

ĐỀ CƯƠNG ÔN TẬP
BÀI THI HÓA HỌC ĐẠI CƯƠNG

1. Các nguyên lý nhiệt động hóa học

- 1.1. Nguyên lý I, II và áp dụng trong hóa học
- 1.2. Tiêu chuẩn xác định chiều diễn biến của phản ứng

2. Cân bằng hóa học

- 2.1. Phương trình đẳng nhiệt, đẳng áp Van't Hoff
- 2.2. Hằng số cân bằng phản ứng
- 2.3. Nguyên lý Le Chaterlie

3. Tốc độ phản ứng

- 3.1. Phương trình động học và bậc phản ứng
- 3.2. Các yếu tố ảnh hưởng lên phản ứng
- 3.3. Kiểm soát phản ứng

4. Dung dịch

- 4.1. Tính chất của dung dịch
- 4.2. pH dung dịch, độ tan của các chất ít tan

5. Ứng dụng điện hóa học

- 5.1. Thế điện cực
- 5.2. Pin điện

6. Tài liệu tham khảo

- Vũ Đăng Độ (2009), *Cơ sở lý thuyết các quá trình hoá học*, NXB Giáo dục.
- Nguyễn Hạnh (2010), *Cơ sở lý thuyết các quá trình hoá học*, NXB Giáo dục.
- Đào Đình Thức (2011), *Hóa học đại cương (2 tập)*, NXB ĐHQGHN.

MỘT SỐ BÀI TẬP THAM KHẢO BÀI THI HÓA HỌC ĐẠI CƯƠNG

Nội dung 1. Các nguyên lý nhiệt động hóa học

- 1.1. Nguyên lý I, II áp dụng trong hóa học;
- 1.2. Tiêu chuẩn xác định chiều diễn biến của phản ứng.

Bài tập minh họa 1: Một xe tải đang vận chuyển đất đèn (thành phần chính là CaC_2 và CaO) gặp mưa xảy ra sự cố. Chị/anh hãy:

- a) Viết phản ứng của CaC_2 và CaO với nước.
- b) Xe tải đã bốc cháy do các phản ứng trên tỏa nhiệt kích thích phản ứng cháy của axetien:

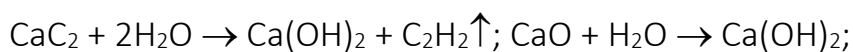


Biết	$\text{CO}_2(k)$	$\text{H}_2\text{O}(h)$	$\text{O}_2(k)$	$\text{C}_2\text{H}_2(k)$
$\Delta H_{s,298}^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-393,51	-241,83	0,0	226,75
S_{298}° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	213,64	188,72	205,03	200,82
$C_{p,298}^\circ$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	37,13	33,58	29,36	43,93

Trình bày quá trình tính $\Delta H_{298,pu}^\circ$ và $\Delta G_{298,pu}^\circ$ của phản ứng(*). Cho biết phản ứng tỏa nhiệt hay thu nhiệt? Thiết lập phương trình $\Delta H_T^\circ = f(T)$, vận dụng tính ΔH_T° của phản ứng ở 333°C. *Coi C_p° là không đổi trong khoảng nhiệt độ xét.*

Hướng dẫn giải:

- a) Các phản ứng xảy ra:



- b) Phản ứng cháy: $\text{C}_2\text{H}_2(k) + 2,5\text{O}_2(k) \rightarrow 2\text{CO}_2(k) + \text{H}_2\text{O}(h)$

Theo hệ quả 2 của ĐL Hess áp dụng cho phản ứng (*):

$$\Delta H_{298,pu}^\circ = 2\Delta H_{s,298,\text{CO}_2(k)}^\circ + 2\Delta H_{s,298,\text{H}_2\text{O}(h)}^\circ - \Delta H_{s,298,\text{C}_2\text{H}_2(k)}^\circ - 2,5\Delta H_{s,298,\text{O}_2(k)}^\circ$$

Thay số thu được kết quả: $\Delta H_{298,pu}^\circ = -1255,6$ kJ.

Do $\Delta H_{298,pu}^\circ = -1255,6$ kJ < 0 nên phản ứng tỏa nhiệt.

Mặt khác tính được : $\Delta S_{298,pu}^\circ = -97,395$ J/K

Thay số vào biểu thức xác định biến thiên năng lượng Gibbs:

$$\Delta G_{298,pu}^0 = \Delta H_{pu}^0 - T \cdot \Delta S_{pu}^0 = -1226,576 \text{ kJ.}$$

Khi tính được $\Delta C_{298,pu}^0 = -9,49 \text{ J/K}$; Coi C_p^0 là không đổi trong khoảng nhiệt độ xét - áp dụng biểu thức định luật Kirchoff ta thiết lập được hàm phụ thuộc nhiệt:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298,pu}^0 + \int_{298}^T \Delta C_P^0 dT = -1252771,98 - 9,49T$$

Bài tập minh họa 2. Khi đốt cháy 0,532g benzen ở 25°C và thể tích không đổi với một lượng oxi dư, tỏa ra 22475,746J sản phẩm là $\text{CO}_{2(k)}$ và $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$. Tính:

a) Tính nhiệt cháy của benzen?

b) Tính ΔH và ΔU của phản ứng khi đốt cháy với benzen?

Gợi ý kết quả: a) $\Delta H_{c,298(C_6H_6)}^0 = Q_V = \frac{-22475,746}{0,0068} = -3295,316(\text{kJ} / \text{mol})$;

b) $\Delta H = -3295,316 - 2,5 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot 10^{-3} = -3301,509 \text{ (kJ)}$

Bài tập minh họa 3. Xét phản ứng cháy: $\text{C}_4\text{H}_{10(k)} + 6,5\text{O}_{2(k)} \rightarrow 4\text{CO}_{2(k)} + 5\text{H}_2\text{O}_{(h)}$

Thông số nhiệt động	$\text{CO}_{2(k)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(h)}$	$\text{O}_{2(k)}$	$\text{C}_4\text{H}_{10(k)}$
$\Delta H_{298,s}^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-393,51	-241,83	0,0	-125,70
$C_{P,298}^0 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	37,13	33,58	29,36	140,90

Chi/anh hãy:

a) Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng ($\Delta H_{298,pu}^0$), cho biết phản ứng tỏa nhiệt hay thu nhiệt?

b) Thiết lập hàm nhiệt $\Delta H_T^0 = f(T)$ của phản ứng (nhằm hỗ trợ tính toán nhiệt độ các giai đoạn của đám cháy), coi nhiệt dung mỗi chất không đổi trong khoảng nhiệt độ đang xét.

c) Tính nhiệt lượng do butan trong một bình gas 12 kg (với tỉ lệ mol C_3H_8 và C_4H_{10} là 4:6) cháy hết tỏa ra môi trường; biết 1 kg gas bay hơi cho 250 lít khí ở 1 atm và 298K; coi nhiệt tỏa ra ở điều kiện cháy khác không đáng kể ở 298K?

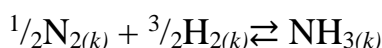
Gợi ý kết quả: $\text{C}_4\text{H}_{10(k)} + 6,5\text{O}_{2(k)} \rightarrow 4\text{CO}_{2(k)} + 5\text{H}_2\text{O}_{(h)}$

a) $\Delta H_{298,pu}^0 = -2657,49 \text{ kJ} < 0$ nên phản ứng tỏa nhiệt;

b) $\Rightarrow \Delta H_T^0 = -2652924,64 - 15,32T$

c) $Q_{QT} = 73,662 \cdot 2657,49 = 195756,03 \text{ kJ.}$

Bài tập minh họa 4: Điều chế NH_3 làm nguồn chất tải nhiệt, nguồn để điều chế axit nitric, ure. Nghiên cứu các thông số nhiệt động của phản ứng:



Biết NH₃ có: $\Delta H_{298,s}^{\circ} = -46181,7 \text{ J}$; $\Delta S_{298}^{\circ} = -99,15 \text{ (J/K)}$

C_p^o (J.mol⁻¹.K⁻¹) của: N_{2(k)}: $27,86 + 4,26.10^{-3}T$

H_{2(k)}: $27,28 + 3,26.10^{-3}T + 0,50.10^5 T^{-2}$

NH_{3(k)}: $29,8 + 25,48.10^{-3}T - 1,67.10^5 T^{-2}$

a) Tính ΔG_{298}° của phản ứng.

b) Thiết lập phương trình biểu diễn sự phụ thuộc ΔH_T° , ΔS_T° vào nhiệt độ, áp dụng tính ΔH_{373K}° .

Gợi ý đáp số: a) $\Delta G_{298,pu}^{\circ} = -16635,0 \text{ (J)}$

b) $\Delta C_{pu}^{\circ} = -25,05 + 18,46.10^{-3}T - 2,42.10^5 T^{-2}$

$$\Delta H_T^{\circ} = -40348,5 - 25,05T + 9,23.10^{-3}T^2 + 2,42.10^5 T^{-1}$$

Thay số, tính được: $\Delta H_{373}^{\circ} = -47759,2 \text{ (J)}$

Tính được: $\Delta S_T^{\circ} = 36,7 - 25,05 \ln T + 18,46.10^{-3}T + 1,21.10^5 T^{-2}$.

Bài tập minh họa 5: Thành phần chính của đa số các loại đá dùng trong xây dựng là CaCO₃, chúng vừa có tác dụng chịu nhiệt vừa chịu lực. Cho các dữ kiện sau:

	CaO _(R)	CO _{2(K)}	CaCO _{3(R)}	
$\Delta H_{298,s}^{\circ}$	-635,09	-393,51	-1206,87	(kJ/mol)
S_{298}°	39,70	213,64	92,90	(J/mol.K)

(Coi ΔH° và ΔS° không phụ thuộc vào nhiệt độ)

a) Tính ΔG_{298}° của phản ứng $\text{CaCO}_{3(R)} \rightarrow \text{CaO}_{(R)} + \text{CO}_{2(K)}$ ở 25°C. Phản ứng có xảy ra không?

b) Tính xem ở nhiệt độ nào thì phản ứng trên bắt đầu đổi chiều? Nhiệt độ đám cháy bình thường ở 800 °C đã làm các loại đá xây dựng trên phân hủy chưa?

c) Ở 927°C phản ứng $\text{CaO}_{(R)} + \text{CO}_{2(K)} \rightarrow \text{CaCO}_{3(R)}$ có xảy ra hay không. Vì sao?

Gợi ý kết quả: a) $\Delta G_{298,pu}^{\circ} = 130,47 \text{ kJ}$; b) $T = 1111 \text{ K}$, chưa; c. $\Delta G_{1200}^{\circ} = 14,248 \text{ kJ} > 0$.

Nội dung 2. Cân bằng hóa học

- 2.1. Phương trình đẳng nhiệt, đẳng áp Van't Hoff;
- 2.2. Hằng số cân bằng phản ứng;
- 2.3. Nguyên lý Le Chaterlie.

Bài tập minh họa 1: Trên một hải trình, tại một khoang kín chứa NH_4Cl xảy ra phản ứng: $\text{NH}_4\text{Cl}_{(r)} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(k)} + \text{HCl}_{(k)}$

Tại thời điểm nhiệt độ 112°C , áp suất của NH_3 bằng HCl bằng $1,26 \text{ atm}$.

- Tính hằng số cân bằng áp suất K_p , K_c và biến thiên năng lượng Gibbs của phản ứng.
- Biết thể tích lưu không trên container là $10,2 \text{ m}^3$. Áp suất ban đầu của không khí là 1 atm . Tính khối lượng NH_4Cl đã bị phân hủy và áp suất khoang chứa hàng. Cho $N = 14$; $H = 1$; $Cl = 35,5$.

Hướng dẫn giải

a) Phản ứng $\text{NH}_4\text{Cl}_{(r)} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(k)} + \text{HCl}_{(k)}$ có chất tham gia thể rắn, sản phẩm thể khí

Theo phản ứng $K_p = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{HCl}} = 1,26^2 = 1,5876$

Có $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} \Rightarrow K_c = 1,5876 / (0,082 \cdot 385)^2 = 1,6 \cdot 10^{-3}$

Mà $T = 273 + 112 = 385\text{K}$. Biến thiên năng lượng Gibbs:

$\Delta G_{T,pu}^0 = -RT \ln K_p$ nên $\Delta G_{385,pu}^0 = -8,314 \cdot 385 \cdot \ln 1,5876 = -1479,53 \text{ J}$

Lượng NH_4Cl phân hủy:

$$n_{\text{NH}_4\text{Cl phân hủy}} = n_{\text{HCl}} = 1,26 \cdot 10,2 \cdot 1000 / (0,082 \cdot 385) = 407,095 \text{ mol.}$$

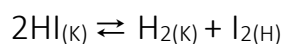
Vậy $m_{\text{NH}_4\text{Cl phân hủy}} = 407,095 \cdot 53,5 = 21779,6 \text{ gam.}$

Áp suất khoang chứa được tính thêm áp suất không khí ban đầu

Bài tập minh họa 2: Ở 1000°C có cân bằng sau: $\text{CO}_{(k)} + \text{FeO}_{(r)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(k)} + \text{Fe}_{(r)}$. Nồng độ ban đầu của $\text{CO}_{(k)}$ và $\text{CO}_{2(k)}$ tương ứng là $0,05\text{M}$ và $0,01\text{M}$. Hằng số cân bằng của phản ứng ở nhiệt độ trên bằng $0,5$. Tính nồng độ các chất lúc cân bằng?

Gợi ý kết quả: $[\text{CO}] = 0,04\text{M}$; $[\text{CO}_2] = 0,02\text{M}$.

Bài tập minh họa 3: Đun HI trong một bình kín, tới nhiệt độ nào đó có cân bằng sau được thiết lập:



Tại nhiệt độ này, hằng số cân bằng của phản ứng bằng $\frac{1}{16}$. Tính % HI đã phân hủy?

Gợi ý kết quả: 33,33 %

Bài tập minh họa 4: Trong các đám cháy, xảy ra nhiều phản ứng hóa học khác nhau. Trong đó, ở 727°C tồn tại cân bằng: $C_{(gr)} + CO_{2(k)} \rightleftharpoons 2CO_{(k)}$ $K_p = 1,41$. Để nghiên cứu về phản ứng này người ta cho 1,0 mol CO_2 và một lượng dư C vào trong một bình chân không kín ở 727°C.

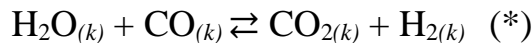
a) Tính % thể tích CO_2 đã phản ứng (ở trạng thái cân bằng) biết rằng áp suất lúc cân bằng là 1,0atm.

b) Tính các hằng số cân bằng K_C , K_N ở cùng nhiệt độ.

Gợi ý kết quả: a) 51% CO_2 phản ứng;

b) $K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} = 1,7 \times 10^{-2}$; Tính được: $K_N = K_p (P)^{-\Delta n} = 1,41$.

Bài tập minh họa 5: Trong các đám cháy, CO tác dụng với H_2O theo phản ứng:



Để nghiên cứu về phản ứng này người ta trộn carbon monoxit với hơi nước tại nhiệt độ 1000K.

Biết $2H_2O_{(h)} \rightleftharpoons O_{2(k)} + 2H_2_{(k)}$ $\log K_{P1} = -20,113$ (1)

$2CO_{2(k)} \rightleftharpoons 2CO_{(k)} + O_{2(k)}$ $\log K_{P2} = -20,400$ (2)

a. Tính các hằng số cân bằng K_N , K_C , K_P của phản ứng(*) trên.

b. Tính nồng độ phân mol của các chất trong hỗn hợp tại trạng thái cân bằng.

Gợi ý kết quả: a) $K_P = K_C = K_N = 1,392$

b) Tại trạng thái cân bằng $\begin{cases} N_{CO_2} = N_{H_2} = 0,54/2 = 0,27 \\ N_{CO} = N_{H_2O} = 0,46/2 = 0,23 \end{cases}$

Nội dung 3. Tốc độ phản ứng

3.1. Phương trình động học và bậc phản ứng;

3.2. Các yếu tố ảnh hưởng lên phản ứng;

3.3. Kiểm soát phản ứng.

Bài tập minh họa 1: Phản ứng $H_{2(k)} + I_{2(k)} \rightleftharpoons 2HI_{(k)}$ thường được sử dụng điển hình trong nghiên cứu động học, các yếu tố tác động đến tốc độ phản ứng hóa học, từ đó giúp ta khắc sâu và vận dụng vào các tình huống thực tế cuộc sống khác, đem lại nhiều lợi ích lớn. Trong quá trình nghiên cứu người ta thấy khi nồng độ H_2 hoặc I_2 tăng lên 2 lần thì tốc độ phản ứng cũng tăng lên 2 lần. Xác định bậc riêng phần mỗi chất tham gia và bậc của phản ứng trên?

Hướng dẫn giải: Phản ứng $H_{2(k)} + I_{2(k)} \rightleftharpoons 2HI_{(k)}$

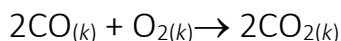
Biểu thức vận tốc $v = k \cdot C_{H_2}^r \cdot C_{I_2}^s = k \cdot x^r \cdot y^s$

Thí nghiệm 1: $v_1 = k \cdot (2x)^r \cdot y^s = 2v$. Thay và tính được $r = 1$;

Thí nghiệm 2: $v_2 = k \cdot x^r \cdot (2y)^s = 2v$. Thay và tính được $s = 1$;

Từ đó viết phương trình động học và xác định được bậc của phản ứng bằng 2.

Bài tập minh họa 2: Cho phản ứng xảy ra với khí độc CO:



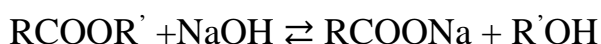
Biết hệ số nhiệt Van't Hoff của phản ứng là $\gamma = 2$. Nếu tăng nhiệt độ của phản ứng từ $30^\circ C$ lên $180^\circ C$ thì tốc độ phản ứng tăng bao nhiêu lần?

Gợi ý kết quả: Vận tốc tăng lên 32768 lần.

Bài tập minh họa 3: Đường Saccarozơ được sử dụng phổ biến làm thực phẩm hàng ngày. Hãy tính khoảng thời gian cần thiết để 87,5% nồng độ đầu của Saccarozơ bị thủy phân; biết phản ứng Saccarozơ phân hủy thành Glucozơ và Fructozơ trong môi trường axit ở cơ quan tiêu hóa của một người bình thường, nhiệt độ $37^\circ C$ với phương trình động học: $v = k \cdot C_{Saccarozơ}$ có $k = 0,118 \text{ phút}^{-1}$

Gợi ý kết quả: 17,6 phút.

Bài tập minh họa 4: Nghiên cứu sự thủy phân của một este tan trong nước:



Người ta thấy, nếu tăng nồng độ của NaOH lên 2 lần thì tốc độ ban đầu của phản ứng tăng gấp đôi. Nếu tăng nồng độ este lên 2 lần ta cũng được kết quả như vậy.

a) Xác định bậc của phản ứng và dạng của phương trình động học.

b) Người ta cho 0,01mol NaOH và 0,01mol este vào 1 *Lit* nước (thể tích không thay đổi). Sau 200 *phút*, 3/5 este đã bị thủy phân. Tính:

– Hằng số tốc độ của phản ứng?

– Thời gian để 99% este bị thủy phân?

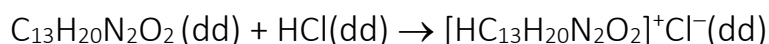
Gợi ý kết quả: a) $v = k [\text{RCOOR}'] [\text{OH}]$ với bậc chung của phản ứng là 2.

b) $k = 0,75 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{phút}^{-1}$; $t = 13200 \text{ phút}$

Nội dung 4. Dung dịch

- 4.1. Tính chất của dung dịch;
- 4.2. pH dung dịch, độ tan của các chất ít tan.

Bài tập minh họa 1: Novocaine là loại thuốc tê thường được dùng trong các trường hợp gây tê, gây mê tại chỗ, chuyên sử dụng trong ngành nha khoa, giảm đau trong cứu nạn cứu hộ, chất này được điều chế từ Procain:



Novocaine là một đơn axit yếu (viết tắt: HX) có $K_a = 10^{-8,85}$. Người ta pha 60 mg chất này vào nước được 2 mL dung dịch. Xác định pH của dung dịch thuốc thu được.

Hướng dẫn giải

$C_{13}H_{20}N_2O_2$ – Procain khi tương tác với HCl thu được muối của amin yếu nên Novocaine có môi trường axit $[HC_{13}H_{20}N_2O_2]^+$, viết tắt HX có hằng số axit $K_a = 10^{-8,85}$.

Trong dung dịch: $n_{\text{novocain}} = \frac{60 \cdot 10^{-3}}{272,5} = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \Rightarrow C_{\text{novocain}} = 0,11 \text{ mol/L}$.

Xảy ra cân bằng: $HX_{(dd)} \rightleftharpoons H^+_{(dd)} + X^-_{(dd)}$

đặt $[H^+] = x$. Với $K_{HX} = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]} \rightleftharpoons 10^{-8,85} = \frac{x^2}{(0,11-x)} \Rightarrow x = [H^+] = 1,246 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

$\Rightarrow \text{pH} = -\log(1,246 \cdot 10^{-5}) = 4,9$.

Bài tập minh họa 2: Áp suất thẩm thấu (ASTT) máu của người bình thường bằng khoảng 7,62 atm gần tương đương ASTT dung dịch muối NaCl có nồng độ x% và được coi là dung dịch muối sinh lý, dung dịch đẳng trương; đảm bảo cho hồng cầu giữ nguyên trạng (nếu dung dịch nhược trương hồng cầu sẽ phồng nở, vỡ; còn dung dịch ưu trương thì hồng cầu bị teo lại)? Tính x? Cho biết Na = 23, Cl = 35,5 và khối lượng riêng dung dịch máu 1,06 gam/mL, độ điện li NaCl 90%).

Gợi ý kết quả: Dung dịch điện li: $P'_{tt} = i \cdot C_M \cdot R \cdot T$; Khối lượng NaCl tan: 9,243 gam NaCl. $C\%_{NaCl} = 0,872\%$.

Bài tập minh họa 3: Theo QCVN08:2008/BTNMT đánh giá chất lượng nước thì hàm lượng chì cho phép trong nước mặt tối đa là 0,02 mg/Lit. Hãy tính độ tan của $PbSO_4$

(có $T_{PbSO_4} = 2,2 \cdot 10^{-8}$) trong nước ở $25^\circ C$, lượng Pb^{2+} tan này có vi phạm tiêu chuẩn chất lượng nước mặt không?

Gợi ý kết quả: Số gam $PbSO_4$ tan: 0,045 g/L. Như vậy, khối lượng Pb^{2+} tan trong dung dịch là: $207 \cdot 1,48 \cdot 10^{-4} \approx 0,03 \text{ g/L}$ hay $30 \text{ mg/L} \gg 0,02 \text{ mg/L}$. Vi phạm độ an toàn nhiều lần.

Bài tập minh họa 4: Một hồ nước có thể tích nước là 350.000 m^3 được bao xung quanh bởi các núi đá vôi. Biết ở $25^\circ C$ tích số tan $T_{CaCO_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$. Coi hồ nước bão hòa $CaCO_3$ và các chất tan khác ảnh hưởng không đáng kể đến độ tan của $CaCO_3$. Hãy tính lượng $CaCO_3$ đã tan trong hồ nước ở nhiệt độ $25^\circ C$. Cho $Ca = 40$, $C = 12$ và $O = 16$.

Gợi ý kết quả: Độ $s = 6,93 \cdot 10^{-5}$ (mol/Lit). Lượng tan $m = 2,4255$ tấn.

Nội dung 5. Điện hóa học

5.1. Thế điện cực;

5.2. Pin điện.

Bài tập minh họa 1: Pin Daniel-Jacobi là pin cơ sở đầu tiên để phát triển các loại pin khác nhau. Ở 298K chi/anh hãy:

a) Tính thế điện cực của điện cực Zn | ZnSO₄ 0,01 M. Biết $\varepsilon^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 \text{ V}$.

b) Tính thế điện cực của điện cực Cu | CuSO₄ 0,02 M. Biết $\varepsilon^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,337 \text{ V}$.

c) Ghép hai điện cực trên thành một dạng pin Daniel-Jacobi; viết sơ đồ cấu tạo, phản ứng tạo dòng và tính sức điện động khi pin hoạt động? Coi các muối điện li hoàn toàn.

Hướng dẫn giải

a) Trong dung dịch: $\text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$. Tính được nồng độ Zn^{2+} 0,01M

Phản ứng điện cực: $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$;

Viết phương trình Nernst, thay số ta được $\varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,822 \text{ V}$.

b) $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$. Tính được nồng độ Cu^{2+} 0,02M

Phản ứng điện cực: $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$;

Viết phương trình Nernst, thay số ta được $\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,287 \text{ V}$

c) Lập luận $\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,287 \text{ V} > \varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,822 \text{ V}$.

Công thức pin: $(-)\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 \text{ 0,01 M} || \text{CuSO}_4 \text{ 0,02M} | \text{Cu} (+)$

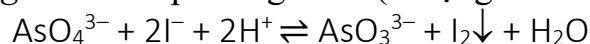
Phản ứng tạo dòng: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

Viết đúng và tính đúng $E_{\text{pin}} = 1,109 \text{ V}$.

Bài tập minh họa 5: xét chiều của phản ứng xảy ra khi trộn 2 cặp oxi hóa – khử sau với nhau: $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$ và I_2/I^- có nồng độ các dạng oxi hóa và dạng khử đều bằng 1M ở các giá trị pH của môi trường: pH = 0 hoặc pH = 8?

Hướng dẫn giải

Hướng dẫn: Xét phương trình (ở trạng thái cân bằng):



Với phản ứng điện cực:

+ Đối với cặp $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$: $\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{AsO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$

+ Đối với cặp I_2/I^- : $I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$, có $\varphi_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}}^{\circ} = 0,57V$; $\varphi_{I_2/2I^-}^{\circ} = 0,534V$

và thế điện cực của từng cặp được xác định như sau:

$$\varphi_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}} = \varphi_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \left(\frac{C_{AsO_4^{3-}} \times C_{H^+}}{C_{AsO_3^{3-}}} \right)$$

khi nồng độ của ion (AsO_4^{3-}) = nồng độ ion (AsO_3^{3-}) = 1M, và $\varphi_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}}^{\circ} = 0,57V$ thì:

$$\varphi_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}} = \varphi_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}}^{\circ} + 0,059 \lg C_{H^+}$$

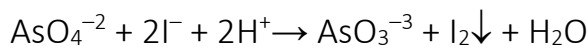
Với cặp I_2/I^- thì giá trị thế tính theo công thức:

$$\varphi_{I_2/2I^-} = \varphi_{I_2/2I^-}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \left(\frac{C_{I_2}}{C_{I^-}^2} \right)$$

Với $C_{I^-} = P_{H_2} = 1M$ và $\varphi_{I_2/2I^-}^{\circ} = 0,534V$ thì: $\varphi_{I_2/2I^-} = \varphi_{I_2/2I^-}^{\circ} = 0,534V$.

+) Nếu $pH = 1 \Leftrightarrow C_{H^+} = 1M \Rightarrow \varphi_{I_2/2I^-} = 0,534V$ và $\varphi_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}} = 0,57V$

Như vậy: $\varphi_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}} > \varphi_{I_2/2I^-}$ nên phản ứng xảy ra theo chiều:

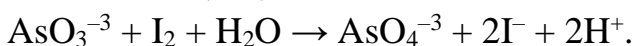


+) Nếu $pH = 8$ hay $C_{H^+} = 10^{-8}M$, ta có:

$$\varphi_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}} = 0,57 + 0,059 \lg 10^{-8} = 0,098V$$

Với $C_{I^-} = C_{I_2} = 1M$ và $\varphi_{I_2/2I^-}^{\circ} = 0,534V$ thì: $\varphi_{I_2/2I^-} = \varphi_{I_2/2I^-}^{\circ} = 0,534V$.

Do $\varphi_{I_2/2I^-} > \varphi_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}} \Rightarrow$ phản ứng xảy ra theo chiều:



Bài tập minh họa 3: Tính thế điện cực của các điện cực sau ở 298K:

a) $Pt | Fe^{3+} 0,1M, Fe^{2+} 0,05M$;

b) $Pt | NO_3^- 0,1M, H^+ 0,1M, NO (1 atm)$.

Gợi ý kết quả: a) $\varepsilon_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \varepsilon_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + 0,059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0,771 + 0,059 \log \frac{0,1}{0,05}$
 $= 0,771 + 0,059 \log 2 = 0,789 V$

b) Phản ứng điện cực: $NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 2H_2O$

$$\varepsilon_{NO_3^-, H^+/NO} = \varepsilon_{NO_3^-, H^+/NO}^{\circ} + \frac{0,059}{3} \log \frac{[NO_3^-][H^+]^4}{[NO]} = 0,96 + \frac{0,059}{3} \log \frac{0,1 \cdot 0,1^4}{1} = 0,862 V.$$

Bài tập minh họa 4: **Biết:** $\varepsilon_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,771 \text{ V}$ và $\varepsilon_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,441 \text{ V}$.

Hãy tính: $\varepsilon_{Fe^{3+}/Fe}^0$

Gợi ý kết quả: $\varepsilon_{Fe^{3+}/Fe}^0 = -0,037 \text{ V}$.

Bài tập minh họa 5: Xác định hằng số cân bằng của phản ứng xảy ra trong dung dịch ở 298K: $Fe + Cd^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + Cd$. Cho $\varepsilon_{Cd^{2+}/Cd}^0 = 0,402 \text{ V}$; $\varepsilon_{Fe^{2+}/Fe}^0 = 0,441 \text{ V}$.

Gợi ý kết quả: $K_{cb} = 21$.

Tài liệu ôn tập:

1. Vũ Đăng Độ (2009), *Cơ sở lý thuyết các quá trình hoá học*, NXB GD.
2. Nguyễn Hạnh (2010), *Cơ sở lý thuyết các quá trình hoá học*, NXB GD.
3. Đào Đình Thức (2011), *Hóa học đại cương (2 tập)*, NXB ĐHQGHN.