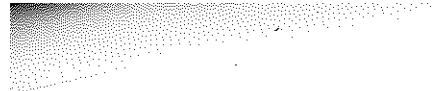


Nguyễn Ngọc Hạnh

# THÍ NGHIỆM HÓA LÝ



NHÀ XUẤT BẢN  
ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP. HỒ CHÍ MINH



**ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP HỒ CHÍ MINH  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA**

**Nguyễn Ngọc Hạnh**

**THÍ NGHIỆM**

**HÓA LÝ**

*(Tái bản lần thứ ba)*

**NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA  
TP HỒ CHÍ MINH - 2010**

# MỤC LỤC

Lời mở đầu	5
PHẦN NHẬP MÔN	7
Yêu cầu đối với sinh viên trong thí nghiệm hóa lý	7
Xử lý số liệu	7
Bài 1: NHIỆT PHẢN ỨNG	13
I. Yêu cầu	13
II. Lý thuyết	13
III. Thực hành	15
Phụ lục	17
Bài 2: CÂN BẰNG LỎNG - LỎNG	18
I. Yêu cầu	18
II. Lý thuyết	18
III. Thực nghiệm	19
Bài 3: CÂN BẰNG LỎNG - HƠI	21
I. Yêu cầu	21
II. Lý thuyết	21
III. Thực nghiệm	22
Phụ lục	23
Bài 4: CÂN BẰNG LỎNG - RẮN	27
I. Yêu cầu	27
II. Lý thuyết	27
III. Thực hành	28
Bài 5: XÁC ĐỊNH BẬC PHẢN ỨNG	30
I. Yêu cầu	30
II. Lý thuyết	30
III. Thực hành	32
Bài 6: ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG NGHỊCH ĐẢO ĐƯỜNG	34
I. Yêu cầu	34
II. Lý thuyết	34
IV. Thực nghiệm	35
Bài 7: THỦY PHÂN ESTER BẰNG KIỀM	37
I. Yêu cầu	37
II. Lý thuyết	37
III. Thực nghiệm	39

<b>Bài 8: ĐỘ DẪN DUNG DỊCH</b>	<b>41</b>
I. Yêu cầu	41
II. Lý thuyết	41
III. Thực nghiệm	43
<b>Bài 9: SỐ VẬN TẢI ION</b>	<b>45</b>
I. Yêu cầu	45
II. Lý thuyết	45
III. Thực nghiệm	47
<b>Bài 10: SỨC ĐIỆN ĐỘNG</b>	<b>49</b>
I. Yêu cầu - nắm được nguyên tắc phương pháp xung đối	49
II. Lý thuyết	49
III. Thực hành	51
<b>Bài 11: ĐIỆN THẾ PHÂN HỦY</b>	<b>53</b>
I. Yêu cầu - biết nguyên nhân của sự phân cực	53
II. Lý thuyết	53
III. Thực nghiệm	54
<b>Bài 12: SỨC CĂNG BỀ MẶT HẤP PHỤ TRÊN RANH GIỚI LỎNG - KHÍ</b>	<b>57</b>
I. Yêu cầu	57
II. Lý thuyết	57
III. Thực nghiệm	58
<b>Bài 13: HẤP PHỤ TRÊN RANH GIỚI LỎNG - RẮN</b>	<b>61</b>
I. Yêu cầu	61
II. Cơ sở lý thuyết và nguyên tắc	61
III. Thực nghiệm	63
<b>Bài 14: ĐỘ NHỚT DUNG DỊCH POLYME VÀ HỆ KEO</b>	<b>65</b>
I. Yêu cầu	65
II. Lý thuyết	65
III. Thực nghiệm	68
<b>Bài 15: ĐIỀU CHẾ CÁC HỆ KEO COLOPHAN, <math>Fe(OH)_3</math> VÀ KHẢO SÁT TÍNH BỀN VỮNG CỦA HỆ</b>	<b>70</b>
I. Yêu cầu	70
II. Lý thuyết	70
III. Thực nghiệm	71
<b>Bài 16: XÁC ĐỊNH THỂ ĐIỆN ĐỘNG <math>\xi</math> BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN THÂM</b>	<b>74</b>
I. Yêu cầu	74
II. Lý thuyết	74
III. Thực nghiệm	75

## **Lời mở đầu**

*THÍ NGHIỆM HÓA LÝ* được soạn thảo nhằm mục đích giúp sinh viên củng cố, bổ sung và làm sáng tỏ các bài giảng lý thuyết Hóa lý. Tài liệu này đã được dùng để giảng dạy và hướng dẫn thực tập nhiều năm cho sinh viên Khoa Công nghệ Hóa học và Thực phẩm, Trường Đại học Bách khoa - Đại học Quốc gia TP HCM.

Tài liệu được biên soạn gồm 16 bài thực tập, mỗi bài được cấu trúc thành ba phần:

1- Mở đầu mỗi bài là các câu hỏi trọng tâm liên quan đến lý thuyết môn học và nguyên lý phương pháp vận hành mà sinh viên cần nắm vững.

2- Phần lý thuyết, nêu lên một cách ngắn gọn các vấn đề có liên quan để sinh viên vận dụng cùng với bài giảng trên lớp, trả lời được các câu hỏi trọng tâm.

3- Phần thực hành được hướng dẫn cụ thể chi tiết từng bước thực hiện thí nghiệm và xử lý kết quả thu được.

Chúng tôi hy vọng các bài thực tập này sẽ giúp cho sinh viên làm quen với các phương pháp đo tính chất vật lý chính xác trên các hệ hoá học, phát triển kỹ năng thực hành trên các thiết bị có độ nhạy cao, có đánh giá sai số cũng như làm quen với việc làm báo cáo số liệu hóa lý.

Việc biên soạn tài liệu này không thể tránh khỏi còn có thiếu sót. Chúng tôi rất mong được các bạn đồng nghiệp và bạn đọc góp ý chân thành để tài liệu sẽ hoàn thiện hơn trong những lần tái bản sau.

Địa chỉ liên hệ: Bộ Môn Công nghệ Hóa lý - Khoa Công nghệ Hóa học và Dầu khí, Trường Đại học Bách khoa - Đại học Quốc gia TP HCM, 268 Lý Thường Kiệt Q.10. ĐT: (08) 8650484

**TS Nguyễn Ngọc Hạnh**



# PHẦN NHẬP MÔN

## YÊU CẦU ĐỐI VỚI SINH VIÊN TRONG THÍ NGHIỆM HOÁ LÝ

**1- Chuẩn bị trước nội dung thí nghiệm** để có thể sử dụng được thiết bị đo và tự lắp được hệ thống thí nghiệm (TN). *Trước khi làm TN, sinh viên phải qua kiểm tra vấn đáp hay trả lời câu hỏi làm trên giấy.*

**2- Rèn luyện tác phong nghiên cứu** cẩn thận chính xác và tính quan sát.

- Trước khi tiến hành TN cần rửa thật sạch các dụng cụ (trừ các trường hợp đặc biệt có hướng dẫn riêng).

- Phải tuân thủ các điều kiện thí nghiệm (nhiệt độ, áp suất) và các chế độ tiến hành TN. Không tự động đơn giản hóa thao tác. Khi sử dụng số liệu trong Sổ tay Hoá lý (thường cho ở 25°C) để tính toán phải quy về nhiệt độ đo của TN.

- Sắp đặt một cách khoa học công việc phải làm; dụng cụ để gọn gàng, sạch sẽ.

*Ví dụ:* Cần phải đo một dãy dung dịch (DD) có nồng độ khác nhau, các bình tam giác, cốc đo hoặc cuvet vv... trước hết phải được rửa sạch, tráng kỹ bằng nước cất, sau đó tráng bằng chính DD cần đo. Đo DD loãng trước, DD đậm đặc sau (sau lần đo với dung dịch thứ nhất, chỉ cần tráng bằng dung dịch sắp đo, không cần tráng nước cất nữa để tránh làm loãng DD).

**3- Ghi chép kết quả thí nghiệm**

- Tất cả số liệu thu được trong buổi TN phải được ghi chép lại rõ ràng bằng bút mực theo biểu mẫu của Phòng TN và có xác nhận của Giáo viên hướng dẫn trên kết quả thô.

- Ghi chép cụ thể điều kiện thực hiện TN (nhiệt độ, áp suất, nồng độ các hóa chất đã sử dụng...) và những thay đổi (nếu có) so với bài hướng dẫn.

**4- Báo cáo thí nghiệm**

- Thực hiện tất cả các nội dung yêu cầu từng bài theo mẫu của Phòng TN (lưu ở Thư viện Khoa).

- Đồ thị phải được vẽ bằng tay trên giấy ô ly (giấy milimet) hay sử dụng các phần mềm vẽ đồ thị in giấy thường, dán vào bài báo cáo.

## XỬ LÝ SỐ LIỆU

### 1- Trình bày số liệu

Có ba cách trình bày số liệu: bảng số liệu, đồ thị và phương trình.

#### **Bảng số liệu**

Có thể sử dụng dạng *bảng thống kê* chỉ để liệt kê các số liệu theo thứ tự mà không thiết lập mối quan hệ giữa chúng. Ngược lại, trong *bảng số liệu hàm số* các giá



trị tương ứng của một biến độc lập và của một hay nhiều biến phụ thuộc được liệt kê cạnh nhau. Mỗi bảng số liệu phải được đặt tên rõ ràng, ngắn gọn, đầy đủ; mỗi cột trong bảng phải có tiêu đề mô tả số liệu liệt kê và ghi đơn vị.

### Đồ thị:

Có nhiều lợi điểm trong việc trình bày số liệu. Một trong những thuận lợi quan trọng nhất là từ đồ thị có thể phát hiện được các điểm cực đại, cực tiểu, điểm uốn hay những tính chất đặc biệt khác có thể bị bỏ qua trong bảng số liệu hay trong công thức. Hơn nữa, các phép tính vi phân trực tiếp có thể được thực hiện bằng cách vẽ tiếp tuyến với đường cong, và tích phân được tính bằng cách xác định diện tích dưới đường cong.

Một số điểm cần lưu ý khi vẽ đồ thị:

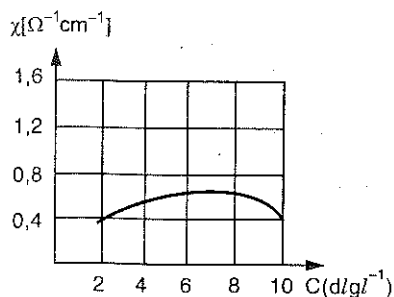
*Chọn giấy vẽ đồ thị:* thường là giấy kẻ ô ly. Nếu một trục tọa độ là logarit của một biến số, nên sử dụng giấy nửa logarit. Nếu cả hai trục tọa độ là logarit của các biến số giấy log-log là thích hợp nhất.

*Chọn trục tọa độ:* cần lưu ý 5 điểm sau:

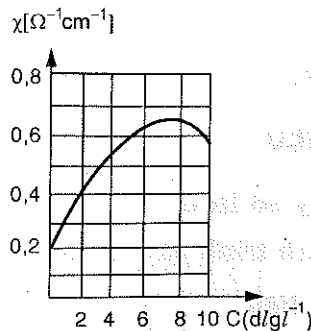
- Biến độc lập biểu diễn trên trục X.
- Phải chọn thang đo sao cho tọa độ của mọi điểm trên đồ thị được xác định nhanh chóng, dễ dàng. Thang đơn vị của hai trục không nhất thiết phải bằng nhau.
- Phải chia trục tọa độ sao cho đường biểu diễn trải hầu như khắp bề mặt tờ giấy.
- Nếu có thể được nên chọn các biến số sao cho đường biểu diễn thu được có dạng gần đường thẳng.
- Thang đo phải được chọn sao cho đường biểu diễn thu được có độ dốc hình học xấp xỉ một góc  $45^\circ$ .

*Đặt tên cho trục tọa độ,* ghi đơn vị.

*Vẽ đồ thị:* Mỗi điểm phải được đánh dấu bằng một ký hiệu thích hợp (vòng tròn, hình vuông, tam giác...). Kích thước của ký hiệu thường tương ứng với độ chính xác của phép đo. Đường biểu diễn phải đi qua hoặc nằm gần càng nhiều điểm thực nghiệm càng tốt và phải không được chứa những điểm kỳ dị hay bất thường.



Hình 0.1 (sai)



Hình 0.2 (đúng)

### Phương trình

Tiện dụng để tổng quát hoá mối quan hệ giữa các biến số, dễ dàng lấy vi phân, tích phân hay nội ngoại suy. Thông thường, dạng phương trình liên hệ giữa biến độc lập và biến phụ thuộc đã biết trước, chỉ cần xác định giá trị các hệ số trong phương trình, vì các hệ số này tương ứng với các đại lượng vật lý. Chẳng hạn thường gặp một số phương trình quen thuộc như:

Phương trình tốc độ phản ứng bậc 1:

$$k \cdot t = \ln \frac{C_0}{C} \quad (0.1)$$

Phương trình đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{C}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{b\Gamma_{\infty}} \quad (0.2)$$

Khi các dữ kiện hay hàm của dữ kiện được biểu diễn dạng đường thẳng, các hằng số được xác định một cách đơn giản từ độ dốc và điểm cắt trục tung.

Có ba phương pháp đánh giá các hằng số trong phương trình đường thẳng: phương pháp đồ thị, phương pháp trung bình, phương pháp bình phương cực tiểu.

#### Phương pháp đồ thị

Phương pháp này đặc biệt hữu dụng để xác định các hằng số trong phương trình đường thẳng.

Ví dụ xét phương trình:  $\log P = -\frac{\Delta H}{2,303RT} + b$

Nếu đặt  $y = \log P$ ,  $x = 1/T$ , ta có mối quan hệ tuyến tính  $y = mx + b$  với  $m = -\frac{\Delta H}{2,303R}$ ,  $b = \text{const.}$

Độ dốc  $m$  của đường thẳng được tính từ tọa độ  $x_1, y_1$  và  $x_2, y_2$  của hai điểm trên đường thẳng:  $m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$

Các điểm này không lấy từ các số liệu ban đầu và được chọn càng xa nhau càng tốt. Hằng số  $b$  là điểm cắt trục tung khi  $x = 0$ . Giá trị  $b$  được tính từ hệ số góc  $m$  và tọa độ của một trong các điểm trên đường thẳng,  $b = y_1 - mx_1$ .

#### Phương pháp trung bình

Phương pháp này dựa trên giả thiết là các giá trị đúng của  $m$  và  $b$  sẽ làm số dư bằng 0. Số dư  $v_i$  là hiệu số giữa giá trị  $y$  tính từ phương trình đúng và phương trình thực nghiệm:

$$v_i = mx_i + b - y_i \quad (0.3)$$

Giả thiết này đúng với trường hợp một hằng số, vì vậy nếu có  $r$  hằng số, các số dư có thể được chia thành  $r$  nhóm và  $\sum v_i = 0$ . Số nhóm được chọn có chứa cùng số giá trị thực nghiệm nhưng phải nhớ rằng các phương pháp chọn số nhóm khác nhau sẽ dẫn đến giá trị các hằng số khác nhau. Nếu số các số dư trong một nhóm là  $k$ , ta có:

$$\sum_1^k v_i = m \sum_1^k x_i + kb - \sum_1^k y_i$$

Ví dụ, các số liệu trong bảng 0.1 được chia thành hai nhóm: nhóm 1 từ 1÷7, nhóm 2 từ 8÷15. Hai phương trình sẽ là:

$$23,715m + 7b - 9,809 = 0$$

$$24,886m + 8b - 14,061 = 0$$

Giá trị  $m$  và  $b$  thu được là  $m = -1,6571 \times 10^3$  độ, và  $b = 6,9125$ .

**Bảng 0.1:** Bảng số liệu thí nghiệm và kết quả tính toán số dư bằng các phương pháp khác nhau

Nhóm	TN	$\frac{1}{T} \times 10^3 = x \times 10^3$	$y = \log P$	$x^2 \times 10^6$	$xy \times 10^3$	Số dư $(mx_i + b - y_i) \times 10^3$		
						Phương pháp		
						Đồ thị	Trung bình	Bình phương cực tiểu
1	1	3,614	0,920	13,06100	3,324880	+5	+4	+2
	2	3,493	1,121	12,20105	3,915653	+5	+3	+2
	3	3,434	1,221	11,79236	4,192914	+3	+1	0
	4	3,405	1,271	11,59402	4,327755	+1	-1	-2
	5	3,288	1,463	10,80944	4,810344	+4	+1	0
	6	3,255	1,522	10,59502	4,954110	-1	-3	-4
	7	3,226	1,571	10,40708	5,068046	-1	-4	-4
2	8	3,194	1,623	10,20164	5,183862	0	-3	-3
	9	3,160	1,679	9,98560	5,305640	0	-3	-3
	10	3,140	1,711	9,85960	5,372540	+1	-2	-1
	11	3,117	1,749	9,71569	5,451633	+2	-2	-1
	12	3,095	1,783	9,56902	5,518385	+4	+1	+1
	13	3,076	1,814	9,46178	5,579864	+5	+1	+2
	14	3,060	1,838	9,36360	5,624280	+7	+4	+4
	15	3,044	1,864	9,26594	5,674016	+8	+4	+4
$\Sigma$		48,601	23,150	157,89433	74,303922			

### Phương pháp bình phương cực tiểu

Các phương pháp nói trên cho các giá trị hằng số khác nhau tùy thuộc vào chủ quan của người thực hiện.

Phương pháp bình phương cực tiểu có thuận lợi là cho ta loạt giá trị các hằng số duy nhất, và giá trị  $y$  tính được từ các hằng số này sẽ là giá trị có khả năng nhất trong các số liệu quan sát được khi các số dư tuân theo định luật phân bố Gauss.

Nguyên tắc của phương pháp này là đường biểu diễn thỏa yêu cầu tổng bình phương số dư là cực tiểu. Gọi tổng bình phương này là  $S$ , ta có:

$$\begin{aligned} S &= \sum_{i=1}^n (x_i m + b - y_i)^2 \\ &= m^2 \sum_{i=1}^n x_i^2 + 2bm \sum_{i=1}^n x_i - 2m \sum_{i=1}^n x_i y_i + nb^2 - 2b \sum_{i=1}^n y_i + \sum_{i=1}^n y_i^2 \end{aligned} \quad (0.4)$$

Điều kiện cần để có cực tiểu là:

$$\frac{\partial S}{\partial m} = 0 = 2m \sum_{i=1}^n x_i^2 + 2b \sum_{i=1}^n x_i - 2 \sum_{i=1}^n x_i y_i \quad (0.5)$$

$$\frac{\partial S}{\partial b} = 0 = 2m \sum_{i=1}^n x_i + 2b(n) - 2 \sum_{i=1}^n y_i \quad (0.6)$$

Giải hai phương trình trên tìm  $m$  và  $b$ :

$$m = \frac{(n) \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{(n) \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}; \quad b = \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i}{(n) \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

Trong ví dụ trên (bảng 0.1) các giá trị  $m$  và  $b$  thu được là:

$$m = -1,6601 \times 10^3 \text{ độ}, \quad \text{và} \quad b = 6,9221$$

## 2- Độ chính xác của phép đo

- Độ chính xác của phép đo phụ thuộc vào cả hai yếu tố: dụng cụ và con người.

*Ví dụ:* Với cùng nhiệt kế chia vạch tới  $0,1^\circ\text{C}$  (khoảng cách giữa hai vạch thường là 1mm), người quan sát tinh có thể đọc chính xác tới  $0,03^\circ\text{C}$  còn người quan sát không tinh có thể đọc chính xác  $0,05^\circ\text{C}$ . Nếu chia vạch tới  $0,01^\circ\text{C}$  (mao quản của nhiệt kế bé hơn) và khoảng cách giữa hai vạch vẫn như cũ thì độ chính xác tăng lên 10 lần.

- Muốn đo một đại lượng nào đó ta phải đo nhiều lần để lấy giá trị trung bình. Số lần đo ít và sự sai khác ở mỗi lần đo lớn thì việc lấy giá trị trung bình không có ý nghĩa.

Trong nhiều trường hợp lại không cho phép ta đo nhiều lần (ví dụ lấy mẫu để xác định vận tốc phản ứng ở một thời điểm  $t$  nào đó) thì buộc phải tiến hành phép đo với một độ chính xác cao. Muốn vậy đòi hỏi phải thao tác chuẩn và thành thạo.

- Mặc dù vậy vẫn không tránh khỏi sai số vì mọi phép đo đều chứa sai số. Vấn đề là hạn chế sai số và xác định được ở phép đo nào gây sai số lớn nhất. Khảo sát sai số cho ta biết được độ chính xác của phép đo.

Ví dụ: Trong phép nghiệm lạnh, khối lượng phân tử của chất  $M$  tính theo công thức Raoult:

$$M = K \frac{g_1}{G} \cdot \frac{1000}{\Delta T}$$

trong đó:  $K$  - hằng số nghiệm lạnh;  $g$  - trọng lượng chất tan

$G$  - trọng lượng dung môi;  $\Delta T$  - độ hạ điểm kết tinh.

Thông thường cân  $g_1 \approx 0,3\text{g}$ , cân bằng cân phân tích, chính xác tới  $0,0001\text{g}$ .

$G \approx 20\text{ g}$  cân bằng cân kỹ thuật, chính xác tới  $0,01\text{g}$ .

$\Delta T \approx 0,400^\circ$ , xác định bằng nhiệt kế Beckmann (chia độ  $1/100$ ), đọc chính xác tới  $0,003^\circ$

Như vậy sai số tương đối sẽ là:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta M}{M} &= \pm \left( \frac{\Delta g_1}{g_1} + \frac{\Delta G}{G} + 2 \cdot \frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T} \right) \\ &= \pm \left( \frac{0,0001}{0,3} + \frac{0,01}{20} + 2 \times \frac{0,003}{0,4} \right) = \pm (0,03\% + 0,05\% + 1,5\%) = \pm 1,58\% \end{aligned}$$

Sai số lớn nhất ở đây là do phép đo nhiệt độ. Muốn hạn chế sai số phải có  $\Delta T$  lớn, muốn vậy phải tăng trọng lượng chất tan  $g_1$ .

Nhưng tăng  $g_1$  cũng chỉ có giới hạn vì khi DD đậm đặc thì không áp dụng được định luật Raoult.

Qua ví dụ trên cho thấy ta cũng có thể đánh giá được sai số của hai trong ba phép đo trước khi làm TN.

# NHIỆT PHẢN ỨNG

## I. YÊU CẦU

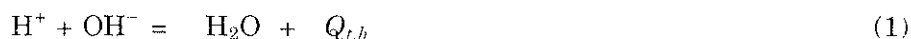
Sinh viên cần nắm vững các vấn đề trọng tâm sau đây:

- Nắm nguyên tắc phương pháp nhiệt lượng kế
- Cách sử dụng nhiệt kế Beckmann.
- Biết cách xác định hiệu số nhiệt độ  $\Delta T$  từ đồ thị «nhiệt độ - thời gian»
- Xác định được nhiệt trung hòa của acid mạnh và bazơ mạnh
- Xác định được nhiệt phân ly của acid yếu

## II. LÝ THUYẾT

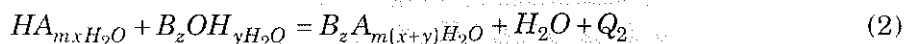
### 1- Nhiệt trung hòa

Trong DD nước, các acid mạnh và bazơ mạnh phân ly hoàn toàn nên phản ứng trung hòa của chúng thực chất là phản ứng tạo thành phân tử nước từ ion  $H^+$  và ion  $OH^-$ :



Trong quá trình thực hiện phản ứng, ta đã cho một thể tích DD  $V_1$  của acid mạnh  $HA_m$  tác dụng với một thể tích  $V_2$  DD bazơ  $B_zOH$  để được một DD sản phẩm có thể tích  $V \approx V_1 + V_2$ .

Nói cách khác ta có:



(ở đây  $x, y$  là số mol  $H_2O/1mol$  chất phản ứng).

Nhiệt của quá trình (2) khác nhiệt của quá trình (1) :  $Q_2 \neq Q_{th}$

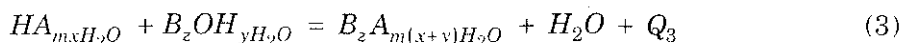
Vì trong quá trình (2), ngoài quá trình (1) còn có các quá trình pha loãng các DD acid và bazơ từ thể tích ban đầu đến thể tích chung của DD sau phản ứng:

$$Q_2 = Q_{th} + \sum Q_{ph.lg}$$

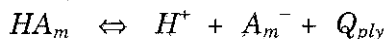
Muốn xác định  $Q_{th}$  ta phải xác định được  $Q_2$  và  $Q_{ph.lg}$

### 2- Nhiệt phân ly

Nếu cho một acid yếu  $HA_m$  tác dụng với một bazơ mạnh:



Trong quá trình (3) ngoài quá trình trung hòa, quá trình pha loãng, còn có quá trình phân ly của acid yếu:

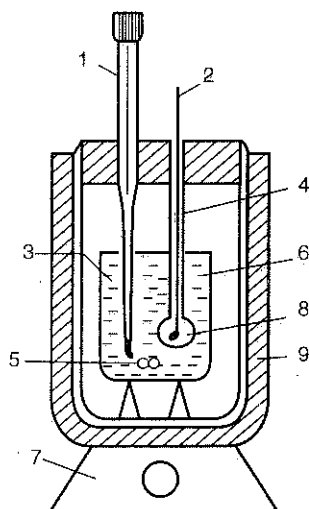


Như vậy:  $Q_3 = Q_{th} + \sum Q_{ph.lg} + Q_{ply}$

Nếu biết  $Q_3$ ,  $Q_{th}$  và tổng  $Q_{ph.lg}$  ta sẽ tính được  $Q_{ply}$

### 3- Xác định các hiệu ứng nhiệt bằng nhiệt lượng kế (NLK)

Nhiệt lượng kế là thiết bị có cấu tạo sao cho có thể tiến hành các quá trình nhiệt động trong đó và đo hiệu ứng nhiệt của các quá trình này thông qua việc đo sự chênh lệch nhiệt độ  $\Delta T$  trước và sau quá trình. Như vậy bình phản ứng của NLK phải được cách nhiệt rất tốt.



- 1- Nhiệt kế Beckmann
- 2- Đũa thủy tinh
- 3- Bình phản ứng
- 4- Ampul
- 5- Cánh khuấy từ
- 6- Dung dịch chất phản ứng
- 7- Máy khuấy từ
- 8- Chất phản ứng
- 9- Lớp cách nhiệt của NLK

Hình 1.1: Nhiệt lượng kế

Hiệu ứng nhiệt của quá trình tiến hành trong NLK được tính:

$$Q = W \cdot \Delta T = [ \sum C_i \cdot g_i + K ] \Delta T \quad (1.1)$$

trong đó:  $W$  - nhiệt dung tổng cộng trung bình của cả hệ thống

$C_i, g_i$  - lần lượt là nhiệt dung riêng và khối lượng của các chất phản ứng (kể cả dung môi);  $K$  - hằng số của NLK.

Nếu tiến hành trong cùng một điều kiện (về dung môi, thể tích tổng cộng) thì ta có thể xem  $W$  là hằng số. Muốn xác định được hiệu ứng nhiệt của các quá trình, ngoài các giá trị của  $\Delta T$  ta phải xác định được hằng số  $K$  hay  $W$ .

Để xác định các hằng số  $K$  và  $W$  ta tiến hành trong NLK một quá trình đã biết chính xác hiệu ứng nhiệt của nó, có thể tiến hành đo bằng hai phương pháp sau đây:

#### a) Dùng nhiệt hòa tan của một muối đã biết

Tiến hành quá trình hòa tan  $g$  gam muối khan trong  $G$  gam nước cất, đo  $\Delta T$

$$\Rightarrow Q_{muoi} = [(G + g) \bar{C} + K] \Delta T \cdot \frac{M}{g}$$

trong đó:  $Q_{\text{muối}}$  - nhiệt hòa tan mol của muối

$\bar{C}$  - nhiệt dung riêng trung bình của DD muối.

$M$  - khối lượng phân tử của muối.

Có thể sử dụng các muối sau đây:

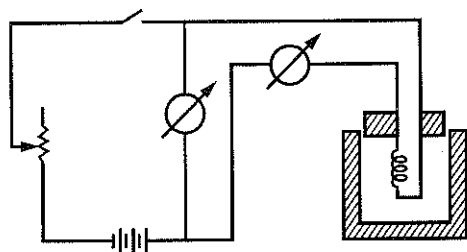
Muối	KCl	KNO <sub>3</sub>	CaCl <sub>2</sub>	Đơn vị
$Q_{\text{muối}}$	4,17	8,37	-19,7	(Kcal/mol)
$\bar{C}$	0,98			(Cal/gđộ)

Giá trị  $\bar{C}$  tính được từ Sổ tay Hóa lý khi sử dụng khoảng 1÷2g muối trong 500ml nước cất. Hoặc có thể tính giá trị của  $W$  bằng phương trình:

$$Q_{\text{muối}} = W \cdot \Delta T \cdot \frac{M}{g} \quad (1.3)$$

hay 
$$W = \frac{Q_{\text{muối}} \cdot g}{\Delta T \cdot M} \quad (1.4)$$

#### b) Dùng dòng điện



Lập sơ đồ như hình 1.2. Cho dòng điện có điện áp  $U$  (volt), cường độ  $I$  (A) chạy qua điện trở đốt nóng  $R$  trong thời gian  $t$  (giây), nhiệt lượng tỏa ra là:

$$Q = 0,2392 U \cdot I \cdot t = W \cdot \Delta T \text{ (cal)} \quad (1.5)$$

Suy ra 
$$W = 0,2392 \frac{U \cdot I \cdot t}{\Delta T} \quad (1.6)$$

Hình 1.2: Sơ đồ điện

### III. THỰC HÀNH

#### 1- Dụng cụ và hóa chất

Bảng 1.1

Dụng cụ	Số lượng	Hóa chất	Dụng cụ	Số lượng	Hóa chất
Máy khuấy từ	01	HCl 0,1M	Bình định mức 500 ml	01	
Cá từ	01	NaOH 6M	Cối, chày sứ	01 bộ	
Kính lúp	01	CH <sub>3</sub> COOH 0,1M	Giá pipette	01	
Bình Dewar	01	KCl rắn (hay KNO <sub>3</sub> )	Pipette 10ml	01	
Nhiệt kế Beckmann	01		Becher nhựa 250ml	01	
Đĩa nhựa	01		Bình xịt nước cất	01	
Becher nhựa 50ml	02				

#### 2- Cách tiến hành

Trước khi tiến hành cần tập sử dụng nhiệt kế Beckmann theo hướng dẫn ở phụ lục cuối bài.



**a) Xác định nhiệt dung tổng cộng W**

- Dùng cối và chày sứ nghiền mịn KCl (có thể thay bằng  $\text{KNO}_3$ ) đã sấy khô, sau đó cân *chính xác* khoảng 5g KCl vào đĩa cân nhựa.
- Dùng bình định mức 500ml và pipette 10ml để đong 510ml nước cất, cho vào bình phản ứng (bình Dewar) của NLK.
- Lắp dụng cụ như hình 1.1.
- Cho máy khuấy hoạt động 5 phút để ổn định nhiệt độ.
- Bấm đồng hồ bấm giây và bắt đầu tính thời gian để ghi nhiệt độ:
- Cứ 30 giây ghi nhiệt độ một lần
- Sau 8 lần ghi nhiệt độ thì mở nắp NLK, cho hết KCl vào nước (thao tác nhanh)
- Tiếp tục theo dõi và ghi nhiệt độ sau 15 giây.
- Giai đoạn này nhiệt độ sẽ thay đổi rất nhanh, nên cứ 15 giây ghi trị số một lần, cho đến khi nào hai giá trị liên tiếp không thay đổi nữa thì ghi thêm 5 điểm nữa (cách nhau 30 giây) và kết thúc.
- Tháo dụng cụ, đổ bỏ DD (chú ý giữ lại cá từ), rửa sạch bằng nước.
- Vẽ đồ thị nhiệt độ - thời gian ( $T-t$ ), xác định  $\Delta T_1$  theo hướng dẫn ở phụ lục cuối bài.

**b) Xác định nhiệt pha loãng**

Làm tương tự như TN a (phần hòa tan KCl) chỉ khác là:

- Thay KCl bằng 10ml DD NaOH 6M, chứa trong becher nhựa 50ml.
- Thay 510ml nước cất bằng 500ml nước cất.

Từ TN này xác định được  $\Delta T_2$

**c) Xác định nhiệt trung hòa**

Làm tương tự như TN b, chỉ khác là thay 500ml nước cất bằng 500ml HCl 0,1M.

Từ TN này xác định được  $\Delta T_3$

**d) Xác định nhiệt phân ly**

Làm tương tự như TN c, chỉ khác là thay 500ml HCl bằng 500ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1M. Từ TN này xác định được  $\Delta T_4$

**3- Kết quả**

**a) Kết quả thô**

Ghi nhận số liệu nhiệt độ đọc được trên nhiệt kế Beckmann theo thời gian trong các TN a, b, c, d.

**b) Kết quả tính**

- Vẽ đồ thị “nhiệt độ - thời gian” cho các TN trên và xác định  $\Delta T$
- Tính các hiệu ứng nhiệt sau đây (kcal/mol)

Nhiệt trung hòa ( $Q_{th}$ )

Nhiệt pha loãng NaOH ( $Q_{phlg}$ )

Nhiệt phân ly  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $Q_{ply}$ )

## PHỤ LỤC

### A. Nhiệt kế Beckmann

Loại nhiệt kế này chỉ dùng để xác định độ chênh lệch nhiệt độ với khoảng đo 5 hay 6° và chia vạch đến 0,01° hay 0,02°. Có thể thay đổi vị trí ban đầu trên thang nhiệt độ bằng cách điều chỉnh lượng thủy ngân trong bầu chứa thủy ngân và trong đoạn ống mao quản của nhiệt kế. Vì vậy nhiệt kế Beckmann có một bầu dự trữ thủy ngân nằm ở đầu trên nhiệt kế.

Để điều chỉnh mực thủy ngân, làm nóng bầu chứa để thủy ngân giãn nở và đặt nhiệt kế hơi nghiêng xuống để thủy ngân trong ống mao quản nối liền với cột thủy ngân của bầu dự trữ.

Sau đó, làm nguội bầu chứa để kéo thủy ngân từ bầu dự trữ vào đoạn ống mao quản có khắc vạch nhiệt độ (ví dụ từ -20°C đến 200°C).

Khi mực thủy ngân xuống đến vị trí 2+3° cao hơn nhiệt độ mong muốn thì dùng ngón tay gõ mạnh vào đoạn ống mao quản có khắc vạch để cắt đứt cột thủy ngân.

Lật ngược nhiệt kế để thủy ngân chạy về bầu dự trữ.

Việc điều chỉnh này cần thời gian và kinh nghiệm nên nhân viên phòng TN thường thực hiện sẵn, sinh viên không nên tự ý điều chỉnh nhiệt kế.

### B. Xác định $\Delta T$ từ đồ thị “nhiệt độ - thành phần”

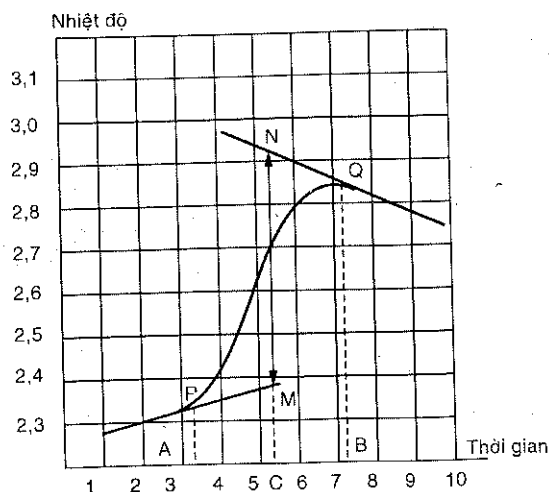
Cách lấy hiệu số nhiệt độ  $\Delta T$  trên hệ tọa độ *nhiệt độ - thành phần*

Nếu trong một phép đo nhiệt độ  $T$  thay đổi theo thời gian  $t$ , ta vẽ được một đường biểu diễn như trong hình 1.3 thì  $\Delta T$  được lấy như sau:

Lấy điểm  $C$  nằm giữa  $A$  và  $B$ .

Từ  $C$  vẽ đường song song với trục tung và  $MN$  là đoạn  $\Delta T$  cần tìm.

Nhớ rằng điểm  $P$  và  $Q$  (ứng với  $A$  và  $B$ ) là các điểm mà đường biểu diễn lệch khỏi đường thẳng.



Hình 1.3

# CÂN BẰNG LỎNG - LỎNG

## I. YÊU CẦU

Sinh viên cần nắm vững các vấn đề trọng tâm sau đây:

- Nắm được nguyên tắc của phương pháp đa nhiệt.
- Hiểu khái niệm nhiệt độ hòa tan tới hạn.
- Khảo sát được độ tan của hai chất lỏng hòa tan hạn chế vào nhau (phenol - nước)
- Thiết lập được giản đồ pha “nhiệt độ - thành phần” của hệ.
- Nắm vững quy tắc đòn bẩy.

## II. LÝ THUYẾT

Xét hệ phenol - nước ở nhiệt độ cố định.

Khi thêm dần phenol vào nước thì lúc đầu phenol hòa tan hoàn toàn trong nước, hệ tạo thành một pha duy nhất (đồng thể). Nếu tiếp tục cho phenol vào tới một nồng độ nào đó, nó không tan nữa và hệ phân ra hai lớp (pha): lớp phenol bão hòa nước (ở dưới) và lớp nước bão hòa phenol (ở trên). Hai lớp chất lỏng này được gọi là liên hợp nhau, khi lắc mạnh thì trộn lẫn vào nhau gây đục.

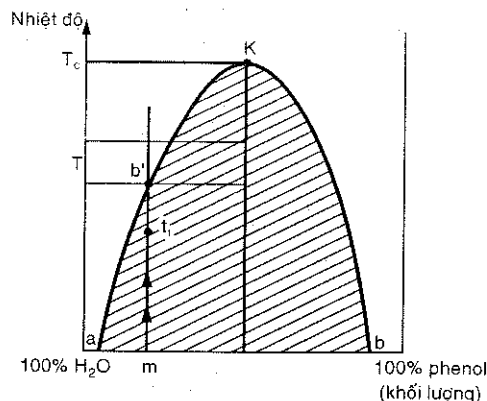
Ở mỗi nhiệt độ, độ hòa tan của phenol trong nước và của nước trong phenol có giá trị xác định. Khi nhiệt độ tăng, độ tan lẫn tăng. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nhiệt độ tới độ tan lẫn (giản đồ nhiệt độ - thành phần) có dạng như hình 2.1.

-  $aK$  và  $Kb$  lần lượt biểu diễn ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ tan của phenol trong nước (lớp nước) và của nước trong phenol (lớp phenol).

-  $K$  là điểm hòa tan tới hạn, ở đó thành phần của hai pha bằng nhau.

$T_c$  được gọi là *nhiệt độ hòa tan tới hạn*. Đường cong  $aKb$  chia giản đồ thành hai miền, miền trong (gạch chéo) ứng với hệ dị thể (hai pha); miền ngoài là hệ đồng thể.

Có thể thiết lập giản đồ “nhiệt độ - thành phần” bằng hai cách:



Hình 2.1

### 1- Phương pháp đẳng nhiệt

- Giữ nhiệt độ của hệ không đổi, thay đổi thành phần của hệ (chẳng hạn thêm dần phenol vào nước). Xác định điểm hệ chuyển từ đồng thể sang dị thể và ngược lại.

- Lắc mạnh lọ đựng hai chất lỏng này rồi ngâm trong bình điều nhiệt đã cố định nhiệt độ, cho tới khi phân hoàn toàn thành hai pha (lớp). Sau đó phân tích định lượng hai lớp này.

### 2- Phương pháp đa nhiệt

Với hỗn hợp có thành phần  $m$  chẳng hạn nằm trong vùng dị thể (hệ vẫn đục) (H.2.1), tăng dần nhiệt độ. Đến nhiệt độ  $T$  thì hỗn hợp trở thành trong. Nhiệt độ tiếp tục tăng, hỗn hợp vẫn trong. Vậy căn cứ vào nhiệt độ bắt đầu trong hay bắt đầu đục để xác định điểm  $b'$ .

Làm TN với những hỗn hợp có thành phần khác nhau sẽ xác định được đường cong  $aKb$ .

## III. THỰC NGHIỆM

### 1- Dụng cụ và hóa chất

Bảng 2.1

Dụng cụ	Số lượng	Hóa chất
Ống nghiệm lớn	11	Phenol lỏng (nguy hiểm, gây bỏng da: rửa thật nhiều nước nếu bị phenol bám vào da)
Đũa khuấy vòng	02	
Nút cao su	02	
Becher 500ml	02	
Becher 100ml	02	
Nhiệt kế rượu 100°C	04	
Burette 25ml	02	
Bếp điện	01	
Bình xịt nước cất	01	

### 2- Cách tiến hành

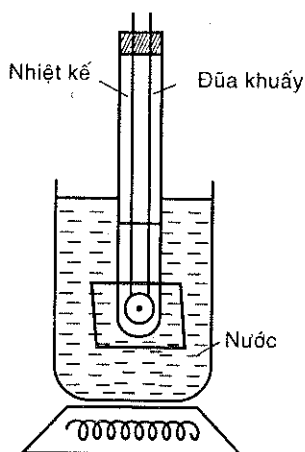
*Chú ý:* Không được rửa dụng cụ bằng nước trước khi làm TN.

Cho nước và phenol riêng rẽ vào các burette (nếu phenol đóng rắn thì nhúng lọ phenol vào cốc nước nóng 40-50°C cho phenol chảy ra. Tuyệt đối không đun trực tiếp phenol trên bếp)

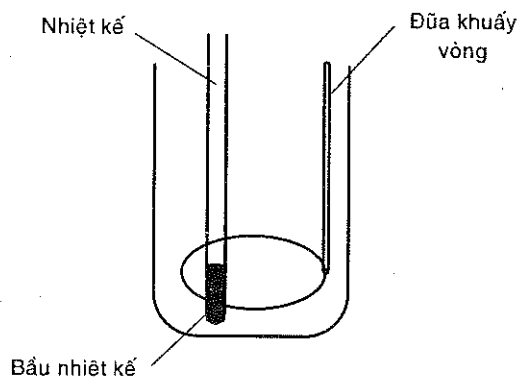
Pha các hỗn hợp có thành phần theo bảng dưới đây trong 11 ống nghiệm (bảng 2.2)

Bảng 2.2

Ống	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Phenol (ml)	0,6	0,9	1,2	1,5	1,8	2,1	2,4	2,7	3,0	3,3	3,6
H <sub>2</sub> O (ml)	5,4	5,1	4,8	4,5	4,2	3,9	3,6	3,3	3,0	2,7	2,4



Hình 2.2



Hình 2.3

- Lắp nhiệt kế và đũa khuấy vào ống nghiệm theo hình 2.2. Lưu ý không để bầu nhiệt kế chạm đáy ống nghiệm. Nút kín ống nghiệm.

- Nhúng ống nghiệm vào cốc nước và đun nóng dần. Lúc đầu, khi hệ còn đục nhiều, có thể cho nhiệt độ tăng nhanh và khuấy nhẹ. Quan sát sự thay đổi nhiệt độ và sự biến đổi của hỗn hợp. Khi hỗn hợp sắp trong phải cho nhiệt độ tăng rất chậm (không nhúng ống nghiệm quá lâu trong cốc nước) và khuấy mạnh hơn. Giữ nhiệt độ cốc nước không quá  $70^{\circ}\text{C}$

- Ghi nhiệt độ khi hỗn hợp bắt đầu trong.

Sau đó cho  $t^{\circ}$  hạ từ từ (bằng cách nhấc ống nghiệm ra khỏi cốc, tiếp tục khuấy). Ghi nhiệt độ lúc bắt đầu phát hiện vết vẫn đục. Hai nhiệt độ này phải không được chênh lệch nhau nhiều hơn  $0,5^{\circ}\text{C}$ .

Thực hiện trên mỗi ống nghiệm ba lần, lấy giá trị trung bình.

Làm TN xong rửa sạch dụng cụ và cho vào tủ sấy.

### 3- Kết quả

a) *Kết quả thô*: Lập bảng ghi các giá trị nhiệt độ nhận được cho 11 ống nghiệm.

b) *Kết quả tính*: Vẽ đồ thị “nhiệt độ- thành phần khối lượng” của phenol - nước.

Xác định nhiệt độ tới hạn và thành phần hòa tan tới hạn của hệ.

# CÂN BẰNG LỎNG - HƠI

## I. YÊU CẦU

Sinh viên cần nắm vững các vấn đề trọng tâm sau đây:

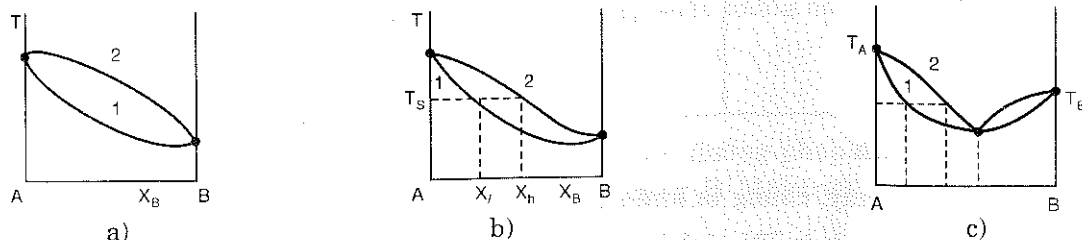
- Nắm vững định luật Raoult và Konovalop I về cân bằng lỏng hơi.
- Thế nào là hệ sai lệch dương và sai lệch âm?
- Khảo sát cân bằng giữa DD - hơi của hai hệ chất lỏng tan lẫn vô hạn bằng phương pháp chưng cất.
- Thiết lập giản đồ pha "nhiệt độ - thành phần" ( $T-x$ ) và xác định tọa độ của điểm đẳng phí trên giản đồ (nếu có).
- Thành thạo cách sử dụng khúc xạ kế ABBE.

## II. LÝ THUYẾT

Xét hệ trong đó DD của hai chất lỏng A, B hoàn toàn tan lẫn vào nhau, nằm cân bằng với pha hơi cũng gồm cả hai cấu tử A và B.

- Với DD lý tưởng thì thành phần của pha hơi có thể tính theo định luật Raoult hay định luật Konovalop I (H.3.1a).

- Với DD thực các định luật trên không còn đúng. Ở DD thực xảy ra sự sai lệch âm hoặc dương so với định luật Raoult (H.1b, c), sự sai lệch nhiều khi lớn đến nỗi tạo thành các điểm cực trị trên đường ( $P-x$ ) hay ( $T-x$ ) như hình 1c. Những giản đồ pha này được xác định bằng thực nghiệm.



Hình 3.1: Giản đồ ( $T-x$ ) của cân bằng lỏng hơi (hệ hai cấu tử)

Trên các hình 3.1a, b, c, d:

Đường 1: Mô tả nhiệt độ sôi của các DD có thành phần khác nhau.

Đường 2: Mô tả thành phần của pha hơi nằm cân bằng với pha lỏng ở nhiệt độ sôi.

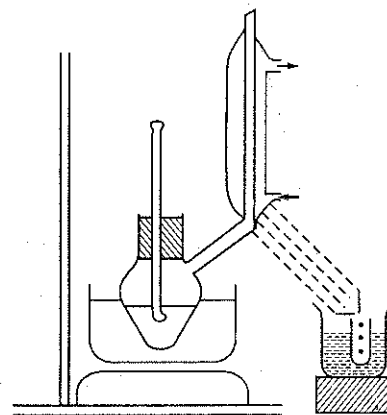
Ví dụ: Dung dịch ban đầu có thành phần  $x_1$  sẽ sôi ở nhiệt độ  $T_1$  và hơi cân bằng với nó có thành phần  $x^h$ .

Như vậy, muốn thiết lập các giản đồ ( $T-x$ ), ta cần pha các DD có thành phần khác nhau.

Đo nhiệt độ sôi của các DD này.

Tách pha hơi nằm cân bằng với pha lỏng ở nhiệt độ sôi rồi xác định thành phần của pha hơi.

Công việc này được tiến hành trong bộ chưng cất (H.2.2).



Hình 2.2: Sơ đồ hệ thống chưng cất

Việc xác định nồng độ các cấu tử thực hiện bằng nhiều cách, song đơn giản nhất là xác định thông qua việc đo một tính chất hóa lý nào đó, chẳng hạn như đo chiết suất  $n$  (xem Nguyên tắc của Khúc xạ kể ở phần Phụ lục, cách sử dụng khúc xạ kế đo phòng TN hướng dẫn).

Trước hết pha các DD có thành phần chính xác, đo chiết suất của chúng để lập đường chuẩn  $n = f(x)$ , sau đó dùng đường chuẩn này để xác định các thành phần của các DD khi biết chiết suất của nó.

### III. THỰC NGHIỆM

#### 1- Dụng cụ - Hóa chất

Bảng 3.1

Dụng cụ	Số lượng	Hóa chất	Số lượng
Bộ chưng cất có ống ngưng	1	DD benzen-aceton chưa biết thành phần	6 lọ
Bếp điện	1		
Nhiệt kế rượu 100°C	1		
Nút nhựa	1		
Lọ thủy tinh lấy mẫu	1		
Đũa thủy tinh	1		
Becher 250ml	1		
Máy đo chiết suất	1		
Giấy lọc			

#### 2- Cách tiến hành

Trong bài TN này, chúng ta khảo sát cân bằng lỏng hơi của hệ benzen-aceton.

Trước khi tiến hành TN sinh viên sẽ được hướng dẫn thao tác sử dụng bộ chưng cất. Làm TN đối với từng DD (đánh số từ 1 đến 6) như sau:

- Đo chiết suất của DD bằng khúc xạ kế, ghi kết quả vào bảng.
- Cho tất cả DD trong lọ vào bình chưng cất (khi bình nguội), lượng chất lỏng trong bình chiếm khoảng 2/3 thể tích bình. Cho vào bình vài viên đá bọt.

- Lắp bình vào bộ chưng cất cách thủy, chú ý để cho bầu thủy ngân (hay bầu rượu) của nhiệt kế ngập một nửa vào DD. Cho nước qua ống sinh hàn.

- Bắt đầu gia nhiệt và quan sát DD. Khi DD bắt đầu sôi (có bọt khí nhỏ xuất hiện đều đặn từ trong lòng DD) thì ghi nhiệt độ  $T_1$ . Quay nhanh ống sinh hàn xuống vị trí dưới (cẩn thận đoạn ống nối dễ vỡ, chú ý giữ hệ thống kín không để hơi thoát ra ngoài từ cổ nhám bình chưng cất) và lấy từ 3-5 giọt hơi ngưng vào lọ thủy tinh, xong đậy nút kín lại. Đo chiết suất của phần hơi ngưng này.

Quay sinh hàn trở về vị trí cũ và đọc lại nhiệt độ sôi  $T_2$  (nếu  $T_1$  và  $T_2$  chênh lệch nhau quá  $1^\circ$  phải làm lại TN từ đầu).

Nhiệt độ sôi của hệ được tính là giá trị trung bình của  $T_1$  và  $T_2$ :  $T_s = \frac{T_1 + T_2}{2}$

- Ngưng gia nhiệt, nhấc bình chưng ra khỏi chậu nước, làm nguội bình chưng bằng vải thấm nước bọc bên ngoài hoặc cốc nước lạnh. Khi bình đã nguội, đổ trả DD vào bình chứa ban đầu.

Tiếp tục tiến hành với các DD khác.

### 3- Kết quả

a) *Kết quả thô*: ghi giá trị chiết suất DD đầu, chiết suất hơi ngưng, nhiệt độ  $T_1$  và  $T_2$  của các DD từ 1 - 6.

b) *Kết quả tinh*: Từ bảng số liệu do PTN cung cấp (thành phần khối lượng, chiết suất của hỗn hợp benzen, aceton), tra nhiệt độ sôi, khối lượng riêng từng chất, từ đó:

1- Lập bảng số liệu và vẽ đường biểu diễn “chiết suất - thành phần mol” của hệ.

2- Xây dựng giản đồ “nhiệt độ - thành phần mol” của hệ benzen - aceton.

Xác định tọa độ của điểm đẳng phí, nếu có.

## PHỤ LỤC

### Khúc xạ kế

Để đo chiết suất của chất lỏng người ta thường dùng khúc xạ kế Áp-bơ dựa trên nguyên tắc về sự phản xạ toàn phần ánh sáng. Theo định luật về chiết suất, mỗi một môi trường, ví dụ môi trường B, đặc trưng bởi chiết suất tương đối  $n_B$ :

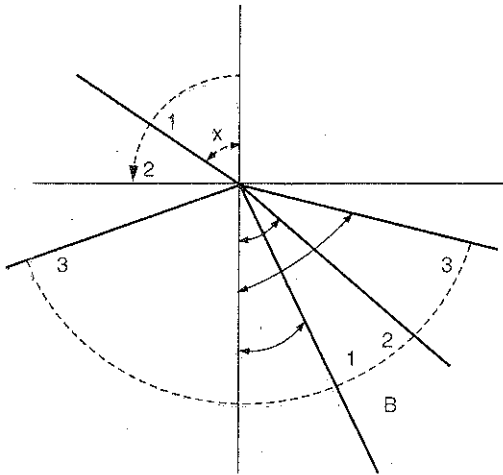
$$\frac{\sin i}{\sin B} = n_B$$

với  $i$  và  $B$  là các góc của các tia tới và tia khúc xạ với đường pháp tuyến thẳng góc với mặt phân cách giữa môi trường chuẩn  $i$  và môi trường B. Môi trường chuẩn quy ước là chân không hoặc không khí.

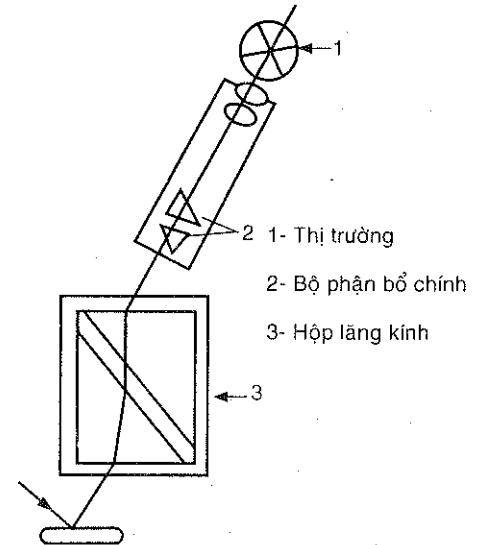
Đối với môi trường X ta cũng có hệ thức:  $\frac{\sin i}{\sin x} = n_x$



Khi tia sáng đi từ môi trường  $B$  tới môi trường  $X$  ta có hệ thức:  $\frac{\sin x}{\sin B} = \frac{n_B}{n_x}$ .



Hình 3.3



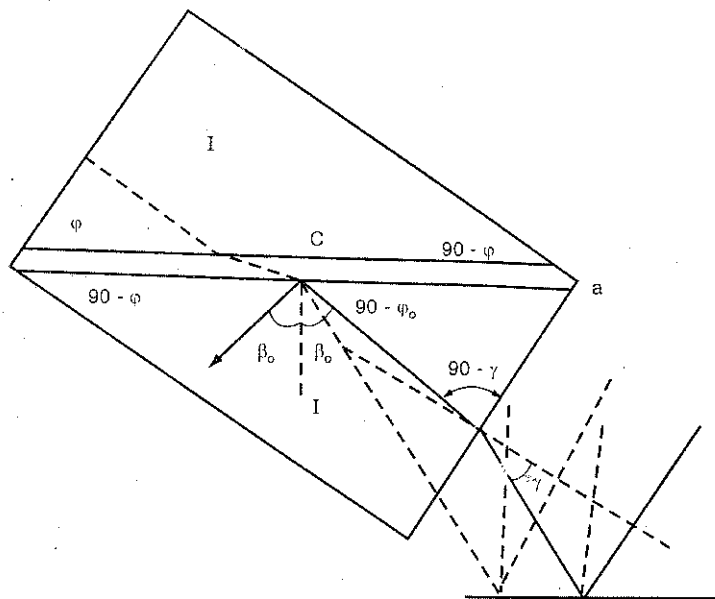
Hình 3.4: Sơ đồ quang học khúc xạ kế Abbe

Khi góc  $B$  tiến tới (tia tới 2) góc  $x$  có trị số dẫn tới  $x = 90^\circ$ . Trong trường hợp này, tia ló (2) ở mặt phân cách hai môi trường đi rập theo mặt này và:

$$\frac{\sin 90^\circ}{\sin \beta_o} = \frac{1}{\sin \beta_o} = \frac{n_B}{n_x} \quad \text{do đó } n_C = n_B \sin \beta_o \quad (3.1)$$

Như vậy những tia từ môi trường  $B$  tới mặt phân cách bằng một góc  $B > \beta_o$  (tia 3) không thể lọt vào môi trường  $X$  mà sẽ phản xạ toàn phần, gọi là góc giới hạn (H.3.3).

Khúc xạ kế nói chung đều dựa trên nguyên tắc đó. Sau đây là một loại hay dùng nhất, khúc xạ kế Áp-bơ (H.3.4).



Hình 3.5

Máy có hai phần chính, hệ thống lăng kính và hệ thống quan sát.

Hệ thống lăng kính gồm có hai lăng kính vuông góc mà hai cạnh huyền đặt sát vào nhau. Chất lỏng nghiên cứu đặt vào giữa hai mặt này thành một lớp mỏng. Tia sáng từ gương phản chiếu rơi vào cạnh đáy lăng kính thứ nhất, qua lớp chất lỏng vào lăng kính thứ hai theo cùng phương với lúc đi qua lăng kính thứ nhất. Tia ló này đi qua ống quan sát và hiện ra trên thị trường.

Cả hai lăng kính cùng xoay quanh một trục. Xoay hệ thống này tương đối với nguồn tia tới để đạt tới vị trí mà ở đó một phần tia chịu sự phản xạ toàn phần tại mặt phân cách của chất lỏng và lăng kính thứ nhất, nghĩa là những tia này không thể lọt vào lăng kính thứ hai, và trên thị trường xuất hiện một miền đen và một miền sáng. Xoay hệ thống lăng kính cho ranh giới hai miền tối sáng trùng với giao điểm của dây chéo trong thị trường. Kim chỉ gắn liền với hệ thống lăng kính, nên khi xoay lăng kính kim sẽ xoay và chỉ trên một thước chia cố định. Vạch chia cho biết chiết suất  $a$  của chất lỏng. Chiết suất này tính sẵn từ hằng số của máy và góc tới  $i$  như sau:

Ánh sáng từ gương phản chiếu tới lăng kính thứ nhất tạo với pháp tuyến một góc  $i$ , và trong lăng kính (tia khúc xạ), nó tạo thành một góc  $\gamma$ . Trong tam giác  $abc$  tổng số tất cả các góc:  $(90 - \beta_o + 90 - \gamma) + \varphi = 180^\circ$

Kết quả là:  $\beta_o = \varphi - \gamma$

Trị số của góc  $\varphi$  hằng định đối với mỗi máy, góc sẽ được tính theo phương trình:

$$\frac{\sin i}{\sin \gamma} = n_B \quad \text{hoặc} \quad \sin \gamma = \frac{\sin i}{n_B} \quad (3.2)$$

Góc  $i$  đo được trực tiếp, chiết suất của lăng kính thủy tinh bằng 1,6477.

Tính  $\gamma$  và biết  $\varphi$ , theo phương trình (3.2) ta tìm được góc  $\beta_o$ . Mặt khác, theo phương trình (3.1) thì:

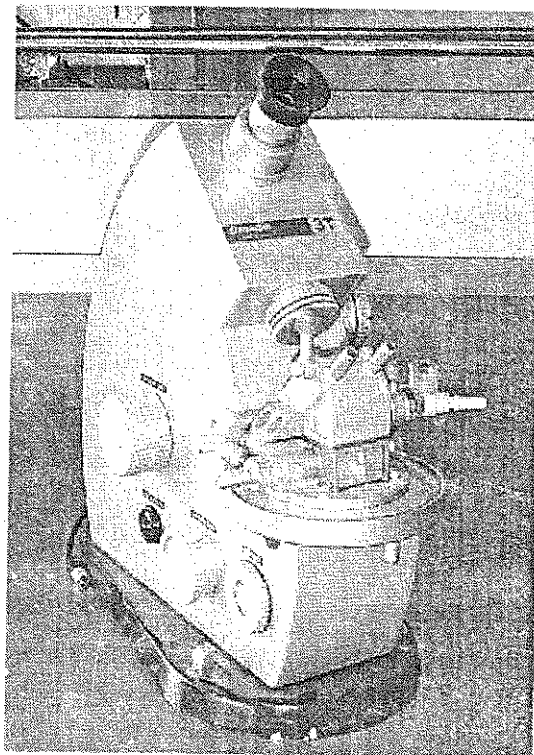
$$n_x = n_B \cdot \sin \beta_o$$

Do đây có thể xác định được chiết suất  $n_x$  của chất lỏng. Trong thực tế không cần phải đo  $i$  và tính  $n_x$  bởi vì trên thang chia của khúc xạ kế đã tính sẵn và ta đọc trên thang ra ngay chiết suất  $n_x$ .

Các tính toán của chúng ta chỉ đúng nếu dùng ánh sáng đơn sắc, nghĩa là ánh sáng có bước sóng nhất định.

Nếu dùng ánh sáng mặt trời để đo chiết suất thì không thể nhận thấy rõ rệt ranh giới của hai vùng tối sáng được bởi vì sẽ xuất hiện nhiều màu sắc. Để hủy hiện tượng đó người ta lắp thêm một bộ phân bố chính đặt ở phía dưới bộ phận quan sát.

Bộ phân bố chính là một hệ gồm hai lăng kính có thể quay quanh một trục theo chiều ngược nhau. Ta chọn một vị trí tương đối của hai lăng kính đó để thấy ranh giới hai miền tối sáng trên thị trường rõ ràng nhất.



*Hình 3.6*

- Nếu cần giữ nhiệt độ ổn định, lắp hệ thống điều hòa nhiệt và cho nước chảy qua vỏ điều nhiệt của khúc xạ kế.

- Hiệu chỉnh máy: cho vài giọt nước cất vào lăng kính. Để thang đo ở 1,33250. Ranh giới vùng tối và sáng phải cắt ngang vạch chéo trong thị trường (nếu sai phải điều chỉnh lại).

# CÂN BẰNG LỎNG - RẮN

## I. YÊU CẦU

Sinh viên cần nắm vững các vấn đề trọng tâm sau đây:

- Nắm được nguyên tắc phương pháp phân tích nhiệt.
- Áp dụng quy tắc pha giải thích dạng các đường cong nguội lạnh.
- Thiết lập giản đồ "nhiệt độ - thành phần khối lượng" của hệ hai cấu tử kết tinh không tạo hợp chất hóa học hay DD rắn.

## II. LÝ THUYẾT

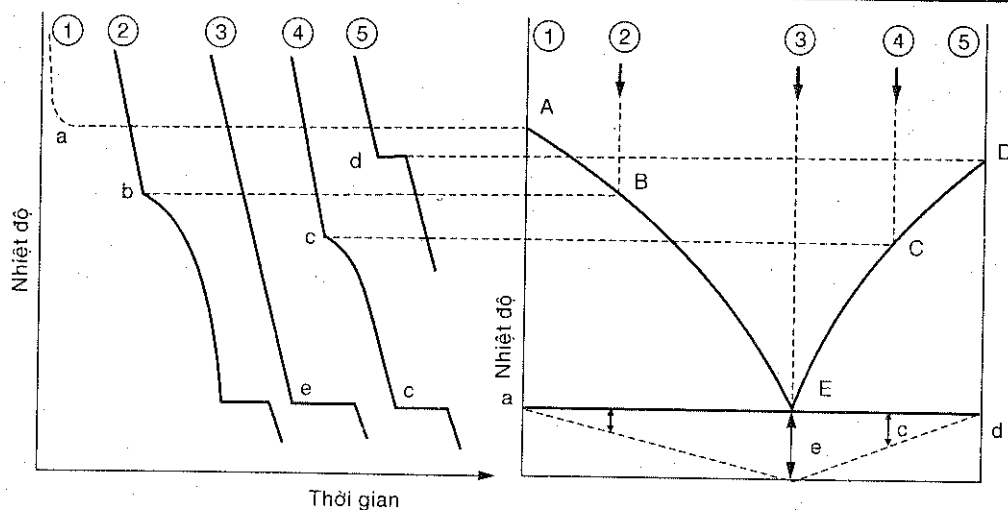
Phương pháp phân tích nhiệt đặt trên cơ sở nghiên cứu sự thay đổi nhiệt độ của một hệ nguội hoặc nóng dần theo thời gian.

Ở áp suất nhất định, nhiệt độ kết tinh của một nguyên chất có giá trị không đổi và giữ nguyên trong suốt quá trình kết tinh. Đối với DD, nhiệt độ bắt đầu kết tinh phụ thuộc thành phần DD và trong quá trình kết tinh một cấu tử, nhiệt độ giảm dần cho tới khi xuất hiện cấu tử thứ hai cùng kết tinh thì nhiệt độ giữ nguyên  $T_e$  (ứng với *nhiệt độ eutecti*) cho tới khi quá trình kết tinh kết thúc. Sau đó nhiệt độ tiếp tục giảm.

Trên hình 4.1, đường nguội (1) và (5) ứng với A và B nguyên chất. Đường (2) và (4) ứng với hỗn hợp có giá trị %B tăng dần. Đường (3) ứng với hỗn hợp có thành phần bằng đúng thành phần eutecti.

Trên đường (1) và (5) các đoạn thẳng nằm ngang ứng với quá trình kết tinh A và B nguyên chất.

Trên đường (2), (3), (4) đoạn nằm ngang b, e, c ứng với quá trình kết tinh *eutecti*, còn các điểm b, c ứng với điểm bắt đầu và kết tinh một cấu tử nào đó (các hỗn hợp 2, 4). Những điểm này xác định dễ dàng vì ở đó độ dốc của đường biểu diễn thay đổi do tốc độ giảm nhiệt độ trước và trong khi kết tinh không giống nhau. Trong thực nghiệm việc xác định điểm *eutecti* rất quan trọng nhưng lại rất khó. Thường dùng *phương pháp Tamman* - nếu điều kiện nguội lạnh hoàn toàn như nhau thì độ dài của đoạn nằm ngang (thời gian kết tinh) trên đường cong nguội lạnh sẽ tỉ lệ với lượng *eutecti*. Như vậy nếu đặt trên đoạn *ad* thành phần và trên trục tung là độ dài các đoạn nằm ngang của đường nguội lạnh tương ứng nối các đầu mút lại, ta sẽ được tam giác *ald*. Đỉnh I của tam giác ứng với thành phần *eutecti*. Tam giác *ald* gọi là tam giác *Tamman*.



Hình 4.1: Biểu đồ “nhiệt độ - thời gian”      Hình 4.2: Biểu đồ “nhiệt độ - thành phần”

### III. THỰC HÀNH

#### 1- Dụng cụ và hóa chất

Bảng 4.1

Dụng cụ	Số lượng	Hóa chất	Số lượng
Ống nghiệm	8	Hỗn hợp Naphtalen - Diphenylamin	8 ống
Bếp điện	1	đã pha sẵn theo đúng thành phần	
Nhiệt kế rượu 100°C	8	trong bảng.	
Đũa khuấy vòng	8		
Becher 500ml	1		
Chậu nhựa	1		
Nút cao su	8		

Bảng 4.2

Ống nghiệm	1	2	3	4	5	6	7	8
Naphtalen (g)	10	8	6	4,5	3	2,5	1	0
Diphenylamin (g)	0	2	4	5,5	7	7,5	9	10

#### 2- Cách tiến hành

- Đun cách thủy ống nghiệm tới khi hỗn hợp vừa chảy lỏng hoàn toàn. Chú ý không đun quá lâu, chất rắn trắng hoa bám thành ống.

- Lấy ống nghiệm ra lau khô ngoài ống. Theo dõi sự hạ nhiệt độ theo thời gian, cứ sau 1 phút ghi nhiệt độ một lần. Liên tục khuấy nhẹ và đều tay cho tới khi thấy vết tinh thể đầu tiên xuất hiện (ghi nhiệt độ này) thì ngưng khuấy. (Nên kiểm tra lại nhiệt độ bắt đầu kết tinh bằng cách nhúng ống nghiệm vào nước nóng trở lại cho hỗn hợp chảy lỏng và ghi lại nhiệt độ bắt đầu kết tinh).

- Sau đó tiếp tục theo dõi (không khuấy) và ghi nhiệt độ hỗn hợp nguội dần, cho tới khi hỗn hợp hoàn toàn đông đặc.

*Chú ý:* Khi nhiệt độ các ống nghiệm nguội đến khoảng  $40^{\circ}\text{C}$  thì sử dụng ống bao không khí bên ngoài ống nghiệm và nhúng vào hỗn hợp "nước + một ít nước đá" (nhiệt độ nước làm lạnh không dưới  $20^{\circ}\text{C}$ ) và tiếp tục ghi nhiệt độ cho đến khi nhiệt độ giảm xuống đến  $28^{\circ}\text{C}$  thì ngừng TN.

### 3- Kết quả

a) *Kết quả thô:* Ghi lại nhiệt độ hỗn hợp ở từng thời điểm của 8 ống nghiệm.

b) *Kết quả tính:*

- Vẽ đồ thị nhiệt độ - thời gian (đường cong nguội lạnh) của hệ. Xác định nhiệt độ bắt đầu kết tinh của từng hỗn hợp (đánh dấu trên đồ thị).

- Vẽ đồ thị nhiệt độ - thành phần của hệ *diphenylamin* - *naptalen* và xác định nhiệt độ *eutecti*, thành phần *eutecti* của hệ.

# XÁC ĐỊNH BẬC PHẢN ỨNG

## I. YÊU CẦU

Sinh viên cần nắm vững các vấn đề trọng tâm sau đây:

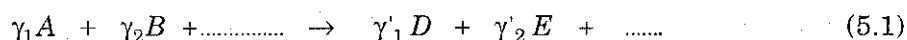
- Nắm được nguyên tắc của phương pháp cô lập trong khảo sát động học của phản ứng.
- Phân biệt bậc phản ứng và phân tử số.
- Phân biệt bậc nồng độ và bậc thời gian.
- Biết vận dụng phương pháp vi phân để xử lý kết quả khảo sát bậc của phản ứng oxy hóa khử giữa persulfat kali ( $K_2S_2O_8$ ) và iodua kali (KI).

## II. LÝ THUYẾT

Bậc của phản ứng hóa học theo một chất phản ứng là số mũ của nồng độ chất đó trong biểu thức vận tốc. Bậc tổng cộng của phản ứng bằng tổng số bậc theo các chất phản ứng.

Biểu thức vận tốc của phản ứng chỉ có thể xác định bằng sự nghiên cứu thực nghiệm động học của phản ứng mà không suy dẫn được từ phương trình hóa học.

Xét phản ứng tổng quát:



Giả sử vận tốc phản ứng biểu diễn bởi phương trình:

$$v = k C_A^a \cdot C_B^b \dots \quad (5.2)$$

Bậc phản ứng theo chất phản ứng A là a, theo chất B là b và bậc tổng cộng là n với

$$n = a + b + \dots$$

### Phương pháp cô lập:

Thông thường để xác định bậc phản ứng theo một chất, ví dụ chất A, thì nồng độ các chất còn lại được giữ không đổi (hoặc thay đổi rất ít) trong khoảng thời gian khảo sát bằng cách cho nồng độ đầu rất lớn so với chất A, khi đó phương trình vận tốc phản ứng có dạng đơn giản:

$$v = k' C_A^a \quad (5.3)$$

Thực hiện tương tự cho các chất còn lại.

Có nhiều phương pháp xác định bậc phản ứng. Theo phương pháp vi phân,

$$\log v = a \log C_A + \log k' \quad (5.4)$$

Biểu thức trên cho thấy có thể xác định được  $a$  và  $k$  nếu biết được sự phụ thuộc của  $\log v$  theo  $\log C_A$ .

Về mặt thực nghiệm, phương pháp này có thể thực hiện theo hai cách:

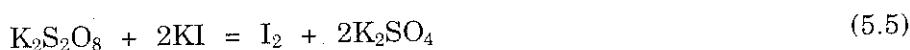
- Vận tốc được xác định tại thời điểm  $t = 0$  ứng với một loạt các phản ứng có nồng độ ban đầu  $C_{A0}$  khác nhau. Phương pháp này loại trừ được ảnh hưởng của sản phẩm và chất trung gian trên vận tốc phản ứng. Bậc phản ứng xác định theo cách này gọi là "bậc thực" hay "bậc nồng độ"  $n_c$ .

- Vận tốc phản ứng được xác định tại những thời điểm  $t$  khác nhau của một phản ứng. Bậc phản ứng xác định theo phương pháp này giống với bậc xác định theo phương pháp tích phân và gọi là bậc thời gian  $n_t$ .

Nói chung  $n_t$  có thể khác  $n_c$ .

Nếu  $n_c > n_t$  thì có thể sản phẩm hoặc chất trung gian đã ức chế phản ứng. Ngược lại  $n_t > n_c$  thì có chất nào đó đã xúc tiến phản ứng.

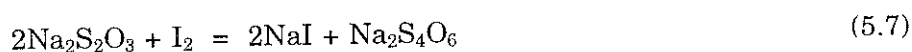
Phản ứng oxy hóa khử của  $K_2S_2O_8$  (chất A) và KI (chất B) xảy ra theo phương trình:



Vận tốc phản ứng tại thời điểm ban đầu ( $t = 0$ ) được xác định gián tiếp qua thời gian cần thiết để phản ứng xảy ra với một mức độ tương đối nhỏ xác định nào đó. Khi đó:

$$\frac{-dC_A}{dt} = \frac{-\Delta C_A}{\Delta t} = \frac{C_{A0} - C_A}{t} = k \cdot C_{A0}^a C_{B0}^b \quad (5.6)$$

Để giữ cho biến thiên  $\Delta C_A$  giống nhau trong loạt TN ta sẽ thêm một lượng xác định tương đối nhỏ  $Na_2S_2O_3$  vào trong DD.  $Na_2S_2O_3$  sẽ tác dụng với  $I_2$  sinh ra theo phương trình:



Khi  $Na_2S_2O_3$  phản ứng hết thì  $I_2$  sinh ra thừa sẽ kết hợp với hồ tinh bột cho màu tím nhạt, giúp ta xác định được thời gian phản ứng  $t$ .

Với một loạt TN trong đó  $C_{B0}$  giữ không đổi, nồng độ  $C_{A0}$  sẽ tỉ lệ với thể tích  $V_A$  cho vào DD phản ứng, khi đó lấy logarit (5.6) ta được:

$$\log t = -a \log V_A + \text{const} \quad (5.8)$$

Tương tự với loạt TN trong đó  $C_{A0}$  giữ không đổi,  $C_{B0}$  tỉ lệ với thể tích  $V_B$  cho vào, ta được:

$$\log t = -b \log V_B + \text{const} \quad (5.9)$$

Từ đường thẳng  $\log t = f(V_A)$  và  $\log t = f(V_B)$  biểu diễn các phương trình (5.8) và (5.9) xác định được  $a$ ,  $b$  và suy ra bậc tổng cộng  $n$  của phản ứng.



### III. THỰC HÀNH

#### 1- Dụng cụ - Hóa chất

Bảng 5.1

Dụng cụ	Số lượng	Hóa chất
Burette 25ml	03	KI 0,1N
Pipette 2ml	01	$K_2S_2O_8$ 0,1N
Erlen 250ml	06	$Na_2S_2O_3$ 0,01N
Becher 100ml	03	Hồ tinh bột
Nhiệt kế rượu 100°C	01	
Đồng hồ bấm giây	01	
Quả bóp cao su	01	
Bình xịt nước cất	01	

#### 2- Cách tiến hành

Các erlen (bình nón) được sấy khô và để nguội. Thực hiện các TN từ 1 đến 6 theo bảng dưới đây:

Dùng burette để lấy  $K_2S_2O_8$  N/10, KI N/10 và nước. Dùng pipette lấy  $Na_2S_2O_3$  N/100.

Bảng 5.2

Bình	Thí nghiệm số	1	2	3	4	5	6
I	$Na_2S_2O_3$ (ml)	2	2	2	2	2	2
	KI (ml)	20	20	20	15	10	5
	$H_2O$ (ml)	0	0	0	5	10	15
II	$K_2S_2O_8$ (ml)	10	15	20	25	25	25
	$H_2O$ (ml)	15	10	5	0	0	0
	Hồ tinh bột (giọt)	10	10	10	10	10	10

Lắc đều các bình nón. Đổ bình (II) vào bình (I). Bấm thì kế. Lắc đều. Quan sát cho đến khi DD có màu tím nhạt, bấm ngưng thì kế. Ghi nhận thời gian phản ứng. Theo dõi và ghi nhiệt độ DD phản ứng trong từng TN.

#### 3- Kết quả

a) Kết quả thô:

$$\bullet V_B = V_{KI} = 20\text{ml}$$

Bảng 5.3

Thí nghiệm số	1	2	3
$V_A$ (ml)	10	15	20
t (giây)			
T°C			

$$\bullet V_A = V_{K_2S_2O_8} = 25\text{ml}$$

Bảng 5.4

Thí nghiệm số	4	5	6
$V_A$ (ml)	15	10	5
$t$ (giây)			
$T^{\circ}\text{C}$			

**b) Kết quả tính:**

Dùng phương pháp bình phương cực tiểu xác định:

- Giảm đồ  $\log t$  theo  $\log V_A$  từ đó suy ra bậc phản ứng  $a$  theo  $A$ .
- Giảm đồ  $\log t$  theo  $\log V_B$  từ đó suy ra bậc phản ứng  $b$  theo  $B$ .

Xác định bậc tổng cộng  $n = a + b$

# ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG NGHỊCH ĐẢO ĐƯỜNG

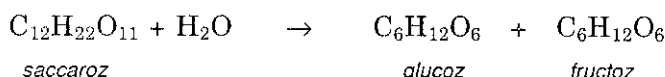
## I. YÊU CẦU

Sinh viên cần nắm vững các vấn đề trọng tâm sau đây:

- Hiểu phản ứng thủy phân đường saccaroz trong nước là phản ứng bậc 1.
- Biết nồng độ đường được thay thế bằng góc quay phân cực.
- Biết phản ứng thủy phân đường saccaroz được gọi là phản ứng nghịch đảo đường.
- Thành thạo cách sử dụng phân cực kế.

## II. LÝ THUYẾT

Xét phản ứng thủy phân đường *saccaroz* thành *glucoz* và *fructoz*



Phản ứng trong môi trường nước nên  $[\text{H}_2\text{O}]$  xem như không đổi nên đây là phản ứng lưỡng phân tử nhưng chỉ có bậc 1 và phương trình động học có dạng:

$$\frac{-dC}{dt} = k.C_{\text{sac}}$$

Để phản ứng xảy ra nhanh người ta dùng  $\text{H}^+$  làm xúc tác cho quá trình. Đường *saccaroz* và các sản phẩm thủy phân đều chứa nguyên tử cacbon bất đối xứng nên chúng đều là các chất quang hoạt, làm quay mặt phẳng phân cực khi chiếu tia sáng vào nó. Góc quay mặt phẳng phân cực là  $\alpha$  tỷ lệ với nồng độ DD, bề dày lớp DD, bản chất chất quang hoạt, nhiệt độ và bước sóng ánh sáng:

$$\alpha = [\alpha].l.C$$

trong đó:  $l$  - là bề dày lớp DD (cm);  $C$  - là nồng độ DD (g/ml)

$[\alpha]$  - là góc quay riêng của DD (góc quay ứng với  $C = 1\text{g/ml}$  và  $T^\circ = 20^\circ\text{C}$  và  $\lambda = 5896\text{nm}$  (đèn natri) và cuvet có  $l = 10\text{cm}$ ).

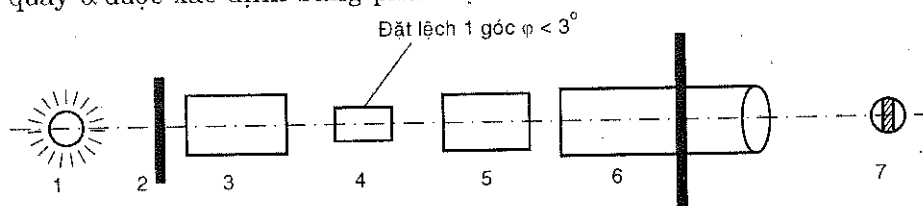
Chất quang hoạt	saccaroz	glucoz	fructoz
$[\alpha]$	66,55°	52,56°	-91,9°

Dựa vào  $[\alpha]$  ta thấy *saccaroz*, *glucoz* làm quay mặt phẳng phân cực sang phải, còn *fructoz* làm quay sang trái với giá trị  $[\alpha]$  lớn hơn nhiều. Do đó góc quay của hỗn hợp thủy phân sẽ giảm dần về 0 rồi trở thành âm (phản ứng nghịch đảo đường).

Gọi  $\alpha_0, \alpha_t, \alpha_\infty$  là góc quay hỗn hợp ở thời điểm ban đầu  $t = 0$ , thời điểm  $t$  và thời điểm kết thúc quá trình  $t = \infty$ . Vì từ thời điểm đầu đến cuối, góc quay biến thiên một lượng  $\alpha_0 - \alpha_\infty$  nên giá trị này tỉ lệ với nồng độ đầu của đường saccaroz ( $C_0$ ), còn nồng độ đường ở thời điểm  $t$  ( $C = C_0 - x$ ) thì tỉ lệ với góc quay kể từ thời điểm đó đến khi kết thúc sự nghịch đảo, nghĩa là tỉ lệ với  $\alpha_t - \alpha_\infty$ .

Ta có: 
$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$$

Góc quay  $\alpha$  được xác định bằng phân cực kế



1- Nguồn sáng; 2- Kính lọc; 3, 4- Lăng kính Nicol phân cực; 5- Cuvet chứa mẫu; 7- Kính quan sát

**Hình 6.1:** Sơ đồ phân cực kế

Trong phân cực kế, lăng kính 3, 4 cố định còn lăng kính 6 có thể quay chung quanh trục quang. Khi quay lăng kính 6 thì độ chiếu sáng vào mặt kính quan sát sẽ thay đổi từ 0 đến cực đại.

$$(3) \perp (6) \rightarrow \text{⦿} \quad (4) \perp (6) \rightarrow \text{⊙}$$

Có một vị trí, ở đó độ chiếu sáng vào kính quan sát rất đều nhau, đó là vị trí “không” của máy.

Điểm “không” của máy  $\rightarrow \text{⦿}$

Sau khi đạt được điểm “không” của máy, nếu đặt cuvet chứa mẫu có chứa chất quang hoạt vào máy thì vị trí “không” sẽ thay đổi. Ta phải quay lăng kính 6 một góc  $\alpha$  nào đó để lại đạt điểm “không” của máy. Góc  $\alpha$  này chính là góc quay mặt phẳng phân cực cần đo.

## IV. THỰC NGHIỆM

### 1- Dụng cụ - Hóa chất

**Bảng 6.1**

Dụng cụ	Số lượng	Hóa chất	Số lượng
Phân cực kế	01	Đường saccaroz	20g
Cuvet chứa mẫu	01	HCl 1N	
Dĩa cân nhựa	01		
Muỗng nhựa	01		
Ống đong 100ml	01		
Becher 250ml	03		
Pipette 25ml	02		
Nhiệt kế rượu 100°C	01		
Quả bóp cao su	01		
Bình xịt nước cất	01		
Bình điều nhiệt	01		

## 2- Cách tiến hành

Cân 20g đường trên cân kỹ thuật (đọc 2 số lẻ) bằng đĩa nhựa rồi cho vào cốc chứa sẵn 80 ml H<sub>2</sub>O. Lọc sạch DD trên phễu lọc thường, nếu cần.

- *Xác định  $\alpha_o$*

Dùng pipette lấy 25ml DD đường cho vào cốc + 25ml nước cất, khuấy đều. Cho vào cuvet chứa mẫu (chú ý không tạo bọt khí trong cuvet), lau khô và đo  $\alpha_o$ .

- *Xác định  $\alpha_t$*

- Lấy 25ml DD đường khác cho vào cốc.

- Chuẩn bị 25ml DD HCl 1N vào 1 cốc khác. Đổ DD HCl vào DD đường, ghi thời điểm  $t = 0$ .

Khuấy đều hỗn hợp, cho vào cuvet chứa mẫu, lau khô, đo  $\alpha_t$  ở các thời điểm  $t = 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 75$  và 90 phút tính từ thời điểm  $t = 0$ . Hỗn hợp phản ứng vẫn giữ trong cuvet trong suốt thời gian phản ứng.

- Trong thời gian đó, đun nóng hỗn hợp phản ứng còn thừa (sau khi cho vào cuvet) đến 70°C và giữ ở  $t^\circ$  này trong 30 phút. Làm nguội tới nhiệt độ phòng rồi đo  $\alpha_\infty$  (\*).

## 3- Kết quả

a) *Kết quả thô*: lập thành bảng giá trị  $\alpha$  ở các thời điểm.

b) *Kết quả tính*: theo bảng 6.2

**Bảng 6.2**

t	$\alpha_t$	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$\ln \frac{\alpha_o - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_o - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$

- Tính  $k$  trung bình

- Tính  $k$  bằng phương pháp bình phương cực tiểu nếu xem quan hệ:

$$\ln \frac{\alpha_o - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} = f(t) \text{ là tuyến tính}$$

- So sánh hai giá trị  $k$  tính bằng hai cách trên.

(\*) Xác định  $\alpha_\infty$ :

Hỗn hợp HCl + đường đã để nguội được rót vào cuvet tương tự trên, xác định  $\alpha_\infty$ .

# THỦY PHÂN ESTER BẰNG KIỀM

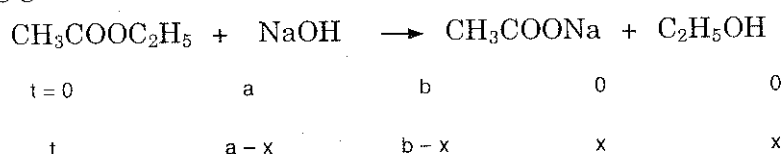
## I. YÊU CẦU

Sinh viên cần nắm vững các vấn đề trọng tâm sau đây:

- Xác định phản ứng thủy phân ester trong môi trường kiềm là phản ứng bậc 2.
- Nắm vững ý nghĩa của năng lượng hoạt hóa và ảnh hưởng của nhiệt độ lên hằng số tốc độ của phản ứng qua hệ thức Arrhenius.
- Sử dụng phương pháp chuẩn độ ngược xác định nồng độ NaOH.
- Hiểu lý do phải đun hoàn lưu hỗn hợp phản ứng.

## II. LÝ THUYẾT

Phản ứng giữa ester acetat etyl và NaOH xảy ra như sau:



với:  $a, b$  - là nồng độ đầu của ester và NaOH

$(a-x)$  và  $(b-x)$  là nồng độ của ester và NaOH ở thời điểm  $t$

Đây là phản ứng bậc 2, biểu thức hằng số tốc độ có dạng:

$$k \cdot t = \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (7.1)$$

Gọi  $n_o, n_t, n_\infty$ ... là thể tích NaOH còn trong hỗn hợp phản ứng ở các thời điểm  $t = 0, t, \infty$  (phản ứng hoàn toàn ở  $t_\infty$ )

Nồng độ NaOH ở các thời điểm sẽ tỷ lệ với các thể tích đó. Còn nồng độ ester ở thời điểm đầu và thời điểm  $t$  sẽ tỷ lệ tương ứng với  $(n_o - n_\infty)$  và  $(n_t - n_\infty)$ .

$$\text{Do đó: } C_{\text{NaOH}} = b = A \cdot n_o$$

$$C_{\text{ester}} = a = A \cdot (n_o - n_\infty)$$

$$C_{t, \text{NaOH}} = b - x = A \cdot n_t$$

$$C_{t, \text{ester}} = a - x = A [(n_o - n_\infty) - (n_o - n_t)] = A (n_t - n_\infty)$$

với:  $A$  - là hằng số tỉ lệ.

Thay các giá trị trên vào (7.1)

$$\begin{aligned}
 kt &= \frac{1}{A(n_o - n_\infty) - A.n_o} \ln \frac{A.n_o.A(n_t - n_\infty)}{A.n_t.A(n_o - n_\infty)} \\
 kt &= \frac{1}{-An_\infty} \ln \frac{n_o(n_t - n_\infty)}{n_t(n_o - n_\infty)} \\
 kt &= \frac{1}{An_\infty} \ln \frac{n_t(n_o - n_\infty)}{n_o(n_t - n_\infty)} \quad (7.2)
 \end{aligned}$$

Tìm hằng số A trong biểu thức (7.2):

Dung dịch NaOH có nồng độ đương lượng N/100. Vậy số đương lượng NaOH có trong 25ml hỗn hợp phản ứng (hay trong  $n_o$  ml NaOH) là:

$$\left. \begin{array}{l} 1000 \rightarrow 1/100 \\ n_o \rightarrow ? \end{array} \right\} n_o \times \frac{1}{100} \times \frac{1}{1000} = \text{số đương lượng NaOH/ 25 ml}$$

Nồng độ đương lượng của NaOH trong mẫu thử sẽ là:

$$C_{0\text{NaOH}} = n_o \times \frac{1}{100} \times \frac{1}{1000} \times \frac{1000}{25} = \frac{n_o}{2500}$$

mà  $C_{0\text{NaOH}} = A . n_o$ . Suy ra:  $A = \frac{1}{2500}$

• **Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hằng số tốc độ**

Phương trình Arrhenius mô tả sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào nhiệt độ:

$$k = k_o . e^{-E/RT} \quad (7.3)$$

với:  $k_o$  - là thừa số tần số hay thừa số Arrhenius, không phụ thuộc nhiệt độ

$E$  - là năng lượng hoạt hóa của phản ứng.

Lấy logarit hai vế:  $\ln k = \ln k_o - \frac{E}{RT}$

Như vậy, đường biểu diễn  $\ln k = f(1/T)$  là đường thẳng có độ dốc  $-E/R$

Gọi  $k_1, k_2$  là hằng số tốc độ ở các nhiệt độ  $T_1, T_2$ , khi đó:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (7.4)$$

Dựa vào (7.4) có thể tìm năng lượng hoạt hóa của phản ứng khi biết hằng số tốc độ ở hai nhiệt độ khác nhau.

### III. THỰC NGHIỆM

#### 1- Dụng cụ và hóa chất

Bảng 7.1

Dụng cụ	Số lượng	Hóa chất
Erlen nút nhám 500ml	03	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ M/200
Erlen 250ml	06	NaOH M/100
Becher 100ml	02	HCl M/100
Nhiệt kế $100^\circ\text{C}$	01	Phenolphthalein ( $\phi\phi$ )
Epruvette 250ml	02	
Pipette 25ml	02	
Burette 25ml	02	
Ống ngưng hơi bầu	01	
Quả bóp cao su	01	
Bình xịt nước cất	01	
Bể điều nhiệt	02	

#### 2- Cách tiến hành

Thực hiện quá trình thủy phân ester ở hai nhiệt độ:

##### a) Nhiệt độ phòng $T_1$

- Dùng ống đong lấy 150ml DD NaOH M/100 và 150ml ester M/200 cho vào 2 bình tam giác 500ml khác nhau. Đậy nút kín.

- Chuẩn bị 6 bình tam giác, mỗi bình chứa 12,5ml DD HCl M/100.

- Đổ nhanh DD NaOH vào ester (ghi thời điểm  $t = 0$ ), đậy nắp lắc mạnh.

- Đọc nhiệt độ  $T_1$  của DD phản ứng (nhúng nhiệt kế sạch vào DD).

Sau 5, 10, 20, 30, 40, 50 phút dùng pipette hút 25ml hỗn hợp phản ứng cho vào bình chứa 12,5 ml acid.

Chuẩn độ HCl thừa bằng DD NaOH M/100, dùng chỉ thị phenolphthalein (2 giọt). (Chú ý tránh chuẩn độ thừa, ở điểm tương đương đạt màu hồng nhạt bền trong khoảng 30 giây)

Sau phút 50, đun hoàn lưu cách thủy hỗn hợp phản ứng còn thừa đến  $70^\circ\text{C}$ , giữ ở  $t^\circ$  đó trong 30 phút. Để nguội tới nhiệt độ phòng, sau đó lấy mẫu và chuẩn độ như trên. Ở  $70^\circ$  phản ứng xảy ra rất nhanh nên sau 30 phút có thể coi phản ứng đã hoàn tất và đủ kiện thu được khi chuẩn độ NaOH lần này ứng với thời điểm  $t = \infty$ .

##### b) Nhiệt độ bình điều nhiệt $T_2$ :

Lượng DD TN giống như trên. Ngâm 2 bình đựng ester và NaOH trong bình điều nhiệt trong ít nhất 20 phút (thực hiện việc này sớm, ngay từ giai đoạn đo ở nhiệt độ phòng), để đạt nhiệt độ khoảng  $38^\circ\text{C}$ -  $45^\circ\text{C}$  (ghi nhiệt độ chính xác  $T_2$ , theo bình điều



nhiệt) rồi mới bắt đầu cho phản ứng.

Tiến hành TN tương tự trên.

### 3- Kết quả

a) Kết quả thô: ghi thể tích NaOH dùng chuẩn độ HCl thừa theo bảng 7.2:

**Bảng 7.2**

Nhiệt độ	Thời điểm (phút)						
	5	10	20	30	40	50	$\infty$
$T_1$							
$T_2$							

Bảng trị số:

b) Kết quả tính:

**Bảng 7.3**

Nhiệt độ	Thời điểm	$V_{\text{NaOH}}$ chuẩn độ HCl dư (ml)	$V_{\text{NaOH}}$ có trong 25ml mẫu thử	k
$T_1$	0			
	5			
	10			
$T_2$				

- Tính  $k$  trung bình ở mỗi nhiệt độ.
- Tính  $k_{T_1}$  và  $k_{T_2}$  bằng phương pháp bình phương cực tiểu, sử dụng phương trình (2).
- Tính năng lượng hoạt hóa  $E$  của phản ứng và so sánh với số liệu lý thuyết.

# ĐỘ DẪN DUNG DỊCH

## I. YÊU CẦU

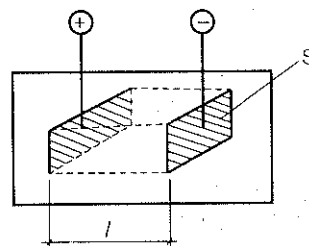
Sinh viên cần nắm vững các vấn đề trọng tâm sau đây:

- Nắm nguyên tắc đo độ dẫn điện của chất điện ly.
- Phân biệt các khái niệm độ dẫn riêng, độ dẫn đương lượng.
- Áp dụng hệ thức Onsager - Kohlrausch cho chất điện ly mạnh (HCl, NaCl, NaCH<sub>3</sub>COO).
- Nhận biết mối quan hệ giữa độ phân ly  $\alpha$  và hằng số phân ly  $K_a$  của acid yếu CH<sub>3</sub>COOH.
- Thành thạo cách sử dụng máy đo độ dẫn.

## II. LÝ THUYẾT

### 1- Độ dẫn dung dịch

Gọi  $R$  điện trở của DD dẫn điện (lớp DD nằm trong hình hộp)



Hình 8.1

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (8.1)$$

$$\text{Vậy } L = \frac{1}{R} = \text{độ dẫn DD } [\Omega^{-1}]$$

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \text{độ dẫn riêng } [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$$

$$\text{Vậy } \chi = L \frac{l}{S} = kL, \text{ với } k \text{ là hằng số điện cực.}$$

Thông thường để xác định hằng số điện cực  $k$  người ta đo độ dẫn  $L$  của DD có nồng độ xác định, và nhiệt độ cố định, tra tài liệu để tìm độ dẫn riêng  $\chi$  ở cùng điều kiện rồi suy ra  $k$ .

**Độ dẫn đương lượng**  $\lambda$  được định nghĩa:

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \chi}{N} \quad (8.2)$$

với  $N$  là nồng độ đương lượng của DD điện ly.

Khi DD vô cùng loãng,  $N \rightarrow 0$ ;  $\lambda \rightarrow \lambda_\infty$  (hay  $\lambda_o$ ) gọi là độ dẫn đương lượng tới hạn.

Với chất điện ly yếu, hệ số phân ly  $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ , trong đó  $\lambda$  xác định ở cùng điều kiện với  $\lambda_\infty$

**Xác định  $\lambda_\infty$**

- Chất điện ly mạnh  $\alpha = 1$  (ví dụ HCl, NaCl): áp dụng hệ thức Onsager - Kohlrausch cho DD loãng:  $\lambda = \lambda_\infty - a\sqrt{C}$

$$a = \text{const}$$

$$C = \text{nồng độ [dlg/l]}$$

Vẽ đường biểu diễn  $\lambda = f(\sqrt{C})$  xác định  $\lambda_\infty$

- Chất điện ly yếu: với DD vô cùng loãng, áp dụng công thức tổng quát:

$$\lambda_\infty = \lambda_\infty^+ + \lambda_\infty^-$$

$$\lambda_\infty^{\text{CH}_3\text{COOH}} = \lambda_\infty^{\text{H}^+} + \lambda_\infty^{\text{CH}_3\text{COO}^-}$$

$$\lambda_\infty^{\text{CH}_3\text{COOH}} = \lambda_\infty^{\text{H}^+} + \lambda_\infty^{\text{Cl}^-} - \lambda_\infty^{\text{Cl}^-} + \lambda_\infty^{\text{Na}^+} + \lambda_\infty^{\text{CH}_3\text{COO}^-} - \lambda_\infty^{\text{Na}^+}$$

$$\lambda_\infty^{\text{CH}_3\text{COOH}} = \lambda_\infty^{\text{HCl}} - \lambda_\infty^{\text{NaCl}} + \lambda_\infty^{\text{CH}_3\text{COONa}}$$

Bằng thực nghiệm đo được  $\lambda_\infty^{\text{HCl}}, \lambda_\infty^{\text{NaCl}}, \lambda_\infty^{\text{CH}_3\text{COONa}} \Rightarrow \lambda_\infty^{\text{CH}_3\text{COOH}}$

• Đo điện trở theo phương pháp cầu Wheatstone (H.8.2)

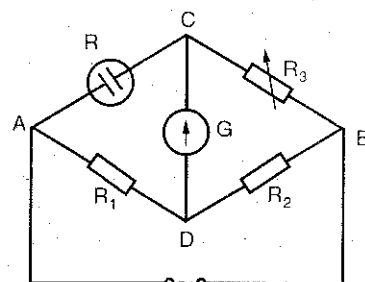
Cầu đạt cân bằng khi điều kiện sau đây được thiết lập:

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R}{R_3}$$

Khi đó điện kế  $G$  không có dòng điện qua CD.

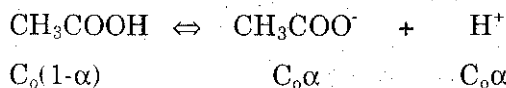
Để thuận tiện, người ta cố định  $R_1 = R_2$  chỉ thay đổi  $R_3$  cho đến khi cầu cân bằng.

Nguồn điện dùng cho mạch đo là điện xoay chiều có điện thế thấp và tần số cao từ 500-1000Hz.



Hình 8.2

## 2- Hằng số phân ly của acid yếu



$$\begin{aligned} K_a &= \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{C_o\alpha \cdot \gamma_\ominus \cdot C_o\alpha \cdot \gamma_\oplus}{C_o(1-\alpha)} \\ &= \frac{C_o \alpha^2 \gamma_\pm^2}{1-\alpha} = K_C \cdot \gamma_\pm^2 \end{aligned}$$

với:  $\alpha$  - hệ số phân ly (độ phân ly);  $C_o$  - nồng độ acid ban đầu (mol/l)

$\gamma_\pm$  - hệ số hoạt độ trung bình với  $\gamma_\pm = \sqrt{\gamma_\oplus \cdot \gamma_\ominus}$

Theo thuyết Debye - Huckels:

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 Z_{\oplus} Z_{\ominus} \sqrt{I} \quad \begin{cases} Z_{\oplus}, Z_{\ominus} \text{ điện tích ion } \oplus \text{ và } \ominus \\ I: \text{ lực ion } = C\alpha \end{cases}$$

$$\Rightarrow \log \gamma_{\pm} = -0,509 \sqrt{C\alpha}$$

Theo trên  $\log K_a = \log K_C + 2 \log \gamma_{\pm}$

$$\log K_a = \log K_C - 0,509 \cdot 2 \sqrt{C\alpha}$$

Như vậy  $\log K_C = \log K_a + 1,018 \sqrt{C\alpha}$

Để tìm  $K_a$ , thực hiện một loạt TN thay đổi nồng độ DD  $C$ , do  $K_C$  tương ứng. Vẽ đường biểu diễn  $\log K_C = f(\sqrt{C\alpha})$  có dạng tuyến tính  $\log K_C = A\sqrt{C\alpha} + B$ . Xác định hệ số góc  $A$  và  $B = \log K_a$  từ đó tính  $K_a$ .

### III. THỰC NGHIỆM

#### 1- Dụng cụ và hóa chất

Bảng 8.1

Dụng cụ	Số lượng	Hóa chất
Becher 100ml	06	HCl 0,02M
Burette 50 ml	04	CH <sub>3</sub> COOH 0,02M
Becher 250 ml	02	NaCl 0,02M
Nhiệt kế 100°C	01	CH <sub>3</sub> COONa 0,02M
Máy đo độ dẫn	01	
Máy khuấy từ	01	
Cá từ	01	
Đũa khuấy từ	01	

#### 2- Cách tiến hành

- Tìm hiểu cách vận hành máy đo độ dẫn.
- Pha trong 6 cốc các DD có thành phần sau (dùng burette)

Bảng 8.2

Bình	1	2	3	4	5	6
DD nguyên (HCl, NaCl...)(ml)	100	50	25	10	5	2,5
Nước cất (ml)	0	50	75	90	95	97,5

Dung dịch pha xong được đo độ dẫn riêng  $\chi$  trực tiếp trên máy. Lần lượt thực hiện với các loại DD HCl, NaCl, CH<sub>3</sub>COONa, CH<sub>3</sub>COOH.

#### 3- Kết quả

- a) *Kết quả thô*: ghi giá trị độ dẫn của tất cả các bình

b) *Kết quả tính*: lập thành bảng cho từng loại DD.

Bảng 8.3

Bình	1	2	3	4	5	6
C (mol/l)						
$\sqrt{C}$						
$\chi$						
$\lambda$						
CH <sub>3</sub> COOH						
$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$						
$K_c$						

*Yêu cầu:*

- Vẽ đường biểu diễn  $\lambda = f(\sqrt{C})$  của các chất điện ly mạnh (NaCl, HCl, CH<sub>3</sub>COONa) suy ra  $\lambda_{\infty}$  của chúng.
- Vẽ đồ thị  $\log K_c$  theo  $\sqrt{C\alpha}$  của CH<sub>3</sub>COOH và suy ra  $K_a$
- Lập bảng tính  $\gamma_{\pm}$  theo  $C$  cho CH<sub>3</sub>COOH

## SỐ VẬN TẢI ION

### I. YÊU CẦU

Sinh viên cần nắm vững các vấn đề trọng tâm sau đây:

- Nắm vững định nghĩa số vận tải ion.
- Nguyên tắc phương pháp Hittorf xác định số vận tải của các ion  $H^+$ ,  $SO_4^{2-}$  trong DD  $H_2SO_4$ .
- Cấu tạo của coulomb kế đồng.

### II. LÝ THUYẾT

Khi cho 1 chất điện ly vào DD, nó phân ly thành cation và anion. Áp dòng điện 1 chiều vào, anion về anod, cation về catod:

Catod:  $M^{n+} + n e \rightarrow M$  (phản ứng khử)

Anod:  $A - n e \rightarrow A^{n-}$  (phản ứng oxy hóa)

Giả sử dòng điện có điện lượng  $Q$  qua DD chứa hai ion (+) và (-).

Gọi  $Q_+$  điện lượng tải bởi ion dương

$Q_-$  điện lượng tải bởi ion âm:  $Q = Q_+ + Q_-$

Định nghĩa số tải: 
$$\left. \begin{aligned} t_+ &= \frac{Q_+}{Q} \\ t_- &= \frac{Q_-}{Q} \end{aligned} \right\} \quad t_+ + t_- = 1$$

Như vậy số tải là phần trăm tải điện của ion đó.

Nếu DD chứa nhiều ion:  $t_i = \frac{Q_i}{\sum Q_i} = \frac{I_i}{\sum I_i} \rightarrow \sum t_i = 1$

### Phương pháp Hittorf

Giả thiết bình điện phân chứa DD  $H_2SO_4$  được phân chia một cách tưởng tượng làm ba khu vực: khu anod, khu giữa và khu catod. Biến thiên nồng độ trong các khu anod và catod không những là do tốc độ các ion không bằng nhau mà còn do những phản ứng hóa học xảy ra trên các điện cực.

Nếu điện lượng  $Q = 1$  Faraday qua DD  $H_2SO_4$  thì  $Q_+ = t_+$  và  $Q_- = t_-$

trong đó:  $t_+$  - số vận tải ion  $H^+$ ;  $t_-$  - số vận tải ion  $SO_4^{2-}$

Sự thay đổi số đương lượng gam cation và anion ở hai khu anod và catod sẽ như sau:

*Khu catod:*

Mất 1 đương lượng  $H^+$  do phản ứng phóng điện ở catod:  $H^+ + e \rightarrow 1/2 H_2 \uparrow$

Thêm  $t_+$  đương lượng  $H^+$  (từ khu giữa sang)

Vậy ở catod mất  $1 - t_+ = t_-$  đương lượng  $H^+$

Đồng thời khu catod mất  $t_-$  đương lượng  $SO_4^{2-}$  (sang khu giữa)

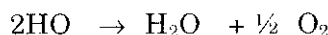
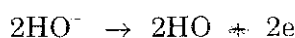
Tổng cộng catod mất  $t_-$  đương lượng  $H_2SO_4$

Khi cho điện lượng  $Q$  coulomb qua bình, độ giảm số đương lượng gam  $H_2SO_4$  ở catod là:  $\Delta n_c = t_- \times \frac{Q}{F}$

*Khu anod:*

Mất  $t_+$  đương lượng  $H^+$  (sang khu giữa).

Còn  $SO_4^{2-}$  không phóng điện ở anod mà chính do  $OH^-$



Do phản ứng phụ trên ta có thêm 1 đương lượng  $H^+$  (vì  $Q = 1F$ )

Vậy ở anod có thêm  $1 - t_+ = t_-$  đương lượng  $H^+$  và thêm  $t_-$  đương lượng  $SO_4^{2-}$  (từ khu giữa sang)

Như vậy ở anod thêm  $t_-$  đương lượng  $H_2SO_4$

Tóm lại với điện lượng 1 Faraday qua DD, ở anod có sự tăng thêm  $t_-$  đương lượng gam  $H_2SO_4$ . Tổng quát, khi cho điện lượng  $Q$  qua bình đo thì độ tăng số đương lượng gam  $H_2SO_4$  ở anod là:  $\Delta n_a = t_- \times \frac{Q}{F}$

với  $\Delta n_a$ ,  $\Delta n_c$  là sự chênh lệch số đương lượng  $H_2SO_4$  tại khu anod và khu catod, xác định từ thể tích DD  $H_2SO_4$  ở anod và catod trước và sau khi điện phân.

Điện lượng qua bình điện phân được xác định gián tiếp bằng coulomb kế đồng mắc nối tiếp với bình điện phân.

$$m = \frac{1}{F} \frac{A}{n} Q \quad \text{hay} \quad \frac{Q}{F} = \frac{m \cdot n}{A}$$

trong đó:  $m$  - khối lượng chất (kim loại) tích tụ ở điện cực

$F$  - số Faraday;  $n$  - số điện tử trao đổi;  $A$  - nguyên tử gam kim loại

Trong phần này chúng ta sử dụng coulomb kế đồng gồm hai điện cực bằng đồng nhúng trong DD sulfat đồng  $\text{CuSO}_4$

### III. THỰC NGHIỆM

#### 1- Dụng cụ và hóa chất

Bảng 9.1

Dụng cụ	Số lượng	Hóa chất
Bình Hitorff	01	$\text{H}_2\text{SO}_4 \approx 0,2 \text{ N}$ (cần định phân lại)
Bình điện phân	01	
Bộ nguồn	01	$\text{NaOH } 0,1\text{N}$
Epruvette 100ml	01	Phenolphthalein
Becher 100ml	03	$\text{CuSO}_4$ (cần thu hồi lại sau điện phân)
Burette 25ml	01	
Pipette 10ml	01	
Erlen 250ml	03	
Bản điện cực đồng	02	
Quả bóp cao su	01	
Nhiệt kế $100^\circ\text{C}$	01	
Giấy nhám		
Bình xịt nước cất	01	

#### 2- Cách tiến hành

Lắp sơ đồ TN như hình 9.1.

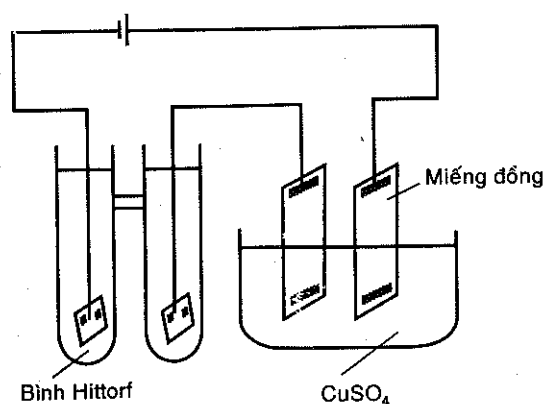
Bình điện phân có hai nhánh mắc nối tiếp với coulomb kế đồng.

Lần lượt tiến hành như sau:

- Dùng giấy nhám mịn đánh bóng hai bản cực đồng của coulomb kế. Rửa bằng nước cất. Bản cực âm (*catod*) được lau khô bằng giấy thấm và đem cân để xác định trọng lượng chính xác (4 số lẻ).

- Lắp hai bản cực vào coulomb kế. Đổ đầy DD  $\text{CuSO}_4$  vào.

- Dùng ống đong cho những thể tích xác định  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vào hai nhánh bình điện phân (mỗi nhánh 65ml), chú ý rót DD thật chậm tránh bọt khí giữa hai nhánh) sau đó cắm hai điện cực platin vào.



Hình 9.1



- Sau khi giáo viên hướng dẫn kiểm tra mạch điện an toàn thì bật điện cho hệ thống hoạt động. Cường độ dòng điều chỉnh khoảng 150mA. Thực hiện sự điện phân trong 90 phút. Trong thời gian đó cần đo nhiệt độ DD điện phân ở thời điểm đầu và cuối TN (tại sao?).

- Định phân DD  $\text{H}_2\text{SO}_4$  được cung cấp (ba lần, mỗi lần 10ml) bằng DD NaOH để xác định nồng độ trước điện phân, dùng hai giọt chất chỉ thị phenolptalein.

- Khi ngừng điện phân, (nhấc catod đồng ra khỏi DD  $\text{CuSO}_4$  trước khi ngắt điện) rửa catod bằng nước cất, làm khô nhẹ bằng giấy thấm (tránh lớp mạ đồng bong ra) và cân lại trọng lượng để xác định độ tăng trọng lượng  $m_{\text{Cu}}$  trong quá trình điện phân.

- Đổ DD  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ở catod và anod ra hai cốc riêng biệt và định phân bằng NaOH(3 lần, mỗi lần 10ml DD  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) để xác định nồng độ sau quá trình điện phân.

### 3- Kết quả

a) *Kết quả thô*: lập thành bảng ghi lượng NaOH dùng định phân 10ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  trước và sau khi điện phân, ghi trọng lượng catod trước và sau khi điện phân, nhiệt độ TN.

b) *Kết quả tính*: tính  $t(-)_a$ ,  $t(-)_c$  ở anod và catod và lấy giá trị trung bình.

# SỨC ĐIỆN ĐỘNG

## I. YÊU CẦU

Sinh viên cần nắm vững các vấn đề trọng tâm sau đây:

- Nắm được nguyên tắc phương pháp xung đối.
- Biết cách đo sức điện động của một pin điện hóa.
- Xác định điện thế của từng điện cực (điện cực  $Zn^{2+}/Zn$  và  $Cu^{2+}/Cu$ ).
- Ứng dụng phép đo sức điện động để đo pH của DD (bằng điện cực quinhydrone).
- Đối chiếu giá trị sức điện động đo được bằng phương pháp xung đối với giá trị tính theo công thức Nernst.

## II. LÝ THUYẾT

Sức điện động (sđđ) của pin điện hóa là công hữu ích cực đại của pin khi pin làm việc thuận nghịch (toàn bộ nhiệt phản ứng biến thành công điện), đó cũng chính là hiệu số điện thế lớn nhất đo được giữa hai điện cực. Vậy sức điện động có thể đo bằng phương pháp bổ chính như hình 10.1.

Sức điện động của pin có thể xác định được thông qua phép xác định điện thế của từng điện cực bằng cách ghép nó với một điện cực chuẩn đã biết điện thế. Đo được sức điện động của pin tạo thành và có thể tìm điện thế điện cực cần biết qua công thức  $E = \varphi_+ - \varphi_-$  (khi các điện thế khác là nhỏ). Điện cực chuẩn thường dùng là điện cực calomel, hydro, v.v...

Thông qua phép đo sức điện động có thể xác định được pH của DD, nếu pin mới tạo thành đó gồm một điện cực chuẩn, một điện cực khác có phụ thuộc vào pH của DD như điện cực quinhydrone, điện cực hydro, v.v...

Với điện cực quinhydrone có  $E_x = \varphi_{quinh} - \varphi_{cal}$

$$\text{trong đó: } \varphi_{quinh} = \varphi_{quinh}^0 - \frac{2,303RT}{F} pH$$

$$\Rightarrow pH = \frac{\varphi_{quinh}^0 - \varphi_{cal} - E_x}{2,303RT/F}$$

trong đó ( $\varphi_{quinh}^0$ ) phụ thuộc nhiệt độ theo công thức:

$$\varphi_{quinh}^0 = 0,7175 - 7,4 \cdot 10^{-4} t \quad (V/\text{độ})$$

ở đây  $t$  là nhiệt độ,  $^{\circ}C < t < 37^{\circ}C$ .

### \* Nguyên tắc đo

Phương pháp xung đối cho phép xác định sức điện động của pin khi dòng điện đi qua pin vô cùng nhỏ ( $I \approx 0$ ). Ở trạng thái đó các phản ứng ở điện cực là thuận nghịch. Theo định luật Ohm (*ohm*)  $E_x = RI$ , muốn đạt được yêu cầu trên ( $I = \frac{E_x}{R} \rightarrow 0$ ) thì  $R$  phải có giá trị vô cùng lớn ( $R \rightarrow \infty$ ). Điều này có thể thực hiện được nếu nối cực của pin cần đo  $x$  với cực có cùng dấu với pin ngoài (*acquy*). Kết quả hai dòng điện  $I_{acquy}$  và  $I_x$  đi ngược chiều nhau nên triệt tiêu cho nhau.

Sơ đồ xung đối mắc như hình 10.1 bao gồm pin cần nghiên cứu (1), pin chuẩn (2) điện kế có độ nhạy cao (3), nguồn điện ngoài (*acquy*) (4) có sức điện động lớn hơn  $E_N$  và  $E_x$  điện trở bổ sung (5) và dây điện AB khóa  $K_1$  và  $K_2$ .

Xác định  $E_x$ : đóng khóa  $k_1$  nối với  $E_x$ , dòng điện  $I$  do *acquy* (4) sinh ra phân thành  $I_1$  và  $I_2$ . Con chạy được dịch về vị trí  $C_x$  sao cho điện kế chỉ điểm 0 (dòng điện không qua pin) tức là  $I_2 - I_x \approx 0$  hay  $I_2 \approx I_x$ ; sự xung đối trên đoạn AC cho biết  $E_x = I_1 R_{ACx}$  trên mạch *acquy* chỉ giá trị  $E = I_1(R_{AB} + R)$ , vậy có:

$$E_x = E \frac{R_{ACx}}{(R + R_{AB})} \quad (10.1)$$

Tương tự khi đo với  $E_N$  cũng có  $E_N = I_1 R_{ACN}$  và

$$E = I_1(R_{AB} + R)$$

vậy 
$$E_N = E \frac{R_{ACN}}{(R + R_{AB})} \quad (10.2)$$

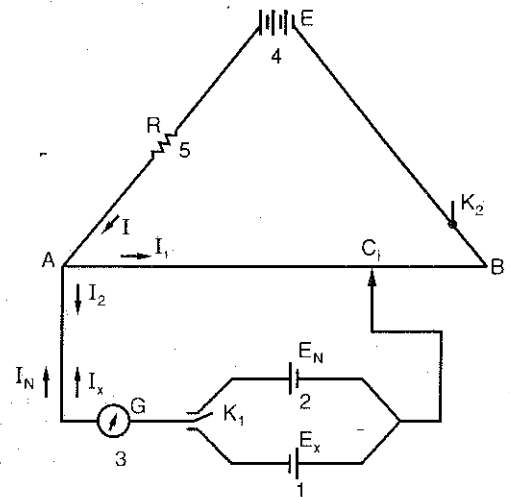
Thay  $E$  từ hai phương trình (10.1) và (10.2) có:  $E_x = \frac{E_N R_{ACx}}{R_{ACN}}$

Vì  $R = \rho \frac{l}{S} = kl$ , trong đó  $k = \frac{\rho}{S}$ , vậy phương trình có dạng:

$$E_x = E_N \frac{l_{ACx}}{l_{ACN}} \quad (10.3)$$

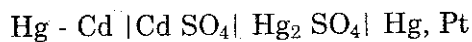
*Chú ý:*

- Để hạn chế sự thay đổi sức điện động của  $E_x$  ta mắc nối tiếp với  $E_{acquy}$  một biến trở bổ sung (5) để điều chỉnh cường độ dòng điện.



Hình 10.1

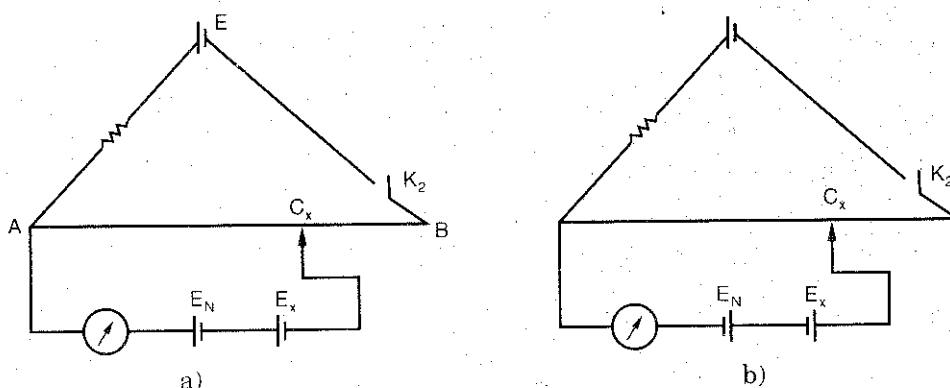
- Pin chuẩn thường dùng là pin Weston.



$$E_{N(t)} = E_{20} - 0,0000406 (t - 20) \text{ (V)}$$

- Khi đo sức điện động của pin có giá trị sức điện động  $E_x$  nhỏ, có thể đo theo sơ đồ hệ thống (10.2a) và  $E_x$  được tính theo công thức:

$$E_N + E_x = E_N \frac{l_{AC_x}}{l_{AC_N}} \quad (10.4)$$



Hình 10.2

Nếu giá trị  $E_x$  lớn, có thể đo theo sơ đồ hình 2b và tính  $E_x$  theo công thức sau:

$$R_x - E_N = E_N \frac{l_{AC_x}}{l_{AC_N}} \quad (10.5)$$

( $l_{AC_N}$  được xác định theo sơ đồ hình 10.1)

- Trong thực tế, đoạn dây điện trở AB có thể được thay bằng điện trở tương ứng.

### III. THỰC HÀNH

Đầu tiên chuẩn bị acquy  $E$  và pin mẫu  $E_N$  (Weston) mắc như sơ đồ. Chú ý cực dương của  $E_N$  nối với cực dương của acquy. Đóng khóa  $K_1$  và dịch chuyển con chạy  $C$  để tìm điểm xung đối  $CN$  (điện kế  $G$  chỉ điểm không). Vậy đã xác định được ( $l_{AC_N}$ ).

#### 1- Xác định điện thế điện cực $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ và $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ và sức điện động của pin

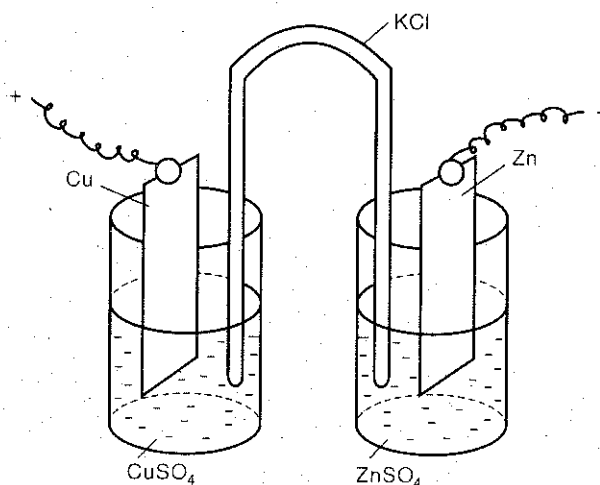
- Chuẩn bị điện cực Cu và Zn. Đánh sạch các thanh điện cực Cu và Zn bằng giấy nhám mịn, rửa bằng nước cất và tráng lại bằng cồn rồi thấm khô bằng giấy lọc.

- Nhúng các thanh kim loại Cu và Zn vào các DD  $\text{CuSO}_4$  và  $\text{ZnSO}_4$  có nồng độ tương ứng sau để tạo thành pin và xác định  $E_x$  của pin bằng cách đo  $E_x$  và tìm  $l_{AC_N}$  như đã làm với  $E_N$  và  $l_{AC_N}$ .

- Cầu nối là KCl bão hòa.

Bảng 10.1

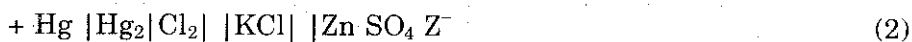
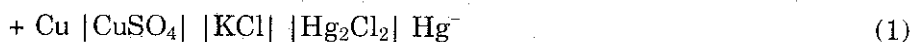
Nồng độ (dl/g/l)		$I_{AC_N}$ (cm)	$I_{AC_x}$ (cm)	$E_x$ (v)	$E_x$ (V) theo Nernst	Sai số %
CuSO <sub>4</sub>	ZnSO <sub>4</sub>					
1	1					
1	0,01					
0,01	1					
0,01	0,01					



Hình 10.3

- Ghép các điện cực Cu và Zn với điện cực calomel để tạo thành các pin sau và xác định  $E_x$  của chúng, trên cơ sở đó suy ra

$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu} \text{ và } \varphi_{Zn^{2+}/Zn}$$



Vì  $E_x$  (1) nhỏ nên mắc theo sơ đồ hình 2a, còn  $E_x$  (2) theo sơ đồ hình 10.2b.

Bảng 10.2

Pin	$I_{AC_N}$ (cm)	$I_{AC_x}$ (cm)	$E_x$ (v)	$\varphi_x$	$E_x$ (V) theo Nernst	Sai số %
Cu   CuSO <sub>4</sub>     Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   Hg						
Hg   Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>     ZnSO <sub>4</sub>   Zn						

## 2- Xác định pH dung dịch

Tạo điện cực quinhydrone bằng cách cho vào dung dịch cần đo pH (của PTN cho) một lượng quinhydrone đủ để bão hòa (khoảng bằng hạt đậu xanh trong 5ml DD) khuấy đều và nhúng điện cực Pt vào và ghép điện cực này với điện cực calomel và đem xác định  $E_x$  như các phương pháp trên. Từ đó thu các số liệu  $I_{AC_N}$ ,  $I_{AC_x}$ ,  $E_x$ , pH.

# ĐIỆN THẾ PHÂN HỦY

## I. YÊU CẦU

Sinh viên cần nắm vững các vấn đề trọng tâm sau đây:

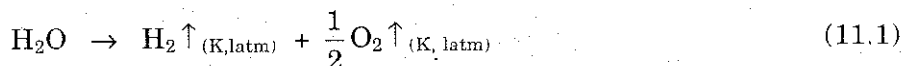
- Biết nguyên nhân của sự phân cực
- Xác định điện thế phân hủy của DD  $\text{H}_2\text{SO}_4$  N ở điện cực platin trơn trên cơ sở xác định điện thế phân hủy theo cation  $\text{H}^+$  và anion  $\text{OH}^-$ .
- Nắm vững phương pháp đo sức điện động.

## II. LÝ THUYẾT

Khi điện phân DD  $\text{H}_2\text{SO}_4$  trên điện cực Pt, trên điện cực xảy ra phản ứng:

- Catod :  $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$
- Anod:  $2\text{OH}^- - 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$

Thực chất của quá trình là điện phân  $\text{H}_2\text{O}$  thành  $\text{H}_2$  và  $\text{O}_2$



$\Delta G_{298}^0$  của phản ứng (1) là  $-56690$  cal

56690 cal là điện năng cần thiết để điện phân theo (1) trong điều kiện thuận nghịch, từ công thức  $-\Delta G = nFE$  ta suy ra sức điện động tương ứng:

$$E = \frac{56690}{2(26,8)(860)} = 1,23 \text{ volt}$$

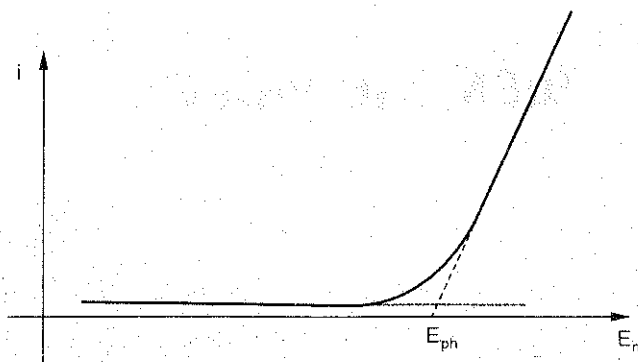
với  $F = 26,8 \text{ Ah dl}g^{-1}$  và  $1\text{wh} = 860 \text{ cal}$

Thực tế điện phân cho thấy, ta phải áp vào hai điện cực platin một điện thế là 1,67 volt (được gọi là điện thế phân hủy  $E_{ph}$ ) mới xảy ra phản ứng (1).

Điện thế chênh lệch  $E = 1,67 - 1,23 = 0,44$  volt gọi là quá thế. Có quá thế chứng tỏ điện cực không làm việc thuận nghịch. Nguyên nhân của hiện tượng này là do sự phân cực mà ta sẽ quan sát dưới đây:

Ta áp vào hai điện cực Pt một điện thế ngoài  $E_n$  tăng dần. Khi  $E_n < E_{ph}$  thì sản phẩm điện cực được tạo thành là  $\text{H}_2$  và  $\text{O}_2$  chưa thoát ra ngoài mà hấp phụ trên điện cực Pt, tạo thành pin có sức điện động gọi là  $E$  phân cực ( $E_{pc}$  ngược dấu xấp xỉ bằng  $E_n$ ). Vì vậy nên cường độ dòng điện chạy qua mạch điện phân rất bé  $i \approx 0$ .

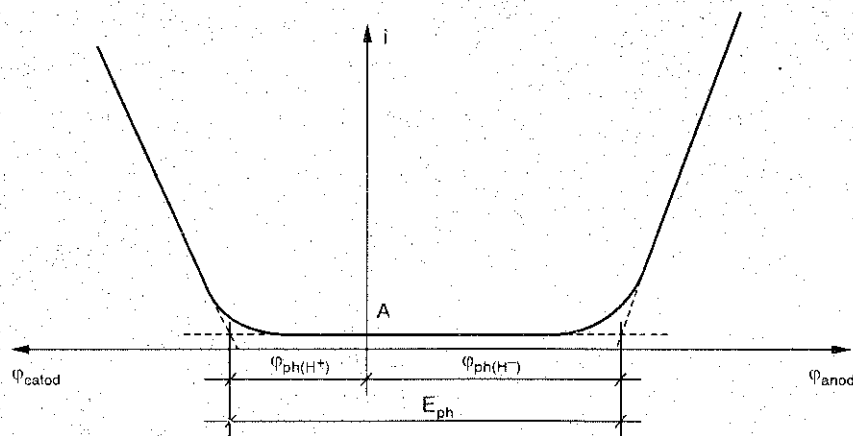
Tiếp tục tăng  $E_n$  thì  $E_{pc}$  tăng theo và  $i$  lớn dần cho đến khi điện thế đạt giá trị  $E_{ph}$  thì thấy khí thoát ra ở cực, lúc đó áp suất của  $H_2$  và  $O_2$  bằng áp suất của khí quyển. Từ giá trị  $E_{ph}$  trở đi,  $i$  tăng mạnh (H.11.1).



Hình 11.1

Vậy  $E_{ph}$  là điện thế tối thiểu (bên ngoài) mà ta phải áp lên hai điện cực để tiến hành điện phân khí có hiện tượng phân cực.

Nói cách khác,  $E_{ph}$  chính là giá trị cực đại của  $E_{pc}$ . Ta có thể xác định  $E_{ph}$  từ  $\varphi_{ph.anot}$  và  $\varphi_{ph.catot}$  theo đồ thị hình 11.2.



Hình 11.2: Xác định  $E_{ph}$

$$E_{ph} = \varphi_{ph}(+) - \varphi_{ph}(-); \quad E_{ph(H_2SO_4)} = \varphi_{ph(OH^-)} - \varphi_{ph(OH^+)}$$

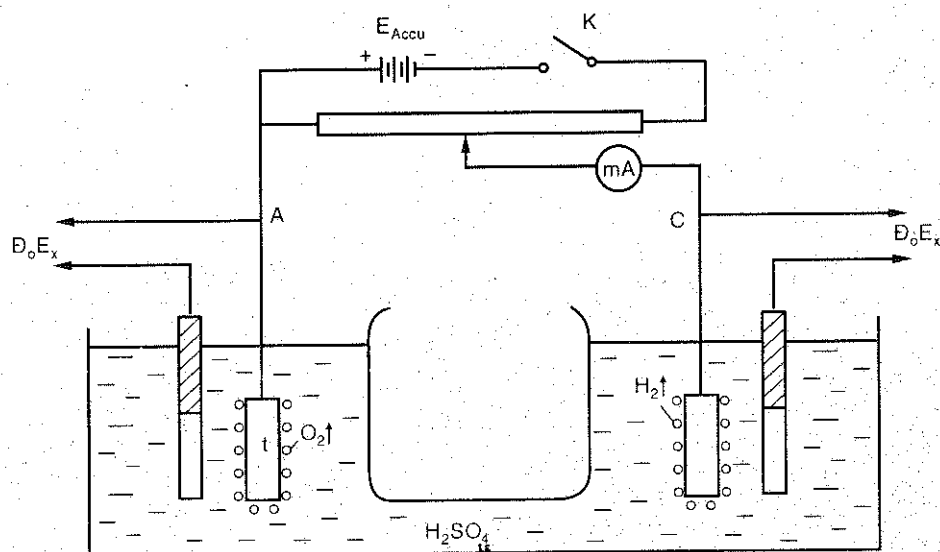
### III. THỰC NGHIỆM

#### 1- Dụng cụ và hóa chất

- Bình acquy 6V
- Ampe kế
- Điện cực Pt
- Điện thế kế
- dd  $H_2SO_4$

## 2- Cách tiến hành

Lắp mạch điện phân theo hình 11.3



$E_{accu} = \text{accu } 6V$

$K$  - khóa đóng mạch điện phân

$D$  - biến trở mắc theo kiểu phân áp để lấy ra các điện thế  $E_n$  tăng dần.

$mA$  - miliampe kế đo cường độ dòng  $i$  qua mạch

$A$  và  $C$  - là anod và catod. Pt trơn, nhúng trong dd  $H_2SO_4$  (trong quá trình điện phân trở thành điện cực oxy và hydro).

$E_x$  - sức điện động của pin anod // calomel hoặc catod // calomel. Nối  $E_x$  với cầu xung đối (xem bài sức điện động).

**Hình 11.3: Sơ đồ mạch điện phân**

## 3- Tiến hành thí nghiệm

- Kiểm tra điện thế của điện cực  $A$  và  $C$  trước khi điện phân (khóa  $K$  mở).

Về nguyên tắc, điện thế của điện cực  $A$  và  $C$  phải bằng nhau trước khi điện phân (vì cùng là điện cực Pt nhúng trong dd  $H_2SO_4$ ). Muốn vậy, đo  $E_x$  của các pin anod//calomel, catod//calomel, suy ra  $\varphi_{anod}$  và  $\varphi_{catod}$ , đó chính là ban đầu  $\varphi$  của anod và catod.

Nếu không bằng nhau, ta nối ngắn mạch  $A$  và  $C$  bằng một dây điện:

- Sau 5 phút sẽ trở lại bằng nhau.

Đóng khóa  $K$  để tiến hành điện phân, xê dịch con chạy của biến trở  $R$  từng nấc một để được các giá trị  $E_n$  tăng dần. Sau mỗi lần tăng  $E_n$  chờ cho dòng  $i$  ổn định rồi đọc giá trị  $i$  trên  $mA$ . Tiếp đó đo các giá trị  $E_x$  để suy ra  $\varphi$  của từng điện cực. Như vậy ứng với mỗi  $i$  ta có một cặp giá trị điện thế phân cực của anod và catod.



Chú ý:

- Khi đo  $E_x$  phải chú ý đến dấu của điện cực: ban đầu  $\varphi$  của anod và catod đều dương so với calomel, nên ta có pin (-) Calomel // cực điện phân (+) (tương ứng với điểm xuất phát A trên đồ thị hình 11.2). Trong quá trình điện phân  $\varphi_{pc,anod}$  tiếp tục tăng dần nên vẫn dương so với Calomel, còn  $\varphi_{pc,catod}$  giảm dần, đến một lúc nào đó  $\varphi_{pc,catod} < \varphi_{calomel}$ , lúc này ta có pin (-) calomel // anod (+) (dấu không đổi so với ban đầu và (-) catod // calomel (+) (catod trước dương nay đổi là âm).

- Để thiết lập đường cong " $i - \varphi_{pc}$ " (H.11.2) và từ đó xác định  $E_{ph}$ , ta phải đo khoảng 10 - 12 cặp trị số trong đó có 4 - 5 giá trị ứng với  $E_n > E_{ph}$ . Lúc đầu, có thể tăng  $E_n$  nhanh vì  $i$  hầu như ít biến đổi. Gần  $E_{ph}$ ,  $i$  tăng nhanh do đó chỉ cần tăng  $E_n$  một lượng nhỏ.

- Chú ý sự thoát khí ở cực.

- Các giá trị  $\varphi_{pc,anod}$  và  $\varphi_{pc,catod}$  là so với điện cực calomel. Giá trị điện thế của calomel gọi là điểm 0. Muốn quy về điện cực hydro làm gốc, ta chỉ việc tịnh tiến trục tung  $i$  từ phải sang trái một đoạn bằng giá trị điện thế của calomel. Tuy nhiên  $E_{ph}$  vẫn không thay đổi.

#### 4- Kết quả

Lập bảng sau:

**Bảng 11.1**

$i$ [mA]	Anod			Catod			Ghi chú
	$R_x$	$E_x$ [V]	[V]	$R_x$	$E_x$ [V]	$\varphi_{pc}$ V	
							(*)
							(**)

(\*) Ghi giá trị  $R_N$ , sau một vài giá trị lại kiểm tra  $R_N$

(\*\*) Nhận xét ở giá trị  $i$  nào thì có sự thoát khí ở cực.

# SỨC CĂNG BỀ MẶT HẤP PHỤ TRÊN RANH GIỚI LỎNG - KHÍ

## I. YÊU CẦU

Sinh viên cần nắm vững các vấn đề trọng tâm sau đây:

- Thành thạo phương pháp đo sức căng bề mặt của DD bằng hiện tượng mao dẫn.
- Định nghĩa sự hấp phụ.
- Nắm vững phương trình Gibbs.
- Xác định sự phụ thuộc của độ hấp phụ  $\Gamma$  vào nồng độ  $C$  của DD.
- Có thể đánh giá khả năng hoạt động bề mặt của một chất từ kết quả đo sức căng bề mặt.

## II. LÝ THUYẾT

### 1- Sức căng bề mặt

- Hiện nay người ta sử dụng nhiều phương pháp khác nhau để xác định sức căng bề mặt như: dùng ống mao quản, cân giọt chất lỏng, kéo vòng (Du Nouy), bản mỏng Wilhemy v.v...

Trong phương pháp đo chiều cao cột mao quản có thể xác định *sức căng bề mặt*  $\sigma$  theo phương trình sau:

$$\sigma = \frac{1}{2} h_{gp} \rho \quad (\text{dyne.cm}^{-1}) \quad (12.1)$$

trong đó:  $h$  - độ cao cột chất lỏng trong mao quản (cm);  $g$  - gia tốc trọng trường ( $\text{cm.sec}^{-2}$ );  
 $\rho$  - khối lượng riêng của chất lỏng ( $\text{g.cm}^{-3}$ );  $r$  - bán kính mao quản (cm).

Nếu sử dụng cùng một ống mao quản và xem khối lượng riêng của các DD loãng xấp xỉ bằng khối lượng riêng của dung môi nguyên chất, ta có:

$$\frac{\sigma_{dd}}{\sigma_{dm}} = \frac{h_{dd}}{h_{dm}} \quad (12.2)$$

Nếu dung môi là nước, ở  $25^\circ\text{C}$ ,  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 71,8 \text{ dyne cm}^{-1}$  thì:

$$\sigma_{dd} = 71,8 \frac{h_{dd}}{h_{dm}} \infty [\text{dyne.cm}^{-1}] \quad (12.3)$$

Như vậy, bằng cách đo độ cao của cột chất lỏng trong mao quản ta có thể tính được sức căng bề mặt của các DD khác nhau.

**Bảng 12.1: Sức căng bề mặt của nước thay đổi theo nhiệt độ**

T°C	5	10	15	18	20	25	30	40
$\sigma$ (dyne/cm)	74,9	74,2	73,5	73	72,8	71,8	71,2	69,6

## 2- Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Gibbs

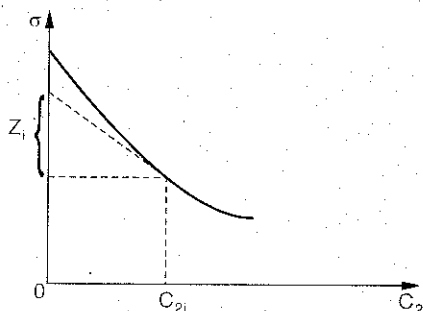
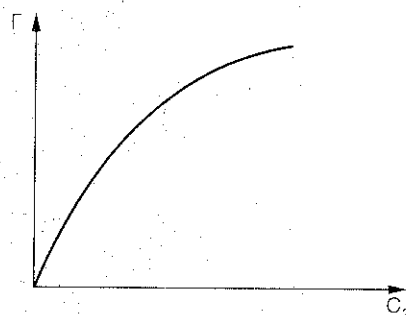
Chương trình cho thấy mối quan hệ giữa độ hấp phụ dư bề mặt (nồng độ chất tan trên bề mặt) và nồng độ chất tan trong DD.

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC} \quad (12.4)$$

trong đó:  $\Gamma$  - độ hấp phụ dư bề mặt [ $\text{mol}/\text{cm}^2$ ];  $C$  - nồng độ chất tan trong DD ( $\text{mol}/\text{l}$ )

$\sigma$  - sức căng bề mặt của DD ( $\text{dyne}/\text{cm}$ );  $R$  - hằng số khí ( $8,314 \cdot 10^7 \text{ J}/\text{mol}^\circ\text{C}$ )

$T$  - nhiệt độ TN ( $^\circ\text{K}$ ).

**Hình 12.1****Hình 12.2**

Từ đường cong  $\sigma - C_2$  ta có thể suy ra đường cong  $\Gamma - C_2$

- Tại một nồng độ  $C_{2i}$  nào đó, dựng tiếp tuyến với đường cong;  $-\frac{d\sigma}{dC} = \frac{Z_i}{C_{2i}}$

Từ đó ta có:  $\Gamma = \frac{Z_i}{RT}$

Nghĩa là, ứng với các giá trị  $C_{2i}$  khác nhau, ta tính được các giá trị tương ứng, từ đó dựng đồ thị  $\Gamma - C_2$ .

## III. THỰC NGHIỆM

### 1- Dụng cụ - Hóa chất

**Bảng 12.2**

Dụng cụ	Số lượng	Hóa chất
Bình đo + Mao quản	01 bộ	Chất tẩy rửa
Pipette 25ml	01	n-butanol 0.6M
Becher 250ml	01	
Nhiệt kế rượu 100°C	01	
Quả bóp cao su	01	
Bình xịt nước cất	01	

## 2- Cách tiến hành

### Giai đoạn 1: rửa sạch mao quản

- Hòa một ít chất tẩy rửa vào nước, khuấy mạnh cho tan hết. Cho vào bình đo sức căng bề mặt, ấn nhẹ vào bầu A (hay đoạn ống cao su) để rửa ống mao quản thật sạch (rất nhiều lần). Đổ nước tẩy rửa ra. Cho nước sạch vào, rửa mao quản lại nhiều lần như trên. Nếu cột chất lỏng bị đứt khúc nhiều đoạn tức là mao quản chưa được sạch, phải rửa lại bằng nước tẩy rửa xong tráng lại thật sạch bằng nước.

Sau cùng cho nước cất vào trong mao quản tráng lại vài lần.

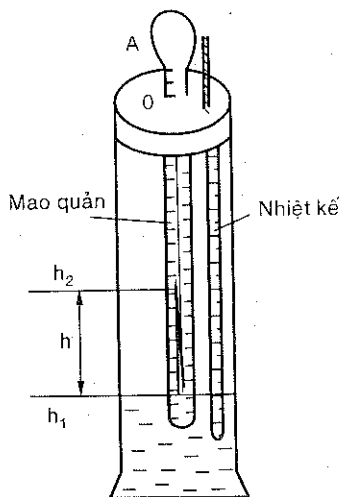
Dùng giấy lọc lau sạch và làm khô đầu trên mao quản.

### Giai đoạn 2: đo chiều cao chất lỏng

Với dung môi nước: cho một thể tích xác định nước cất vào bình (theo quy định của phòng TN, chẳng hạn 50ml) sao cho mực chất lỏng ngập đầu dưới mao quản không quá 1cm. Ấn nhẹ bầu A để đuổi hết chất lỏng ra rồi buông nhẹ ra để cột chất lỏng dâng lên từ từ và dừng lại. Ghi nhận chiều cao  $h_2$  này. Bây giờ, bóp mạnh bầu A để đuổi hết chất lỏng ra rồi buông ra để cột chất lỏng dâng lên cao và từ từ hạ xuống đến mực  $h'_2$ .

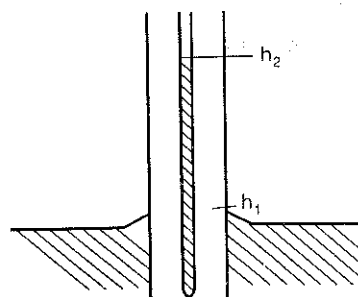
Nếu cột mao quản sạch,  $h_2 = h'_2$ . Nếu không, phải rửa lại mao quản.

Thực hiện động tác trên ba lần, đọc chiều cao cột chất lỏng  $h_2$  trong ống mao quản và chiều cao mực chất lỏng  $h_1$  ngoài ống (xem hình vẽ cách đọc giá trị  $h_1$  và  $h_2$ ).



Hình 12.3

$$h = h_2 - h_1$$



Hình 12.4

với  $h$  là độ cao dâng lên của cột chất lỏng cần xác định.

Với các dung dịch n-butanol có nồng độ khác nhau:

- Đổ nước cất ra. Tráng bình với 20ml DD n-butanol 0,6M.

- Cho một thể tích xác định n-butanol 0,6 M (tương tự như với nước, do phòng TN quy định, chẳng hạn 50ml) vào bình và đo như trên.

Đo với DD ban đầu xong, pha loãng DD bằng cách rút ra 1/2 thể tích (25ml) DD, cho vào một lượng tương đương (25ml) nước cất, khuấy đều. Tiến hành đo độ cao dâng lên của cột chất lỏng tương tự như trên sau khi đã tráng mao quản nhiều lần bằng chính DD vừa pha.

- Tiếp tục pha loãng (rút 25ml DD và thêm 25ml nước cất) và đo độ cao cột chất lỏng.

Lập lại quá trình trên 10 lần, ghi kết quả vào bảng. Ghi chú nhiệt độ mỗi lần đo.

*Chú ý:*

- Khi đo, giữ mao quản thẳng đứng
- Sau mỗi lần thêm nước cất, phải đọc lại giá trị  $h_1$
- Đọc nhiệt độ mỗi lần đo.

### 3- Kết quả

a) Kết quả thô:

**Bảng 12.3**

Dung dịch đo	$h_1$	$h_2$				$h$	$T^\circ\text{C}$
		Lần 1	Lần 2	Lần 3	Lần 4		
Nước cất							
n-butanol 0,6M							
Lần pha 1							
Lần pha 2							
.....							
Lần pha 10							

b) Kết quả tính:

- Lập bảng các giá trị  $C$ ,  $\sigma$ ,  $\Gamma$  tính toán được và vẽ đồ thị  $\sigma - C$
- Vẽ đồ thị  $\Gamma - C$

# HẤP PHỤ TRÊN RANH GIỚI LỎNG - RẮN

## I. YÊU CẦU

Sinh viên cần nắm vững các vấn đề trọng tâm sau đây:

- Nắm vững định nghĩa độ hấp phụ, đường đẳng nhiệt hấp phụ.
- Khảo sát sự hấp phụ acid acetic trong DD nước trên than hoạt tính và thiết lập các đường đẳng nhiệt hấp phụ tương ứng.

## II. LÝ THUYẾT

Hấp phụ là hiện tượng có một chất (dạng phân tử, nguyên tử hay ion) tập trung, chất chứa trên bề mặt phân chia pha nào đó (khí /rắn, lỏng /rắn, khí /lỏng....)

Trong trường hợp chất hấp phụ rắn, thường là chất có bề mặt riêng (tổng diện tích trên 1 gam chất rắn) rất lớn, có giá trị vào khoảng 10 - 1000m<sup>2</sup>/g. Các chất hấp phụ chất rắn thường dùng là: than hoạt tính, silicagel (SiO<sub>2</sub>), alumin (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), zeolit...

Trong sự hấp phụ các chất trên bề mặt chất hấp phụ rắn, nguyên nhân chủ yếu của sự hấp phụ là do năng lượng dư bề mặt trên ranh giới phân chia pha rắn - khí hay rắn - lỏng. Các lực tương tác trong hấp phụ này có thể là các lực Van der Waals (hấp phụ vật lý) hay các lực gây nên do tương tác hóa học (hấp phụ hóa học) hay do cả hai loại tương tác trên cùng tác dụng.

Lượng chất bị hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ tùy thuộc vào nhiều yếu tố như:

- Bản chất của chất hấp phụ và chất bị hấp phụ
- Nồng độ của chất bị hấp phụ
- Nhiệt độ, v.v...

Thực hiện TN ở nhiệt độ không đổi, ta có thể đo được số mol chất bị hấp phụ trên 1g chất hấp phụ rắn (độ hấp phụ  $\Gamma$ ) ở các nồng độ chất bị hấp phụ khác nhau (C). Đường biểu diễn

$\Gamma - C$  gọi là đường đẳng nhiệt hấp phụ.

Một số phương trình thực nghiệm và lý thuyết đã được sử dụng để biểu thị các đường đẳng nhiệt hấp phụ: Freundlich, Langmuir, BET, v.v...

### 1- Phương trình Freundlich

Đây là phương trình thực nghiệm, áp dụng cho sự hấp phụ chất khí hay chất hòa tan trong DD.

$$\Gamma = k \cdot C^{1/n} \quad (13.1)$$

trong đó:  $k$  và  $1/n$  - là những hằng số không có ý nghĩa vật lý

$C$  - là nồng độ DD khi hấp phụ đạt cân bằng.

Viết dưới dạng logarit:

$$\ln \Gamma = 1/n \ln C + \ln k$$

Như vậy nếu biểu thị  $\ln \Gamma$  theo  $\ln C$ , ta sẽ được 1 đường thẳng có hệ số góc  $1/n$  và tung độ góc là  $\ln k$ .

Phương trình Freundlich thường thích hợp ở khoảng nồng độ (hay áp suất) trung bình, vì ở nồng độ thấp  $\Gamma$  thường tỷ lệ thuận với  $C$  và ở nồng độ cao  $\Gamma$  thường đạt tới 1 trị số giới hạn và do đó độc lập với  $C$ .

## 2- Phương trình Langmuir

Đây là phương trình lý thuyết, áp dụng cho hấp phụ đơn lớp (hấp phụ hoá học):

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} = \frac{kC}{1+kC} \quad (13.2)$$

với:  $\theta$  - độ che phủ bề mặt;  $k$  - hằng số

$\Gamma_{\infty}$  - số mol chất bị hấp phụ tối đa trên 1g chất rắn trong đơn lớp.

Có thể viết lại phương trình trên dưới dạng:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{C}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{k\Gamma_{\infty}}$$

Vậy nếu biểu thị  $C/\Gamma$  theo  $C$  ta được một đường thẳng có hệ số góc  $1/\Gamma_{\infty}$  và tung độ góc  $1/k\Gamma_{\infty}$ .

Từ phương trình Langmuir, có thể xác định được bề mặt riêng  $S_o$  của chất hấp phụ theo công thức:

$$S_o = \Gamma_{\infty} \cdot N \cdot A_o \quad (\text{m}^2/\text{g})$$

trong đó:  $N$  - số Avogadro =  $6,023 \cdot 10^{23}$

$A_o$  - diện tích chiếm chỗ trung bình của 1 phân tử chất bị hấp phụ.

**Bảng 13.1**

Phân tử	Argon	NH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Krypton
$A_o(\text{\AA}^2)$	14,2	14,6	40	19,5	16,3	20,5	19,5

Phân tử	n-butan	n-hexan	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> COOH	Xenon
$A_o(\text{\AA}^2)$	46,9	51,0	16,2	14,1	10,8	21	2,5

### III. THỰC NGHIỆM

#### 1- Dụng cụ - Hóa chất

Bảng 13.2

Dụng cụ	Số lượng	Hóa chất
Erlen 125ml	09	$\text{CH}_3\text{COOH}$ 0,2N
Becher nhựa 250ml	06	$\text{NaOH}$ N/20
Nút cao su	06	Phenolphthalein
Đĩa nhựa để cân	06	Than hoạt tính
Becher 100ml	02	
Burette 25ml	02	
Pipette 10ml	01	
Pipette 5ml	01	
Phễu lọc	06	
Vòng đỡ phễu lọc	06	
Nhiệt kế $100^\circ\text{C}$	01	
Bình xịt nước cất	01	
Quả bóp cao su	01	
Giấy lọc		

Trong phần TN này chúng ta sẽ khảo sát sự hấp phụ của  $\text{CH}_3\text{COOH}$  trong DD nước trên than hoạt tính ở nhiệt độ phòng.

#### 2- Cách tiến hành

- Dùng acid acetic  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,2M và nước cất chứa trong burette, pha các DD sau trong 6 bình nón có nút nhám:

Bảng 13.3

Bình	1	2	3	4	5	6
$\text{CH}_3\text{COOH}$ (ml)	50	40	30	20	10	5
Nước cất (ml)	0	10	20	30	40	45

- Lắc đều các bình vừa pha.
- Dùng cân phân tích cân 6 mẫu than hoạt tính trong các đĩa nhựa, mỗi mẫu 1g.
- Cho vào mỗi bình chứa DD  $\text{CH}_3\text{COOH}$  vừa pha một mẫu than, đập nút, lắc mạnh trong vài phút. Để yên 10 phút rồi lắc mạnh vài phút. Để yên 30 phút. Xong đem lọc. Ghi nhiệt độ TN. Nước qua lọc định phân bằng DD  $\text{NaOH}$  0,05N với chỉ thị phenolphthalein.

Với bình 1, 2, 3, định phân 3 lần, mỗi lần dùng 5ml nước qua lọc.

Bình 4, 5 → 3 lần, mỗi lần dùng 10ml

6 → 2 lần, mỗi lần dùng 20ml



### 3- Kết quả

a) *Kết quả thô*: lập thành bảng ghi các giá trị thu được khi định phân bằng DD NaOH.

b) *Kết quả tính*: ghi theo bảng

**Bảng 13.4**

Bình	$C_0$ (mol/l)	$C$ (mol/l)	$\ln C$	$\Gamma$ (mol/g)	$\ln \Gamma$	$C / \Gamma$
1						
2						

Dùng phương pháp bình phương cực tiểu để viết phương trình các đường biểu diễn:

- Vẽ đồ thị  $\ln \Gamma - \ln C \rightarrow$  suy ra hằng số  $k$ ,  $1/n$
- Vẽ đồ thị  $C/\Gamma$  theo  $C \rightarrow$  suy ra  $k$ ,  $\Gamma_\infty$
- Tính bề mặt riêng  $S_0$  của than hoạt tính ( $m^2/g$ )
- Hãy nhận xét xem đường đẳng nhiệt nào (*Freundlich*, *Langmuir*) phù hợp với quá trình hấp phụ  $CH_3COOH$  trên than hoạt tính.

# ĐỘ NHỚT DUNG DỊCH POLYME VÀ HỆ KEO

## I. YÊU CẦU

Sinh viên cần nắm vững các vấn đề trọng tâm sau đây:

- Hiểu rõ khái niệm độ nhớt tuyệt đối, độ nhớt tương đối, độ nhớt riêng, độ nhớt rút gọn, độ nhớt đặc trưng.
- Chú ý sự thay đổi của độ nhớt theo nhiệt độ.
- Nắm vững hệ thức Mark- Houwink.
- Thành thạo phương pháp đo độ nhớt DD bằng nhớt kế mao quản để xác định phân tử lượng trung bình của polyme.
- Nắm vững ảnh hưởng của pH môi trường đến độ nhớt hệ keo.

## II. LÝ THUYẾT

Một chất lỏng đồng nhất trong ống hình trụ có chiều dài  $l$ , tiết diện  $s$ , bán kính  $r$ , dưới sự chênh lệch áp suất giữa hai đầu ( $p = P_1 - P_2$ ), khối chất lỏng này sẽ chịu lực tác dụng  $F = s.p$

Dưới tác dụng của lực  $F$ , chất lỏng trong ống sẽ chuyển động, chảy thành lớp theo một hướng. Do các lớp khác nhau chảy với vận tốc khác nhau nên sẽ xuất hiện lực nội ma sát giữa các lớp với nhau. Theo Newton, lực ma sát này xác định bởi:

$$F_{ms} = \eta S \frac{dv}{dx} \quad (14.1)$$

trong đó:  $S$  - diện tích bề mặt lớp chất lỏng;  $\frac{dv}{dx}$  - gradien vận tốc theo phương  $x$

$\eta$  - hệ số tỉ lệ, gọi là độ nhớt (độ nhớt tuyệt đối), đặc trưng cho lực nội ma sát, cản trở sự chuyển động tương đối giữa các lớp chất lỏng.  $\eta$  phụ thuộc vào bản chất chất lỏng và vào nhiệt độ.

Đơn vị đo độ nhớt là  $N.s/m^2$  hay  $dyne.s/cm^2$  (còn gọi là poise, ký hiệu  $p$ ). Thường dùng centipoise (cp). Trong kỹ thuật còn sử dụng độ nhớt động học (*kinematics viscosity*) đo bằng đơn vị  $cm^2/s$  hay Stock (ký hiệu St).

Poiseuille tính được độ nhớt tuyệt đối của khối chất lỏng nêu trên có thể tích  $V$  chảy qua mao quản có bán kính  $r$  trong thời gian  $t$  là:

$$\eta = \frac{\pi r^4 p \cdot t}{8V \cdot l} \quad (14.2)$$

Một số định nghĩa:

- Độ nhớt tương đối  $\eta_{td}$

$$\eta_{td} = \frac{\eta_{dd}}{\eta_{dm}} = \frac{\tau_{dd}}{\tau_{dm}} \quad (14.3)$$

trong đó  $\eta_{dd}$ ,  $\tau_{dd}$  và  $\eta_{dm}$ ,  $\tau_{dm}$  lần lượt là độ nhớt và thời gian chảy trong nhớt kế của DD và dung môi nguyên chất.

- Độ nhớt riêng  $\eta_r$

$$\eta_r = \eta_r = \frac{\eta_{dd} - \eta_{dm}}{\eta_{dm}} = \eta_{td} - 1 \quad (14.4)$$

- Độ nhớt rút gọn  $\eta_{rg}$ :

$$\eta_{rg} = \frac{\eta_r}{C} \quad (14.5)$$

$C$  - nồng độ DD tính bằng g/100ml dung môi.

- Độ nhớt đặc trưng  $[\eta]$  là giới hạn của độ nhớt rút gọn khi nồng độ  $C$  tiến về 0.

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_r}{C} \right) \quad (14.6)$$

Dung dịch hợp chất cao phân tử được đặc trưng bởi giá trị độ nhớt. Giá trị này khá cao ngay khi nồng độ DD rất thấp. Khi các DD chảy theo dòng, hệ số độ nhớt thường thay đổi dưới các áp lực gây các dòng chảy khác nhau do cấu trúc các phân tử polyme bị thay đổi. Hệ số độ nhớt  $\eta$  giảm khi tăng áp lực gây dòng chảy và tăng khi nồng độ polyme hòa tan tăng lên.

Mối quan hệ giữa phân tử lượng trung bình  $M$  và độ nhớt đặc trưng  $[\eta]$  thể hiện qua hệ thức Mark - Houwink - Sakurada:

$$[\eta] = k \cdot M^a \quad (14.7)$$

với:  $k$  và  $a$  ( $a < 1$ ) là các hằng số phụ thuộc loại polyme, dung môi và nhiệt độ.

**Bảng 14.1: Giá trị  $k$  và  $a$  theo hệ thức Mark - Houwink**

Polyme <sup>a</sup>	Dung môi	Nhiệt độ (C)	kg(cm <sup>3</sup> /g)	a
Polystyren	Benzen	25	0,034	0,65
Polystyren	Toluen	25	0,00848	0,748
Polystyren	Cyclohexan	28	0,108	0,479
Polyisobutylen	Benzen	25	0,083	0,53
Polyisobutylen	Toluen	25	0,087	0,56
Polyisobutylen	Cyclohexan	25	0,040	0,72
Polypropylen	Benzen	25	0,027	0,71
Polypropylen	Toluen	30	0,0218	0,725
Polypropylen	Cyclohexan	25	0,016	0,80
Polyvinylalcohol <sup>b</sup>	Nước	25	0,02	0,76
Cao su tự nhiên	Toluen	25	0,05	0,667
Cao su tự nhiên	Benzen	30	0,018	0,74
Cao su tự nhiên	n-propyl ketone	14,5	0,119	0,50

<sup>a</sup> J.Brandrup and E.H.Immergut, eds., Polymer handbook, 2<sup>nd</sup> Edition, Wiley Interscience, New York, 1975.

<sup>b</sup> P.J.Flory and F.S.Leutner, J.Polym.Sci., 3, 880(1948)

Hệ thức trên chỉ đúng khi DD đủ loãng. Khi nồng độ DD khá cao các phân tử gần nhau đủ để tạo nên các polyme, do vậy hệ số độ nhớt sẽ tăng rất nhanh.

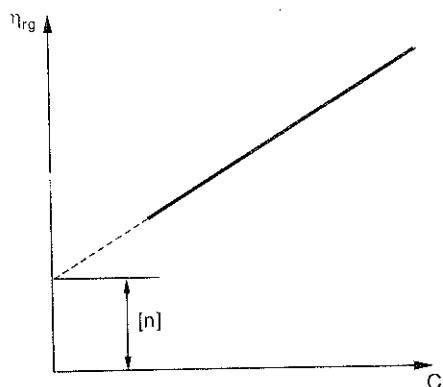
Cũng theo hệ thức trên tỉ số  $\left(\frac{\eta_r}{C}\right)$  phải là một số không đổi và không phụ thuộc nồng độ, tuy nhiên thực tế cho thấy:  $\left(\frac{\eta_r}{C}\right) = f(C)$

$f(C)$  là hàm phụ thuộc nồng độ  $C$ . Đó là đường thẳng có dạng:

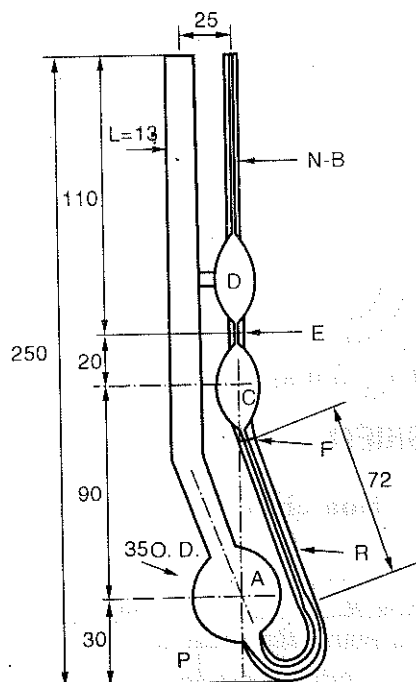
$$f(C) = [\eta] + bC$$

hay 
$$\eta_{rg} = \left(\frac{\eta_r}{C}\right) = [\eta] + bC$$

với  $b$  - hằng số;  $[\eta]$  - độ nhớt đặc trưng  $C$



Hình 14.1



Hình 14.2: Nhớt kế Cannon - Fenske

Độ nhớt đặc trưng được xác định bằng thực nghiệm: Vẽ đồ thị  $\eta_{rút\ gọn}$  theo nồng độ  $C$  rồi ngoại suy ở  $C = 0$  để suy ra  $[\eta]$ .

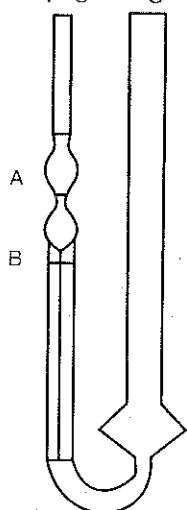
Có nhiều loại dụng cụ đo độ nhớt: nhớt kế Ostwald, nhớt kế Hoppler, nhớt kế Engler, nhớt kế Ubbelohde, nhớt kế Cannon - Fenske

Mô tả các loại nhớt kế thông dụng trong phòng TN.

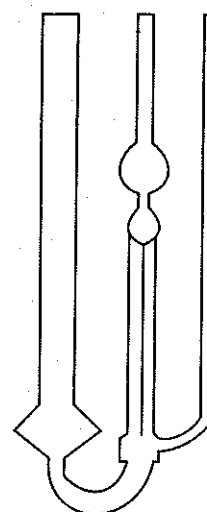
**Nhớt kế Ostwald:** có hình chữ U, một bên có mao quản kích thước 0,4 - 0,8mm. Phần trên mao quản nối liền với 2 bầu hình cầu thể tích khoảng 1-2ml. Lực gây ra dòng chảy của chất lỏng trong nhớt kế là trọng lực. Dùng xác định độ nhớt với từng nồng độ xác định. Thể tích DD dùng cho mỗi lần đo phải bằng nhau.

**Nhớt kế Cannon-Fenske:** tương tự nhớt kế Oswald, chỉ khác là đoạn dưới nghiêng 1 góc khoảng 30 độ.

**Nhớt kế Ubbelohde:** khác với nhớt kế Ostwald là có thêm 1 nhánh thứ 3 gắn liền với nhánh có mao quản qua 1 bầu chứa nhỏ. Nhánh thứ ba này có tác dụng ngắt dòng DD cuối mao quản. Lực gây ra dòng chảy của chất lỏng trong nhớt kế là sự chênh lệch áp suất giữa hai đầu mao quản, cho nên thời gian DD chảy qua mao quản không phụ thuộc vào lượng DD trong bầu chứa. Nhớt kế Ubbelohde có ưu điểm hơn, tiện lợi hơn vì có thể pha loãng nồng độ DD ngay trong bầu chứa bằng cách cho thêm vào lượng dung môi tương ứng.



Hình 14.3: Nhớt kế Ostwald



Hình 14.3: Nhớt kế Ubbelohde

### III THỰC NGHIỆM

#### 1- Dụng cụ - Hóa chất

Bảng 14.1

Dụng cụ	Số lượng	Hóa chất	Số lượng
Nhớt kế Oswald	01	Polyvinylalcohol	
Pipette 10ml	02	0,4g/100ml H <sub>2</sub> O	
Ống nghiệm	05	hay cao su isopren	
Becher 100ml	02	0,4g / 100 ml toluen	
Đồng hồ bấm giây	01		
Nhiệt kế rượu 100°C	01		
Quả bóp cao su	01		
Bình xịt nước cất	01		

#### 2- Cách tiến hành

##### a) Xác định khối lượng phân tử polyme

Để xác định thời gian chảy của dung môi và của DD cần nghiên cứu, chúng ta sử dụng nhớt kế Ostwald.

- Dùng pipette pha DD polyvinylalcohol trong nước (hay DD cao su trong toluen tùy theo yêu cầu của Phòng TN) có nồng độ 0,1 - 0,2 - 0,3 - 0,4 - 0,5 - 0,6g/100ml đi từ DD 1g/100ml trong các ống nghiệm. Tổng thể tích DD cần thiết là 16ml.

• Đo thời gian chảy của chất lỏng như sau:

- Tráng nhớt kế bằng chất lỏng vài lần.

- Dùng pipette hút 6ml chất lỏng, cho vào nhánh bên phải của nhớt kế. Dùng quả bóp hút chất lỏng lên ngập quá vạch A một ít (tránh mọi bọt khí lẫn trong cột chất lỏng) rồi bỏ quả bóp ra cho chất lỏng chảy tự nhiên. Dùng đồng hồ bấm giây đo thời gian chất lỏng chảy từ vạch A đến vạch B. Đo ít nhất ba lần, lấy giá trị trung bình.

- Tiến hành đo thời gian chảy của dung môi và của các DD đã pha từ loãng tới đặc. Mỗi lần đo DD mới phải tráng nhớt kế bằng chính DD đó 3 lần. Ghi nhiệt độ sau mỗi lần đo.

- Làm xong TN phải rửa sạch nhớt kế bằng dung môi nhiều lần và đổ đầy dung môi để ngâm.

b) *Khảo sát ảnh hưởng pH đến độ nhớt hệ keo (chỉ thực hiện theo yêu cầu của PTN)*

- Hòa tan 3 gam gelatin sạch vào 100ml nước cất ở 50°C, lắc cho tan hết.

- Chuẩn bị 8 ống nghiệm khô sạch lên giá. Cho vào mỗi ống nghiệm 10ml DD gelatin. Sau đó thêm vào theo thứ tự mỗi ống trên đúng 20ml các DD sau:

**Bảng 14.2**

Ống	1	2	3	4		6	7	8
Thêm vào 10ml	HCl 0,3N	HCl 0,1N	HCl 0,025N	HCl 0,01N	HCl 0,001N	H <sub>2</sub> O	NaOH 0,05N	NaOH 0,2N
pH hỗn hợp								

- Lắc đều các DD

- Đo pH các DD trong các ống nghiệm bằng pH kế.

Tiến hành đo độ nhớt ở 25°C. Đo thời gian chảy của nước cất trước, rồi đến DD loãng, cuối cùng là DD đặc. Chuyển từ DD acid sang kiềm và tráng nhớt kế cẩn thận.

### 3- Kết quả

a) *Kết quả thô*

- Lập bảng ghi thời gian chảy của các DD polyme ở các nồng độ khác nhau.

- Lập bảng trị số và vẽ đồ thị  $\eta_{\text{rút gọn}}$  theo  $C$  suy ra  $[\eta]$

b) *Kết quả tính*

- Tính phân tử lượng trung bình của polyme

- Lập đồ thị độ nhớt  $\eta$  theo pH của DD gelatin và nhận xét điểm cực trị của đồ thị.

# **ĐIỀU CHẾ CÁC HỆ KEO COLOPHAN, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ VÀ KHẢO SÁT TÍNH BỀN VỮNG CỦA HỆ**

## **I. YÊU CẦU**

Sinh viên cần nắm vững các vấn đề trọng tâm sau đây:

- Các phương pháp điều chế hệ keo.
- Định nghĩa ngưỡng keo tụ của keo kỵ lỏng
- Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình keo tụ là gì?
- Nắm vững thao tác điều chế keo colophan và keo hydroxyt sắt và xác định vùng keo tụ hay ngưỡng keo tụ gây nên bởi các chất điện ly.

## **II. LÝ THUYẾT**

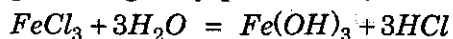
### **1- Điều chế các hệ keo**

Hệ thống phân tán cao (keo) chứa các hạt có kích thước cỡ từ 1  $\mu$ m đến 10  $\mu$ m, các hạt này lơ lửng trong môi trường phân tán. Có hai nhóm phương pháp điều chế các hệ phân tán, phương pháp phân tán và phương pháp ngưng tụ (giáo trình Hóa keo).

Điều thiết yếu đối với cả hai phương pháp điều chế keo kỵ lỏng (lyophobic) là các hạt của phân tán được tạo ra phải không tan trong môi trường phân tán, và chúng có kích thước xác định (cỡ hạt keo), thuộc loại đó bao gồm keo kỵ lỏng và cả DD cao phân tử và sự có mặt của cấu tử thứ 3 chất làm bền, mà bản thân nó có sẵn trong hệ hay được thêm vào bằng các phương pháp khác nhau.

Hạt keo trong môi trường lỏng thường có cấu tạo khá phức tạp (tùy thuộc vào điều kiện chế tạo nó). Nói chung hạt keo (hay còn gọi là misen keo) gồm nhân và lớp điện tích bao quanh (xem giáo trình Hóa keo).

Trong bài thí nghiệm sẽ tiến hành điều chế hệ keo colophan bằng phương pháp thay dung môi (nước thay thế cho rượu) để tạo hệ keo. Hệ keo thứ hai được điều chế là keo  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , khi xảy ra phản ứng thủy phân  $\text{FeCl}_3$ :

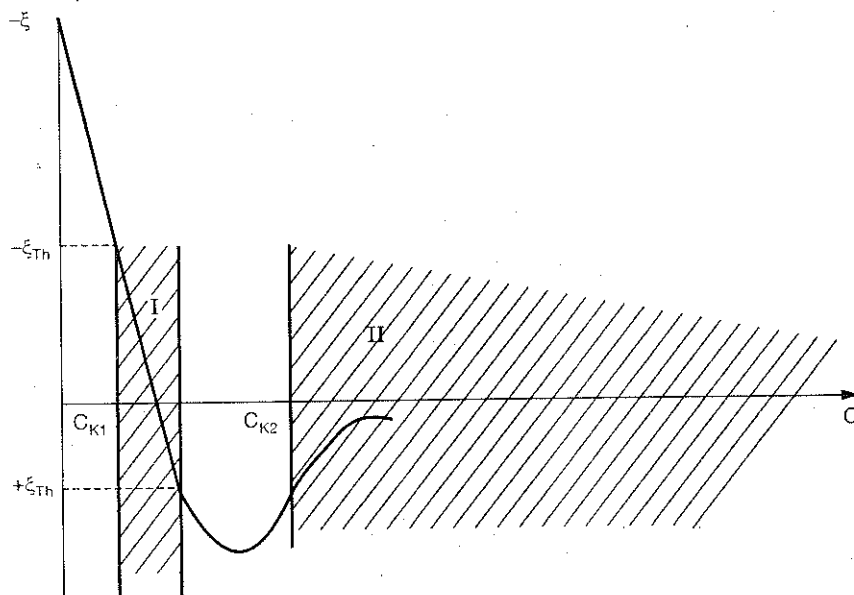


trong đó chất làm bền là  $\text{Fe}^{3+}$  (hay  $\text{FeO}^+$  trong  $\text{FeOCl}$ ).

### **2- Tính chất bền vững của hệ phân tán**

Hệ thống keo giữ được độ phân tán, không thay đổi theo thời gian được xem là hệ keo bền vững.

Hệ có thể bị keo tụ mà tác nhân gây keo tụ quan trọng nhất đối với keo kỵ lỏng là chất điện ly. Đặc biệt với các ion chất điện ly có hóa trị cao, như  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$  không những làm giảm nhanh điện thế, gây keo tụ (quy tắc (Schoulze-Hardy)), mà còn làm đổi dấu điện thế (H.15.1).



Đường biểu diễn mối quan hệ giữa  $\xi$  và nồng độ chất điện ly gây keo tụ  $C$  cho thấy có hai vùng keo tụ I và II tương ứng với ngưỡng keo tụ (hay còn gọi là thêm keo tụ)  $C_{K1}$ ,  $C_{K2}$ .

Ngưỡng keo tụ  $C_K$  được dùng để biểu thị khả năng gây keo tụ của chất điện ly đối với một loại keo nhất định, nó được tính theo đơn vị mili đương lượng gam chất điện ly trong 1 lít.

Sự có mặt chất CPT có khả năng làm tăng độ bền vững của keo kỵ lỏng, do chất CPT hấp phụ lên bề mặt hạt keo làm thành màng bảo vệ, ngăn cản sự liên kết giữa các hạt khi chúng tiến gần nhau. Lượng nhỏ chất cao phân tử (mg trong 10ml dung dịch keo) thêm vào hệ để chống sự keo tụ được gọi là số bảo vệ  $S$ .

### III. THỰC NGHIỆM

#### 1- Dụng cụ - Hóa chất

Bảng 15.1

Dụng cụ	Số lượng	Hóa chất
- Bocher 250ml	02	- Colophan (nhựa thông)
- Pipette 5ml	02	- Cồn
- Pipette 2ml	02	- $\text{FeCl}_3$
- Ống nghiệm	22	- $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- Giá ống nghiệm	01	- Dung dịch cao phân tử (agar, gelatin, lòng trắng trứng...)
- Bếp điện	01	



## 2- Tiến hành

### a) Điều chế các hệ keo

- Hệ keo Colophan: hòa tan 250mg colophan trong 7ml cồn. Nhỏ từ từ từng giọt DD colophan đó vào 100ml nước cất và khuấy đều, đem lọc sẽ được dung dịch keo colophan màu trắng đục.

Hạt keo colophan tích điện âm.

- Keo  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ : vừa khuấy vừa cho từ từ 10ml dung dịch  $\text{FeCl}_3$  5M vào 90 ml nước cất đang sôi, sau đó đun tiếp vài phút nữa sẽ được keo  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  có màu nâu đỏ. Đây là keo dương.

Có thể tinh chế keo bằng cách cho thẩm tích qua màng bán thấm xenlophan (giấy bóng kính) ngay khi keo vừa chế còn nóng, HCl sẽ thoát ra làm cho keo bền vững.

### b) Khảo sát một số đặc tính về sự bền vững của hệ keo

- Xác định vùng keo tụ của keo colophan với chất điện ly gây keo tụ  $\text{FeCl}_3$ . Chuẩn bị sẵn 15 ống nghiệm sạch, khô có đánh số từ 1-15. Từ ống nghiệm khác thứ 16 có chứa 10ml  $\text{FeCl}_3$  0,5M hút ra 5ml cho vào ống số 1, lắc mạnh cho đều. Thêm vào 5 ml nước cất, lắc ống số 16 đều rồi lại hút ra 5ml DD mới này cho vào ống số 2. Lại tiếp tục thêm 5ml nước cất... và làm như vậy cho đến ống cuối cùng.

Để qua đêm và quan sát vùng keo tụ. Ống đục nhiều ghi nhiều dấu +, đục ít ghi ít, không đục ghi dấu -.

Ví dụ:

**Bảng 15.2**

1	2	3	...	7	13	14	15
+	+	+		-	+	+	+
+						+	+

- Xác định ngưỡng keo tụ của keo  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  bằng chất điện ly gây keo tụ  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  lần lượt cho vào 6 ống nghiệm khô, sạch các chất theo bảng 15.3.

**Bảng 15.3**

Số ống nghiệm	1	2	3	4	5	6
Tên hóa chất						
Keo $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (ml)						
Nước cất (ml)						
Dung dịch $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,002 N(ml)						
Thể tích chung V (ml)	10	10	10	10	10	10
Kết quả						

Sử dụng lượng các chất theo ống bắt đầu keo tụ để tiến hành xác định số bảo vệ S trong thí nghiệm tiếp theo.

- Xác định số bảo vệ S cao phân tử dùng làm chất bảo vệ. Có thể sử dụng một trong những chất sau: aga, gelatin, lòng trắng trứng, keo arabic... chúng được pha thành nồng độ 0,075%.

Các chất sử dụng được cho theo thứ tự bảng 15.3 (lượng keo  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , nước cất tính theo kết quả ở bảng 15.4).

Bảng 15.4

Số ống nghiệm	1	2	3	4	5	6
Tên hóa chất						
Keo $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (ml)						
Nước cất (ml)						
Dung dịch CPT (ml)	0,3	0,6	1	1,3	1,6	2,1
Dung dịch $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,002N (ml)						
Kết quả						

### 3- Kết quả

- Xác định ngưỡng keo tụ của keo  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .
- Xác định vùng keo tụ của keo colophan.
- Xác định số bảo vệ S của các dung dịch cao phân tử đã sử dụng.

# XÁC ĐỊNH THỂ ĐIỆN ĐỘNG $\xi$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN THẨM

## I. YÊU CẦU

Sinh viên cần nắm vững các vấn đề trọng tâm sau đây:

- Sự hình thành lớp điện tích kép trên bề mặt hạt keo
- Định nghĩa mặt trượt và thế điện động jeta  $\xi$ .
- Thế nào là sự điện thẩm và nguyên tắc xác định thế điện động bằng phương pháp điện thẩm.
- Giải thích được ảnh hưởng của chất điện ly đến thế điện động  $\xi$

## II. LÝ THUYẾT

Hạt của hầu hết các hệ thống keo đều tích điện, sự có mặt của điện tích trên bề mặt hạt keo là do sự hấp phụ chọn lọc các ion có trong môi trường phân tán hoặc do sự điện ly của các phân tử cấu tạo nên hạt. Khi đặt hệ trong một điện trường, các hạt tích điện sẽ chuyển dịch về phía điện cực ngược dấu với hạt. Theo chiều và theo tốc độ sự chuyển dịch đó, ta có thể phán đoán về dấu và độ lớn của điện tích của hạt.

Dưới tác dụng của lực hút tĩnh điện, các hạt tích điện đó sẽ hút đến cạnh nó các ion ngược dấu. Toàn bộ các điện tích bao quanh hạt được gọi là lớp điện tích kép, với ion của bản trong là các ion tạo thế vì nó quyết định dấu và độ lớn của thế nhiệt động học và các ion của bản ngoài là các ion đối.

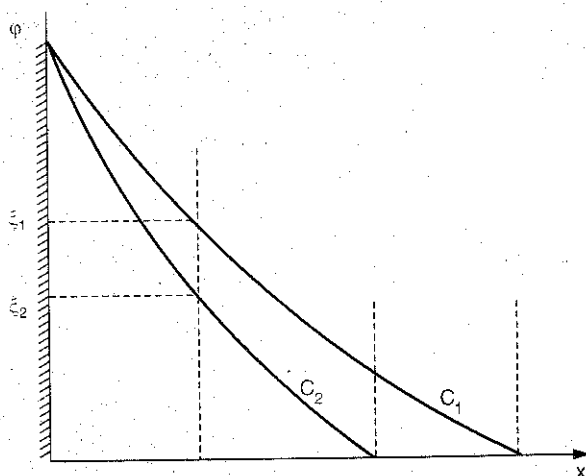
Theo quan niệm hiện đại về cấu tạo lớp điện kép, do các ion đối chịu lực chính là lực hút tĩnh điện và khuếch tán, nên chúng được sắp xếp chung quanh hạt theo qui luật xác định nghĩa là mật độ ion đối càng xa bề mặt hạt, càng giảm đi.

Khi hạt keo chuyển động, nó kéo theo một lớp chất lỏng trong đó có chứa các ion tạo thế và 1 phần ion đối, phần ion đối còn lại nằm trong môi trường, bất động một cách tương đối so với hạt chuyển động. Như vậy chúng ta hình dung một cách gần đúng là có một bề mặt trượt giữa hai phần chất lỏng xung quanh hạt, tại bề mặt trượt này, có một điện thế xuất hiện, đó là thế điện động học  $\xi$ .

Thế  $\xi$  phụ thuộc vào bề dày của lớp kép, khi nồng độ chất điện ly trong môi trường bé thì bề dày của lớp kép lớn và thế lớn, ngược lại khi tăng dần nồng độ chất điện ly trong môi trường thì bề dày của lớp kép giảm đi và thế  $\xi$  cũng giảm đi

(H.16.1) mô tả quan hệ giữa thế  $\varphi$  và thế  $\xi$  và ảnh hưởng của nồng độ chất điện ly trong môi trường thế  $\xi$  đến.

Để xác định thế  $\xi$ , người ta dựa vào tốc độ vận chuyển của pha phân tán (hạt) hoặc của môi trường phân tán. Phương pháp xác định tốc độ vận chuyển của các hạt được gọi phương pháp điện di. Phương pháp xác định tốc độ vận chuyển của môi trường được gọi là phương pháp điện thẩm. Trong bài thực tập này, ta dùng phương pháp điện thẩm để xác định  $\xi$ . Nội dung cơ bản của phương pháp này là cố định hóa pha phân tán bằng cách nén hoặc ép pha phân tán lại thành một màng xốp rồi đo tốc độ vận chuyển của môi trường phân tán qua màng xốp này. Tốc độ vận chuyển của tương phân tán thường được biểu thị bằng thể tích chất lỏng di chuyển được trong đơn vị thời gian. Trong phép tính toán, người ta phải dùng đại lượng tổng tiết diện của tất cả các mao quản tạo nên màng xốp. Đại lượng này trong thực tế không đo được, do đó người ta dùng những đại lượng gián tiếp là cường độ dòng điện  $I$  đi qua màng xốp trong quá trình đo lường và độ dẫn điện riêng  $\chi$  của môi trường phân tán.



**Hình 16.1:** Ảnh hưởng của nồng độ chất điện ly trên thế điện động

Phương trình này đã được thiết lập để xác định thế điện động học là

$$\xi = \frac{4\pi\eta V\chi}{eIt} (300)^2 \text{ volt}$$

trong đó:  $V$  - là thể tích môi trường lỏng chảy được trong thời gian  $t$ .

$\eta$  và  $e$  - là độ nhớt và hằng số điện môi của môi trường phân tán.

Trong tính toán đơn vị  $V$  - là ml;  $t$  - là giây;  $\eta$  - là poa;  $\chi$  - là  $\text{cm}^{-1}$ ;  $I$  là ampe.

### III. THỰC NGHIỆM

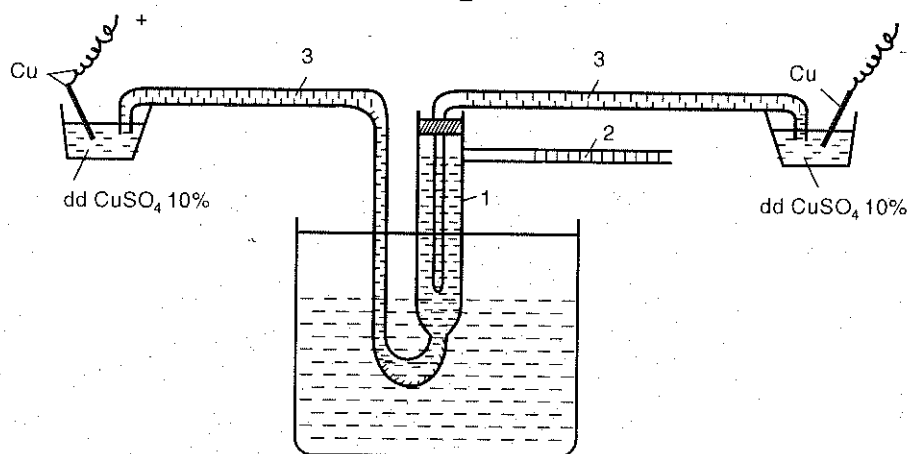
#### 1- Dụng cụ và hóa chất

- Dụng cụ được lắp như hình vẽ.

Ống 1 có đáy thủng nhiều lỗ để đáy huyền phù rồi cho vào ống bao để quay ly tâm (H.16.3), ta sẽ có một màng nén các hạt của tương phân tán lấy ra khỏi ống bao.

lau sạch mặt ngoài rồi lắp như hình 16.2. Trong hình 16.2 là micro pipet dùng để đo lượng môi trường phân tán  $V$  đã vận chuyển được thời gian  $t$ , các ống 3 là cầu aga (3% KCl bão hòa). Muốn điều chỉnh nồng độ môi trường trong micro pipet 2, người ta rút lên xuống nút cao su của ống 1. Điện thế một chiều đưa vào dụng cụ vào cỡ 80V trở lên. Để đo cường độ dòng điện, người ta mắc nối tiếp vào mạch một miliampe kế. Để có số liệu chính xác về  $V$  người ta đổi chiều dòng điện rồi để một thời gian như lần trước ta sẽ có hai giá trị  $V_1$  (cho lần trước) và  $V_2$  (cho lần sau) sau khi đã đổi chiều dòng điện, như thế:

$$V = \frac{V_1 + V_2}{2}$$



Hình 16.2: Sơ đồ dụng cụ điện thẩm để xác định thế  $\xi$

• Hóa chất:

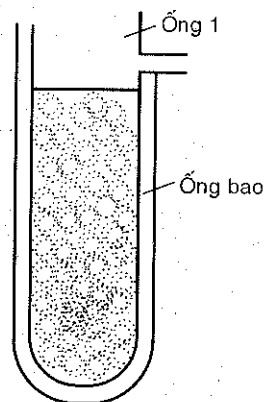
Trong TN này, ta có thể dùng huyền phù đất sét hoặc  $Al_2O_3$ .

## 2- Cách tiến hành

Để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ chất điện ly đến thế  $\xi$ , sinh viên sẽ làm TN 2 lần, lần thứ nhất với huyền phù pha trong nước cất, lần thứ hai thêm 1ml NaCl 0,1 N vào 100ml huyền phù trước khi ly tâm. Các số liệu về độ nhớt và hằng số điện môi của nước tra trong bảng, I đọc trên miliampe kế, còn  $\chi$  thì xác định bằng máy đo độ dẫn do phòng TN hướng dẫn sử dụng.

## 3- Kết quả

- Xác định thế điện động  $\xi$  của keo trong hai TN.
- Cho kết luận về kết quả thu được.



Hình 16.3: Cách đặt ống 1 (trong hình 16.2) vào ống bao để vào máy ly tâm



# THÍ NGHIỆM HÓA LÝ

Nguyễn Ngọc Hạnh

---

**NHÀ XUẤT BẢN**  
**ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP HỒ CHÍ MINH**

KP 6, P. Linh Trung, Q. Thủ Đức, TPHCM

Số 3 Công trường Quốc tế, Q.3, TPHCM

**ĐT:** 38239172, 38239170

**Fax:** 38239172; Email: vnuhp@vnuhcm.edu.vn



*Chịu trách nhiệm xuất bản*

TS HUỖNH BÁ LÂN

*Tổ chức bán thảo và chịu trách nhiệm về tác quyền*

TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA – ĐHQG TPHCM

*Biên tập*

PHẠM THỊ ANH TÚ

NGUYỄN HUỖNH

*Sửa bản in*

NGUYỄN TIẾN NAM

*Trình bày bìa*

TRƯƠNG NGỌC TUẤN

---

In tái bản 1.000 cuốn, khổ 19 x 27 cm

Số đăng ký KHXB: 191-2010/CXB/318-08/ĐHQGTPHCM

Quyết định xuất bản số: 568/QĐ-ĐHQG-TPHCM/TB

ngày 17/11/2010 của Nhà xuất bản ĐHQG TPHCM

In tại Xưởng in Đại học Bách khoa - ĐHQG TP.HCM

Nộp lưu chiếu tháng 12 năm 2010.