

TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHIỆP TP.HỒ CHÍ MINH
TRUNG TÂM CÔNG NGHỆ HÓA

GIÁO TRÌNH THỰC HÀNH

HÓA LÝ NÂNG CAO



Thành phố Hồ Chí Minh, tháng 6 năm 2006

Mục lục

Nội dung	Trang
BÀI 1: XÁC ĐỊNH ENTAPY CỦA QUÁ TRÌNH HÓA HƠI CHẤT LỎNG.....	5
BÀI 2: ĐỘ TĂNG ĐIỂM SÔI	11
BÀI 3: XÁC ĐỊNH NHIỆT TẠO THÀNH CỦA NƯỚC	15
BÀI 4: CÂN BẰNG LỎNG - HƠI.....	20
BÀI 5: SẮC KÝ KHÍ.....	24
BÀI 6: XÁC ĐỊNH TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG VÀ NĂNG LƯỢNG HOẠT HÓA CỦA PHẢN ỨNG THỦY PHÂN $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ BẰNG HCl	40
BÀI 7: VẬN TỐC PHẢN ỨNG THÉ HALOGEN.....	45
BÀI 8: ĐỘ DẪN ĐIỆN TRONG CHẤT RẮN	50
BÀI 9: PHƯƠNG TRÌNH NERST.....	57
PHỤ LỤC	100

Lời nói đầu

Hóa lý là một môn học cơ sở không thể thiếu được của ngành công nghệ hóa học.

Giáo trình thực hành Hóa lý nâng cao được biên soạn dựa trên cấu trúc chương trình lý thuyết của môn Hóa lý 1 và Hóa lý 2 gồm có các chương như sau:

- Nhiệt động học
- Cân bằng hóa học
- Động học
- Điện hóa

Cơ sở lý thuyết, quy trình thí nghiệm, tính toán kết quả và toàn bộ thiết bị trong giáo trình này được trang bị từ tập đoàn Phywe GMBH (Đức). Để việc thực tập đạt được kết quả, sinh viên cần phải nghiêm túc thực hiện các quy trình sau:

1. Đọc và nghiên cứu kỹ bài, hiểu cặn kẽ các nguyên lý và nhiệm vụ của từng bài trước khi vào thực tập.
2. Kiểm tra lại hệ thống lắp ráp thiết bị của bài. Khi có thắc mắc phải hỏi lại giáo viên hướng dẫn.
3. Để đảm bảo kết quả đo được chính xác, các dụng cụ, thiết bị trước khi sử dụng phải được rửa sạch và sấy khô.
4. Khi tiến hành thí nghiệm phải tuân thủ các điều kiện về nhiệt độ, áp suất, tốc độ dòng...
5. Các kết quả đo được của thí nghiệm phải được giáo viên ký xác nhận trước khi làm báo cáo.
6. Không tùy ý sửa đổi các dây dẫn, đầu dò hoặc sử dụng máy tính vào mục đích khác mà không có sự đồng ý của giáo viên hướng dẫn.

7. Hệ thống bài thí nghiệm có sử dụng áp suất, bình gas, khí nên cần phải cẩn thận khi điều chỉnh van áp suất, tránh va chạm mạnh, đổ vỡ các bình chứa khí có thể gây tai nạn.
8. Tác phong làm việc nghiêm túc, không gây ồn ào trong phòng thí nghiệm ảnh hưởng đến học tập cũng như các kết quả đo.

Mặc dù giáo trình và thiết bị đều được chuyển giao từ nước ngoài nhưng đây là lần biên soạn và giảng dạy đầu tiên tại Trường Đại học Công Nghiệp Tp.HCM nên chắc chắn sẽ còn nhiều thiếu sót. Rất mong được nhận được sự góp ý của thầy cô và các bạn sinh viên để giáo trình và phương pháp giảng dạy môn Thực hành Hóa lý đạt kết quả tốt hơn.

Tác giả biên soạn

1. Lê Thị Thanh Hương
2. Nguyễn Hoàng Minh

BÀI 1: XÁC ĐỊNH ENTAPY CỦA QUÁ TRÌNH HÓA HƠI CHẤT LỎNG

1. Khái niệm liên quan

Entapy của quá trình bay hơi, ngưng tụ và thăng hoa, áp suất hơi, entropy của quá trình hóa hơi, phương trình Clapeyron - Clausius, quy luật của Trouton, định luật của nhiệt động học.

2. Nguyên tắc

Quá trình hóa hơi của chất lỏng xảy ra khi hấp thụ nhiệt. Để xác định entapy của quá trình hóa hơi (ΔH) phải biết khối lượng của chất lỏng đã hóa hơi. Lượng nhiệt hấp thụ tương ứng với quá trình hóa hơi được xác định bằng nhiệt lượng kế.

3. Nhiệm vụ

- Xác định nhiệt hóa hơi $C_2H_5COOC_2H_5OH$ và CH_3OH .
- Tính toán ΔS của quá trình hóa hơi và ứng dụng quy luật Trouton để thảo luận kết quả.

4. Dụng cụ, hóa chất và thiết bị



Hình 1: Sơ đồ hệ thống thí nghiệm

- Cobra3 unit	12150.00	1
- Nguồn 12V/ 2A	12151.99	1
- Cáp truyền dữ liệu	14602.00	1
- Màn hình hiển thị nhiệt độ	12102.00	1
- Software	14503.61	1
- Đầu dò nhiệt độ Pt	11759.01	1
- Dụng cụ đo nhiệt lượng	04402.00	1
- Bình bay hơi	04405.00	1
- Điện trở	04450.00	1
- Nguồn cung cấp vụn năng	13500.93	1
- Cáp nối, l = 500mm	07361.05	4
- Bếp khuấy từ	35720.93	1
- Cá từ	35680.04	1
- Thanh đỡ, l = 500mm	02022.20	1
- Kẹp góc phải	37697.00	3
- Kẹp vụn năng	37715.00	3
- Chân đỡ, h = 500mm	37692.00	1
- Cân 620g	48852.93	1
- Cân 3200g	48803.93	1
- Đồng hồ bấm giây	03071.01	1
- Bình an toàn và áp kế	34170.88	1
- Bơm chân không bằng nước	02728.00	1
- Erlen 250 ml, cổ rộng	36134.00	1
- Ống cao su, chân không d = 6mm	39286.00	1
- Ống cao su, d = 6mm	39282.00	1
- Bóp cao su	39275.03	1
- Kẹp ống, d = 1220mm	40995.00	5
- Van kiểm soát không khí	37003.00	1
- Xylanh 20 ml	02591.03	1
- Kim tiêm, 0.9 x 70mm	02597.04	1
- Bình tia	33931.00	1
- Dietyl ete 250 ml	30007.25	1
- Metanol 500 ml	30142.50	1
- Nước cất	31246.81	1

5. Lắp đặt và vận hành

Lắp đặt dụng cụ như hình 1 nhưng trong thời gian này đừng nối bộ phận gia nhiệt vào nguồn điện. Nối đầu dò đo nhiệt độ vào modul đo nhiệt độ T1. Khởi động chương trình “Measure” trong Windows và chọn “Temperature” như công cụ đo. Chọn các thông số đo như hình 2. Trong “Diagram 1” chọn Temperature T0a với phạm vi nhiệt độ thích hợp và trong X bounds chọn “auto range”. Bây giờ chuẩn lại đầu dò nhiệt độ của bạn trong “Calibrate” bằng cách nhập giá trị nhiệt độ được đo bằng nhiệt kế rồi nhấn “Calibrate”. Sau khi đã thực hiện các cài đặt này, nhấn “Continue” để ghi các giá trị đo. Sắp xếp các hiển thị như bạn mong muốn.

Đặt bình hóa hơi đã khô và sạch trong bình erlen và dùng ống tiêm đưa 15 ml dung dịch sẽ được làm bay hơi vào bình thông qua một ống thẳng đặt nằm bên trong bình. Nối ống khí vào với van điều khiển không khí bằng ống cao su dài 5 cm. Đóng ống khí thoát ra bên phải bằng nút cao su để tránh thất thoát chất trong quá trình bay hơi. Để xác định khối lượng của bình hóa hơi cần chuẩn bị cân có độ chính xác 0,0001g. Bình erlen chỉ đơn thuần là dụng cụ hỗ trợ cho bình hóa hơi.

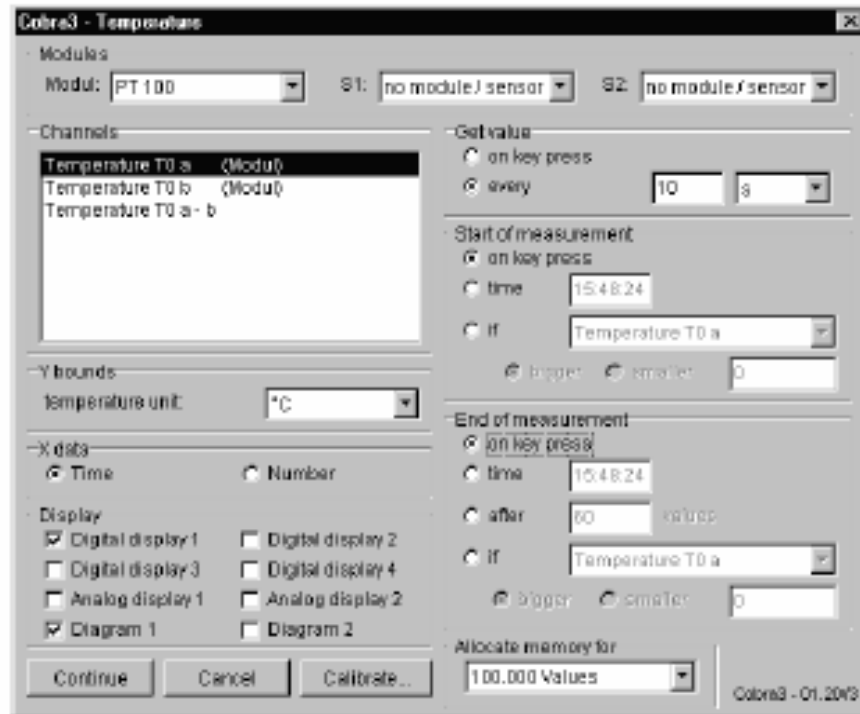
Cho 900g nước cất (ở nhiệt độ phòng, cân chính xác 0,1g) vào bình đo nhiệt lượng, cho cá từ hình oval vào bình sau đó bật bếp khuấy từ như hình 1 (không được bật nguồn gia nhiệt).

Cho bộ phận gia nhiệt, đầu dò nhiệt độ và bình bay hơi vào trong bình đo nhiệt lượng, cố định vị trí của chúng. Tháo nút cao su ra và nối bình hóa hơi với bơm chân không bằng nước thông qua bình an toàn. Chờ đến khi nhiệt độ cân bằng khoảng 10 phút. Bắt đầu đo bằng cách nhấn nút <Start measurement>. Chờ nhiệt độ trong bình đo nhiệt lượng ổn định hoặc giao động không đáng kể, mở bơm chân không và cẩn thận mở van điều khiển không khí để quá trình bay hơi xảy ra. Tuy nhiên không nên mở quá lớn tạo ra quá trình sục khí mãnh liệt là nguyên nhân trì hoãn quá trình sôi. Khi nhiệt độ của nước giảm xấp xỉ 1°C (quá trình bay hơi cần phải được thực hiện hoàn toàn) đóng van điều khiển không khí và tắt bơm chân không. Ngay lập tức tháo ống cao su của bơm ở đầu của bình bay hơi và thay vào đó là nút cao su.

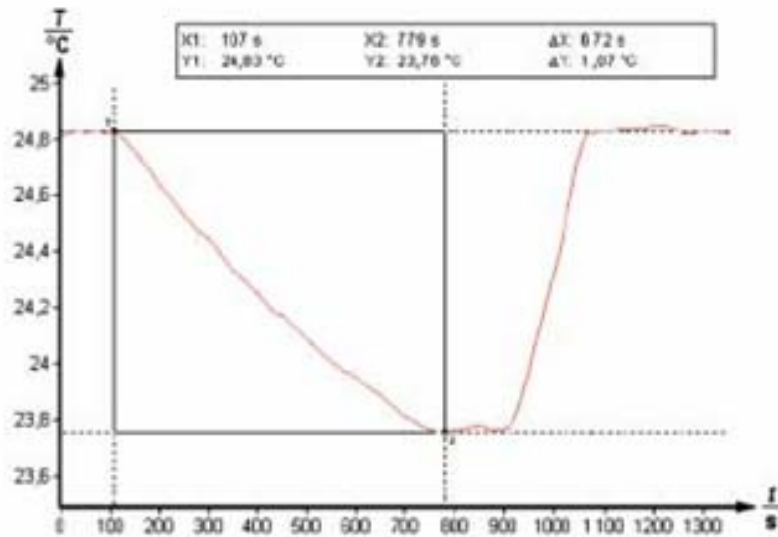
Tiếp tục đo và ghi lại nhiệt độ của hệ thống cho đến khi cân bằng mới được thiết lập hay nhiệt độ chỉ dao động xung quanh một giá trị.

Tiếp theo xác định tổng nhiệt lượng của nhiệt lượng kế. Để làm điều này ta phải cung cấp nguồn một chiều 10V. Nhấn nút <Reset> sau đó cắm đầu tự do của ống xoắn gia nhiệt vào nguồn cung cấp điện. Lúc này hệ thống liên tục bị đốt nóng và lượng nhiệt cung cấp được đo. Khi nhiệt độ của nước tăng trở lại và xấp xỉ nhiệt độ ban đầu trước khi bay hơi (đồng hồ hiển thị giá trị năng lượng không nên vượt quá 9000 Ws), tắt nhiệt bằng cách nhấn nút <Stop> trên bộ nguồn, năng lượng điện được hiển thị chính xác trên màn hình bộ nguồn. Tiếp tục đo thêm 3 phút nữa, sau đó ngừng lưu nhiệt độ bằng cách nhấn nút <Stop measurement>.

Hình 3, biểu diễn đồ thị của quá trình đo bằng chương trình measurement khi ngừng việc đo lường. Nếu bạn sử dụng chức năng <survey> từ thanh công cụ bạn có thể đọc được những số liệu nhiệt độ khác nhau. Luôn luôn làm sạch và khô bình chứa chất bay hơi trước khi thực hiện một quá trình đo lường mới.



Hình 2: Thông số đo lường <measurement parameters>



Hình 3: Đường cong thời gian và nhiệt độ

6. Lý thuyết

Khi chất lỏng được gia nhiệt ở áp suất không đổi (đẳng áp) đến nhiệt độ nào đó vật chất sẽ chuyển từ pha lỏng sang pha hơi. Nhiệt độ sôi vẫn không thay đổi khi có sự bổ sung thêm nhiệt cho đến khi chất lỏng chuyển hết thành hơi. Nếu 1 mol chất lỏng bay hơi, thì entapy H tăng lên do quá trình hấp thụ nhiệt Q_v . Sự chênh lệch entapy này được định nghĩa là entapy của quá trình bay hơi (ΔH) và được giải thích bằng năng lượng cần để phá vỡ các liên kết trong phân tử của chất lỏng. Sự thay đổi liên tục của áp suất hơi sẽ có tác dụng chống lại áp suất bên ngoài. Nếu hơi được làm lạnh, quá trình ngưng tụ xảy ra ở cùng nhiệt độ, gọi là quá trình thuận nghịch. Do đó, việc tăng lên của entropy ΔS và sự phụ thuộc của nhiệt hóa hơi có thể áp dụng công thức tính theo nguyên lý 2 của nhiệt động học:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_v} \quad (1)$$

Đối với hầu hết các chất lỏng thì hóa hơi (ΔS) thường nằm trong phạm vi từ 80 đến 90 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Nguyên tắc này được đặt tên là Trouton có giá trị đặc biệt cho những chất lỏng không liên kết.

Trong thí nghiệm này thì nhiệt độ hóa hơi của chất lỏng thấp hơn nhiệt độ sôi của nó. Trong cách làm này, cân bằng giữa pha lỏng và pha hơi bị xáo trộn bằng cách loại bỏ liên tục thành phần của pha khí. Nhiệt hóa hơi được tính theo các công thức sau :

$$\Delta H = \Delta S \cdot T_v \quad (1.1)$$

$$\Delta H = \frac{\Delta h}{n} \quad (\Delta h = -Q_v) \quad (2)$$

$$\Delta h = -C_k \cdot \Delta T_v \quad (3)$$

$$W_{el} = C_k \cdot \Delta T_{el} \quad (4)$$

$$C_k = \frac{W_{el}}{\Delta T_{el}} \quad (4.1)$$

$$\Delta H = -C_k \cdot \Delta T_v \times \frac{M}{m} \quad (5)$$

$$\Delta H = -W_{el} \times \frac{\Delta T_v}{\Delta T_{el}} \times \frac{M}{m} \quad (5.1)$$

Trong đó:

ΔT_v : Chênh lệch nhiệt độ của nước trong suốt quá trình bay hơi.

ΔT_{el} : Chênh lệch nhiệt độ của nước trong quá trình cung cấp điện thế.

W_{el} : Nhiệt lượng cung cấp để tạo ra độ chênh lệch nhiệt độ ΔT_{el} .

C_k : Nhiệt dung riêng của dụng cụ đo nhiệt lượng.

n : số mol chất bay hơi.

BÀI 2: ĐỘ TĂNG ĐIỂM SÔI

1. Khái niệm liên quan

Định luật Raoult's, Henry's, hằng số nghiệm sôi, phương trình Gibbs - Hemholtz,

2. Nguyên lý

Nhiệt độ sôi của dung dịch luôn luôn cao hơn nhiệt độ sôi của dung môi nguyên chất. Nhiệt độ sôi của dung dịch phụ thuộc nồng độ của chất tan. Việc đo độ tăng điểm sôi của nước có thể xác định được khối lượng phân tử của chất tan.

3. Nhiệm vụ

- Lập bảng đo sự gia tăng nhiệt độ sôi của nước phụ thuộc và nồng độ của muối, urê và hydroquinone.
- Thiết lập mối quan hệ giữa độ tăng điểm sôi và số viên chất tan cho vào.
- Xác định phân tử lượng của chất tan thông qua mối liên hệ giữa sự tăng nhiệt độ sôi và nồng độ.

4. Dụng cụ, hóa chất và thiết bị



Hình 1: Sơ đồ hệ thống thí nghiệm

- Dụng cụ đo độ tăng điểm sôi	36820.00	1
- Màn hình hiển thị nhiệt độ	13617.93	1
- Đầu dò nhiệt độ	11759.04	1
- Bộ điều khiển tốc độ đun	47557.01	1
- Bếp đun	32247.93	1
- Bình cầu 250ml	35812.15	1
- Becher 250ml	36004.00	1
- Đầu nối, GL 25/8	41242.03	1
- Ống silicon	39296.00	1
- Chân đỡ	37694.00	1
- Kẹp góc phải	37697.00	3
- Ngàm kẹp	37715.00	3
- Cối và chày	32604.00	3
- pinchcock	43631.15	1
- Muỗng cực nhỏ	33393.00	1
- Dụng cụ ép viên	04403.04	1
- Cân	48852.93	1
- Dĩa cân	45019.05	1
- Phễu	34459.00	1
- Pipet	36590.00	1
- Bóp cao su	39275.03	1
- NaCl 500g	30155.50	1
- Urê tinh khiết	30086.25	1
- Hydroquinone 250g	30089.25	1
- Glycerine, 250ml	30084.25	1
- Nước cất, 5l	31246.81	1

5. Lắp đặt và vận hành

Lắp đặt dụng cụ như hình 1.

Sấy khô và cân bình bên trong, ghi khối lượng (m_1). Đặt bình trong vào trong bình ngoài sao cho khe hở của ống nhỏ bên trong nằm bên dưới của khớp nối bằng cao su silicon. Trong suốt quá trình đo, hơi nước đi vào bình trong thông qua lỗ bên dưới, nhưng không được phủ lên bình trong.

Cho vào bình cầu 150 - 200 ml nước, rồi nối chúng với các bộ phận đã lắp ráp. Nối hai ống silicon vào hai lối ra của bình ngoài và đặt 2 đầu ống vào giữa becher 250 ml. Gắn kẹp (pinchcock) vào ống thấp hơn dẫn ra từ bình ngoài nhưng lúc này chưa khóa lại.

Cho vào bình trong 40ml nước. Đóng bình ở phía bên trên bằng cách đặt cố định đầu dò nhiệt độ. Chất tan phải được kiểm tra và nén thành viên trước khi cho vào bình trong (tránh để chúng dính vào thành bình). Cân 5 mẫu mỗi chất (NaCl, Urê, Hydroquinone), mỗi mẫu xấp xỉ 700mg. Đầu tiên nghiền các chất thành bột bằng chày và cối. Dùng bộ nén, nén chúng thành viên. Cân viên vừa nén với độ chính xác 1mg. Gia nhiệt cho dung môi trong bình cầu sôi lên. Hơi dung môi đi vào bình ngoài và gia nhiệt cho bình trong. Điều chỉnh tốc độ gia nhiệt bằng bộ phận điều chỉnh nguồn. Nhiệt độ của bình trong được hiển thị trên màn hình ($^{\circ}\text{C}$). Sau vài phút khi mà nhiệt độ trong bình trong gần đạt đến nhiệt độ sôi và không còn tăng được nữa, hạ thấp bếp đun cho đến khi ngừng sôi và bắt đầu sự ngưng tụ hơi từ bình ngoài vào trở lại bình cầu. Sau đó nâng bếp đun lên lại. Khi mà quá trình sôi trở lại ban đầu thì đóng pinchcock. Cài đặt nhiệt độ bằng cách nhấn nút <Set 0,00> để đo sự thay đổi nhiệt độ. Để việc đo được tốt hơn thì sự chênh lệch giữa hai giá trị trên màn hình không quá 0,01K. Chờ cho giá trị hiển thị ổn định. Cẩn thận mở nắp bình trong, thêm viên đầu tiên của chất tan rồi đóng lại ngay lập tức. Ban đầu nhiệt độ giảm nhẹ sau đó tăng trở lại trong lúc đó chất tan sẽ tan ra. Khi giá trị hiển thị trở lại ổn định, ghi lại kết quả và lặp lại quá trình trên cho những viên kế tiếp, quá trình kết thúc sau 5 lần đo. Thí nghiệm kết thúc, đầu tiên mở pinchcock, tắt bếp đun. Điều quan trọng tránh cho dung dịch ở bình trong bị trào xuống bình cầu trong khi nhiệt độ hạ xuống. Lấy bình trong ra, làm khô bề mặt ngoài, lấy đầu dò nhiệt độ ra khỏi bình trong và cân lại nó (m_2). Khối lượng của nước lúc này sẽ bằng với giá trị của lần đo được cuối cùng trừ đi khối lượng của bình trống (m_1) và khối lượng của 5 viên chất tan. Đồ thị thể hiện độ tăng điểm sôi theo tỷ số khối lượng của chất tan và khối lượng của nước như hình 2.

6. Lý thuyết

Dung dịch là chất lỏng bao gồm dung môi và chất tan. Chỉ có dung môi có thể bay hơi, áp suất hơi của chất tan thực tế là bằng không. Vào năm 1886, Raoul đã đưa ra định luật lấy chính tên ông ta: Áp suất hơi của dung dịch chính là áp suất hơi của dung môi nguyên chất với phân mol của dung môi.

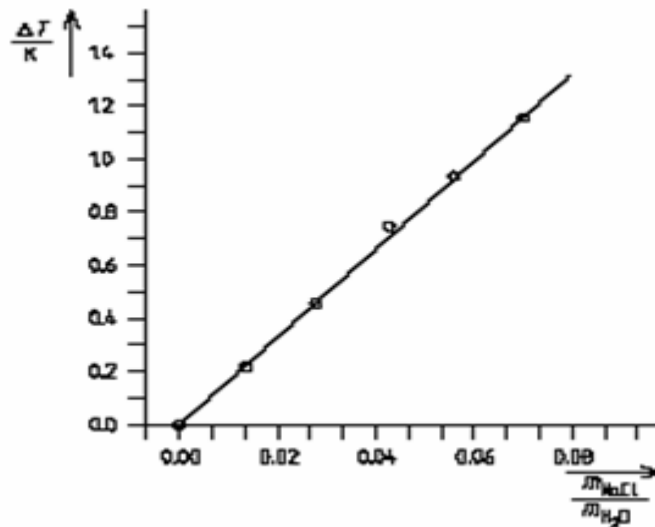
$$P_s = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \times P_0$$

Trong đó:

P_s : áp suất hơi của dung dịch.

P_0 : áp suất hơi của dung môi nguyên chất.

n_1, n_2 : số mol của dung môi và chất tan.



Hình 2: Độ tăng điểm sôi phụ thuộc vào nồng độ

$$\Delta T_s = T_s - T_0$$

Trong đó:

T_s : nhiệt độ sôi dung dịch.

T_0 : nhiệt độ sôi dung môi.

$$\Delta T = \frac{K_s \cdot m_{ct} \cdot 1000}{M_{ct} \cdot m_{dm}}$$

m_{ct} : khối lượng dung môi nguyên chất.

m_{dm} : khối lượng chất tan.

M_{ct} : khối lượng mol chất tan.

K_s : hằng số nghiệm sôi

BÀI 3: XÁC ĐỊNH NHIỆT TẠO THÀNH CỦA NƯỚC

1. Khái niệm liên quan

Nguyên lý 1 nhiệt động học, nhiệt hóa học, nhiệt lượng, entapy tạo thành, entapy của phản ứng.

2. Nguyên lý

Entapy tạo thành ở điều kiện tiêu chuẩn được lập thành bảng để tính toán entapy của phản ứng. Chúng được định nghĩa như là nhiệt phản ứng tạo thành một mol chất từ các đơn chất ở áp suất không đổi.

Để phản ứng tạo thành diễn ra một cách tự nhiên và định lượng được thì entapy tiêu chuẩn có thể đo được trực tiếp bằng nhiệt lượng kế. Ví dụ sự tạo thành nước từ oxy và hydro.

3. Nhiệm vụ

Xác định entapy tạo thành của nước bằng cách đốt 100ml H₂ trong dụng cụ đo nhiệt lượng bằng thủy tinh được đóng kín.

4. Dụng cụ, hóa chất và thiết bị

- Nguồn cung cấp điện thế 0 – 10 KV	13670.93	1
- Dây nối 1m	07367.00	2
- Ống bao thủy tinh	02615.00	1
- Clorimeter	02615.01	1
- Xy lạnh 100 ml (3 cái)	02617.00	3
- Ống Silicon	39296.00	1
- Đế hình chữ H	02009.55	1
- Thanh thép 250mm	02031.00	2
- Thanh thép 500mm	02032.00	1
- Thanh thép 750mm	02033.00	1
- Dụng cụ đo nhiệt độ và áp suất	87997.01	1
- Nhiệt kế -10....+50 ⁰ C (2 cái)	38034.00	2

- Kính lúp	64598.00	1
- Cá từ	64598.00	1
- Thanh nam châm	46299.02	1
- Phễu	34457.00	1
- Ca nhựa 1 lit	36640.00	1
- Cân	48852.93	1
- Bình khí hydro	41775.00	1
- Bình khí Oxy	41778.00	1
- Van giảm áp cho khí oxy	33482.00	1
- Hai ống thép hình trụ	41774.00	2
- Ống cao su	39282.00	
- Nước cất	31246.81	

5. Lắp đặt và vận hành

Lắp đặt dụng cụ như hình vẽ:

Đặt dụng cụ đo nhiệt lượng vào ống bọc thủy tinh như được mô tả trong tài liệu hướng dẫn. Đặt nắp dụng cụ đo nhiệt lượng vào khớp nối. Nắp của dụng cụ đo nhiệt lượng có hai ống mao dẫn được bẻ cong ở các góc bên phải giống như các ống dẫn khí, một trong hai ống mao dẫn đó được lắp khít bằng hai điện cực platin. Ống mao dẫn có điện cực platin luôn luôn phải nằm bên dưới khi dụng cụ đo nhiệt lượng lắp đặt xong.

Cho nước vào ống đong xấp xỉ 500g, rồi xác định khối lượng của nó bằng cân (m_1). Cần thận đổ nước vào ống bao của dụng cụ đo nhiệt lượng thông qua 1 trong 2 ống đứng phía trên của dụng cụ đo nhiệt lượng (bằng phễu), rồi cân lại khối lượng của ống đong (m_2). Tính khối lượng $m_{H_2O} = m_1 - m_2$.

Cho cá từ vào ống bọc bên ngoài của dụng cụ đo nhiệt lượng, cắm nhiệt kế vào 2 ống đứng của ống này. Nối dụng cụ đo nhiệt lượng với 3 xi lanh khí bằng van ba chiều và cần thận nối 2 đầu ống thủy tinh bằng ống cao su silicon ngấn. Điều chỉnh các nút dừng của giá đỡ xylanh sao cho thể tích của nó là 100ml.

Nối điện cực của dụng cụ đo nhiệt lượng đến bộ phận cung cấp điện thế bằng cáp nối. Bật nguồn của thiết bị cung cấp điện thế, chắc chắn rằng

các tia điện liên tục phóng ra tại các điện cực. Bước kiểm tra này rất quan trọng vì trong suốt quá trình cháy của hydro các tia lửa liên tục làm tăng nguy cơ nổ do hình thành hỗn hợp nổ của khí oxyhydrogen.



Hình 1: Sơ đồ hệ thống thí nghiệm

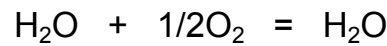
Xoay khóa ba chiều ở vị trí mở, làm đầy xi lanh khí đến 100ml khí oxy từ bình chứa khí (chú ý xylanh chứa oxy nằm phía trên bên phải của dụng cụ đo nhiệt lượng). Xoay khóa ba chiều sao cho xi lanh nối trực tiếp với xylanh bên tay trái nằm ở bên kia của dụng cụ đo nhiệt lượng rồi bơm khí đó tới lui vài lần. Trong suốt giai đoạn này oxy được trộn lẫn với không khí trong dụng cụ đo nhiệt lượng cùng lúc đó sự kín của dụng cụ đo nhiệt lượng sẽ được kiểm tra (bằng cách kiểm tra thể tích khí của xylanh bên tay trái và tay phải phải bằng nhau). Rút trở lại 100ml hỗn hợp khí oxy và không khí vào xylanh phía trên bên tay phải từ dụng cụ đo nhiệt lượng và mở bình đo nhiệt lượng. Làm đầy xylanh phía dưới bên tay phải bằng 100ml khí hydro rồi đóng van lại.

Ghi nhiệt độ ban đầu của nước (T_1). Bật nguồn cung cấp điện thế, mở khóa ba chiều của xylanh chứa khí hydro và ấn cùng lúc hai pittông của 2 xylanh trên và dưới đưa khí oxy và hydro vào dụng cụ đo nhiệt lượng (trong khoảng thời gian 4 - 5 giây) cho đến khi cả hai xylanh đều hết khí hoàn toàn.

Khí hydro vào trong dụng cụ đo nhiệt lượng được đốt cháy bằng các tia lửa và cháy tạo thành nước. Hỗn hợp khí oxy và không khí còn dư sẽ thu được trong xylanh bên phía tay trái. Sau khi cháy, đóng ngay lập tức van của xylanh chứa hydro và tắt nguồn điện. Khuấy nước trong ống bọc bằng cách di chuyển thanh nam châm qua lại cho đến khi nhiệt độ cân bằng (nhiệt độ trên hai nhiệt kế như nhau). Ghi lại nhiệt độ này (T_2), T_2 nên cao hơn nhiệt độ T_1 khoảng 0,5 độ. Chú ý ghi nhiệt độ phòng (T_0), áp suất khí quyển (P) trên màn hình LCD.

6. Lý thuyết

Nhiệt tạo thành của nước (ΔH) được định nghĩa như sự thay đổi entapy Δh của một mol chất và độ chuyển hóa $\Delta \xi$ theo phản ứng.



$$\Delta H = \left(\frac{\Delta h}{\Delta \xi} \right)_{p,T}$$

Sự thay đổi entapy (Δh) của hệ thống phản ứng xảy ra ở đây tương ứng với nhiệt được hấp thụ bởi dụng cụ đo nhiệt lượng (Q_{cal}) ta có phương trình:

$$- \Delta h = Q_{\text{cal}} = \sum m_i c_i \Delta T = (m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} + C_{\text{cal}}) \Delta T$$

Trong đó:

$m_{\text{H}_2\text{O}}$: khối lượng của nước trong dụng cụ đo nhiệt lượng

$C_{\text{H}_2\text{O}}$: nhiệt dung riêng của nước (= 4,1868 J.g⁻¹.K⁻¹)

C_{cal} : nhiệt dung của dụng cụ đo nhiệt lượng (= 410 J.K⁻¹)

$\Delta T = T_2 - T_1$ (K)

Mặt khác ta có:

$$n(\text{H}_2) = \Delta \xi$$

$n(\text{H}_2)$: số mol H₂

Áp dụng phương trình trạng thái khí lý tưởng:

$$n(\text{H}_2) = \frac{PV}{RT}$$

Trong đó:

P: là áp suất khí quyển (N.m²)

V: là thể tích khí H₂ (m³)

T: nhiệt độ phòng

R: là hằng số khí (= 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹)

Số mol H₂ trong 100ml khí (n = 4,065 mol) ở nhiệt độ T = 296,5K và áp suất là P = 100,1 KPa, ΔT = 0,45K. Kết quả là nhiệt tạo thành của phản ứng là -277,1 KJ.mol⁻¹ (giá trị = - 286 KJ.mol⁻¹).

BÀI 4: CÂN BẰNG LỎNG - HƠI

1. Khái niệm liên quan

Entropy và entanpy của quá trình hóa hơi, áp suất hơi, phương trình Clapeyron-Clausius, qui tắc Trouton - Pictec, nguyên lý nhiệt động học.

2. Nguyên lý

Ở các nhiệt độ khác nhau, áp suất riêng phần của pha khí được tạo ra do chất lỏng bay hơi cũng khác nhau. Nếu áp suất trên bề mặt chất lỏng giảm, cân bằng lỏng hơi được thiết lập lại bởi sự bay hơi một phần của pha lỏng.

3. Nhiệm vụ

Xác định nhiệt hóa hơi của aceton bằng cách đo áp suất hơi tại các nhiệt độ khác nhau.

4. Dụng cụ, hóa chất và thiết bị



Hình 1: Sơ đồ hệ thống thí nghiệm

- Dụng cụ đo nhiệt lượng	04402.00	1
- Màn hình hiển thị nhiệt độ	13617.93	1

- Đầu dò nhiệt độ Pt	11759.01	2
- Ống bảo vệ đầu dò	11762.05	1
- Barometer	07136.00	1
- Đầu dò áp suất	07136.01	1
- Vòng đệm silicon d = 7mm	39296.00	1
- Vòng đệm silicon d = 2mm	39298.00	1
- Chân đứng h = 750mm	37694.00	2
- Kẹp góc phải	37697.00	3
- Bình cầu 3 cổ	35677.15	1
- Ống thủy tinh thẳng l = 80mm	36701.65	1
- Van một chiều	36705.00	1
- Bình an toàn và manometer	34170.88	1
- Bơm chân không bằng nước	02728.00	1
- Ống cao su, chân không d = 6mm	39286.00	3
- Ống đong 50 ml	36632.00	1
- Phễu	34457.00	1
- Ca nhựa 1 lit	36640.00	1
- Pipet	36590.00	1
- Bóp cao su	39275.03	1
- Acetone 250 ml	30004.25	1
- Gyxêrin 250 ml	30084.25	1
- Muối 500g	30155.50	1
- Nước đá		

5. Lắp đặt và vận hành

Lắp đặt dụng cụ như hình vẽ. Lắp vào bình cầu 3 cổ một van một chiều, một ống thủy tinh ngắn, thẳng và ống bọc ngoài bảo vệ đầu dò nhiệt độ như sau: thay 2 miếng đệm GL 25/12 bằng 2 miếng đệm GL 25/8. Cố định ống thủy tinh ngắn ở giữa cổ của bình cầu. Nối ống thủy tinh này với adapter bằng một ống silicon nhỏ (d = 7 mm), sau đó lần lượt nối với đầu dò áp suất của thiết bị đo với một ống mỏng (d = 2 mm). Nối van một chiều với ống cao su đến bình an toàn đã được nối với bơm. Cho 3 giọt acetone

vào bình bảo vệ bọc ngoài để tận dụng sự truyền nhiệt sau đó nhúng đầu dò nhiệt độ ngập trong ống bọc ngoài.

Cho vào dụng cụ đo nhiệt lượng hỗn hợp sinh hàn (nước đá + muối), đo nhiệt độ của hỗn hợp sinh hàn bằng đầu dò nhiệt độ. Cho vào bình cầu ba cổ 50ml aceton, nhưng không nhúng chìm vào hỗn hợp sinh hàn. Lắp bơm chân không bằng nước và vận hành để tạo độ chân không trong bình cầu cho đến khi aceton bắt đầu sôi. Đóng van trên bình cầu, hạ bình cầu ngâm vào hỗn hợp sinh hàn. Ngay khi nhiệt độ hạ dưới -5°C , mở lại van một chiều để lượng khí thừa di chuyển khỏi bình cầu. Khi áp suất xấp xỉ 50 hPa (5000 Pa), khóa van một chiều và cẩn thận mở van ba chiều trên bình an toàn để không khí từ từ đi vào. Tắt bơm chân không, đọc áp suất trong bình cầu được hiển thị trên áp kế. Trong vòng 10 phút nó có thể tăng tối đa là 2 hPa. (Nên kiểm tra lại các chỗ nối). Gia tăng nhiệt độ trong bình cầu từng bước từ $2 - 3^{\circ}\text{C}$ bằng cách thêm nước vào hỗn hợp sinh hàn (dùng thìa khuấy đều hỗn hợp) hoặc lấy bớt nước muối ra khỏi bình đo nhiệt lượng. Sau mỗi lần tăng nhiệt độ, chờ cho đến khi cân bằng lỏng – hơi được thiết lập trở lại, ghi nhận nhiệt độ và áp suất hơi tương ứng của aceton trong bình cầu. Tiếp tục thí nghiệm cho đến khi nhiệt độ đạt 20°C và cho cẩn thận không khí vào bằng cách mở từ từ khóa van một chiều trên bình cầu.

6. Lý thuyết

Áp suất hơi phụ thuộc vào nhiệt độ và được mô tả bằng phương trình Clapeyron - Clausius:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T(V_g - V_l)}$$

Trong đó:

P: Áp suất hơi

ΔH_v : entapy của quá trình bay hơi

V_g, V_l : thể tích của pha khí và pha lỏng

T: nhiệt độ ($^{\circ}\text{K}$)

Kết hợp với phương trình trạng thái khí lý tưởng ta có:

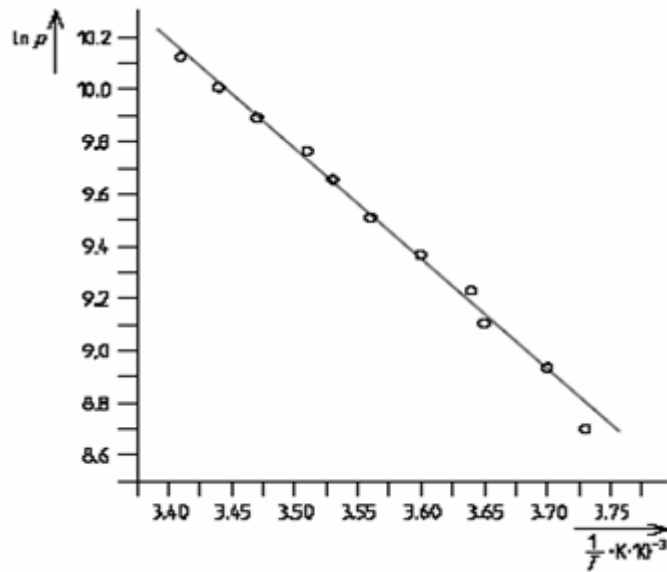
$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_V}{RT^2}$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_V}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln P = -\frac{\Delta H_V}{RT} + C$$

C: hằng số tích phân

Hoặc:
$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_V}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$



Hình 2: Đồ thị hàm số $\ln P = f\left(\frac{1}{T}\right)$

BÀI 5: SẮC KÝ KHÍ

1. Khái niệm liên quan

Sắc kí, sắc phổ, phương trình Nernst's về sự phân bố (số lượng đĩa lý thuyết), đầu dò dẫn nhiệt.

2. Nguyên tắc

Qui trình sắc kí cho phép tách một hỗn hợp các chất với sự có mặt của pha tĩnh và pha động. Trong sắc kí khí pha động là khí. Pha động sẽ chuyển hỗn hợp các chất qua cột tách với tốc độ dòng không đổi. Cân bằng được thiết lập giữa pha tĩnh và các chất khác nhau do vận tốc di chuyển khác nhau của các cấu tử (cân bằng của sự phân bố, quá trình hấp thụ, giải hấp thụ).

Ở cuối cột có một đầu dò, đầu dò này có thể xác định được những chất khác nhau dựa trên sự khác nhau về tính dẫn nhiệt. Tín hiệu của đầu dò phát ra là hàm số theo thời gian (sắc phổ)

Sự dẫn nhiệt khác nhau của khí mang và các chất gây ra sự biến đổi của đầu dò, đầu dò này được đặt tại mạch cầu Wheatstone. Tín hiệu điện đi ra được ghi lại ra giấy và đó là một hàm theo thời gian (sắc phổ).

3. Nhiệm vụ

- Xác định thời gian lưu của những chất khác nhau và biểu diễn sự tách sắc kí của hỗn hợp khí butane.
- Tách và nhận biết thành phần của hỗn hợp 2 thành phần gồm ethanol và ethylacetat.

4. Dụng cụ, hóa chất và thiết bị

- Cobra3 unit	12153.00	1
- Nguồn cung cấp 12V/2A	12151.99	1
- Cáp truyền dữ liệu	14602.00	1
- Software	14520.61	1
- Dây nối, l = 250mm màu đỏ	07360.01	1

- Dây nối, l = 250mm màu xanh	07360.04	1
- Bộ phận điều khiển sắc ký	36670.99	1
- Đầu dò sắc ký	36670.10	1
- Ống bao bằng thủy tinh	02615.00	1
- Cột tách sắc ký	36670.00	1
- Nút cao su	02615.03	1
- Đo lưu lượng bằng bọt xà phòng	36675.00	1
- Chân đỡ hình chữ H	02009.55	1
- Thanh đỡ, l = 750mm	37692.00	2
- Kẹp góc phải	37697.00	6
- Kẹp vạn năng	37715.00	6
- Xylanh 10 μ l	02607.00	1
- Xylanh 1 ml	02593.03	1
- Kim tiêm, 0.45 x 12mm	02598.04	1
- ống thủy tinh, thẳng l = 80 mm	36701.65	1
- Nhiệt kế -10...100 ⁰ C	38056.00	1
- Đồng hồ bấm giây	03071.01	1
- Bình khí Heli	41776.00	1
- Chân đỡ bình khí He	41774.00	1
- Van giảm áp	33481.00	1
- Bộ phận gia nhiệt, 100 ⁰ C	08492.93	1
- Bộ phận cài đặt của bể điều nhiệt	08492.01	1
- Bể điều nhiệt dung tích 6l	08487.02	1
- Ống cao su, chân không	39286.00	2
- Ống cao su	39282.00	6
- Kẹp ống d = 8...12mm	40995.01	7
- Kẹp ống d = 12...20mm	40996.01	2
- Cân	48852.93	1
- Bình cầu 500ml	35862.00	
- Bơm chân không bằng nước	02728.00	
- Bình bảo vệ với áp kế	34170.88	
- Muỗng	33398.00	
- Phễu thủy tinh	34457.00	
- Bóp cao su	39275.03	
- Becher 150ml	36003.00	
- Van chỉnh tinh	33499.00	
- Khí nén n-butan	41773.11	
- Khí nén iso-butan	41773.12	
- Bông thủy tinh	31773.03	
- Chromosorb	31514.04	
- Dinonylphthalate	31276.10	

- Acetone 250ml 30004.25
- Rượu etylic tuyệt đối 500ml 30008.50
- Etylacetat 250ml 30075.25
- Nước cất 5l 31246.81
- Dung dịch xà phòng



Hình 1: Sơ đồ hệ thống thí nghiệm

5. Lắp đặt và vận hành

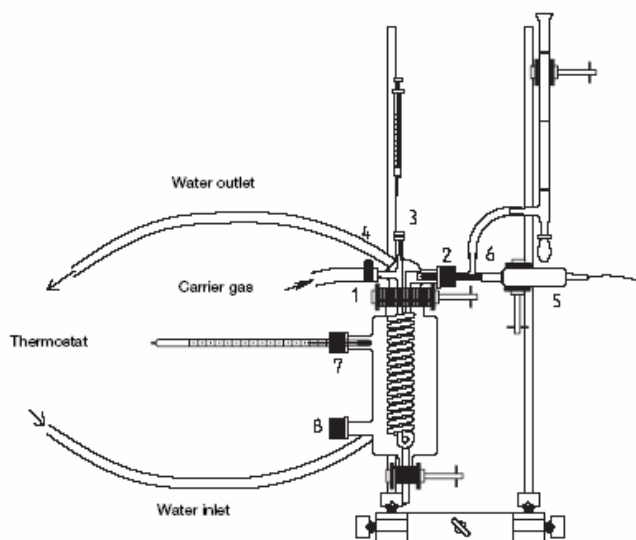
Chuẩn bị thí nghiệm như hình 1.

Chuẩn bị pha tĩnh cho cột tách khí bằng cách rót acetone vào 10g Chromosorb trong bình đáy tròn cho tới khi được một lớp mỏng chất lỏng phía trên Chromosorb. Thêm vào bình cầu trên một dung dịch gồm 1,11g dinonylphthalate và 10ml dung dịch acetone, lắc mạnh hỗn hợp trong vài phút. Đặt bình trong một đĩa đựng nước ấm và sử dụng bơm chân không bằng nước để làm giảm áp suất trong bình, lúc này acetone bắt đầu sôi nhẹ. Chú ý, gắn teflon xung quanh cổ bình cầu.

Để thu hồi acetone, ta đặt thêm một bình an toàn vào giữa bình cầu và bơm chân không bằng nước. Trong suốt quá trình bay hơi của acetone, ta thường xuyên lắc bình cầu cho đến khi Chromosorb khô lại và chuyển màu sáng lên giống với màu Chromosorb ban đầu. Khi acetone đã bay hơi hết, thu gom acetone từ bình an toàn vào bình thu hồi chứa các dung môi hữu cơ. Sau đó sấy Chromosorb ở 100⁰C trong vòng từ 5 - 6 giờ. Một điều hết

sức quan trọng là pha tĩnh trong cột sắc kí phải khô ráo hoàn toàn và không có bất kỳ dù là một lượng nhỏ dung môi.

Đổ pha tĩnh đã chuẩn bị vào cột bằng cách sử dụng phễu và bơm chân không bằng nước. Để làm được điều đó người ta dùng một que nhỏ để đẩy bông thủy tinh vào một đầu của cột tách. Sau đó, nối đầu ống thủy tinh vào bơm chân không bằng ống cao su và hút khí từ cột. Lúc này một tay giữ cột và nghiêng sao cho phễu được giữ ở đầu nối thủy tinh GL18 (đầu còn lại). Đổ pha tĩnh đã chuẩn bị và chia thành nhiều phần cho vào phễu, ngay lập tức nó sẽ được hút ngay vào trong cột bằng luồng không khí. Cần thận giữ ống thủy tinh bằng tay kia. Ta phải chắc chắn rằng cột phải được đổ đều. Khi cột đầy ta đóng đầu còn lại bằng bông thủy tinh nhưng đã thực hiện cho đầu kia. Tuy nhiên không được ấn quá chặt, nếu không trở lực của dòng khí vận chuyển trong cột tách quá cao khi cột đi vào hoạt động. Mặt khác chúng phải đủ chắc chắn để ngăn không để khí mang tạo áp lực đẩy pha tĩnh ra khỏi cột.



Hình 2: Cấu tạo của hệ thống sắc ký

Lắp đặt cột tách vào trong ống bao thủy tinh điều nhiệt và đặt chúng ở vị trí thẳng đứng bằng hai kẹp thẳng nằm ở bên trái thanh đỡ. Sau đó nối với bộ điều nhiệt tuần hoàn nằm trong bể lớn bằng nhựa và có thể tích là 6l (bể điều nhiệt), với ống bao thủy tinh bên ngoài bằng ống cao su sao cho nước vào ống bao thủy tinh bên ngoài từ phía dưới. Dòng nước chảy xung quanh cột tách và ra ngoài bằng một ống ở gần đỉnh cột tách.

Đặt một nhiệt kế vào ống thủy tinh hình ống của ống bao thủy tinh bên ngoài để kiểm tra nhiệt độ. Trước khi cài đặt, cần phải kiểm tra hệ thống tuần hoàn nước (từ bộ phận điều nhiệt đến cột sắc kí và ngược lại) để kiểm tra hệ thống đồng thời làm đầy nước trong ống bao thủy tinh bên ngoài (tránh tạo thành nhiều bọt khí). Trong khi làm việc này, ta kiểm tra các lỗ rò rỉ trong hệ thống nước tuần hoàn và loại chúng ra nếu cần thiết. Nếu cài đặt phần này hoạt động đúng ta cài đặt phần còn lại của thiết bị thí nghiệm theo chuỗi sau đây:

Nối ống chịu áp lực từ bình khí He đến ống nối thủy tinh (1). Do ống này phải chịu áp lực cao trong suốt quá trình thí nghiệm nên hai đầu phải được siết chặt bằng bằng các kẹp ống.

Đặt đầu dò (5) vào bên trong đầu nối thủy tinh (2) và giữ chặt bằng kẹp ống. Kết nối đầu dò thông qua ống thủy tinh hình ống (6) có nối với dụng cụ đo bọt xà phòng, trong đó có đổ sẵn 1 đến 2 ml dung dịch xà phòng. Ta có thể thường xuyên thêm một lượng nhỏ dung dịch xà phòng vào lưu lượng khí thông qua bóp cao su. Bọt xà phòng được tạo thành theo cách này có thể dễ dàng quan sát cho việc đo vận tốc dòng khí.

Nối đầu dò với bộ phận điều khiển sắc kí khí, mà nó đóng vai trò cung cấp nguồn điện và hiệu chỉnh đầu dò thông qua dây cáp đồng trục.

Cẩn thận: Chỉ mở bộ phận điều khiển khi có khí di chuyển qua để tránh làm hư đầu dò do quá nhiệt.

Nối Cobra3 Chem - Unit vào ổ cắm của bộ điều khiển. Để làm điều này, sử dụng hai cáp nối để nối bộ phận ghi của thiết bị điều khiển vào thiết bị Chem - Unit channel Analog In. Nối Chem - Unit vào đầu vào của máy tính bằng sợi dây truyền dữ liệu.

Lắp một nắp cao su kín trên miệng ống tiêm của cột tách thủy tinh như là septum. Bật hệ thống điều nhiệt với bơm tuần hoàn. Ở nhiệt độ phòng thì vừa đủ để tách khí, nhưng nói chung ta cần nhiệt độ cao hơn khi tách hỗn hợp chất lỏng.

Khi nhiệt độ đã đạt đến ngưỡng cần thiết lúc này ta mới cho khí (He) từ từ vào cột tách. Điều chỉnh tốc độ dòng khí bằng van giảm áp trên bình chứa He khoảng 30 ml/phút (đo bằng dụng cụ đo bọt xà phòng). Đo vận tốc của bọt xà phòng như sau:



Hình 3: Dụng cụ lấy khí

Ấn vào bầu cao su có chứa 2 ml dung dịch xà phòng để tạo một ít bọt xà phòng ở phần trên của ống thủy tinh. Khí đi vào mang theo bong bóng lên trên ống. Đo thời gian một bọt bong bóng đi từ điểm mốc 0 đến mốc 5 hoặc mốc 10ml bằng đồng hồ bấm giây. Tính vận tốc dòng khí (ml/phút) từ giá trị này. Ví dụ khi một bọt xà phòng tới mốc 10 ml trong 15 giây, ta đo vận tốc khí trong cột tách là 40 ml/phút.

Đổ đầy nước vào erlen cổ nhám. Nối ống thủy tinh trên erlen với bình khí (n-butane, iso butane, camping gas) bằng ống cao su dài. Mở van để khí đi vào erlen, nó tạo áp lực đẩy nước đi vào phễu nhựa gắn phía trên erlen. Sau khi đầy, đóng ống với nút đậy cao su. Để ngăn không cho khí bị ép ra ngoài erlen do áp suất của nước tác động lên nó đậy phễu bằng nút cao su. Nút này sẽ được lấy ra sau đó.

6. Qui trình

6.1. Tách và xác định đồng phân của butan

Quá trình tách hỗn hợp butan được thực hiện ở nhiệt độ phòng. Bất bộ điều nhiệt tuần hoàn, nhưng không làm nóng nước (cài đặt nhiệt độ ở 30°C).

Khởi động chương trình “Measure” và chọn “Cobra 3 Chem - Unit”. Cài đặt sự lựa chọn như sau: “Get value every 300 ms” trong “X - data” chọn “Time” bắt đầu và kết thúc chương trình bằng bàn phím, và trong đầu Channel chọn “Voltage” (như hình 4). Chọn hợp “Preferences” chọn “Voltage” và chọn chế độ điện thế hoạt động ở chế độ đo “±3V” và cũng

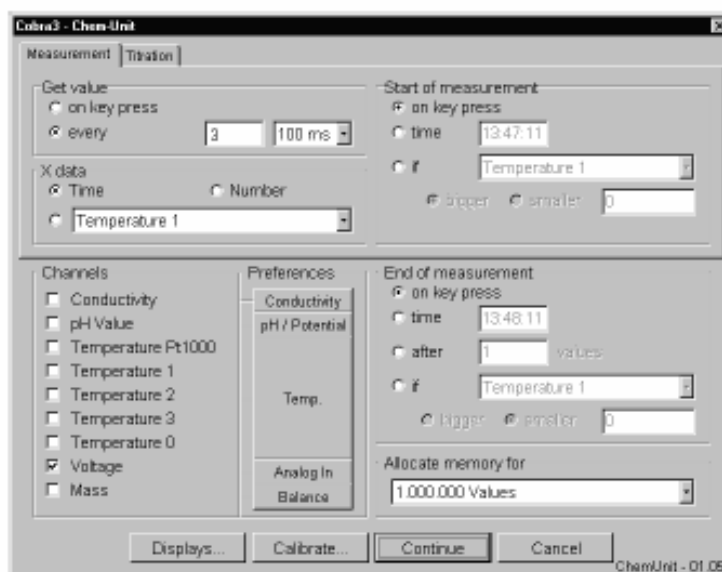
chọn “Average over 1 valuve” (như hình 5). Sau khi đóng cửa sổ này chọn chế độ “Displays”. Cài đặt từ -0,2 đến 1V (như hình 6). Trong menu “Digital” cài hiển thị Digital 1 là “Voltage” các phần khác thì “off”. Màn hình hiển thị này chỉ đóng vai trò điều khiển.

Trong phần <Analog> chọn <off> cho tất cả các hiển thị, trong khi đó trong <Diagrams> chọn <Line diagram> trong Diagram 1, chọn <Voltage> trong Diagram 1a và chọn <off> trong Diagram 1b và 1c. Cài đặt chế độ <0 - 300s> và chọn <Scroll> (như hình 7). Đóng cửa sổ này. Kết thúc cài đặt bằng <Continue>.

Sau đó màn hình hiển thị đo được mở. Mở rộng sơ đồ sao cho chiếm khoảng 2/3 diện tích màn hình. Để hiển thị số ở diện tích bên dưới của màn hình. Các giá trị đo được kiểm soát tại đây.

Bật công tắc điều khiển vài phút trước khi bắt đầu đo (nhớ, chỉ bật khi khí mang chảy qua, tránh trường hợp quá nhiệt ở đầu dò). Giữ nút “Grob” ở vị trí đó một lát, sau đó điều chỉnh đến giá trị đường nền 0V. Sau 3 phút, kiểm tra lại màn hình hiển thị. Nếu các giá trị đo thay đổi nhiều, thì nhấn nút “Grob” 1 lần nữa. Nếu vẫn chưa đạt ta vặn nút “Fein” để đạt giá trị xấp xỉ 0 (V).

Mở van Heli và sử dụng dụng cụ đo bọt xà phòng (với bầu cao su chứa 1-2 ml dung dịch xà phòng) để điều chỉnh tốc độ dòng Heli 30 ml/ph (10ml/20s). Ấn vào bầu cao su để tạo và định vị bọt xà phòng.



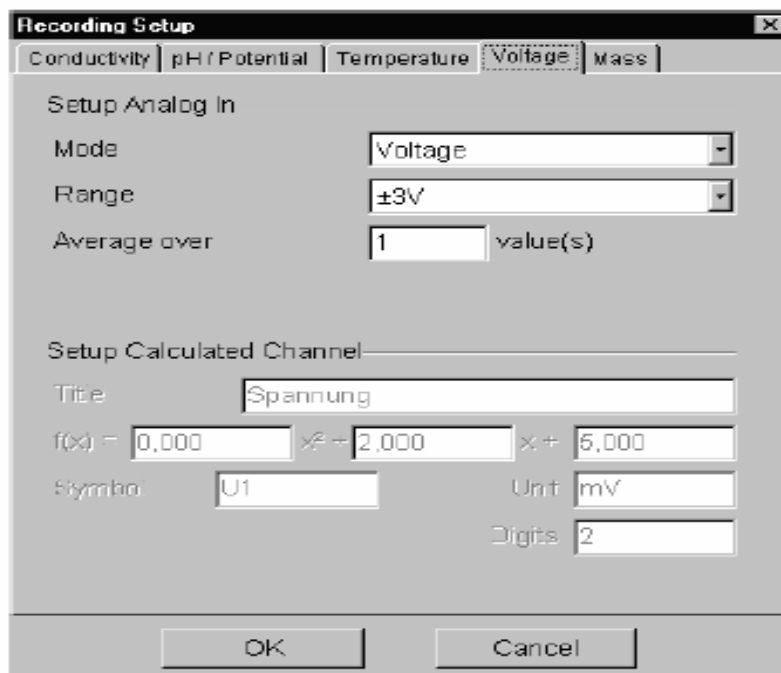
Hình 4

Để thực hiện quá trình tách sắc ký khí, trộn n-butane và iso-butan trong ống tiêm 1ml bằng kim tiêm, hút 0,5 ml mỗi chất từ erlen chứa khí đã chuẩn bị vào ống tiêm.

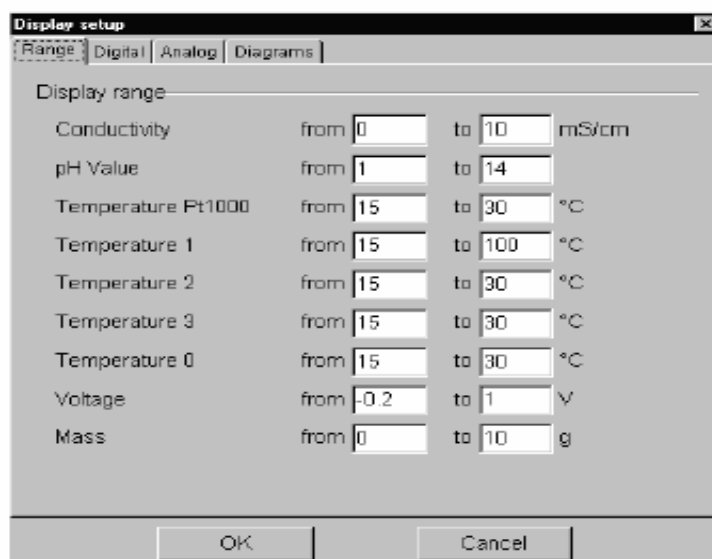
Bắt đầu thu thập dữ liệu từ máy tính, sau đó cẩn thận đưa sâu đầu ống tiêm vào septum và nhanh chóng nhấn ống pittong (nếu có thể hãy thực hiện động tác này vài lần, để đảm bảo toàn bộ mẫu đã được đưa vào). Rút ống tiêm ra khỏi septum. **Chú ý điểm bắt đầu tách - thời gian tiêm - máy tính sẽ bắt đầu ghi lại.**

Để nhận biết các peak riêng lẻ, chuẩn bị trộn một hỗn hợp khác gồm 2 khí, như trong lần đầu nhưng dùng 0,2 ml iso-butane và 0,8 ml n-butane, lần sau đó là 0,8 ml iso-butane và 0,2 ml n-butan. So sánh kết quả của sắc ký khí với màng sắc phổ ban đầu (pha trộn 1:1).

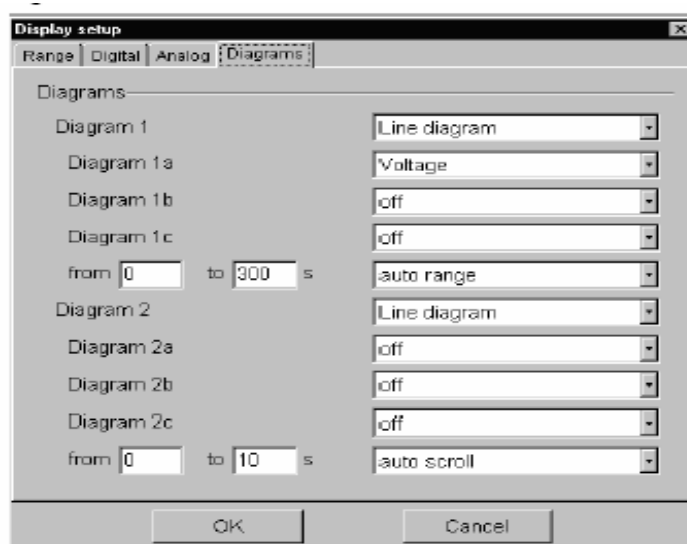
Hỗn hợp khí butan trong bình khí có thể tách ra theo cách tương tự. Thêm vào hỗn hợp khí trên là 2 đồng phân n - butane và iso-butan, được tiêm vào cột để tách. Thay đổi nắp cao su (septum) sau một vài lần tiêm, vì nó sẽ rò rỉ sau vài lần tiêm. Ngừng lưu thông khí lại trước khi thay đổi septum.



Hình 5



Hình 6



Hình 7

6.2. Tách hỗn hợp etanol và etyl acetat

Dùng 2 ống tiêm (1 ml) lấy mỗi chất etanol và etylacetat 1ml cho vào lọ nhỏ có nắp. Hỗn hợp này được chứa trong lọ nhỏ có thể bảo quản được một thời gian ngắn để dùng sau này. Thực hiện quá trình tách khí ở 80°C. Cài đặt bộ điều chỉnh nhiệt độ đến nhiệt độ này và đợi cho đến khi cặp nhiệt độ cắm trong vỏ ngoài bằng thủy tinh (glass jacket) ổn định ở 80°C. Qui trình tách sắc ký khí tiếp theo hoàn toàn tương tự như mô tả trong phần 1. Hút 5µl hỗn hợp, không có bong bóng, vào trong ống tiêm 10µl. Bắt đầu đo, cẩn thận đưa kim tiêm vào sâu xuyên qua septum, dùng tay còn lại ép

nhau. Lấy ống tiêm ra khỏi cột nhanh chóng (nhưng cẩn thận, kim rất dễ gãy).

Đối với quá trình xác định ester, tiêm một hỗn hợp đầu gồm 4 μ l hỗn hợp và 2 μ l êtyl acetat.

7. Lý thuyết:

Quá trình tách sắc ký của hỗn hợp các chất xảy ra giữa pha tĩnh là pha mà cột sắc ký đã được nhồi đầy và pha động là pha di chuyển với tốc độ dòng khí qua cột tách không đổi. Trong sắc ký khí, pha động là khí: nó được gọi là khí mang. Đối với quá trình tách các chất, các hàm đặc trưng có thể được sử dụng (ví dụ: hấp thụ, phân bố, trao đổi ion, gel thẩm thấu). Sắc ký khí thường được sử dụng như là phép ghi sắc phân phối. Trong trường hợp này pha tĩnh bao gồm chất rắn nền mà trên bề mặt có một lớp chất lỏng mỏng mà pha tĩnh đã được xác định chính xác. Trong các điều kiện về đẳng nhiệt, đẳng áp quy luật phân bố Nernst dưới đây là cơ sở cho việc thiết lập cân bằng về phân bố:

$$K = \frac{a_A^I}{a_A^{II}}$$

K: hệ số phân bố Nernst

a_A^I : hoạt độ của nguyên liệu A ở pha 1

a_A^{II} : hoạt độ của nguyên liệu A ở pha 2

Khi một chất chuyển đến cột tách, phần lớn cân bằng được thiết lập cho phù hợp với nguyên tắc chọn lọc hay phân bố Craig. Chất hoạt động mạnh trong pha tĩnh thì sẽ di chuyển qua cột tách chậm, ngược lại chất hòa tan kém trong pha tĩnh thì di chuyển nhanh qua cột.

Tương tự đối với sự chưng cất, khả năng tách của một cột được biểu diễn qua số mâm lý thuyết. Số mâm lý thuyết càng lớn thì khả năng tách càng tốt hơn. Số đĩa lý thuyết N có thể tính là thương số của chiều dài cột và chiều cao của đĩa mâm lý thuyết H:

$$N = \frac{L}{H}$$

Trong đó:

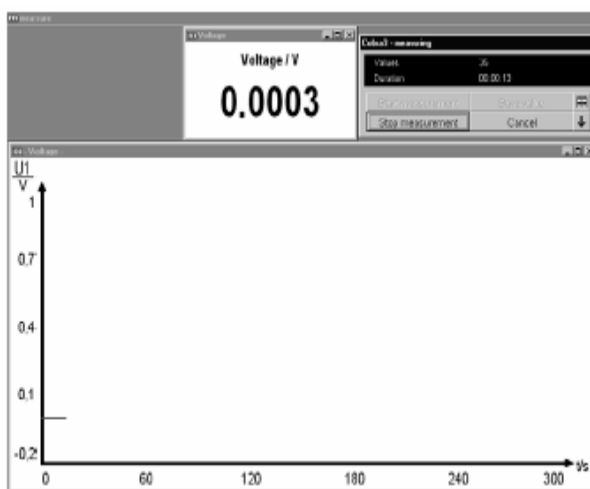
N: Số mâm lý thuyết

L: chiều dài cột

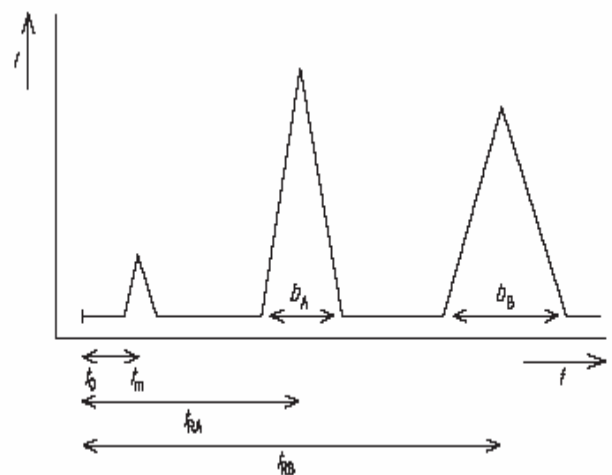
H: chiều cao tương ứng mỗi mâm lý thuyết.

Chiều cao mâm lý thuyết được tính toán trực tiếp từ sắc ký đồ. Hình 9 miêu tả đặc điểm về số lượng cái mà có thể đọc từ sắc ký đồ. Cường độ của tín hiệu là một hàm theo thời gian. Thời gian động là thời gian mà khí không được cột giữ lại cần đi qua cột. Từ sắc ký đồ chiều cao tương ứng của mâm lý thuyết có thể xác định được. Đó chính là khả năng tách của cột.

$$H = \frac{b^2 L}{16 t^2 R}$$



Hình 8



Hình 9

Thời gian lưu thì dùng để xác định các chất (định tính). Thời gian lưu là tính chất đặc trưng cho một chất cụ thể ở những điều kiện nhất định.

Khu vực dưới mỗi peak của mỗi chất cung cấp thông tin định tính. Với những mũi (peak) nhọn, chiều cao mũi có thể dùng để tính trực tiếp cho việc định lượng.

I: Cường độ của tín hiệu

t_0 : thời gian bắt đầu

t_m : thời gian động (thời gian chết)

t_{RA} : thời gian lưu của chất A

t_{RB} : thời gian lưu của chất B

b_a : bề rộng mặt đáy của chất A

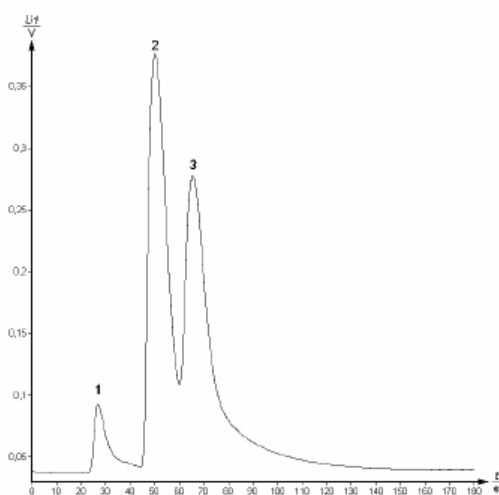
b_b : bề rộng mặt đáy của chất B

8. Lý thuyết và kết quả

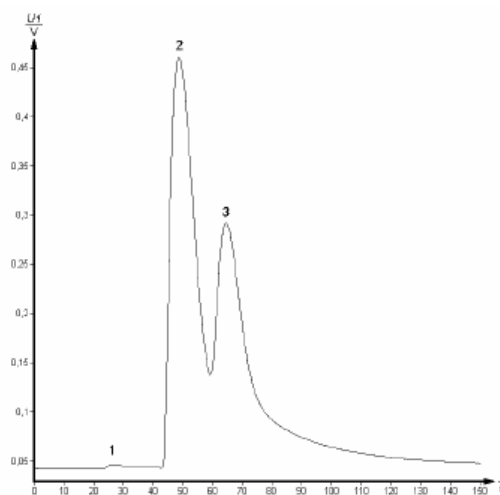
Những kết quả sẽ khác nhau với những cột tách khác nhau. Với những điều kiện được đưa ra như trên thì kết quả đạt được như sau:

8.1 Quá trình tách các đồng phân của butane

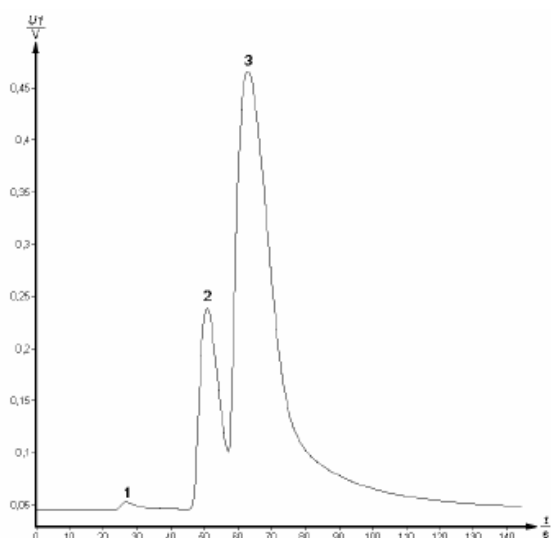
Hai đồng phân của butane có thể tách bởi sắc kí khí, và được vẽ trên sắc kí đồ (hình 10 - 16). Khi tỉ lệ giữa các đồng phân là 1:1 thì sắc kí đồ này (hình 10) được so sánh với những sắc kí đồ khác mà trong đó hỗn hợp khí gồm một khí có thành phần nhiều hơn (hình 11 - 12), có thể thấy rằng thay đổi đó liên quan đến chiều cao peak. Sự tăng lên của mũi được cho là liên quan đến tỉ lệ 1:1 với các đồng phân được phân chia vượt mức, và độ giảm của mũi cũng là do liên quan đến sự phân chia (giảm xuống).



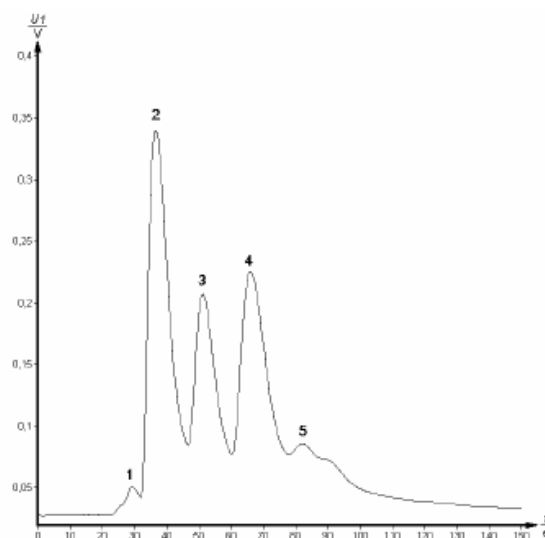
Hình 10



Hình 12



Hình 11



Hình 13

Có thể xác định được rằng trong sự tách này iso-butane (mũi 2) ra khỏi cột tách trước n-butane (mũi 3) (hình 11 và 12). Mũi 1 của sắc kí khí được tạo ra là do một lượng vết của khí được tiêm vào với mẫu.

Kết quả của sự tách hỗn hợp khí từ burner cartridge là sắc kí đồ với 5 mũi (hình 13). Mũi đầu tiên có thể được quy là không khí. Sự so sánh sắc kí đồ từ hình 10 đến 12 cho phép kết luận mũi 3 là iso-butane và mũi 4 là n-butane. Mũi 2 là propane cũng có mặt trong hỗn hợp khí đốt.

Tính đúng đắn của sự phân chia này có thể được giải thích bởi sự di chuyển của sự tách sắc kí, mỗi loại hỗn hợp khí đốt được hòa trộn với một lượng nhỏ khí nguyên chất (hình 14 - 16). Propane đã không được dùng ở đây nhưng về nguyên tắc có thể tham gia vào quá trình tách rời. Một mũi sắc kí nữa được tìm thấy trong sắc phổ từ hình 13 tới 16 (mũi 5). Đó là kết quả của một lượng nhỏ 1,3-butadien, điều này phù hợp với nhãn trên bình khí, nó được chứa trong hỗn hợp khí.

Kết quả xác định được trong thực nghiệm có thể giải thích như sau. Các đồng phân của butane khác nhau về nhiệt độ sôi. Isobutane là phân tử hình cầu có lực tương tác phân tử yếu và có điểm sôi tại $-11,7^{\circ}\text{C}$ trong khi n-butane là phân tử thẳng và vì vậy nó được nở ra với lực bám dính lớn hơn, kết quả là điểm sôi của nó cao hơn $-0,5^{\circ}\text{C}$. Vì vậy iso-butane sẽ ra khỏi cột trước n-butane.

Sự tách của hỗn hợp khí miêu tả dưới đây dưới những điều kiện như sau:

Nhiệt độ cột tách	:	22°C
Tốc độ dòng khí mang	:	30 ml/phút, He
Tổng lượng khí bơm vào	:	1 ml khí/ hỗn hợp khí

Thành phần của hỗn hợp khí:

Hình 10: 0,5 ml iso-butane + 0,5 ml n-butane

Hình 11: 0,2 ml iso-butane + 0,8 ml n-butane

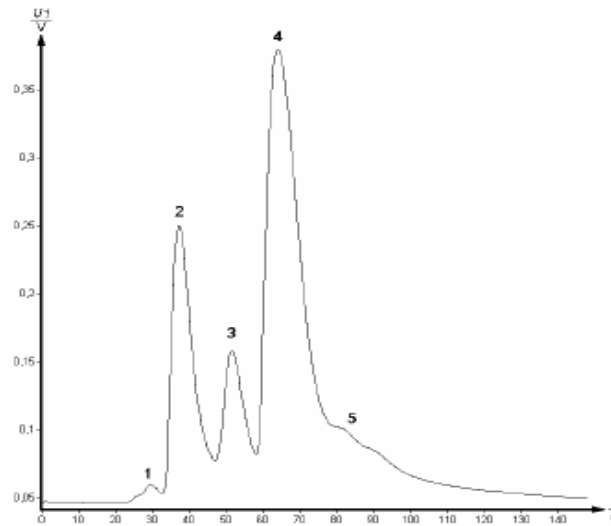
Hình 12: 0,8 ml iso-butane + 0,2 ml n-butane

Hình 13: 1,0 ml camping gas

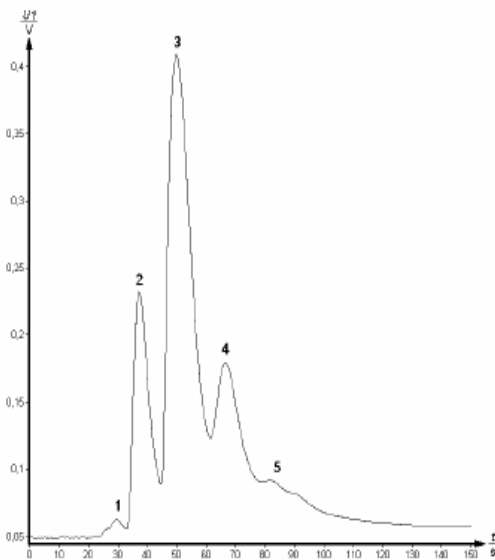
Hình 14: 0,6 ml camping gas + 0,4 ml n-butane

Hình 15: 0,6 ml camping gas + 0,4 ml iso-butane

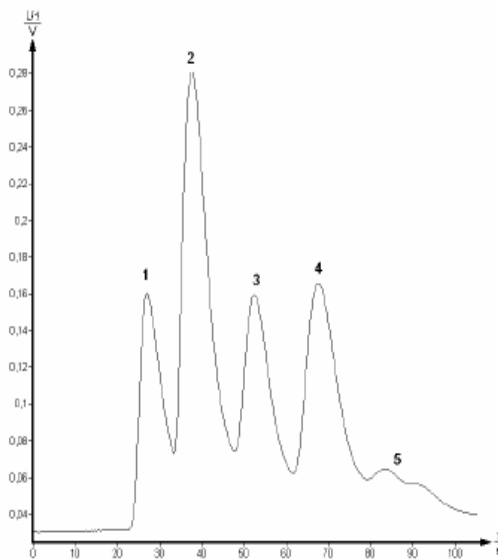
Hình 16: 0,7 ml camping gas + 0,3 ml không khí



Hình 14



Hình 15



Hình 16

8.2 Quá trình tách hỗn hợp ethanol và ethylacetat

Sự tách hỗn hợp ethanol và ethylacetat (tỉ lệ về thể tích 1:1) cung cấp một sắc kí đồ với hai mũi (hình 17). Mũi 1 trong sắc kí đồ này là ethanol và mũi 2 là ester. Điều này có thể giải thích đơn giản bằng lần tách thứ hai dùng 4 μ l của hỗn hợp và hút 2 μ l của ester cho vào xy lanh microlite. Sắc kí đồ của quá trình tách này miêu tả một sự khác biệt khá lớn, phụ thuộc vào độ lớn của mũi 2 với mũi 1 (hình 18), điều đó đưa đến một nhận xét rằng mũi 2 chính xác là ester. Phép tách sắc kí của hỗn hợp ethanol và ethylacetat được diễn ra dưới điều kiện như sau:

- Nhiệt độ cột tách : 80⁰C
- Tốc độ dòng khí mang: 30ml/phút, He

Thành phần của hỗn hợp phân tích:

- Hình 17: 5 μ l hỗn hợp (ethanol/ester = 1/1)
- Hình 18: 4 μ l hỗn hợp + 2 μ l ester

Nếu như quá trình tách sắc kí khí tách chính xác theo nhiệt độ sôi thì chất có điểm sôi thấp sẽ được tách ra khỏi cột trước một chất có điểm sôi cao. Có thể thấy điều đó trong ví dụ này, tuy nhiên rõ ràng là ethylacetat ra khỏi cột muộn hơn ethanol dù nó có điểm sôi nhỏ hơn ethanol là 1,44K (điểm sôi của ethylacetat là 77,06⁰C; ethanol là 78,5⁰C).

Vì vậy sắc kí khí cho phép tách hỗn hợp ra những thành phần riêng lẻ, những thành phần này không thể tách rời bởi quá trình chưng cất, như là hỗn hợp đẳng phí hay là hỗn hợp những chất có điểm sôi tương tự nhau. Đặc tính của sự tách có thể được cải thiện tốt hơn bằng việc thay đổi các chế độ.

9. Những điều cần chú ý

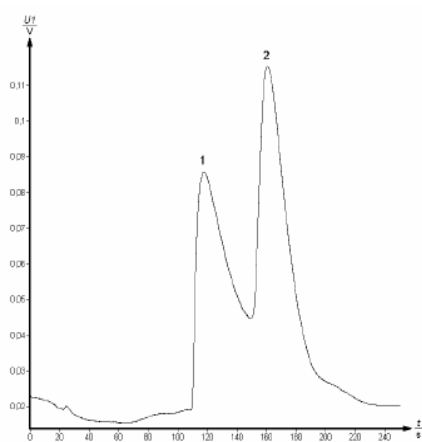
Việc sử dụng sắc kí để tách các chất đã được chứng minh là một phương pháp tốt trong phân tích. Phương pháp này có thể tách được một lượng rất nhỏ của hỗn hợp thành các thành phần, và chúng có thể được nhận biết bởi những đầu dò thích hợp. Trong thí nghiệm được miêu tả ở đây sắc phổ có thể được tập hợp dễ dàng từ những thành phần riêng biệt, và vì vậy nó có những lợi ích riêng, đó là cấu trúc và công thức là những yếu tố cần thiết của sắc kí thì sinh viên có thể hiểu được. Chế độ phát hiện được thực hiện bằng cách sử dụng đầu dò dựa vào một điện trở NST. Nó nhận biết được một lượng nhỏ khí dựa vào sự khác nhau về độ dẫn nhiệt. Tín hiệu phát ra đi qua bộ điều khiển với bộ khuếch đại đến đầu vào của giao diện Cobra 3, và sau đó vẽ đồ thị và đánh giá. Cột tách khí dùng trong sắc kí khí thì được đổ đầy với dinonylphthalate, như đã được hướng dẫn ở trên. Mặc dù chỉ có cột tách được sử dụng để tách hỗn hợp các chất, nhưng vẫn sử dụng glass jacket, để nó giữ cho nhiệt độ ổn định thông qua bộ điều nhiệt tuần hoàn.

Điều này rất quan trọng vì vị trí của các mũi của các chất (thời gian lưu) phụ thuộc rất nhiều vào nhiệt độ, trong các yếu tố đó thì nhiệt độ thay đổi thất thường làm cho đường nền không được ổn định. Heli có thể được

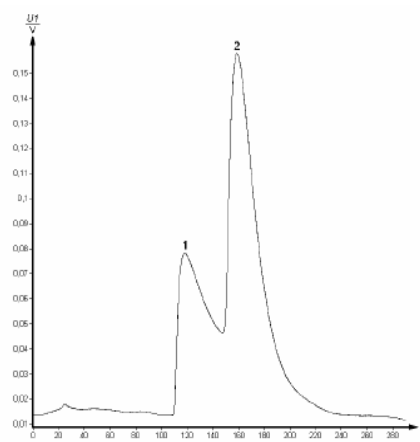
dùng làm khí mang (pha động) trong phép sắc ký này. Tốc độ dòng khí có thể được điều chỉnh và quan sát bằng dụng cụ đo tốc độ bọt xà phòng.

Thành phần của khí đốt có thể thay đổi thất thường. Trong đó có thể không có propane, hoặc có thể chỉ có n-butane. Thành phần của khí trong bình cần phải kiểm tra trước khi dùng khí để thực nghiệm.

Ở đây chúng ta không thảo luận về lý thuyết của phương pháp sắc kí. Thí nghiệm này chỉ đơn thuần là minh họa rõ nét cho những nguyên tắc. Những miêu tả chính xác hơn và bao quát hơn sẽ được tìm thấy trong các tài liệu kĩ thuật.



Hình 17



Hình 18

BÀI 6: XÁC ĐỊNH TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG VÀ NĂNG LƯỢNG HOẠT HÓA CỦA PHẢN ỨNG THỦY PHÂN $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ BẰNG HCl

1. Khái niệm liên quan

Tốc độ phản ứng, hằng số tốc độ phản ứng, phản ứng bậc 1, phản ứng bậc 2, phương trình Arrhenius, năng lượng hoạt hoá.

2. Nguyên lý

Trong dung dịch axit, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ thủy phân thành $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ và CH_3COOH theo bậc giả định là 1. Lượng axit tạo thành được chuẩn độ bằng phương pháp chuẩn độ kiềm, từ phương pháp này có thể rút ra kết luận nồng độ của este phụ thuộc vào thời gian.

3. Nhiệm vụ

- Xác định hằng số tốc độ phản ứng cho phản ứng thủy phân $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ bằng acid HCl ở 2 nhiệt độ khác nhau (hay nhiều hơn).
- Tính toán năng lượng hoạt hóa của phản ứng theo nhiệt độ từ các hằng số tốc độ đo được.

4. Dụng cụ, hóa chất và thiết bị



Hình 1: Sơ đồ hệ thống thí nghiệm

- Ống xoắn gia nhiệt	08492.93	1
- Bộ điều khiển ống xoắn gia nhiệt	08492.01	1
- Bể điều nhiệt, 6l	08487.02	1
- Ống cao su d = 6mm	39282.00	2
- Màn hình hiển thị nhiệt độ	07050.00	1
- Đầu dò nhiệt NiCr-Ni	13615.03	1
- Đồng hồ bấm giây	03071.01	1
- Bếp điều nhiệt có khuấy từ	35720.93	1
- Cá từ l = 15mm	46299.01	1
- Cá từ l = 30mm	462.99.02	1
- Thanh đỡ l = 500mm	02022.05	1
- Thanh đỡ l = 750mm	37694.00	2
- Buret, 50ml	37720.00	1
- Kẹp góc phải	37697.00	4
- Kẹp vạn năng	37715.00	4
- Ống đong 100 ml	36629.00	1
- Bình định mức, 1000ml	36552.00	1
- Pipet 5ml	36577.00	2
- Pipet 100ml	36582.00	1
- Bóp cao su	39275.03	1
- Đĩa thủy tinh, 1000ml	46245.00	1
- Erlen, 250ml, cổ rộng	36134.00	2
- Erlen, 250ml, cổ chặt	36424.00	2
- Nút cao su 17/22mm	39258.00	2
- Becher 250 ml	36013.00	1
- Phễu thủy tinh	34457.00	1
- Bình tia 500ml	33931.00	1
- CH ₃ COOH, 250ml	30075.25	1
- HCl 1M, 1000ml	48454.70	1
- Dung dịch NaOH 1M, 1000ml	48329.70	1
- Dung dịch phenolphthalein 1%	31714.10	1
- Nước tinh khiết 5l	31246.81	1

5. Lắp đặt và vận hành

Lắp đặt dụng cụ như hình vẽ.

Chuẩn bị dung dịch NaOH 0,2M bằng cách lấy 200 ml dung dịch NaOH 1M cho vào bình định mức 1000ml, cho nước tới vạch chuẩn. Cho dung dịch NaOH 0,2M vào buret.

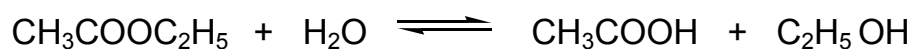
Dùng pipet lấy 100ml dung dịch HCl 0,1M cho vào bình erlen, đậy nắp cho vào bể ổn định nhiệt khoảng 15 phút ở 35⁰C (T₁).

Cho 5ml dung dịch CH₃COOC₂H₅ vào bình erlen chứa HCl, lắc vài lần rồi đặt vào bể ổn định nhiệt. Cứ sau các khoảng thời gian 10, 20, 30, 40, 50 phút, lấy 5ml hỗn hợp cho vào các erlen cổ rộng chứa sẵn 100 ml nước cất lạnh (5 bình), phản ứng sẽ dừng ngay lập tức. Chuẩn độ bằng dung dịch NaOH 0,2M với chỉ thị phenolphthalêin. Sau khi kết thúc chuỗi thí nghiệm thì lặp lại quá trình trên ở nhiệt độ 45⁰C (T₂).

Thể tích của NaOH tại thời điểm t₀ (V_{NaOH,0}: thể tích cần trung hòa lượng HCl lúc ban đầu) có thể được tính theo lý thuyết hoặc dựa vào kết quả thí nghiệm. Xác định V_{NaOH,0} để chuẩn độ hết 5ml HCl 0,1M.

Xác định thể tích NaOH ở thời vô cùng (phản ứng đã chuyển hóa hoàn toàn) bằng cách. Đem bình nón chứa hỗn hợp còn lại cho lên bếp, đun cách thủy (có khuấy từ) ở nhiệt độ khoảng 70⁰C trong vòng 30 phút. Làm nguội hỗn hợp rồi chuẩn độ bằng dung dịch NaOH 0,2M như trên.

6. Lý thuyết



Tốc độ phản ứng:

$$v_R = -\frac{dC_E}{dt} = k \cdot C_E \cdot C_W \cdot C_K$$

Với:

k: hằng số tốc độ phản ứng.

C_E, C_W, C_K: nồng độ của este, nước và xúc tác tại thời điểm t.

Vì nồng độ H₂O và H₃O⁺ là không đổi, vì vậy ta có:

$$-\frac{dC_E}{dt} = k' C_E$$

Lấy tích phân 2 vế, ta được:

$$\ln \frac{C_{E,0}}{C_E} = k \cdot t$$

Nồng độ của este $C_{E,0}$ và C_E tại thời điểm t_0 và t có thể thay bằng thể tích dung dịch NaOH cần cho quá trình trung hòa của các mẫu tại thời điểm bắt đầu ($V_{NaOH,0}$), trong quá trình phản ứng (V_{NaOH}) và sau quá trình chuyển hóa hoàn toàn ($V_{NaOH,\infty}$).

$$\ln \frac{V_{NaOH,\infty} - V_{NaOH,0}}{V_{NaOH,\infty} - V_{NaOH}} = \ln Q = k \cdot t$$

Trong đó:

$V_{NaOH,\infty}$: thể tích NaOH dùng để chuẩn độ ở thời điểm $t = \infty$

$V_{NaOH,0}$: thể tích NaOH dùng để chuẩn độ ở thời điểm bắt đầu

V_{NaOH} : thể tích NaOH dùng để chuẩn độ ở thời điểm t .

Thể tích $V_{NaOH,0}$ và $V_{NaOH,\infty}$ có thể được xác định bằng thí nghiệm hoặc được tính bằng cách sử dụng các phương trình sau:

$$V_{NaOH,0} = \frac{C_{HCl} \cdot V_1}{C_{NaOH}} \times \frac{100}{105}$$

Trong đó:

V_1 : thể tích mẫu (= 5ml)

C_{HCl} : nồng độ dung dịch HCl (= 1M)

C_{NaOH} : nồng độ dung dịch NaOH (= 0,2M)

$$V_{NaOH,\infty} = \frac{\rho_E \cdot V_E \cdot V_1}{M_E \cdot V_S \cdot C_{NaOH}} + V_{NaOH,0}$$

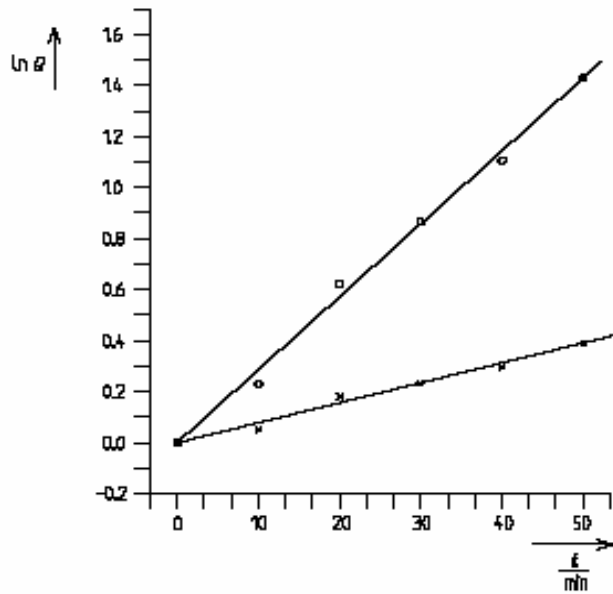
Trong đó:

ρ_E : khối lượng riêng của este

M_E : phân tử lượng este

V_E : thể tích dung dịch este

V_S : thể tích của dung dịch (= 105ml) tại thời điểm t_0 .



Hình 2: Đồ thị $\ln Q$ theo thời gian t , hệ số góc đường thẳng là k'

Năng lượng hoạt hóa được xác định theo phương trình Arrhenius:

$$k' = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Trong đó:

R: Hằng số khí ($= 8,31441 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

k_{\max} : Hằng số trước lũy thừa

Đối với 2 cặp giá trị đã biết có hằng số vận tốc k'_1 và k'_2 tương ứng với nhiệt độ T_1 và T_2 .

$$\ln k' = -\frac{E_A}{RT} + \ln k_0$$

Ta có:

$$\ln k'_1 = -\frac{E_A}{RT_1} + \ln k_0$$

$$\ln k'_2 = -\frac{E_A}{RT_2} + \ln k_0$$

Suy ra:

$$E_A = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \times \ln \frac{k'_2}{k'_1}$$

BÀI 7: VẬN TỐC PHẢN ỨNG THẾ HALOGEN

1. Khái niệm liên quan

Tốc độ phản ứng, quy luật phản ứng bậc 1 và 2, độ dẫn điện.

2. Nguyên tắc

Các nhóm halogen alkyl phản ứng trao đổi halogen nhanh trong dung môi thích hợp. Phản ứng thay thế này xảy ra theo cơ chế SN2. Vận tốc của chúng có thể được xác định một cách thuận lợi thông qua các lần đo độ dẫn điện.

3. Nhiệm vụ

- Đo độ dẫn điện của các dung dịch với các nồng độ khác nhau của NaI trong acetone.
- Xác định nồng độ của các chất đồng phản ứng của phản ứng propyl bromua với NaI trong acetone ở 30°C.
- Xác định hằng số tốc độ phản ứng.

4. Dụng cụ, hóa chất và thiết bị



Hình 1: Sơ đồ hệ thống thí nghiệm

- Thiết bị đo độ dẫn	13701.93	1
- Đầu dò nhiệt độ và độ dẫn	13701.01	1
- Bếp khuấy từ	35720.93	1
- Dụng cụ cài đặt nhiệt độ	35721.00	1
- Cá từ, l = 25mm	46300.01	1
- Cá từ, l = 50mm	46299.03	1
- Đồng hồ bấm giây	03071.01	1
- Dĩa cân	03065.20	1
- Thanh đỡ, l = 750mm	02023.20	1
- Kẹp góc phải	37697.00	3
- Kẹp vạn năng	37715.00	2
- Dĩa thủy tinh, 1000ml	46245.00	1
- Bình cầu 3 cổ	35677.15	1
- Ống sinh hàn	35815.15	1
- Ống thủy tinh thẳng, l = 80mm	36701.65	1
- Septum	02615.03	1
- Cân	48852.93	1
- Ống đong 100ml	36629.00	1
- Xylanh 1ml	02593.03	1
- Kim tiêm, 0.6 x 60 mm	02599.04	1
- Pipet	36590.00	1
- Bóp cao su	39275.03	1
- Phễu	34472.00	1
- Beaker 50 ml	36001.00	1
- Muỗng	33398.00	1
- Ống cao su, d = 6mm	39282.00	2
- Kẹp ống, d = 8...12mm	40996.01	4
- n - propyl bromide 250ml	31756.25	1
- Nal 50g	31634.05	1
- Aceton 250ml	30004.25	1

5. Lắp đặt và vận hành

Thí nghiệm được lắp đặt như hình 1. Rót 100ml aceton vào bình cầu đáy tròn được nhúng chìm vào bể chứa nước. Đặt cá từ thích hợp ở bình cầu đáy tròn và bể chứa nước, bắt đầu khuấy. Đặt điện cực đo độ dẫn điện

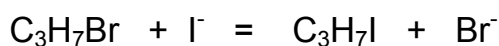
vào 1 cái cổ của bình cầu, nối điện cực với thiết bị đo độ dẫn, lựa chọn chức năng đo “độ dẫn điện riêng”. Cài đặt bộ cảm biến điện từ của máy khuấy từ ở 35⁰C và bật nguồn để gia nhiệt. Khi đã đạt đến nhiệt độ cài đặt, đo độ dẫn điện của dung môi nguyên chất mà giá trị có thể là vài mS/cm.

Thêm chính xác 6,805g (4,54.10⁻² mol) NaI, chia làm 7 phần, mỗi phần 0,97g cho vào cái cổ còn trống của bình cầu. Sau mỗi phần cho vào chờ muối phân hủy hoàn toàn và nhiệt độ đã được thiết lập (không thay đổi), trước khi đo độ dẫn điện. Ghi lại khối lượng NaI sau mỗi lần thêm vào và đo độ dẫn điện rồi vẽ đường cong “độ dẫn điện theo nồng độ NaI”.

Khi toàn bộ khối lượng NaI được thêm vào, bắt đầu thực hiện phép đo. Cổ thứ ba của bình cầu được gắn ống thủy tinh ngắn và đậy chặt bằng nút cao su. Tiêm 4,2ml propyl bromua (4,54.10⁻² mol ở 30⁰C) xuyên qua cái nút cao su và ngay lập tức đo độ dẫn của dung dịch (tại thời điểm t₀). Tiếp tục đo độ dẫn trong khoảng thời gian 5 phút một lần. Kết thúc quá trình đo sau 90 phút.

6. Lý thuyết

Phản ứng Finkelstein tiến hành theo cơ chế phản ứng S_N²



Vận tốc của phản ứng này là 1 hàm số phụ thuộc vào nồng độ của 2 chất phản ứng và nó tuân theo quy luật phản ứng bậc 2.

$$-\frac{dC_{\text{PrBr}}}{dt} = kC_{\text{PrBr}}C_{\text{I}^-} \quad (1)$$

Trong đó: k là hằng số tốc độ phản ứng

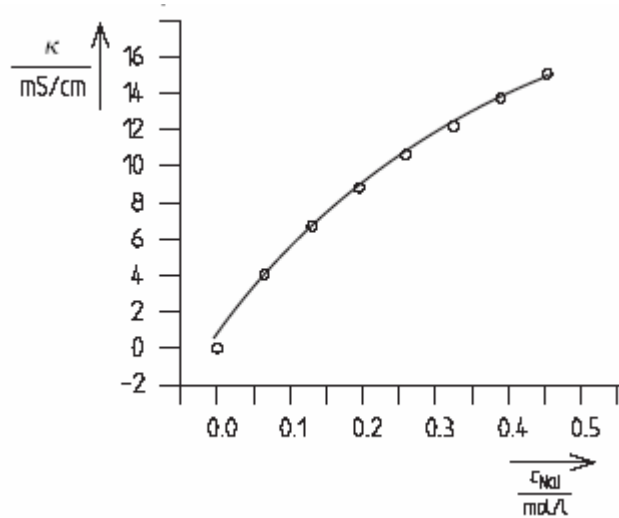
C_{PrBr}, C_{I⁻} là nồng độ propyl bromide và ion I⁻ tại thời gian t

Vì nồng độ đầu của C₃H₇Br và NaI bằng nhau (C_{PrBr,0} = C_{NaI,0}), nên phương trình có thể được viết như sau:

$$-\frac{dC_{\text{PrBr}}}{dt} = kC_{\text{I}^-}^2 = kC_{\text{PrBr}}^2 \quad (2)$$

Sau khi lấy tích phân 2 vế của phương (2) ta được:

$$\frac{1}{C_{\text{PrBr}}} = kt + \frac{1}{C_{\text{PrBr},0}} \quad (3)$$

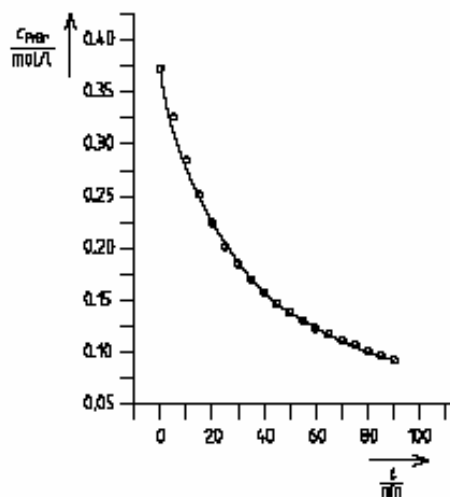


Hình 2: Sự phụ thuộc của độ dẫn điện κ vào nồng độ của NaI

Nồng độ của NaI còn lại trong quá trình phản ứng tại thời điểm (t) được xác định bằng đường cong chuẩn (hình 2). Từ đó xác định nồng độ propyl bromide (C_{PrBr}) theo phương trình sau:

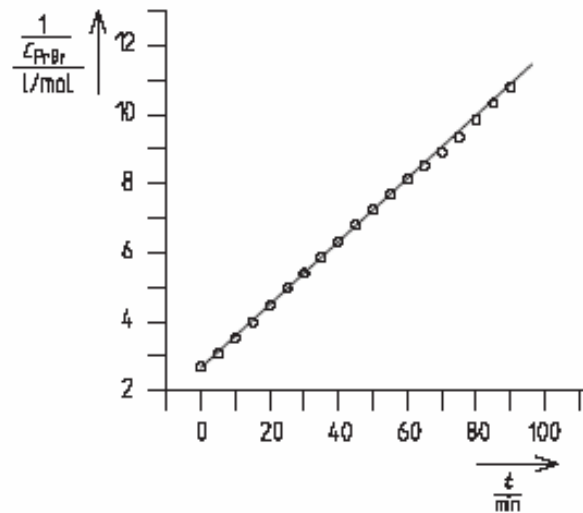
$$C_{PrBr} = C_{I^-} = C_{NaI} \quad (4)$$

Rồi thì vẽ đồ thị nồng độ propyl bromide theo thời gian " $C_{PrBr} - t$ "



Hình 3: Đồ thị nồng độ theo thời gian ($C_{PrBr} = C_{I^-} = C_{NaI}$) của phản ứng giữa propyl bromide với I^-

Để xác định bậc phản ứng, vẽ đồ thị " $\frac{1}{C_{PrBr}} - t$ "



Hình 4: Xác định bậc phản ứng và hằng số tốc độ của phản ứng propyl bromide với I⁻

Mối quan hệ tuyến tính giữa $\frac{1}{C_{PrBr}}$ và t đã được minh họa ở hình 4 tại đây có sự hiện diện của phản ứng bậc 2. Với hệ số góc của đường thẳng là hằng số tốc độ $k = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (và giá trị $k = 1,37 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ở 298°K)

Vận tốc của phản ứng Finkelstein phụ thuộc vào đặc tính của dung môi ban đầu. Vì lý do này, những chênh lệch của các giá trị đo xảy ra tùy theo độ tinh khiết của aceton được sử dụng.

BÀI 8: ĐỘ DẪN ĐIỆN TRONG CHẤT RẮN

1. Khái niệm liên quan

Sự dẫn điện của electron và của ion.

2. Nguyên tắc

Xác định điện trở của chất rắn phụ thuộc vào nhiệt độ, nó cho biết cơ chế về sự dẫn điện và thay đổi điện tích trong chất rắn.

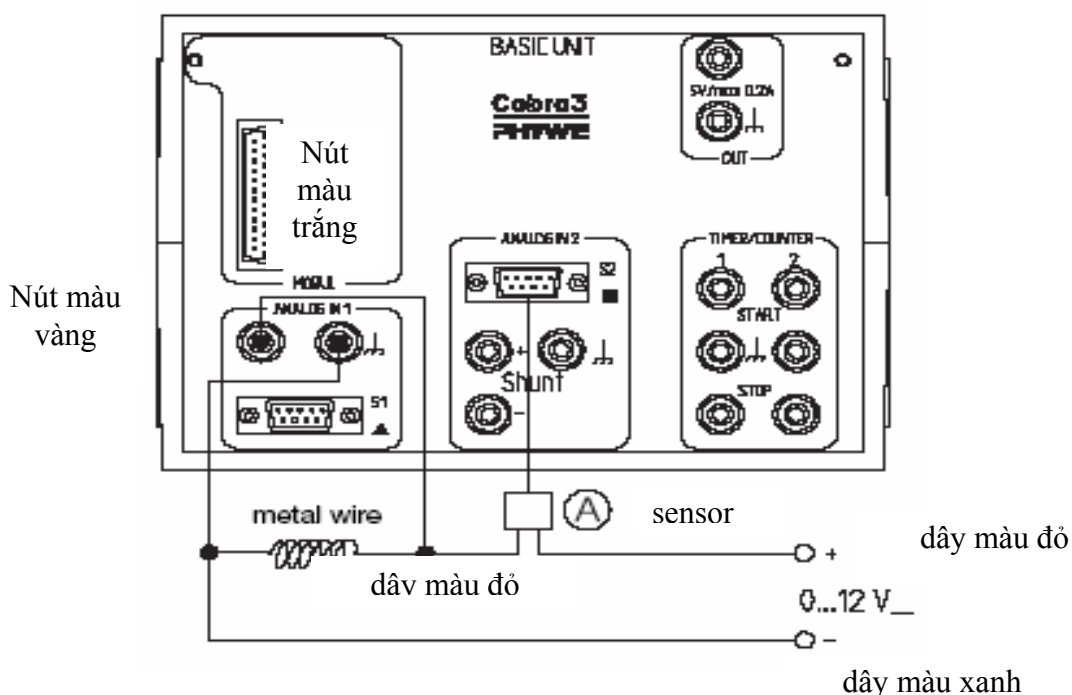
3. Nhiệm vụ

Xác định hệ số nhiệt độ điện trở đối với dây sắt, đồng và dây Constantan trong giới hạn từ nhiệt độ phòng đến 95°C .

4. Dụng cụ, hóa chất và thiết bị



Hình 1: Sơ đồ hệ thống thí nghiệm



Hình 2: Sơ đồ lắp mạch điện

- Cobra3 Unit	12150.00	1
- Nguồn cung cấp 12V/ 2A	12151.99	1
- Cáp truyền dữ liệu, RS232	14602.00	1
- Phần mềm Cobra3 Universal writer	14504.61	1
- Màn hình hiển thị nhiệt độ	07050.00	1
- Đầu dò nhiệt độ NiCr-Ni	13615.05	1
- Nguồn cung cấp vạn năng	13500.93	1
- Bếp khuấy từ	35720.93	1
- Cá từ, l = 30mm	46299.02	1
- Thanh đỡ, l = 500mm	02022.20	1
- Thanh đỡ, l = 250mm	02031.00	1
- Kẹp góc phải	37697.00	4
- Kẹp vạn năng	37715.00	1
- Pin cách điện	07807.00	2
- Dây nối, l = 500mm, màu đỏ	07361.01	2
- Dây nối, l = 750mm, màu đỏ	07362.01	1
- Dây nối, l = 750mm, màu xanh	07362.04	1
- Becher 1000ml	36017.00	1

- Kéo	64798.00	1
- Dây đồng	06106.00	1
- Dây sắt	06104.00	1
- Dây constantan	06100.00	1
- Nước cất	31246.81	1

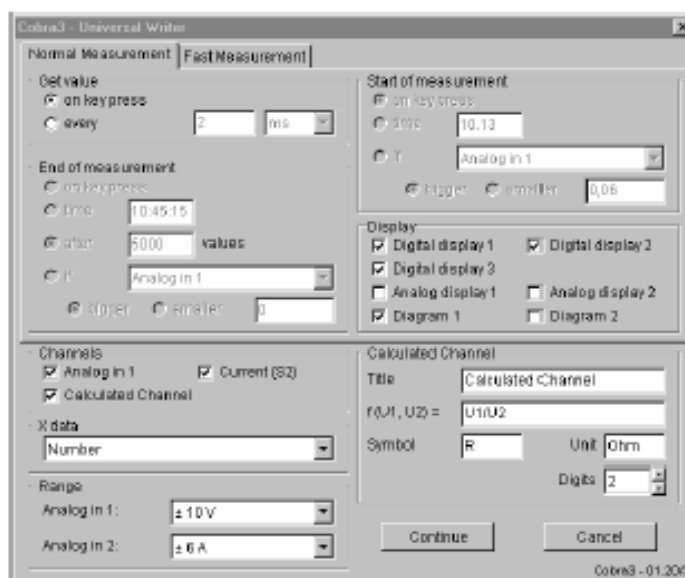
5. Lắp đặt và vận hành

Lắp đặt thiết bị thí nghiệm như hình 1 và hình 2.

Chuẩn bị 3 mẫu dây kim loại. Tiếp theo cắt mẫu dây thứ nhất dài 30cm và quấn mẫu dây đó vòng quanh cây bút chì, lặp lại quá trình trên cho 2 mẫu còn lại. Phải đảm bảo từng vòng xoắn riêng lẻ không được chạm vào nhau. Nối mẫu thứ nhất vào hai kim đo cách điện và nhúng chìm nó vào trong beaker có chứa sẵn cá từ và nước cất. Phải chắc chắn rằng mẫu đó hoàn toàn ngập trong nước.

Nối đầu dò S2 và hai kim cách điện vào hai lỗ nhỏ bên dưới Analog In 1 của thiết bị cobra3 basic unit.

Khởi động chương trình “Measure” trong windows và chọn <Universal writer>. Cài đặt các thông số đo như trong hình 3.

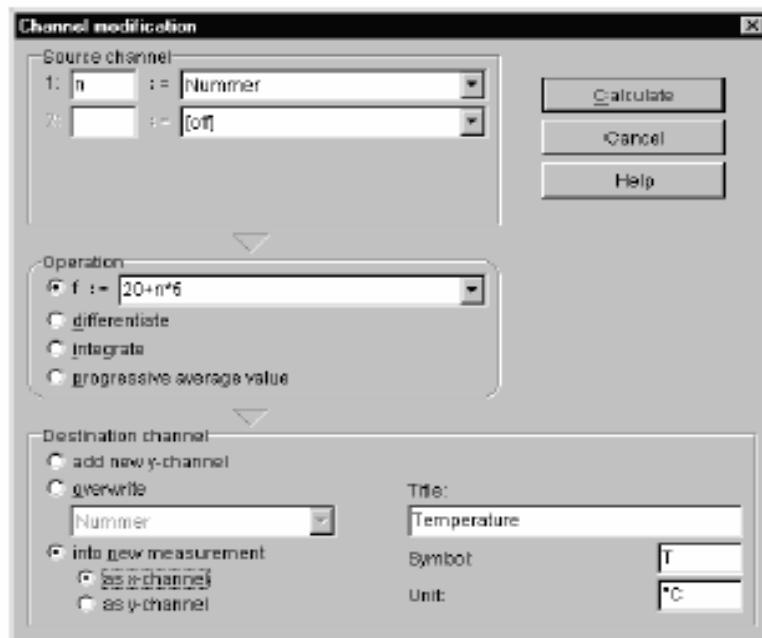


Hình 3

Dưới diagram 1 chọn <Calculated Channel> từ 0 - 5 Ohm, giới hạn X: 0 - 15 và <no auto range>. Sau khi đã thực hiện những bước trên nhấn <Continue> để chấp nhận các giá trị đã được cài đặt. Sắp xếp các hiển thị như bạn mong muốn.

Để ghi lại các lần đo riêng biệt, cài đặt điện thế của dây đồng xấp xỉ 0,25V và 1,2V cho dây sắt và Constantan. Chọn tốc độ khuấy của cá từ vừa phải. Ghi lại điểm đo đầu tiên tại nhiệt độ phòng bằng cách nhấp vào <Save value>. Đo 20 lần tại nhiệt độ này để lấy giá trị R_c trung bình. Sau đó ta tăng nhiệt độ môi trường bằng cách đun nóng nước dưới sự khuấy liên tục. Ghi giá trị đo sau mỗi lần tăng 5°C . Ta ngừng đo khi nhiệt độ đạt đến 95°C và ghi lại dữ liệu với đường dẫn <File> < Save the measurement as ...>.

Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc vào nhiệt độ của điện trở có thể được chuẩn bị bằng cách nhấp vào <Channel modification> trong menu <Analysis>. Cài đặt các thông số như ở hình 4.



Hình 4

Hình 5 - 7 cho thấy điện trở của 3 thanh kim loại phụ thuộc vào nhiệt độ. Dưới <Display options> ta có thể chọn <Hide curve> và thay vào đó sẽ xuất hiện đường thẳng hồi quy.

6. Lý thuyết

Độ dẫn điện trong chất rắn phụ thuộc vào kiểu liên kết các thành phần của chất rắn, mà chủ yếu là liên kết kim loại và liên kết ion. Do đó chúng ta phải quan tâm đến độ dẫn electron và độ dẫn ion.

Độ dẫn điện được quan sát trong các kim loại, hợp kim và những nguyên liệu khác có ánh kim như: graphite, một vài oxit kim loại, sulfit kim loại ... Hầu hết các chất bán dẫn được sử dụng trong công nghệ điện và

điện tử và các chất cô lập cũng là các chất dẫn điện. Tính dẫn điện này thì liên quan đến liên kết kim loại. Trong vấn đề này, các electron ở ngoài cùng của lưới kim loại thì có liên kết yếu và có thể chuyển động giữa các hạt nhân nguyên tử. Tuy nhiên các electron liên kết không thuộc về nguyên tử riêng biệt nào, nhưng thuộc về tất cả, liên kết của chúng thì không có định hướng không gian. Những ion linh động trong lưới kim loại gây ra sự dẫn điện. Thuyết liên kết về sự di chuyển của các electron trong chất rắn giải thích hiện tượng dựa trên các trạng thái năng lượng khác nhau của các electron trong chất rắn.

Dải đo độ dẫn điện có trên 30 bậc, từ các chất cô lập có độ dẫn điện bằng $10^{22} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ đến $10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ của các kim loại tinh khiết.

Độ dẫn ion là khả năng dẫn điện của một chất bởi dòng chuyển dời của các ion. Tất cả các dung dịch điện phân, muối nóng chảy và những muối rắn là các hợp chất ion điển hình đều là các chất dẫn điện ion. Do liên kết bền trong mạng lưới tinh thể ion của các muối rắn, độ linh động của các ion, do đó độ dẫn điện rất nhỏ ở nhiệt độ phòng. Bằng sự gia tăng nhiệt độ thì các liên kết dần dần yếu đi, và các ion trở nên càng ngày càng linh động hơn. Hiện tượng này tiếp tục tăng lên tới điểm nóng chảy và hơn nữa. Sự gia tăng của nhiệt độ sẽ làm giảm điện trở suất. Điều này thì trái ngược sự phụ thuộc của độ dẫn điện vào nhiệt độ. Với các kim loại thì sự gia tăng của nhiệt độ sẽ không làm tăng số lượng hoặc độ linh động của các electron. Độ linh động giảm cũng như việc tăng năng lượng nhiệt của các ion kim loại sẽ làm tăng các dao động nhiệt xung quanh vị trí của nó trong mạng lưới tinh thể. Kết quả là, có sự tăng lên tương ứng về số va chạm của electron và các ion kim loại, làm giảm chiều dài quỹ đạo chuyển động của các electron. Điều này sẽ làm giảm độ dẫn điện.

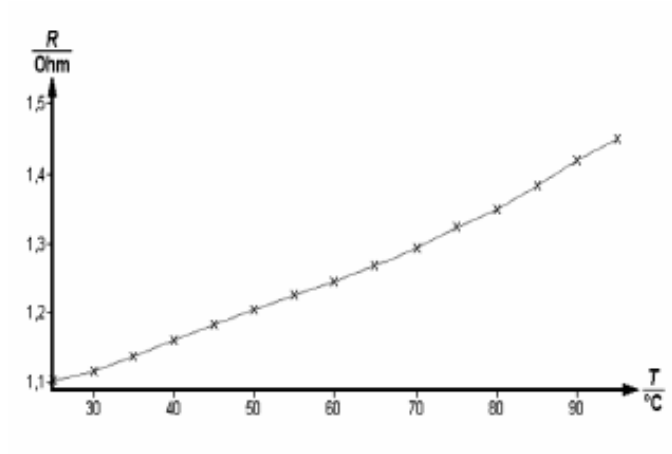
Từ các giá trị thực nghiệm của dòng điện và hiệu điện thế, điện trở R có thể được tính toán theo công thức:

$$R = \frac{U}{I} \quad (1)$$

Trong đó:

U: hiệu điện thế (V)

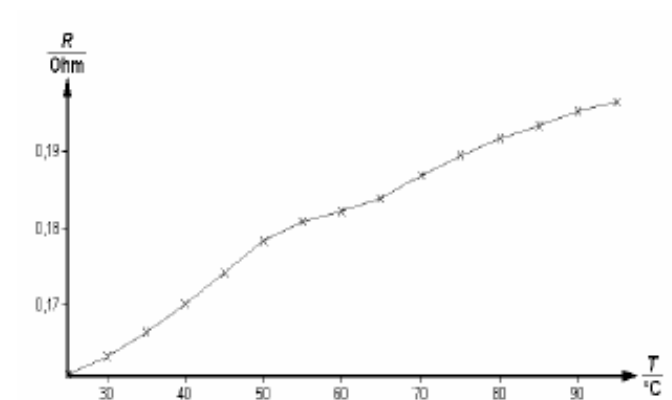
I: Cường độ dòng điện (A)



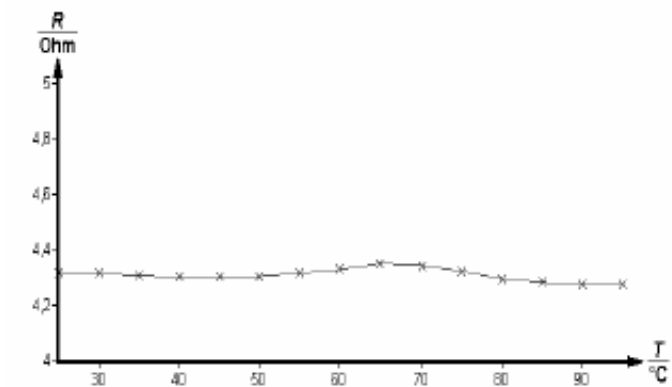
Hình 5: Sự phụ thuộc của điện trở vào nhiệt độ trong dây sắt

Hệ số dẫn nhiệt theo nhiệt độ được định nghĩa như là độ dốc của đường cong của điện trở suất theo nhiệt độ.

$$\alpha = \frac{R_{T_2} - R_{T_1}}{R_{T_1} (T_2 - T_1)} \quad (2)$$



Hình 6: Sự phụ thuộc của điện trở vào nhiệt độ trong dây đồng



Hình 7: Sự phụ thuộc của điện trở vào nhiệt độ trong dây Constantan

Điều này chỉ đúng nếu đường cong biểu diễn điện trở suất so với nhiệt độ là một đường thẳng, mà đường thẳng đó thì không vượt qua giới hạn lớn nhất của nhiệt độ.

Sau đây là công thức phù hợp hơn của sự khác nhau về thương số có thể được dùng. Công thức sau đây chỉ ra rằng sự phụ thuộc của điện trở mỗi chất phụ thuộc vào nhiệt độ:

$$\alpha = \frac{1}{R} \times \frac{dR}{dT} \quad (3)$$

Nhiệt trở suất có thể tính toán từ giá trị thực nghiệm:

$$\alpha = \frac{1}{R_C} \times \frac{\Delta R}{\Delta T} \quad (4)$$

Trong đó:

R_C : Điện trở ở nhiệt độ phòng

$\frac{\Delta R}{\Delta T}$: Độ dốc của đường thẳng

α : Hệ số nhiệt độ của điện trở

Dựa vào phương trình (4) chúng ta có, $\alpha_{Fe} = 4,6.10^{-3} K^{-1}$ và $\alpha_{Cu} = 4.10^{-3} K^{-1}$.

BÀI 9: PHƯƠNG TRÌNH NERST

1. Khái niệm liên quan

Sự phụ thuộc của thế điện cực vào nồng độ của dung dịch điện cực, điện cực oxi hóa khử, pin điện hóa.

2. Nguyên tắc

Phương trình Nernst phát biểu thế điện cực của pin phụ thuộc vào dung dịch và nồng độ (hoạt độ) của ion đó. Phương trình này được minh họa bằng thực nghiệm khi sử dụng pin điện hóa được tạo thành từ điện cực chỉ thị kết hợp với điện cực so sánh.

3. Nhiệm vụ

- Đo điện thế của điện cực platinum trong dung dịch chứa nồng độ đã biết của Fe(II) và Fe(III) và hỗn hợp ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ và $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.
- Tính thế điện cực của điện cực so sánh ở nhiệt độ thí nghiệm
- Tính thế điện cực chuẩn của $E_{\text{Fe}^{3+},\text{Fe}^{2+}}^0$ tại nhiệt độ thí nghiệm.

4. Dụng cụ, hóa chất và thiết bị



Hình 1: Sơ đồ hệ thống thí nghiệm

- pH - meter	13702.93	1
- Điện cực so sánh Ag/AgCl/Cl ⁻	18475.00	1
- Ống bảo vệ điện cực platin	45206.00	1
- Dây nối, l = 500mm, đen	07361.05	1
- Điện cực Pt	13702.01	1
- Máy khuấy từ	47334.93	1
- Cá từ	46299.02	1
- Chân đỡ, h = 750mm	37694.00	2
- Kẹp góc phải	37697.00	2
- Kẹp vạn năng	37715.00	1
- Thanh đỡ 2 điện cực	45284.01	1
- Kẹp giữ buret	03065.20	2
- Buret 50ml	36517.01	2
- Cân phân tích	48802.93	1
- Dĩa cân	45019.05	1
- Becher 100ml	36002.00	2
- Becher 150ml	36003.00	4
- Bình định mức 1000ml	36552.00	4
- Pipette 50ml	36581.00	2
- Phễu thủy tinh, d = 55mm	34457.00	2
- Phễu thủy tinh, d = 80mm	34459.00	2
- Muỗng	33398.00	1
- Bóp cao su	39275.03	1
- Bình tia	33931.00	1
- K ₄ [Fe(CN) ₆]: 250g	30101.25	1
- K ₃ [Fe(CN) ₄]: 100g	30100.10	1
- Nước cất	31246.81	1

5. Lắp đặt và vận hành

Lắp đặt thí nghiệm như hình 1.

Chuẩn bị dung dịch cho thí nghiệm như sau:

- Pha dung dịch $K_4[Fe(CN)_6]$ 0,01M: cân chính xác 4,2239g muối $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$. Cho $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$ vào bình định mức 1lit. Hòa tan bằng nước cất, sau đó định mức đến vạch chuẩn.
- Pha dung dịch $K_4[Fe(CN)_6]$ 0,001M: dùng pipet lấy 100ml dung dịch $K_4[Fe(CN)_6]$ 0,01M cho vào bình định mức 1l, sau đó định mức đến vạch chuẩn bằng nước cất.
- Pha dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,01M: cân 3,2925g $K_3[Fe(CN)_6]$ cho vào bình định mức 1l, hòa tan bằng nước cất, sau đó định mức đến vạch chuẩn.
- Pha dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,001M: dùng pipet lấy 100ml dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,01M cho vào bình định mức 1l, sau đó định mức đến vạch chuẩn bằng nước cất.

Sử dụng 2 cái burette, một dùng cho dung dịch Fe(II) 0,001M và một dùng cho dung dịch Fe(III) 0,001M, đặt vào chân giá đỡ, tráng 2 lần bằng dung dịch tương ứng như trên và cho dung dịch tương ứng vào đến vạch mức. Chuẩn bị dung dịch mẫu theo bảng 1.

Đặt becher chứa dung dịch mẫu đầu tiên vào máy khuấy từ và cho cá từ vào becher. Sau đó, nối điện cực Platin, điện cực so sánh và đầu dò nhiệt độ vào máy đo pH và nhúng chúng ngập trong dung dịch. Ghi nhiệt độ và sức điện động của pin. Rửa sạch điện cực bằng nước cất, làm khô và đặt chúng vào trong dung dịch mẫu kế tiếp, quá trình này phải được làm nhanh. Không nên để điện cực so sánh ở ngoài dung dịch quá lâu. Tiếp tục đo cho đến hết các mẫu. Lặp lại quy trình trên với dung dịch 0,01M. Tính sức điện động của pin như là một hàm số:

$$\ln \frac{[Fe(CN)_6]^{3-}}{[Fe(CN)_6]^{4-}}$$

Bảng 1: Chuẩn bị các dung dịch mẫu

Dung dịch Fe (II) (ml)	Dung dịch Fe (III) (ml)	Dung dịch Fe (II) (ml)	Dung dịch Fe (III) (ml)
49	1	20	30
48	2	12	38
46	4	7	43

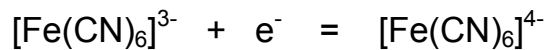
Dung dịch Fe (II) (ml)	Dung dịch Fe (III) (ml)	Dung dịch Fe (II) (ml)	Dung dịch Fe (III) (ml)
43	7	4	46
38	12	2	48
30	20	1	49
25	25		

6. Lý thuyết

Pin điện hóa được sử dụng ở đây, điện cực Ag /AgCl/ Cl⁻ được dùng làm điện cực so sánh cung cấp một điện thế cố định để xác định thế của điện cực oxy hóa khử.

Điện cực bạc clorua gồm có một sợi dây Ag được bao phủ bởi AgCl và được nhúng trong dung dịch KCl có nồng độ xác định.

Điện cực oxi hoá - khử là cặp Fe(III)/ Fe(II):



Thông thường, một phản ứng oxi hoá - khử mà ion X^{Z+} nhận n electron thành ion Y có điện tích (z - n)⁺ có thể được thể hiện như sau:



Trong hệ thống này, trạng thái cân bằng đạt được khi tổng hóa thế của mỗi vế phản ứng cân bằng nhau:

$$\mu_x(dd) + n \cdot \mu_e(kl) = \mu_y(dd) \quad (1)$$

Từ định nghĩa về hóa thế, ta có phương trình sau:

$$\mu_x(dd) = \mu_x + zF\varphi_{dd} \quad (2a)$$

$$\mu_e(kl) = \mu_e + F\varphi_{dd} \quad (2b)$$

$$\mu_y(dd) = \mu_y + (z-n)F\varphi_{dd} \quad (2c)$$

Với:

φ_{dd} : điện thế của dung dịch

$\varphi_{(kl)}$: điện thế của điện cực kim loại trơ

μ_i : hóa thế của cấu tử i

Kết hợp phương trình (1) và (2), ta có:

$$\mu_{\text{X}^{Z+}} - \mu_{\text{Y}^{(z-n)+}} + n\mu_{e^-} = nF\varphi_{dd} - nF\varphi_{kl} \quad (3)$$

Sự chênh lệch điện thế $\Delta\varphi$ giữa dung dịch và kim loại được biểu diễn:

$$\Delta\varphi = \varphi_{\text{dd}} - \varphi_{\text{kl}} = \frac{1}{nF} (\mu_{X^{Z+}} - \mu_{Y^{(Z-n)+}} + n\mu_{e^-}) \quad (4)$$

Điện thế ion phụ thuộc vào hoạt độ của ion trong dung dịch:

$$\mu_{X^{Z+}} = \mu_{X^{Z+}}^0 + RT \cdot \ln a_{X^{Z+}} \quad (5a)$$

$$\mu_{Y^{(Z-n)+}} = \mu_{Y^{(Z-n)+}}^0 + RT \cdot \ln a_{Y^{(Z-n)+}} \quad (5b)$$

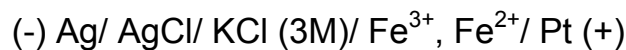
Phương trình (4) có thể được viết dưới dạng

$$\Delta\varphi = \frac{1}{nF} (\mu_{X^{Z+}}^0 - \mu_{Y^{(Z-n)+}}^0 + n\mu_{e^-}) + \frac{RT}{nF} \left(\ln \frac{a_{X^{Z+}}}{a_{Y^{(Z-n)+}}} \right) \quad (6)$$

Phương trình Nernst cho điện cực oxi hóa khử:

$$E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{X^{Z+}}}{a_{Y^{(Z-n)+}}} \right) \quad (7)$$

Pin được sử dụng trong thí nghiệm này là:



Thế điện cực của điện cực dương:

$$E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right]$$

Thế điện cực của điện cực âm:

$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln [\text{Cl}^-]$$

Mà
$$E_t^0 = E_{25}^0 + \frac{dE}{dt}(t - 25)$$

Suất điện động của pin (E_{pin}) là:

$$E_{\text{pin}} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} - E_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}}$$

$$E_{\text{pin}} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right] - E_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}} \quad (8)$$

Đối với dung dịch loãng sử dụng ở đây, hoạt độ được thay thế bằng nồng độ mol.

Sức điện động E_{pin} phụ thuộc vào $\ln([\text{Fe}^{\text{III}}]/[\text{Fe}^{\text{II}}])$ theo phương trình đường thẳng dạng ($y = ax + b$) có hệ số góc RT/F và tung độ gốc $E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}}$ (hình 2). Nếu biết được thế của điện cực so sánh sử dụng

thì thế của điện cực chuẩn của cặp oxi hóa khử Fe^{III}, Fe^{II} có thể xác định được.

Hệ số góc của đường thẳng (xác định bởi đường hồi quy đơn giản) là 25,2 mV (giá trị $RT/F = 25,4mV$ tại $22^{\circ}C$)

Từ giá trị của E_{pin} tại giao điểm trục Y ta có $E_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^0 - E_{Ag/AgCl/Cl} = 172$ mV. Tại $20^{\circ}C$ Ag/ AgCl/ Cl điện cực so sánh có thế 210 mV. Từ đó, thế oxi hóa khử của điện cực chuẩn $E^0 \{ [Fe(CN)_6]^{3-}, [Fe(CN)_6]^{4-} \}$ là 38mV (tài liệu: 36mV theo 'R. Parsons, sổ tay điện hóa, Butterworth, London, 1959').