ/mol}$.

Ví dụ 1: Nước lỏng được tạo thành từ khí hydrogen và khí oxygen theo phản ứng:



Ở điều kiện chuẩn, cứ 1 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ tạo thành từ 1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ và $\frac{1}{2}$ mol $\text{O}_2(\text{g})$ giải phóng nhiệt lượng là 285,8 kJ.

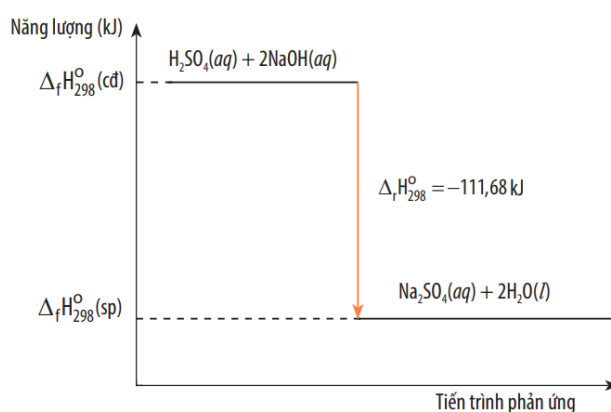
Như vậy nhiệt tạo thành của nước lỏng: $\Delta_f H^0_{298} (\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -285,8 \text{ kJ/mol}$.

Ví dụ 2: Phản ứng $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NO}(\text{g})$ có biến thiên enthalpy:

$\Delta_r H^0_{298} (\text{NO}(\text{g})) = +90,3 \text{ kJ/mol}$.

Giá trị $\Delta_r H^0_{298} > 0$, tức phản ứng này là phản ứng thu nhiệt.

IV. Ý nghĩa của dấu và giá trị $\Delta_r H^0_{298}$



Hình. Sơ đồ biểu diễn biến thiên enthalpy của phản ứng toả nhiệt

Kết luận:

- Phản ứng toả nhiệt: $\sum \Delta_f H^0_{298} (\text{sp}) < \sum \Delta_f H^0_{298} (\text{cđ}) \rightarrow \Delta_r H^0_{298} < 0$
- Phản ứng thu nhiệt: $\sum \Delta_f H^0_{298} (\text{sp}) > \sum \Delta_f H^0_{298} (\text{cđ}) \rightarrow \Delta_r H^0_{298} > 0$
- Thường các phản ứng có $\Delta_r H^0_{298} < 0$ thì xảy ra thuận lợi.

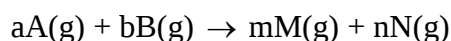
Bài 14: TÍNH BIẾN THIÊN ENTHALPY CỦA PHẢN ỨNG HOÁ HỌC

NỘI DUNG

I. Xác định biến thiên enthalpy của phản ứng dựa vào năng lượng liên kết

Ở điều kiện chuẩn: $\Delta_r H^0_{298} = \sum E_b(\text{cđ}) - \sum E_b(\text{sp})$

Cho phản ứng tổng quát ở điều kiện chuẩn:



Tính $\Delta_r H^0_{298}$ của phản ứng khi biết các giá trị năng lượng liên kết (E_b) theo công thức:

$$\Delta_r H^0_{298} = a \times E_b(A) + b \times E_b(B) - m \times E_b(M) - n \times E_b(N) \quad (1)$$

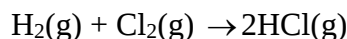
Tính biến thiên enthalpy của phản ứng dựa vào năng lượng liên kết được áp dụng cho phản ứng trong đó các chất đều có liên kết cộng hoá trị ở thể khí khi biết giá trị năng lượng liên kết của tất cả các chất trong phản ứng.

* Bảng năng lượng liên kết của một số liên kết công hóa trị

Liên kết	E_b (kJ/ mol)	Liên kết	E_b (kJ/ mol)
H – H	432	C – Cl	339
H – Cl	427	C – O	358
H – F	565	C = O	745
H – N	391	N – O	201
H – C	413	N = O	607
H – O	467	N $\equiv$ O	631
O – O	204	N = N	418
O = O	498	N $\equiv$ N	945
C – C	347	F – F	159

C = C	614	Cl – Cl	243
C $\equiv$ C	839	Br – Br	193

Ví dụ 1: Tính biến thiên enthalpy chuẩn của phản ứng



Hướng dẫn giải

Bước 1: Tính năng lượng cần thiết để phá vỡ 1 mol H – H và 1 mol Cl – Cl

Tổng năng lượng thu vào để phá vỡ các liên kết: $E_{\text{b}}(\text{H} - \text{H}) + E_{\text{b}}(\text{Cl} - \text{Cl}) = 432 + 243 = 675 \text{ kJ}$

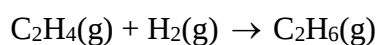
Bước 2: Tính năng lượng toả ra khi hình thành 2 mol H – Cl

Tổng năng lượng toả ra để hình thành liên kết: $2 \times E_{\text{b}}(\text{H} - \text{Cl}) = 2 \times 427 = 854 \text{ kJ}$

Bước 3: Tính biến thiên enthalpy của phản ứng theo công thức (1) $\Delta_r H^0_{298} = 675 - 854 = -179 \text{ kJ}$

Do $\Delta_r H^0_{298} < 0$ nên phản ứng toả nhiệt.

Ví dụ 2: Xác định biến thiên enthalpy chuẩn của phản ứng



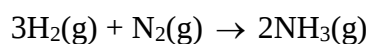
biết $E_{\text{b}}(\text{H} - \text{H}) = 436 \text{ kJ/mol}$, $E_{\text{b}}(\text{C} - \text{H}) = 418 \text{ kJ/mol}$, $E_{\text{b}}(\text{C} - \text{C}) = 346 \text{ kJ/mol}$, $E_{\text{b}}(\text{C} = \text{C}) = 612 \text{ kJ/mol}$.

Hướng dẫn giải

Biến thiên enthalpy chuẩn của phản ứng là:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0_{298} &= E_{\text{b}}(\text{C} = \text{C}) + 4E_{\text{b}}(\text{C} - \text{H}) + E_{\text{b}}(\text{H} - \text{H}) - E_{\text{b}}(\text{C} - \text{C}) - 6E_{\text{b}}(\text{C} - \text{H}) \\ &= 612 + 4.418 + 436 - 346 - 6.418 = -134 \text{ kJ} \end{aligned}$$

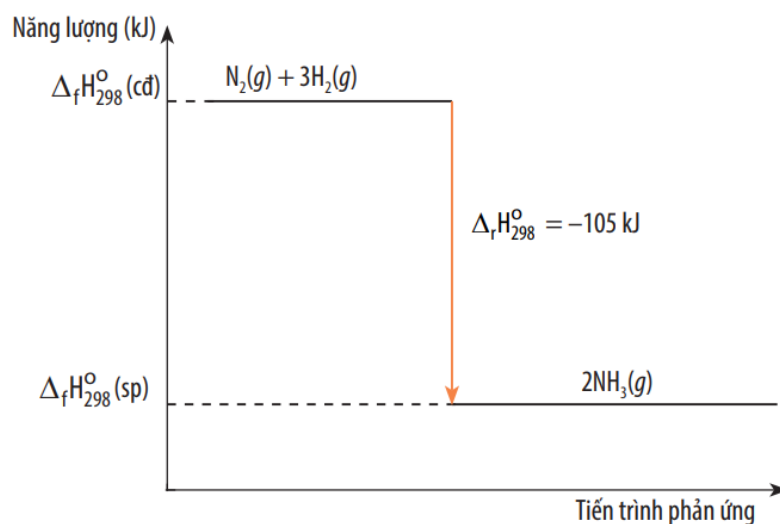
Ví dụ 3: Tính biến thiên enthalpy của phản ứng tạo thành ammonia (sử dụng năng lượng liên kết). Cho biết phản ứng thu nhiệt hay toả nhiệt và vẽ sơ đồ biểu diễn biến thiên enthalpy của phản ứng.



Hướng dẫn giải

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0_{298} &= 3 \times E_{\text{b}}(\text{H}_2) + E_{\text{b}}(\text{N}_2) - 2 \times E_{\text{b}}(\text{NH}_3) \\ &= 3 \times E_{\text{b}}(\text{H} - \text{H}) + E_{\text{b}}(\text{N} \equiv \text{N}) - 2 \times 3 \times E_{\text{b}}(\text{N} - \text{H}) \\ &= 3 \times 432 + 945 - 2 \times 3 \times 391 = -105 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

Do $\Delta_r H^0_{298} < 0$ nên phản ứng toả nhiệt.



Hình. Sơ đồ biểu diễn biến thiên enthalpy

II. Xác định biến thiên enthalpy của phản ứng dựa vào enthalpy tạo thành

Biến thiên enthalpy của phản ứng được xác định bằng **hiệu số** giữa tổng nhiệt tạo thành các chất sản phẩm (sp) và tổng nhiệt tạo thành của các chất đầu (cđ).

Ở điều kiện chuẩn: $\Delta_r H^0_{298} = \sum \Delta_f H^0_{298} (\text{sp}) - \sum \Delta_f H^0_{298} (\text{cđ})$

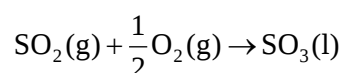
Trong tính toán cần lưu ý đến hệ số của các chất trong phương trình hoá học.

Cho phương trình hoá học tổng quát: $aA + bB \rightarrow mM + nN$

Có thể tính được biến thiên enthalpy chuẩn của một phản ứng hoá học ($\Delta_r H^0_{298}$) khi biết các giá trị $\Delta_f H^0_{298}$ của tất cả các chất đầu và sản phẩm theo **công thức sau**:

$$\Delta_r H^0_{298} = m \times \Delta_f H^0_{298} (M) + n \times \Delta_f H^0_{298} (N) - a \times \Delta_f H^0_{298} (A) - b \times \Delta_f H^0_{298} (B) \quad (2)$$

Ví dụ 1: Xác định biến thiên enthalpy của phản ứng sau ở điều kiện chuẩn:

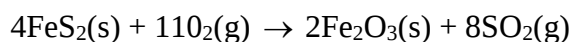


biết nhiệt tạo thành $\Delta_f H^0_{298}$ của $\text{SO}_2(\text{g})$ là $-296,8 \text{ kJ/mol}$, của $\text{SO}_3(\text{l})$ là $-441,0 \text{ kJ/mol}$.

Hướng dẫn giải

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0_{298} &= \Delta_f H^0_{298} (\text{SO}_3)(\text{l}) - [\Delta_f H^0_{298} (\text{SO}_2(\text{g})) + \frac{1}{2} \Delta_f H^0_{298} (\text{O}_2(\text{g}))] \\ &= -441,0 - (-296,8 + 0 \cdot \frac{1}{2}) = -144,2(\text{kJ}) \end{aligned}$$

Ví dụ 2: Xác định biến thiên enthalpy của phản ứng sau ở điều kiện chuẩn:



biết nhiệt tạo thành $\Delta_f H^\circ_{298}$ của các chất $\text{FeS}_2(\text{s})$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ và $\text{SO}_2(\text{g})$ lần lượt là -177,9 kJ/mol, 825,5 kJ/mol và -296,8 kJ/mol.

Hướng dẫn giải

Tổng nhiệt tạo thành các chất đầu là:

$$\begin{aligned}\sum \Delta_f H^\circ_{298}(\text{cd}) &= \Delta_f H^\circ_{298}(\text{FeS}_2(\text{s})).4 + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{O}_2(\text{g})).11 \\ &= (-177,9).4 + 0.11 = -711,6(\text{kJ})\end{aligned}$$

Tổng nhiệt tạo thành các chất sản phẩm là:

$$\begin{aligned}\sum \Delta_f H^\circ_{298}(\text{sp}) &= \Delta_f H^\circ_{298}(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})).2 + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{SO}_2(\text{g})).8 \\ &= (-825,5).2 + (-296,8).8 = -4025,4(\text{kJ})\end{aligned}$$

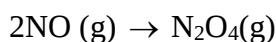
Vậy, biến thiên enthalpy của phản ứng:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \sum \Delta_f H^\circ_{298}(\text{sp}) - \sum \Delta_f H^\circ_{298}(\text{cd}) = -4025,4 - (-711,6) = -3313,8(\text{kJ})$$

Ví dụ 3: Cho enthalpy tạo thành chuẩn của các chất tương ứng trong phương trình.

Chất	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	$\text{NO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{kJ/mol})$	9,16	33,20

Tính biến thiên enthalpy của phản ứng sau:



Theo công thức (2), ta có:

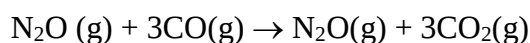
$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ_{298} &= \Delta_f H^\circ_{298}(\text{N}_2\text{O}_4) - 2 \times \Delta_f H^\circ_{298}(\text{NO}_2) \\ &= 9,16 - 2 \times 33,20 \\ &= -57,24 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Do $\Delta_r H^\circ_{298} < 0$ nên phản ứng tỏa nhiệt.

Ví dụ 4: Cho nhiệt tạo thành chuẩn của các chất tương ứng trong phương trình.

Chất	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{N}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{kJ/mol})$	9,16	-110,50	82,05	-393,50

Tính biến thiên enthalpy của phản ứng sau:



Theo công thức (2), ta có:

$$\begin{aligned}\Delta_r H^0_{298} &= \Delta_f H^0_{298} (\text{N}_2\text{O}) + 3 \times \Delta_f H^0_{298} (\text{CO}_2) - \Delta_f H^0_{298} (\text{N}_2\text{O}_4) - 3 \times \Delta_f H^0_{298} (\text{CO}) \\ &= 82,05 + 3 \times (-393,50) - 9,16 - 3 \times (-110,50) \\ &= -776,11 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Do $\Delta_r H^0_{298} < 0$ nên phản ứng tỏa nhiệt.

CHƯƠNG VI: TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG

Bài 15: PHƯƠNG TRÌNH TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG VÀ HẰNG SỐ TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG

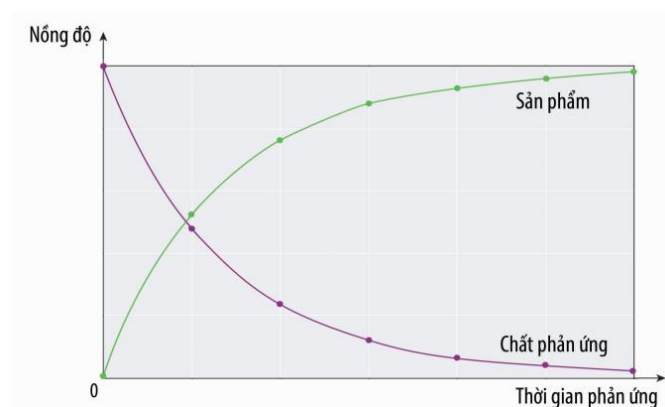
NỘI DUNG

I. Tốc độ phản ứng

1. Khái niệm

Khi phản ứng hoá học xảy ra, lượng **chất đầu giảm** dần theo thời gian, trong khi lượng **chất sản phẩm tăng dần** theo thời gian.

Khái niệm **tốc độ phản ứng hoá học** dùng để đánh giá mức độ xảy ra **nhANH** hay **chẬM** của một phản ứng



Hình. Đồ thị biểu diễn sự thay đổi nồng độ chất phản ứng (màu tím) và sản phẩm (màu xanh) theo thời gian

Kết luận:

- **Tốc độ phản ứng** của phản ứng hoá học là đại lượng đặc trưng cho **sự biến thiên nồng độ** của một trong các chất phản ứng hoặc sản phẩm trong một đơn vị thời gian.
- **Kí hiệu** là v , có đơn vị: (đơn vị nồng độ)/ (đơn vị thời gian).
- **Đơn vị:** (đơn vị nồng độ)/(đơn vị thời gian)⁻¹ ví dụ: mol.L⁻¹.s⁻¹ hay M.s⁻¹; s là giây.
- **Tốc độ trung bình** của phản ứng là tốc độ được tính trong một khoảng thời gian phản ứng.

2. Tính tốc độ trung bình của phản ứng hoá học

Cho phản ứng tổng quát: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

Biểu thức tốc độ trung bình của phản ứng:

$$\bar{v} = -\frac{1}{a} \times \frac{\Delta C_A}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \times \frac{\Delta C_B}{\Delta t} = -\frac{1}{c} \times \frac{\Delta C_C}{\Delta t}$$

Trong đó:

v : tốc độ trung bình của phản ứng;

$\Delta C = C_2 - C_1$: sự biến thiên nồng độ;

$\Delta t = t_2 - t_1$: biến thiên thời gian;

C_1, C_2 là nồng độ của một chất tại 2 thời điểm tương ứng t_1, t_2 .

Ví dụ: Trong phản ứng hoá học: $Mg(s) + 2HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g)$

Sau 40 giây, nồng độ của dung dịch HCl giảm từ 0,8 M về còn 0,6 M. Tính tốc độ trung bình của phản ứng theo nồng độ HCl trong 40 giây.

Hướng dẫn giải

Thời gian phản ứng: $\Delta t = 40$ (s); biến thiên nồng độ dung dịch HCl là $\Delta C = 0,6 - 0,8 = -0,2$ (M); hệ số cân bằng của HCl trong phương trình hóa học là 2.

Tốc độ trung bình của phản ứng trong 40 giây là:

$$v_{\text{tb}} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta C_{\text{HCl}}}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{(0,6 - 0,8)}{40} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M.s}^{-1}$$

II. Biểu thức tốc độ phản ứng

Định luật tác dụng khối lượng

Năm 1864, hai nhà bác học Guldberg (Gâu-bóc) và Waage (Qua-ge) khi nghiên cứu sự phụ thuộc của tốc độ vào nồng độ đã đưa ra định luật tác dụng khối lượng: Ở nhiệt độ không đổi, tốc độ phản ứng tỉ lệ với tích số nồng độ các chất tham gia phản ứng với số mũ thích hợp.

Xét phản ứng: $aA + bB \longrightarrow dD + eE$

- Mối quan hệ giữa nồng độ và tốc độ tức thời của phản ứng hoá học được biểu diễn bằng biểu thức:

$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

Trong đó: v : tốc độ tại thời điểm nhất định

k : hằng số tốc độ phản ứng, chỉ phụ thuộc vào bản chất của phản ứng và nhiệt độ.

CA, CB : nồng độ của các chất A ,B tại thời điểm đang xét.

- Khi nồng độ chất phản ứng bằng đơn vị (1 M) thì $k = v$, vậy k là tốc độ của phản ứng và được gọi là **tốc độ riêng**, đây là ý nghĩa của hằng số tốc độ phản ứng.
- Hằng số k chỉ phụ thuộc vào bản chất của chất phản ứng và nhiệt độ.

Ví dụ: Xét phản ứng: $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ (1)

Từ thực nghiệm, xác định được mối liên hệ giữa tốc độ phản ứng (1) và nồng độ các chất tham gia phản ứng: $v = k.C_{\text{NO}}^2.C_{\text{O}_2}$

Trong đó: C_{NO} và C_{O_2} là nồng độ mol của NO và O_2 tại thời điểm đang xét.

v : tốc độ tại thời điểm đang xét.

k : hằng số tốc độ phản ứng, **chỉ** phụ thuộc vào nhiệt độ

Xét tại thời điểm $C_{\text{NO}} = 1 \text{ M}$ và $C_{\text{O}_2} = 1 \text{ M}$, khi đó $V = k$. Như vậy: hằng số tốc độ k là tốc độ phản ứng khi nồng độ của tất cả các chất đều bằng đơn vị.

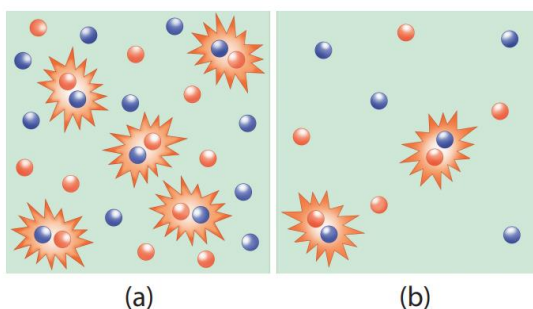
Bài 16: YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG HOÁ HỌC

NỘI DUNG

I. Ảnh hưởng của nồng độ

Kết luận:

- Khi **tăng nồng độ** chất phản ứng, **tốc độ phản ứng tăng**.
- Nồng độ của các chất phản ứng tăng làm **tăng số va chạm hiệu quả** nên tốc độ phản ứng tăng.

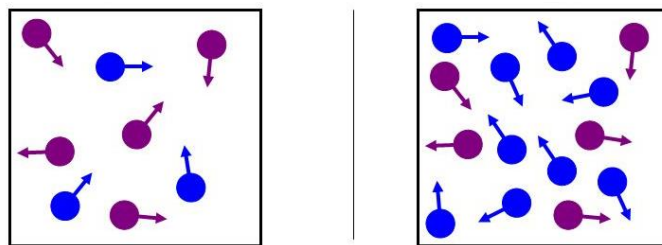


Hình. Hình minh họa chất phản ứng có nồng độ lớn (a) và nồng độ bé (b)

Giải thích:

- Ảnh hưởng của nồng độ đến tốc độ phản ứng có thể giải thích như sau: trong quá trình phản ứng, các hạt (phân tử, nguyên tử hoặc ion) luôn chuyển động không ngừng và va chạm với nhau. Những va chạm có năng lượng đủ lớn phá vỡ liên kết cũ và hình thành liên kết mới dẫn tới phản ứng hoá học, được gọi là va chạm hiệu quả.

- Khi nồng độ chất phản ứng tăng lên, số va chạm giữa các hạt tăng lên, làm số va chạm hiệu quả cũng tăng lên và dẫn đến tốc độ phản ứng tăng.



Hình. Nồng độ thấp (trái) và nồng độ cao (phải)

II. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Kết luận:

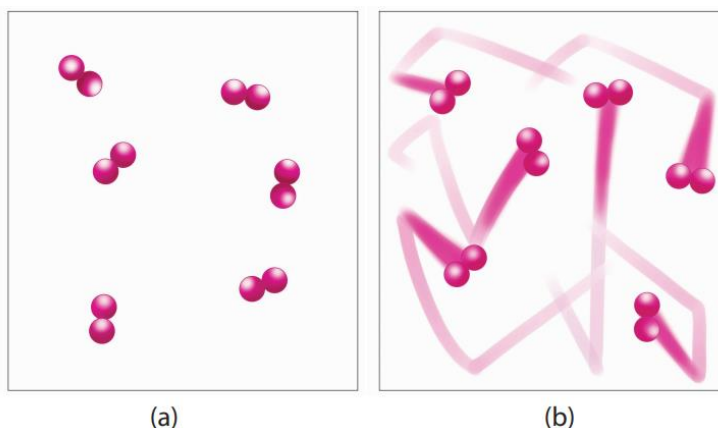
- Khi **tăng nhiệt độ**, **tốc độ phản ứng tăng**.
- Mối quan hệ giữa nhiệt độ và tốc độ phản ứng hoá học được biểu diễn bằng công thức:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Trong đó: $\gamma = 2 \rightarrow 4$ (nếu tăng 10°C): hệ số nhiệt độ **Van't Hoff**.

v_1, v_2 là tốc độ phản ứng ở 2 nhiệt độ t_1 và t_2 .

- + Quy tắc **Van't Hoff** chỉ gần đúng trong khoảng **nhiệt độ không cao**.
- + Giá trị γ càng lớn thì ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng càng mạnh.



Hình. Minh hoạ chuyển động của chất phản ứng khi chưa đun nóng (a) và được đun nóng (b)

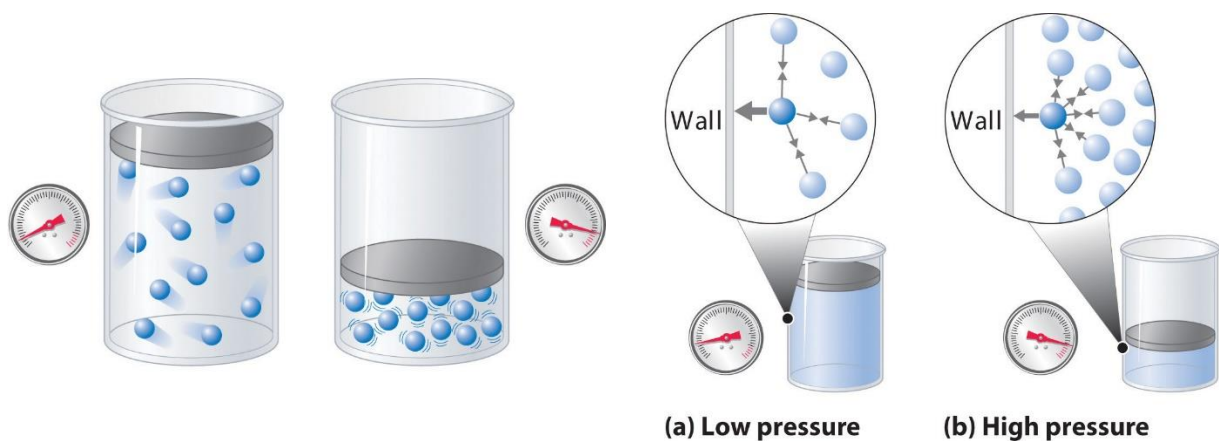
Giải thích:

- Ở nhiệt độ thường, các chất phản ứng chuyển động với tốc độ nhỏ; khi **tăng nhiệt độ**, các chất sẽ chuyển động với tốc độ lớn hơn, dẫn đến tăng số **va chạm hiệu quả** nên tốc độ phản ứng tăng.
- Thực nghiệm, khi nhiệt độ tăng lên 10°C , tốc độ của phần lớn các phản ứng tăng từ 2 đến 4 lần.
- Số lần tăng này được gọi là hệ số nhiệt độ Van't Hoff (Van-hốp), kí hiệu là γ .

III. Ảnh hưởng của áp suất

Kết luận:

- Đối với phản ứng có **chất khí** tham gia, **tốc độ phản ứng tăng khi tăng áp suất**.



Hình. Ảnh hưởng của áp suất đến tốc độ phản ứng

Giải thích:

- Trong phản ứng hóa học có sự tham gia chất khí, áp suất có ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng.
- Trong hỗn hợp khí, **nồng độ mỗi khí tỉ lệ thuận với áp suất** của nó. Khi nén hỗn hợp khí (giảm thể tích) thì nồng độ mỗi khí tăng lên. Việc tăng áp suất hỗn hợp khí cũng tương tự như tăng nồng độ, sẽ làm tốc độ phản ứng tăng.
- Việc thay đổi áp suất không làm ảnh hưởng đến tốc độ của phản ứng không có chất khí tham gia.



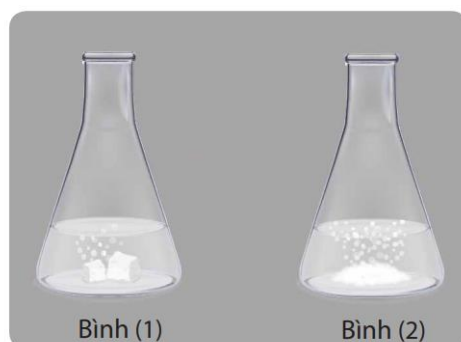
Hình. Minh họa khi tăng áp suất của các chất khí tham gia phản ứng

IV. Ảnh hưởng của bề mặt tiếp xúc

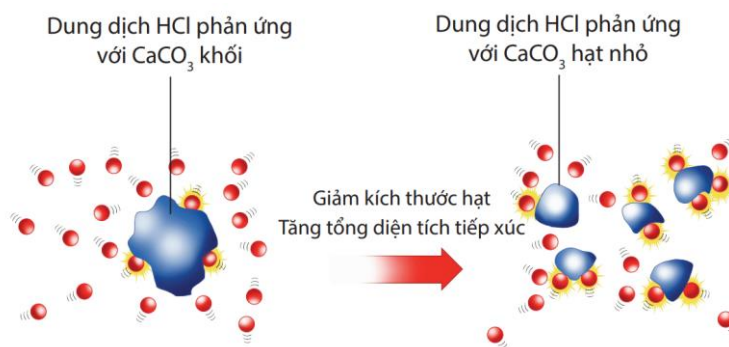
Kết luận:

- Khi tăng diện tích bề mặt tiếp xúc của chất phản ứng, tốc độ phản ứng tăng.

Phương trình hoá học của phản ứng: $\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{CaCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g})$



Hình. Minh họa thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của bề mặt tiếp xúc đến tốc độ phản ứng

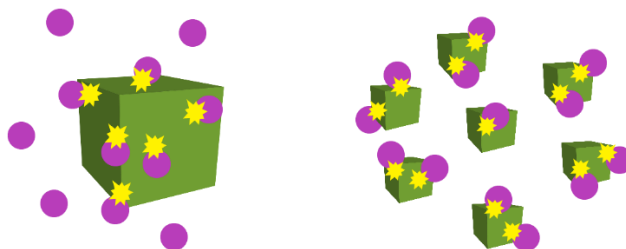


Hình. Minh họa dung dịch HCl phản ứng với CaCO_3 có kích thước khác nhau

Giải thích:

- Khi tăng diện tích bề mặt tiếp xúc, số va chạm giữa các chất đầu tăng lên, số va chạm hiệu quả cũng tăng theo, dẫn đến tốc độ phản ứng tăng.

- Nếu kích thước hạt càng nhỏ thì tổng diện tích bề mặt càng lớn, nên có thể tăng diện tích tiếp xúc bằng cách đập nhỏ hạt. Ngoài ra, có thể tăng diện tích bề mặt của một khối chất bằng cách tạo nhiều đường rãnh, lỗ xóp trong lòng khối chất đó (tương tự như miếng bọt biển). Khi đó diện tích bề mặt bao gồm diện tích bề mặt trong và diện tích bề mặt ngoài.



Hình. Ảnh hưởng của bề mặt tiếp xúc

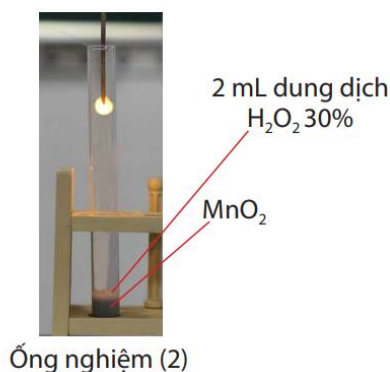
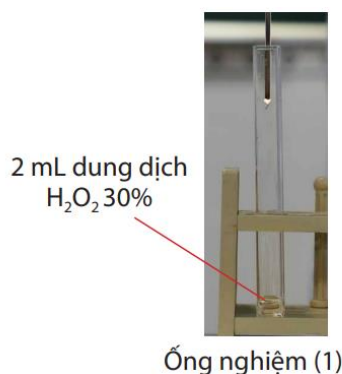
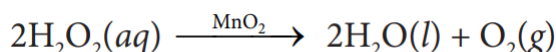
V. Ảnh hưởng của chất xúc tác

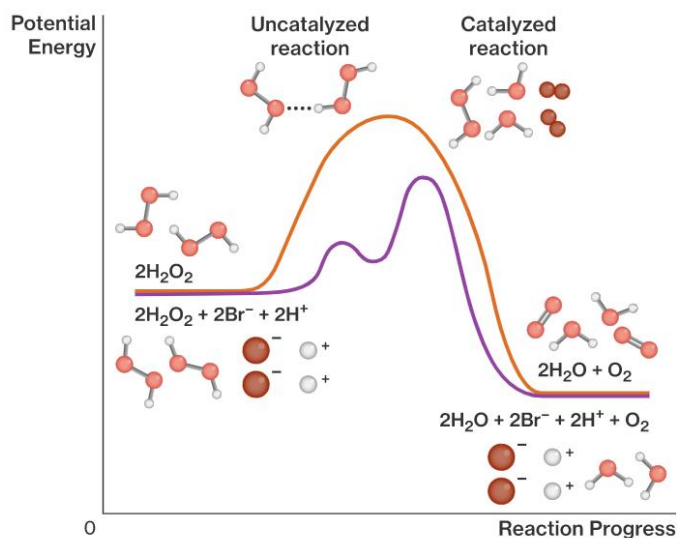
Chất xúc tác, được ghi trên mũi tên trong phương trình hoá học.

Kết luận:

• Chất xúc tác làm **tăng tốc độ** của phản ứng hoá học, nhưng vẫn được **bảo toàn về chất và lượng** khi kết thúc phản ứng.

Phương trình hoá học của phản ứng:





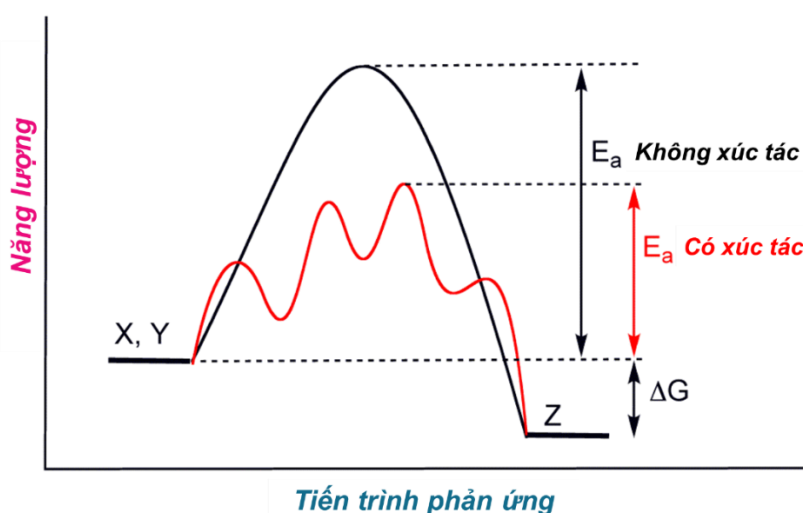
Hình. Thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của xúc tác đến tốc độ phản ứng

Giải thích:

- Ảnh hưởng của xúc tác đến tốc độ phản ứng được giải thích dựa vào năng lượng hoạt hoá. Đây là năng lượng tối thiểu cần cung cấp cho các hạt (nguyên tử, phân tử hoặc ion) để va chạm giữa chúng gây ra phản ứng hoá học.

- Khi có xúc tác, phản ứng sẽ xảy ra qua nhiều giai đoạn. Mỗi giai đoạn đều có năng lượng hoạt hoá thấp hơn so với phản ứng không xúc tác. Do đó số hạt có đủ năng lượng hoạt hoá sẽ nhiều hơn, dẫn đến tốc độ phản ứng tăng lên.

- Sau phản ứng, khối lượng, bản chất hoá học của chất xúc tác không đổi, tuy nhiên, kích thước, hình dạng hạt, độ xốp,... có thể thay đổi.



Hình. Năng lượng hoạt hóa khi không có xúc tác và có xúc tác

VI. Ý nghĩa thực tiễn của tốc độ phản ứng trong đời sống và sản xuất

Kết luận:

Kiểm soát tốc độ các phản ứng diễn ra trong đời sống, sản xuất khi vận dụng các yếu tố ảnh hưởng như: nồng độ, nhiệt độ, áp suất, bề mặt tiếp xúc và chất xúc tác giúp mang lại các giá trị hiệu quả.



Dùng bình chứa oxygen thay cho dùng không khí để đốt cháy acetylene, ứng dụng trong đèn xì acetylene
 $\Rightarrow$ tăng nồng độ oxi $\Rightarrow$ tốc độ phản ứng tăng.



Thực phẩm nấu trong nồi áp suất sẽ nhanh chín hơn so với khi nấu ở áp suất thường
 $\Rightarrow$ tăng áp suất $\Rightarrow$ tốc độ phản ứng tăng.



Các chất đốt rắn như than củi nếu dùng cùng một khối lượng mà có kích thước nhỏ sẽ cháy nhanh hơn.
 $\Rightarrow$ tăng diện tích tiếp xúc $\Rightarrow$ tốc độ phản ứng tăng.



Bảo quản thức ăn trong tủ lạnh để thức ăn lâu bị ôi thiu.
 $\Rightarrow$ giảm nhiệt độ $\Rightarrow$ tốc độ phản ứng giảm.



Rắc men vào tinh bột đã được nấu chín (cơm, ngô, khoai, sắn, ...) để ủ rượu
 $\Rightarrow$ dùng chất xúc tác $\Rightarrow$ tốc độ phản ứng tăng.

Bảng. Tóm tắt yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng

Các yếu tố	Tốc độ phản ứng		
	Chất khí	Chất lỏng	Chất rắn
1. Tăng nồng độ	↑	↑	X
2. Tăng áp suất	↑	X	X
3. Tăng nhiệt độ	↑	↑	↑

Ion bromide có trong quặng bromargyrite (AgBr); ion iodide trong iodargyrite (AgI), ... các ion này cũng có trong nước biển và các mỏ muối.



(a) Fluorite



(b) Sylvite

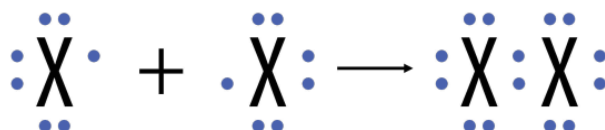


(c) Cryolite

Hình. Một số khoáng chất chứa ion halide

Lớp **electron ngoài cùng** của nguyên tử các nguyên tố halogen đều có **7 electron**: phân lớp s có 2 electron, phân lớp p có 5 electron.

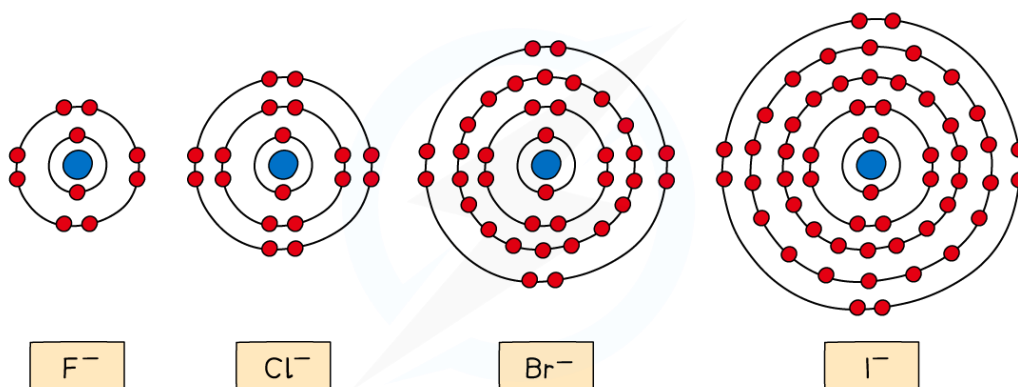
Do có 7 electron ở lớp ngoài cùng, chưa đạt cấu hình bền vững như khí hiếm, nên ở trạng thái tự do, **hai nguyên tử halogen góp chung một cặp electron** để hình thành phân tử.



Với X là kí hiệu các nguyên tố halogen. Công thức cấu tạo của phân tử halogen: $X-X$.

Dễ **nhận thêm 1 electron** để đạt được cấu hình electron bền của khí hiếm gần nhất. Do vậy, **số oxi hoá** đặc trưng của các halogen trong hợp chất là **-1**.

Tuy nhiên, khi liên kết với các nguyên tố có độ âm điện lớn, các halogen có thể có các số oxi hoá dương: **+1, +3, +5, +7** (trừ fluorine có độ âm điện lớn nhất, nên **fluorine luôn có số oxi hoá bằng -1** trong mọi hợp chất).



Hình. Cấu hình ion halide

Kết luận:

Đơn chất halogen tồn tại ở dạng phân tử X_2 , liên kết trong phân tử là liên kết cộng hoá trị không phân cực.

IV. Tính chất vật lí halogen

Các halogen **ít tan** trong nước, **tan nhiều trong dung môi hữu cơ không phân cực** như hexane (C_6H_{14}), carbon tetrachloride (CCl_4), ...

Bromine gây bỏng sâu khi tiếp xúc với da. Hít thở không khí có chứa halogen với nồng độ vượt ngưỡng cho phép làm tổn hại niêm mạc tế bào đường hô hấp, gây co thắt phế quản, khó thở.

Ở nhiệt độ cao, **iodine thăng hoa**, chuyển từ thể rắn sang thể hơi dưới áp thường.

Bảng. Một số đặc điểm của các nguyên tố nhóm halogen

	F (Z = 9)	Cl (Z = 17)	Br (Z = 35)	I (Z = 53)
Đơn chất (X_2)	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Màu sắc	Lục nhạt	Vàng lục	Nâu đỏ	Tím đen
Cấu hình e lớp ngoài cùng	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$
Bán kính nguyên tử (nm)	0,072	0,100	0,114	0,133
Nguyên tử khối trung bình	18,99	35,45	79,90	126,90
Độ âm điện	3,98	3,16	2,96	2,66
Thể (20°C)	Khí	Khí	Lỏng	Rắn
Nhiệt độ nóng chảy (°C)	-220	-101	-7	114
Nhiệt độ sôi (°C)	-188	-35	59	184
Độ tan trong nước ở 25°C (mol/ lít)	Phản ứng mãnh liệt với nước	0,0620	0,2100	0,0013

Kết luận:

□ Từ fluorine đến iodine:

– Trạng thái tập hợp của đơn chất ở 20°C thay đổi: fluorine và chlorine ở thể khí, bromine ở thể lỏng, iodine ở thể rắn.

– Màu sắc đậm dần từ fluorine đến iodine.

– Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi tăng dần.

□ **Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi** của đơn chất halogen bị ảnh hưởng bởi tương tác van der Waals giữa các phân tử. Từ fluorine đến iodine, khối lượng phân tử và bán kính nguyên tử tăng, làm tăng tương tác van der Waals, dẫn đến nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi tăng.

V. Tính chất hóa học của halogen

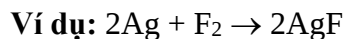
Halogen có cấu hình **electron lớp ngoài cùng là $ns^2 np^5$** , nên nguyên tử có **xu hướng nhận thêm 1 electron** hoặc dùng chung electron với nguyên tử khác để đạt cấu hình electron bền vững của khí hiếm tương ứng.

Sơ đồ tổng quát: $X + 1e \rightarrow X^-$

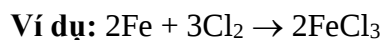
Tính chất hoá học đặc trưng của halogen là **tính oxi hoá mạnh**, tính oxi hoá **giảm dần từ fluorine đến iodine**.

1. Tác dụng với kim loại

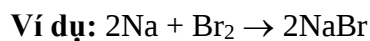
Fluorine tác dụng được với tất cả kim loại.



Chlorine tác dụng với hầu hết các kim loại (trừ Au, Pt).

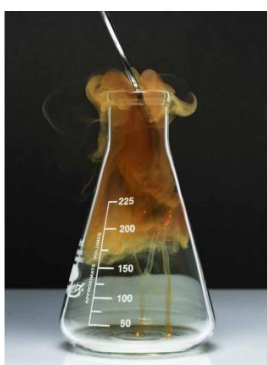


Bromine phản ứng với nhiều kim loại, nhưng khả năng phản ứng yếu hơn so với fluorine và chlorine.



Iodine phản ứng với kim loại yếu hơn so với bromine, chlorine và fluorine.

Ví dụ: trong phản ứng với aluminium, bromine phản ứng mạnh ở điều kiện thường, iodine cần nước làm xúc tác để phản ứng xảy ra: $2\text{Al} + 3\text{I}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} 2\text{AlI}_3$



Chlorine phản ứng với dây sắt nóng đỏ

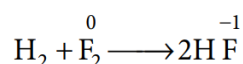


Iodine phản ứng với bột nhôm, xúc tác nước

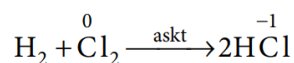
Hình. Thí nghiệm halogen phản ứng với kim loại

2. Tác dụng với hydrogen

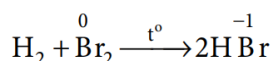
Fluorine phản ứng nổ mạnh ngay cả trong bóng tối, nhiệt độ rất thấp (-252°C);



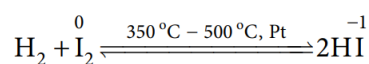
Chlorine phản ứng trong điều kiện cần chiếu sáng hoặc đun nóng;



Bromine phản ứng khi đun nóng $200 - 400^\circ\text{C}$;



Iodine phản ứng khó khăn hơn, cần đun nóng $350 - 500^\circ\text{C}$, chất xúc tác Pt và phản ứng xảy ra thuận nghịch.



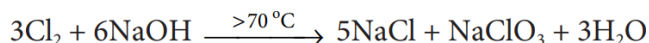
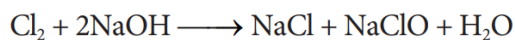
Bảng. Năng lượng liên kết của HX

Năng lượng liên kết (E_b)	H – F	H – Cl	H – Br	H – I
kJ/mol	565	427	363	295

3. Tác dụng với dung dịch kiềm

Halogen phản ứng với dung dịch kiềm, **sản phẩm** tạo thành **phụ thuộc vào nhiệt độ** phản ứng.

Ví dụ: chlorine phản ứng với dung dịch NaOH ở nhiệt độ thường và nhiệt độ trên 70°C :

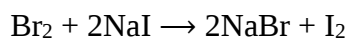
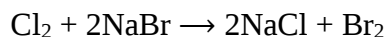


Dung dịch hỗn hợp **NaCl và NaClO** được gọi là **nước Javel**, có **tính oxi hoá mạnh** nên được dùng làm **chất tẩy màu** và **sát trùng**.

Phản ứng của chlorine với dung dịch kiềm được dùng để sản xuất các chất tẩy rửa, sát trùng, tẩy trắng trong ngành dệt, da, bột giấy, ... như calcium hypochlorite ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$); calcium oxychloride (CaOCl_2), ...

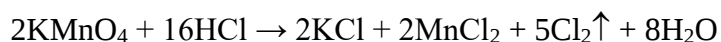
4. Tác dụng với dung dịch muối halide

Phương trình hoá học của các phản ứng:



5. Tính tẩy màu của khí chlorine ẩm

Phương trình hoá học của phản ứng điều chế khí Cl_2 :



Bảng. Tóm tắt tính chất hóa học của halogen

	Flo (F_2)	Clơ (Cl_2)	Brom (Br_2)	Iot (I_2)
--	----------------------	-----------------------	------------------------	----------------------

TCHH	Tính oxi mạnh nhất (chỉ có tính oxi hóa).	Tính oxi hóa và tính khử	Tính oxi hóa và tính khử	*Tính oxi hóa $I_2 < Br_2 < Cl_2 < F_2$
	Các halogen phản ứng với kim loại thể hiện các mức độ khác nhau, tạo muối halide.			
Tác dụng với kim loại	F_2 oxi hóa tất cả các kim loại $2Ag + F_2 \longrightarrow 2AgF$ Silver fluoride $2Au + 3F_2 \longrightarrow 2AuF_3$ Gold fluoride	Ở nhiệt độ thường or không cao lắm $2Na + Cl_2 \longrightarrow 2NaCl$ Sodium chloride $2Fe + 3Cl_2 \longrightarrow 2FeCl_3$ Iron (III) chloride	Ở nhiệt độ cao $2Na + Br_2 \longrightarrow 2NaBr$ Sodium bromide $2Fe + 3Br_2 \longrightarrow 2FeBr_3$ Iron (III) bromide	Ở nhiệt độ cao hoặc xúc tác. $2Na + I_2 \longrightarrow 2NaI$ Sodium iodide $3I_2 + 2Al \xrightarrow{xt: H_2O} 2AlI_3$ Aluminium iodide
Tác dụng với hydroge	* Pứ nổ mạnh với H_2 trong bóng tối và t^0 rất thấp. $H_2 + F_2 \xrightarrow[bóng tối]{-252^0C} 2HF$ Hydrogen fluoride	Cần ánh sáng (ánh sáng mặt trời or ánh sáng cháy Mg) hoặc đun nóng $Cl_2 + H_2 \xrightarrow{askt} 2HCl$ Hydrogen chloride	Ở t^0 cao ($200-400^0C$) $H_2 + Br_2 \xrightarrow{t^0} 2HBr$ Hydrogen bromide	Ở t^0 cao ($350-500^0C$) xt: Pt, pứ thuận nghịch. $H_2 + I_2 \xrightleftharpoons[xt, t^0]{xt, t^0} 2HI$ Hydrogen iodide
NLLK (Eb)	HF: 565 KJ/mol	HCl: 427 KJ/mol	HBr: 363 KJ/mol	HI: 295 KJ/mol
Tác dụng với nước	Oxi hóa được nước, pứ mãnh liệt ở nhiệt độ thường.	Chlorine tan vừa phải $\rightarrow$ nước clo màu vàng nhạt , 1 phần Chlorine tác dụng chậm với nước Cl_2 : vừa khử vừa oxi hóa HCl: hydrochloric acid HClO: hypochlorous acid	Phản ứng rất chậm với nước. Br_2 : vừa khử vừa oxi hóa HCl: hydrochloric acid HClO: hypochlorous acid	Hầu như I_2 không tác dụng với nước.
	* HClO : Hypochlorous acid có tính oxi hoá mạnh nên chlorine trong nước có khả năng diệt khuẩn, tẩy màu và được ứng dụng trong khử trùng nước sinh hoạt. $\Rightarrow$ Khí chlorine ẩm có tính tẩy màu do Cl_2 phản ứng với nước tạo HClO và HCl.			
Tác dụng với dung dịch kiềm	- Halogen phản ứng với dung dịch kiềm, sản phẩm tạo thành phụ thuộc vào nhiệt độ phản ứng. $X_2 + 2NaOH \rightarrow NaX + NaXO + H_2O$ $3X_2 + 6NaOH \xrightarrow{t^0} 5NaX + KXO_3 + 3H_2O$ ($X_2 : Cl_2, Br_2, I_2$) $\Rightarrow$ Đây là những phản ứng tự oxi hóa – khử - Ví dụ, chlorine phản ứng với dung dịch NaOH ở nhiệt độ thường và nhiệt độ trên 70^0C : $Cl_2 + 2NaOH \rightarrow \underbrace{NaCl + NaClO}_{\text{Nước Javel}} + H_2O$ - Nước Javel (chứa NaClO (sodium hypochlorite), NaCl và một phần NaOH dư) được dùng làm chất tẩy rửa, khử trùng. - Khi đun nóng, Cl_2 phản ứng với dung dịch kiềm tạo thành muối chlorate: $3Cl_2 + 6NaOH \xrightarrow{>70^0C} 5NaCl + NaClO_3 + 3H_2O$			

	$3\text{Cl}_2 + 6\text{KOH} \xrightarrow{>70^\circ\text{C}} 5\text{KCl} + \text{KClO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ Potassium chlorate (KClO_3) là chất oxi hoá mạnh, được sử dụng chế tạo thuốc nổ, hỗn hợp đầu que diêm,...
Tác dụng với muối halide	- Chlorine có thể oxi hoá ion Br^- trong dung dịch muối bromide và ion I^- trong dung dịch muối iodide, bromine có thể oxi hoá ion I^- trong dung dịch muối iodide. $\text{Cl}_2 + 2\text{NaBr} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{Br}_2$ $\text{Cl}_2 + 2\text{NaI} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{I}_2$ $\text{Br}_2 + 2\text{NaI} \rightarrow 2\text{NaBr} + \text{I}_2$ - Trong công nghiệp, phản ứng giữa chlorine và ion bromide được ứng dụng để điều chế bromine từ nước biển.

VI. Ứng dụng của halogen

Ứng dụng của fluorine trong sản xuất kem đánh răng



Fluorine:

- Sản xuất các chất dẻo ma sát thấp, như teflon phủ trên bề mặt chảo chống dính
- Một số hợp chất khác của fluorine như cryolite dùng trong sản xuất nhôm;
- Sodium fluoride sử dụng như một loại thuốc trừ sâu, chống gián;
- Một số muối fluoride khác được thêm vào thuốc đánh răng, tạo men răng, ...

Ứng dụng chlorine trong sản xuất dung môi hữu cơ



Chlorine:

- Là chất oxi hoá mạnh, được sử dụng làm chất tẩy trắng và khử trùng nước.
- Sản xuất các dung môi như carbon tetrachloride (CCl_4), chloroform (CHCl_3), 1,2-dichloroethylene ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$), ...

Ứng dụng của bromine trong sản xuất phim cuộn



Bromine:

- Được sử dụng để điều chế thuốc an thần, thuốc trừ sâu, thuốc nhuộm, mực in;
- Silver bromide (AgBr) là chất nhạy với ánh sáng, dùng để tráng phim ảnh, phụ gia chống ăn mòn cho xăng, ...

Iodine dùng làm muối ăn



Iodine:

- Là nguyên tố vi lượng cần thiết cho dinh dưỡng của con người, thiếu iodine có thể gây nên tác hại cho sức khỏe như gây bệnh bướu cổ, thiếu năng trí tuệ, hỗn hợp ethanol và iodine là chất sát trùng phổ biến.
- Các hợp chất iodide được sử dụng làm chất xúc tác, dược phẩm và thuốc nhuộm.

Bài 18: HYDROGEN HALIDE VÀ MỘT SỐ PHẢN ỨNG CỦA ION HALIDE

NỘI DUNG

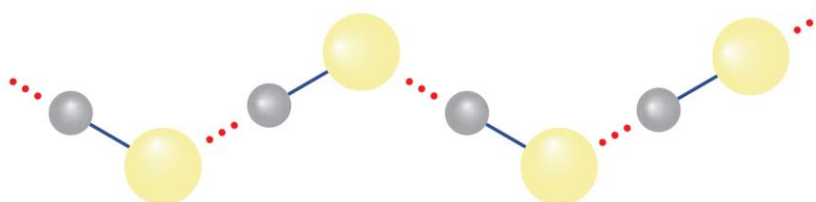
I. Tính chất vật lí của hydrogen halide

Hydrogen halide là hợp chất của hydrogen với halogen, công thức tổng quát là HX , với X là halogen. Hậu tố “**ide**” trong hydrogen halide được thay thế từ hậu tố “**ine**” của tên halogen.

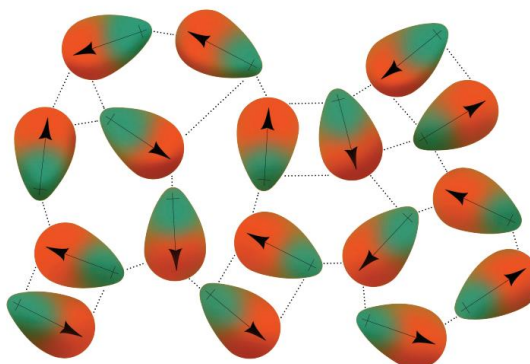
Bảng. Bảng mô tả đặc điểm, tính chất vật lí của hydrogen halide (HX)

Hydrogen halide	HF	HCl	HBr	HI
Tên hợp chất	Hydrogen fluoride	Hydrogen chloride	Hydrogen bromide	Hydrogen iodide
Thể, 20 °C	Khí	Khí	Khí	Khí
Màu sắc	Không màu	Không màu	Không màu	Không màu
Nhiệt độ sôi (°C)	20	−85	−67	−35
Độ tan trong nước ở 0 °C (%)	vô hạn	42	68	70
Độ dài liên kết $H-X$ (Å)	0,92	1,27	1,41	1,61
Bán kính ion halide (nm)	0,133	0,181	0,196	0,220

Ở điều kiện thường, hydrogen halide tồn tại ở **thể khí**, **tan tốt** trong nước, **tạo thành dung dịch hydrohalic acid** tương ứng.



Hình. Liên kết hydrogen giữa các phân tử HF



Hình. Tương tác van der Waals giữa các phân tử HX

Kết luận:

• **Nhiệt độ sôi** của các hydrogen halide **tăng dần từ HCl đến HI**. Nguyên nhân là do khối lượng phân tử tăng, làm tăng năng lượng cần thiết cho quá trình sôi; đồng thời, sự tăng kích thước và số electron trong phân tử, dẫn đến tương tác van der Waals giữa các phân tử tăng.

• Các phân tử hydrogen fluoride **hình thành liên kết hydrogen liên phân tử**, loại liên kết này **bền** hơn tương tác van der Waals, nên nhiệt độ sôi của hydrogen fluoride cao bất thường so với các hydrogen halide còn lại.

II. Tìm hiểu tính acid của các hydrohalic acid

Các hydrogen halide **tan trong nước, tạo thành hydrohalic acid** tương ứng.

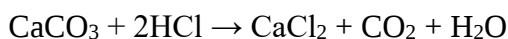
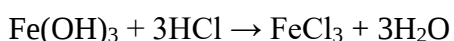
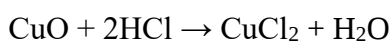
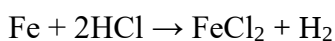
Tính acid của các hydrohalic acid **tăng dần từ hydrofluoric acid đến hydroiodic acid**.

Hydrofluoric acid (**HF**) là **acid yếu**, nhưng có tính chất đặc biệt là **ăn mòn thủy tinh**, phương trình hoá học của phản ứng: $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} \rightarrow \text{SiF}_4\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

Các dung dịch **HCl, HBr, HI** là những **acid mạnh**, có đầy đủ tính chất hoá học chung của acid:

- + Làm quỳ tím chuyển sang màu đỏ;
- + Tác dụng với kim loại đứng trước hydrogen trong dãy hoạt động hoá học;
- + Tác dụng với basic oxide, base và một số muối.

Minh họa phản ứng:



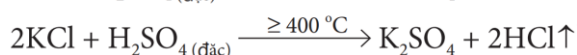
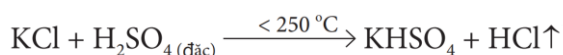
Ngoài ra hydrohalic acid còn có tính khử, ví dụ: $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} \rightarrow 2\text{KCl} + 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

III. Tính khử của các ion halide

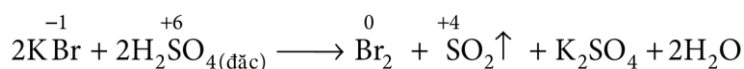
Trong ion halide, các halogen có **số oxi hoá thấp nhất là -1**, do đó ion halide chỉ thể hiện tính khử trong phản ứng oxi hoá - khử.

Tính khử của các **ion halide** **tăng** theo chiều $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$.

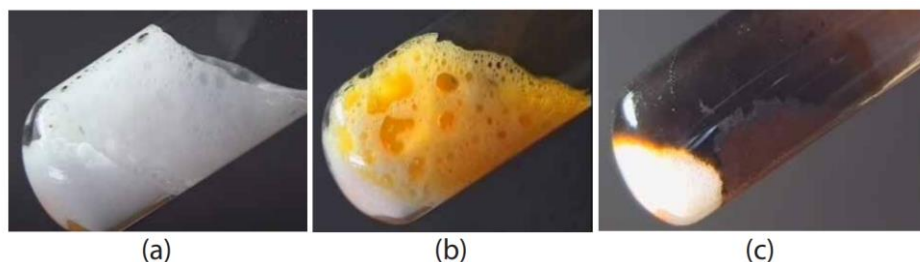
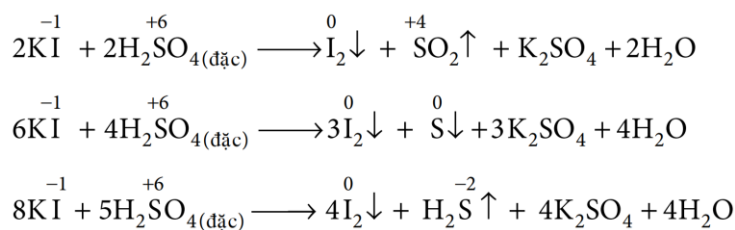
Khi **đun nóng các muối khan halide với chất oxi hoá mạnh**, như dung dịch H_2SO_4 đặc, ion chloride không khử được H_2SO_4 đặc nên **chỉ xảy ra phản ứng trao đổi**.



Ion bromide khử H_2SO_4 đặc thành SO_2 và Br^- bị oxi hoá thành Br_2 , sản phẩm có màu vàng đậm.



Ion iodide có thể khử H_2SO_4 đặc thành H_2S , S, SO_2 tùy vào điều kiện phản ứng và I^- bị oxi hoá thành I_2 có màu đen tím.

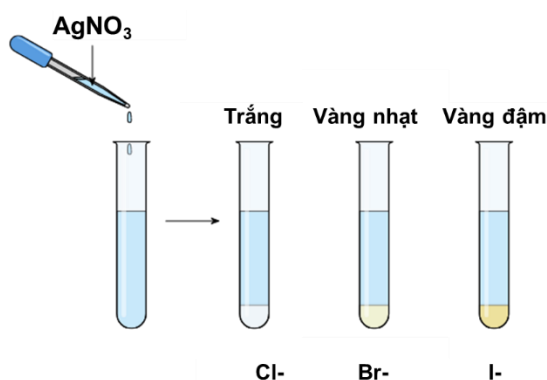


Hình. Các muối KCl (a), KBr (b), KI (c) phản ứng với dung dịch H_2SO_4 đặc

IV. Nhận biết ion halide trong dung dịch

Hầu hết các muối halide đều **đễ tan** trong nước, trừ một số muối không tan như silver chloride, silver bromide, silver iodide và một số muối ít tan như lead chloride, lead bromide.

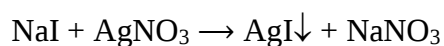
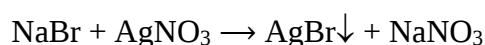
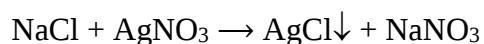
Phân biệt các ion F^- , Cl^- , Br^- và I^- bằng cách **cho dung dịch silver nitrate** (AgNO_3) vào dung dịch muối của chúng.



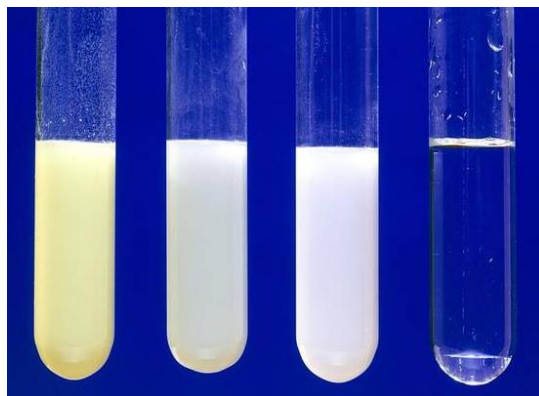
Bảng. Nhận biết ion halide trong dung dịch

	F^- (NaF)	Cl^- (NaCl)	Br^- (NaBr)	I^- (NaI)
Dd AgNO_3	Không hiện tượng	Kết tủa trắng AgCl	Kết tủa vàng nhạt AgBr	Kết tủa vàng đậm AgI

Phương trình hoá học của các phản ứng:



Dung dịch NaF không phản ứng với dung dịch AgNO_3 .



Hình. Màu của kết tủa silver iodide, silver bromide, silver chloride

V. Ứng dụng của các hydrogen halide

Hydrogen fluoride:

Dùng để tẩy cặn trong các thiết bị trao đổi nhiệt; chất xúc tác trong nhà máy lọc dầu, công nghệ làm giàu uranium, sản xuất dược phẩm, ...

Hydrogen chloride:

Dùng để loại bỏ gỉ thép; sản xuất chất tẩy rửa nhà vệ sinh, các hợp chất vô cơ và hữu cơ phục vụ đời sống, sản xuất, ...

Hydrogen bromide:

Làm chất xúc tác cho các phản ứng hữu cơ, tổng hợp chất chống cháy chứa nguyên tố bromine như tetrabromobisphenol A, điều chế nhựa epoxy, sản xuất các vi mạch điện tử, ...

Hydrogen iodide:

Dùng làm chất khử phổ biến trong các phản ứng hoá học; sản xuất iodine và alkyl iodide, ...