

CHUYÊN ĐỀ: SỰ ĐIỆN LI, pH CỦA DUNG DỊCH**PHẦN A: LÍ THUYẾT****1. Chất điện li**

- Chất điện li là chất khi tan trong nước phân li ra ion. Acid, base và muối là các chất điện li.
- Chất điện li mạnh là chất khi tan trong nước các phân tử hòa tan đều phân li ra ion. Chất điện li mạnh gồm: Các acid mạnh (HCl, HNO₃, HClO₄, H₂SO₄ nấc 1,...); base mạnh (NaOH, KOH, Ca(OH)₂ nấc 1, Ba(OH)₂ nấc 1,...) và hầu hết các muối.
- Chất điện li yếu là chất khi tan trong nước chỉ một phần số phân tử hòa tan phân li ra ion.

2. Độ điện li α

$$\alpha = \frac{\text{số phân tử phân li ra ion}}{\text{số phân tử hòa tan}} = \frac{C_{(\text{phân li})}}{C_0}$$

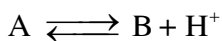
Chất điện li mạnh: $\alpha = 1$; chất điện li yếu: $0 < \alpha < 1$

3. Thuyết axit – bazơ*a. Theo Arrhenius*

- Acid là những hợp chất chứa khi tan trong nước phân li ra cation H⁺.
- Base là những hợp chất chứa khi tan trong nước phân li ra anion OH⁻.

b. Theo Bronsted - Lowry

- Acid là cấu tử có khả năng nhường proton (H⁺).
- Base là cấu tử có khả năng nhận proton.



A – axit; B – bazơ; A/B là một cặp axit – bazơ liên hợp.

4. Tích số ion của nước

Nước là chất điện li rất yếu:



$$\text{Ở } 25^\circ\text{C: } [H^+].[OH^-] = [H_3O^+].[OH^-] = 1,0.10^{-14} = K_w$$

K_w được gọi là tích số ion của nước. Giá trị K_w chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

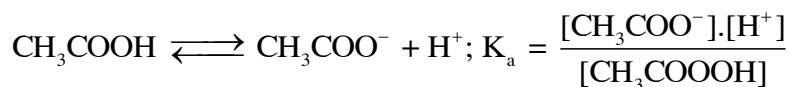
5. pH và pOH

$$pH = -\lg[H^+]; \quad pOH = \lg[OH^-]$$

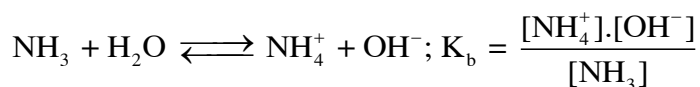
Trong một dung dịch (dung môi là nước): $pH + pOH = 14$

6. Hằng số phân li acid – base*a. Hằng số phân li acid K_a*

Sự điện li của acid yếu, base là quá trình thuận nghịch, nên nó tuân theo mọi định luật của cân bằng hóa học. Ví dụ:



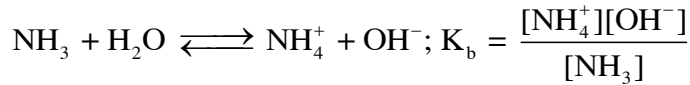
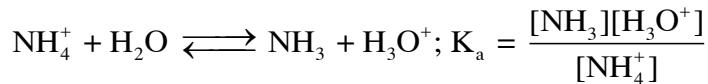
Ở 25⁰C, K_a của CH₃COOH là 1,75.10⁻⁵ hay pK_a = -lgK_a = 4,75

b. Hằng số phân li base K_b

Ở 25°C, K_b của NH_3 là $1,8 \cdot 10^{-5}$ hay $\text{p}K_b = -\lg K_b = 4,745$

c. Tích số $K_a \cdot K_b$ của một cặp acid – base liên hợp

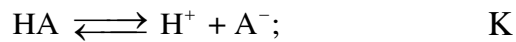
Ví dụ, xét cặp acid – base liên hợp $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$



$$\Rightarrow K_a \cdot K_b = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ (ở } 25^\circ\text{C)} \Leftrightarrow \text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$$

d. Mối liên hệ giữa hằng số phân li và độ điện li

Xét dung dịch HA nồng độ C mol/L



Trong điều kiện có thể bỏ qua nồng độ H^+ do nước phân li ra, ta có:

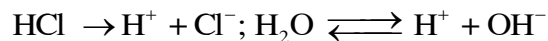
$$\alpha = \frac{\text{số phân tử phân li ra ion}}{\text{số phân tử hòa tan}} = \frac{C_{(\text{phân li})}}{C} \Rightarrow C_{(\text{phân li})} = \alpha C. \text{ Từ đó:}$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^- \\ \text{[] } C - \alpha C \quad \alpha C \quad \alpha C \end{array} \right] \Rightarrow K = \frac{\alpha^2 C^2}{C - \alpha C} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

7. Tính pH của một số dung dịch chất điện li

a. pH của acid mạnh một nấc

Xét dung dịch HCl nồng độ C_a mol/L



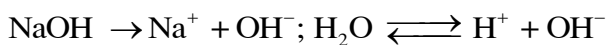
Gọi x là nồng độ H^+ do nước phân li ra trong dung dịch này. Vậy $[\text{OH}^-] = x$.

Bảo toàn proton ta có: $[\text{H}^+] = C_a + x \Rightarrow (C_a + x) \cdot x = K_w = 10^{-14}$

$$\boxed{\text{Khi } C_a > 3,0 \cdot 10^{-7} \text{M, có thể coi } [\text{H}^+] = C_a \Rightarrow \text{pH} = -\lg C_a}$$

b. pH của base mạnh một nấc

Xét dung dịch NaOH nồng độ C_b mol/L



Điều kiện trung hòa điện:

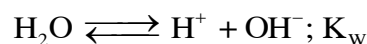
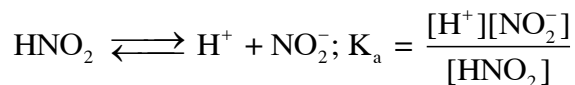
$$[\text{OH}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = C_b + [\text{H}^+] \Rightarrow \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = C_b + [\text{H}^+]$$

$$\Leftrightarrow [\text{H}^+]^2 + C_b[\text{H}^+] - K_w = 0$$

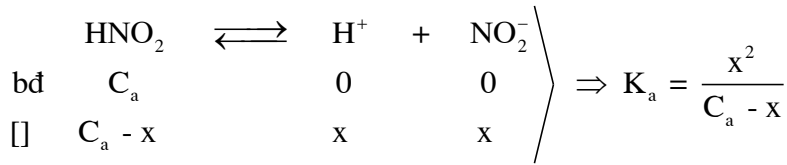
$$\boxed{\text{Khi } C_b > 3,0 \cdot 10^{-7} \text{M, có thể coi } [\text{OH}^-] = C_b \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH}}$$

c. pH của acid yếu một nấc

Xét dung dịch HNO_2 nồng độ C_a mol/L:



Khi $K_a \cdot C_a > 10^{-13}$ và $0,1 < \frac{C_a}{K_a} < 100$, có thể bỏ qua H^+ do H_2O phân li ra, chỉ cần xét cân bằng chủ yếu:

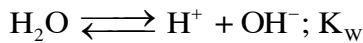
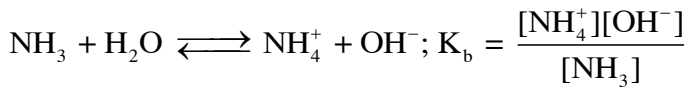


Nếu $K_a \cdot C_a > 10^{-13}$ và $\frac{C_a}{K_a} > 100$, thì coi $C_a - x \approx C_a$ và:

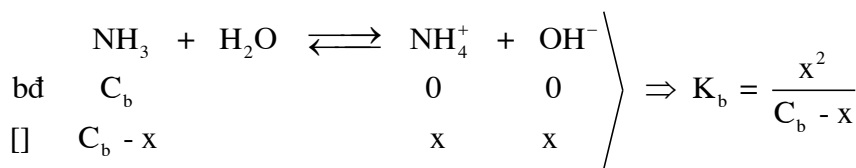
$$x = [H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a} \Rightarrow \text{pH}$$

c. pH của acid yếu một nấc

Xét dung dịch NH_3 nồng độ C_b mol/L:



Khi $K_b \cdot C_b > 10^{-13}$ và $0,1 < \frac{C_b}{K_b} < 100$, có thể bỏ qua OH^- do H_2O phân li ra, chỉ cần xét cân bằng chủ yếu:



Nếu $K_b \cdot C_b > 10^{-13}$ và $\frac{C_b}{K_b} > 100$, thì coi $C_b - x \approx C_b$ và:

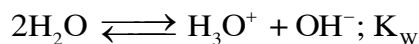
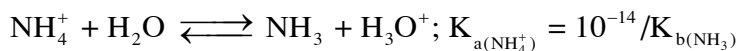
$$x = [OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b} \Rightarrow \text{pOH} \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

d. pH của dung dịch muối chứa cation acid yếu

Xét dung dịch NH_4Cl nồng độ C mol/L



Chỉ NH_4^+ thể hiện tính axit, còn Cl^- trung tính trong nước.



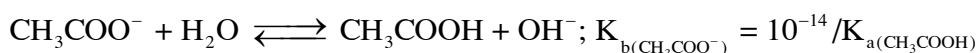
Cách tính nồng độ H_3O^+ giống như acid yếu một nấc.

e. pH của dung dịch muối chứa anion base yếu

Xét dung dịch CH_3COONa nồng độ C mol/L



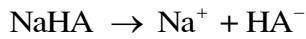
Chỉ CH_3COO^- thể hiện tính base, còn Na^+ trung tính trong nước.



Cách tính nồng độ OH^- giống như base yếu một nấc.

f. pH của dung dịch muối lưỡng tính

Xét dung dịch chứa muối lưỡng tính NaHA (ví dụ NaHCO₃)



Bảo toàn proton: $[\text{H}^+] = \sum [\text{H}^+]_{\text{cho}} - \sum [\text{H}^+]_{\text{nhận}}$. Từ (1), (2) và (3) ta có:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^{2-}] - [\text{H}_2\text{A}] \quad (4)$$

Áp dụng K_W ; K_{a_1} và K_{a_2} cho (4) ta có:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_W}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a_2}[\text{HA}^-]}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{HA}^-][\text{H}^+]}{K_{a_1}} \Rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_W + K_{a_2}[\text{HA}^-]}{1 + K_{a_1}^{-1}[\text{HA}^-]}}$$

Trong đa số trường hợp HA^- phân li rất yếu, nên có thể coi nồng độ $[\text{HA}^-] = C$ mol/L của muối ban đầu, nên ta có: $[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_W + K_{a_2}C}{1 + K_{a_1}^{-1}C}}$

Nếu $K_{a_2} \cdot C \gg K_W$ và $K_{a_1}^{-1}C \gg 1$ hoặc $K_{a_1} \ll C$ thì ta lại có:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a_1} \cdot K_{a_2}} \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2})$$

g. pH của dung dịch acid nhiều nấc

Xét dung dịch H₃PO₄ 0,100M. Trong dung dịch có các cân bằng sau:



Vì $K_1 \gg K_2 \gg K_3 \gg K_W$, nên (1) là cân bằng chủ yếu:

$$\left[\begin{array}{ccc} \text{H}_3\text{PO}_4 & \rightleftharpoons & \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- \\ \square \quad 0,10 - x & & x \quad x \end{array} \right] \Rightarrow \frac{x^2}{0,10 - x} = 10^{-2,23} \rightarrow x = [\text{H}^+] = 2,15 \cdot 10^{-2} \text{M}$$

Tính nồng độ H_2PO_4^- và HPO_4^{2-} như sau:

$$\left[\begin{array}{ccc} \text{H}_2\text{PO}_4^- & \rightleftharpoons & \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-} \\ \square \quad 2,15 \cdot 10^{-2} - y & & 2,15 \cdot 10^{-2} + y \quad y \end{array} \right] \Rightarrow \frac{y(2,15 \cdot 10^{-2} + y)}{2,15 \cdot 10^{-2} - y} = 10^{-7,21}$$

Do giá trị K_2 rất nhỏ nên $y \ll 2,15 \cdot 10^{-2} \Rightarrow y = 10^{-7,21} \text{M} = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$

Tính nồng độ PO_4^{3-} dựa vào cân bằng (3):

$$\left[\begin{array}{ccc} \text{HPO}_4^{2-} & \rightleftharpoons & \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \\ \square \quad 10^{-7,21} + z & & 10^{-7,21} + z \quad z \end{array} \right] \Rightarrow \frac{z(10^{-7,21} + z)}{10^{-7,21} - z} = 10^{-12,32}$$

Do giá trị K_3 rất nhỏ nên $z \ll 10^{-7,21} \Rightarrow z = 10^{-12,32} \frac{10^{-7,21}}{2,15 \cdot 10^{-2}} = 1,37 \cdot 10^{-18} \text{M} = [\text{PO}_4^{3-}]$

h. pH của dung dịch base nhiều nấc