

Giáo trình thực tập hóa lý



PGS. TS. Vũ Ngọc Ban

NXB Đại học quốc gia Hà Nội 2007, 101 Tr.

Tài liệu trong Thư viện điện tử ĐH Khoa học Tự nhiên có thể được sử dụng cho mục đích học tập và nghiên cứu cá nhân. Nghiêm cấm mọi hình thức sao chép, in ấn phục vụ các mục đích khác nếu không được sự chấp thuận của nhà xuất bản và tác giả.

Mục lục

Bài số 1.....	4
NHIỆT HOÀ TAN.....	4
Bài số 2.....	10
ÁP SUẤT HƠI BẢO HOÀ.....	10
Bài số 3.....	14
HẰNG SỐ CÂN BẰNG.....	14
Bài số 4.....	17
CÂN BẰNG LỎNG HƠI CỦA HỆ HAI CẦU TỬ.....	17
Bài số 5.....	22
TÍNH TAN HẠN CHẾ CỦA CHẤT LỎNG.....	22
Bài số 6.....	30
PHƯƠNG PHÁP HẠN NGHIỆM.....	30
Bài số 7.....	35
PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH NHIỆT.....	35
Bài số 8.....	39
XÁC ĐỊNH HẰNG SỐ TỐC ĐỘ CỦA PHẢN ỨNG BẬC MỘT PHẢN ỨNG GHỊCH ĐẢO ĐƯỜNG.....	39
Bài số 9.....	43
PHẢN ỨNG THỦY PHÂN ESTE.....	43
Bài số 10.....	46
ĐƯỜNG HẤP PHỤ ĐẰNG NHIỆT.....	46
Bài số 11.....	52
ĐỘ DẪN ĐIỆN CỦA DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LI.....	52
Bài số 12.....	59
SỨC ĐIỆN ĐỘNG CỦA PIN GANVANI.....	59
Bài số 13.....	68

SỐ VẬN TẢI	68
Bài số 14.....	74
ĐIỀU CHẾ CÁC HỆ KEO VÀ KHẢO SÁT MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA CHÚNG.....	74
Bài số 15.....	81
PHÂN TÍCH SA LẮNG	81
Bài số 16.....	88
XÁC ĐỊNH PHÂN TỬ KHỐI CHẤT POLIME	88
Phụ lục.....	93
SAI SỐ CỦA PHÉP ĐO PHƯƠNG PHÁP LẬP BẢNG VÀ DỰNG ĐỒ THỊ TRONG THỰC TẬP HOÁ LÝ	93

Lời mở đầu

Tài liệu này bao gồm những bài thực tập cơ bản nhất thuộc chương trình Thực tập Hoá lý, Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

Nội dung gồm 4 phần chính:

Nhiệt động học: 7 bài (từ bài 1 ÷ 7).

Động học: 3 bài (từ bài 8 ÷ 10).

Điện hoá học: 3 bài (từ bài 11 ÷ 13).

Hoá keo, Cao phân tử: 3 bài (từ bài 14 ÷ 16).

Ở mỗi bài đều nêu rõ mục đích, cơ sở lý thuyết, phương pháp tiến hành thí nghiệm và các yêu cầu của bài thí nghiệm. Trong phần phụ lục trình bày lý thuyết sai số, phương pháp lập bảng và dựng đồ thị trong thực tập Hóa lý.

Tài liệu được viết với sự đóng góp của tập thể cán bộ Bộ môn Hoá lý, tuy đã có nhiều cố gắng nhưng không tránh khỏi các thiếu sót. Chúng tôi rất mong nhận được những ý kiến đóng góp quý báu của các bạn đọc.

TÁC GIẢ

Bài số 1

NHIỆT HOÀ TAN

Mục đích

1. Xác định nhiệt hoà tan của muối KCl trong nước.
2. Xác định nhiệt hoà tan của CuSO₄, CuSO₄.5H₂O trong nước và tính nhiệt hydrat hoá của CuSO₄.5H₂O.

Lí thuyết

1. Nhiệt hoà tan và nhiệt hydrat hoá của muối

Quá trình hoà tan luôn luôn kèm theo sự giải phóng hay hấp thụ nhiệt tùy theo bản chất của chất tan và dung môi.

Hiệu ứng nhiệt kèm theo quá trình hoà tan 1 mol chất tan trong một lượng dung môi nào đó để thu được dung dịch có nồng độ xác định được gọi là nhiệt hoà tan tích phân. Hiệu ứng nhiệt kèm theo quá trình hoà tan 1 mol chất tan trong một lượng vô cùng lớn dung dịch có nồng độ xác định được gọi là nhiệt hoà tan vi phân. Bằng thực nghiệm chỉ đo được nhiệt hoà tan tích phân còn nhiệt hoà tan vi phân được xác định theo sự phụ thuộc của nhiệt hoà tan tích phân vào nồng độ dung dịch.

Nhiệt hoà tan có thể xem là tổng của hai số hạng: nhiệt chuyển chất tan vào dung dịch ΔH_{ch} và nhiệt sonvat hoá (hay nhiệt hydrat hoá nếu dung môi là nước) ΔH_s phát sinh do tương tác giữa các tiểu phân chất hoà tan với những tiểu phân của dung môi.

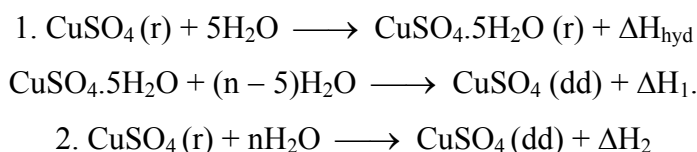
$$\Delta H_{ht} = \Delta H_{ch} + \Delta H_s \quad (1)$$

Nhiệt ΔH_s luôn luôn âm vì quá trình sonvat hoá luôn toả nhiệt còn nhiệt ΔH_{ch} có thể dương hoặc âm. Đối với chất khí, ΔH_{ch} (nhiệt ngưng tụ khí vào thể tích dung dịch) luôn âm nên $\Delta H_{ht} < 0$. Đối với chất rắn, ΔH_{ch} (nhiệt hấp thụ để phá vỡ mạng lưới tinh thể và đẩy xa các tiểu phân trên khoảng cách ứng với thể tích dung dịch) luôn dương nên dấu của ΔH_{ht} sẽ là dấu của số hạng nào trong (1) chiếm ưu thế. Nói chung những chất rắn có cấu tạo mạng lưới tinh thể kém bền và có nhiều khuynh hướng sonvat hoá hay hình thành những muối ngậm nước... thì $\Delta H_{ht} < 0$ (sự hòa tan toả nhiệt) còn những chất có mạng tinh thể bền và ít sonvat hoá thì $\Delta H_{ht} > 0$ (sự hoà tan thu nhiệt).

Nhiệt hoà tan của muối tăng khi tăng lượng dung môi, nhưng nếu 1 mol muối hoà tan vào 100 – 300 mol dung môi thì khi pha loãng thêm hiệu ứng nhiệt hầu như không thay đổi, lượng nhiệt đó là nhiệt hoà tan của muối.

Áp dụng định luật Hess đối với quá trình hoà tan có thể xác định gián tiếp hiệu ứng nhiệt của những quá trình khó đo trực tiếp, ví dụ như nhiệt hydrat hoá các tinh thể ngậm nước.

Nhiệt hydrat hoá là lượng nhiệt kèm theo quá trình tạo thành 1 mol muối ngậm nước từ muối khan và lượng nước tương ứng. Ví dụ, sự tạo thành dung dịch CuSO_4 trong n mol H_2O có thể thực hiện bằng hai khả năng:



Theo định luật Hess ta có:

$$\Delta H_{\text{hyd}} + \Delta H_1 = \Delta H_2.$$

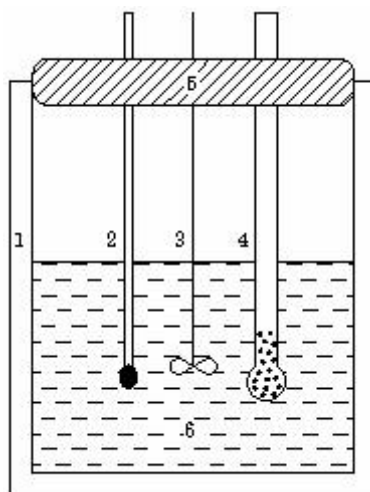
$$\text{hay} \quad \Delta H_{\text{hyd}} = \Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta H_{\text{ht,CuSO}_4} - \Delta H_{\text{ht,CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \quad (2)$$

Xác định bằng thực nghiệm nhiệt hoà tan của muối khan và muối ngậm nước sẽ tính được nhiệt hydrat hoá.

2. Phương pháp nhiệt lượng kế

Hiệu ứng nhiệt của phản ứng hoá học, nhiệt hoà tan, nhiệt chuyển pha, nhiệt dung... được xác định bằng một dụng cụ gọi là nhiệt lượng kế.

Có nhiều loại nhiệt lượng kế, cấu trúc của chúng rất phong phú phụ thuộc vào đặc trưng của quá trình nghiên cứu. Sơ đồ một nhiệt lượng kế đơn giản nhất chỉ ra trên hình 1.



Hình 1

Nhiệt lượng kế

1. Bình nhiệt lượng kế; 2. Nhiệt kế; 3. Que khuấy; 4. Ấp pun; 5. Nút lie; 6. Chất lỏng.

Phần chủ yếu của nhiệt lượng kế là bình nhiệt lượng kế (1) và lớp vỏ ngăn cản sự trao đổi nhiệt của nhiệt lượng kế với môi trường xung quanh. Bình nhiệt lượng kế thường là một bình Đeoa được đậy kín bằng nút lie (5). Nút có khoan lỗ để cắm nhiệt kế (2), que khuấy (3) và ấp pun đựng chất nghiên cứu (4). Nhiệt kế thường dùng là nhiệt kế khoảng hay nhiệt kế Beckman có độ chính xác cao để theo dõi biến thiên nhiệt độ trong hệ. Ấp pun là một ống nghiệm thuỷ tinh có đáy mỏng để bị chọc thủng để các chất nghiên cứu rơi vào chất lỏng (6) chứa trong bình nhiệt kế.

Hiệu ứng nhiệt của quá trình tiến hành trong nhiệt lượng kế được xác định theo phương trình:

$$q = C_k \cdot \Delta t \quad (3)$$

Ở đây: Δt - biến thiên nhiệt độ của hệ nhiệt lượng kế;

C_k - nhiệt dung của hệ nhiệt lượng kế (lượng nhiệt cần thiết để nâng nhiệt lượng kế lên 1°) thường được gọi là hằng số nhiệt lượng kế.

- C_k có thể xác định được bằng cách cộng nhiệt dung của tất cả các bộ phận của nhiệt lượng kế tham gia vào sự trao đổi nhiệt (bình nhiệt lượng kế, nhiệt kế, que khuấy, ămpun, chất lỏng trong nhiệt lượng kế v.v...):

$$C_k = \sum m_i C_i \quad (4)$$

ở đây m_i và C_i là khối lượng và nhiệt dung riêng của các bộ phận của nhiệt lượng kế. Nhưng do độ chính xác của việc xác định C_i không lớn nên công thức (4) thường không được dùng để tính C_k . Phương pháp chính xác hơn để tính C_k là cho tiến hành trong nhiệt lượng kế một quá trình mà ta đã biết trước hiệu ứng nhiệt q' của nó. Đo biến thiên nhiệt độ $\Delta t'$ tương ứng của hệ nhiệt lượng kế, sẽ tính được C_k theo phương trình:

$$C_k = \frac{q'}{\Delta t'} \quad (5)$$

- Biến thiên nhiệt độ Δt gây ra do quá trình tiến hành trong nhiệt lượng kế có thể xác định theo hiệu nhiệt độ trước và sau khi quá trình xảy ra chỉ trong trường hợp hệ hoàn toàn không trao đổi nhiệt với môi trường bên ngoài. Trong thực tế, việc trao đổi nhiệt đó không thể tránh khỏi nên để xác định biến thiên nhiệt độ thực cần phải hiệu chỉnh phần biến thiên nhiệt độ do hệ trao đổi nhiệt với môi trường ngoài. Việc hiệu chỉnh như vậy thường được tiến hành bằng phương pháp đồ thị (xem phần thực nghiệm). Khi biết Δt và C_k sẽ tính được hiệu ứng nhiệt của quá trình theo (3).

Tiến hành thí nghiệm

1. Xác định nhiệt hoà tan của KCl trong nước

a) Xác định nhiệt dung của hệ nhiệt lượng kế C_k

Hoà tan trong nhiệt lượng kế một lượng nhất định muối KNO_3 đã biết nhiệt hoà tan $\Delta H_{KNO_3} = 8,52 \text{ kcal/mol}$. Xác định $\Delta t'$ và tính C_k theo công thức (5).

$$C_k = \frac{q'}{\Delta t'} = \frac{g}{M} \cdot \frac{-\Delta H_{KNO_3}}{\Delta t'} = -\frac{8,52 \cdot g}{M \cdot \Delta t'} \text{ (kcal/độ)} \quad (6)$$

Ở đây g , M là khối lượng và khối lượng mol của muối KNO_3 .

Cách tiến hành:

Dùng cân phân tích cân ămpun đã sấy khô, ghi khối lượng (g_1). Cho muối KNO_3 đã nghiền thật nhỏ (khoảng $6 \div 8 \text{ g}$) vào ămpun (chú ý không để muối dính vào thành ămpun) và cân lại (g_2). Lượng muối sử dụng là $g = g_2 - g_1$. Dùng bình định mức lấy chính xác 500 ml nước cất đổ vào bình nhiệt lượng kế. Đậy nắp bình đã cắm ống đưng chất, nhiệt kế khoảng và

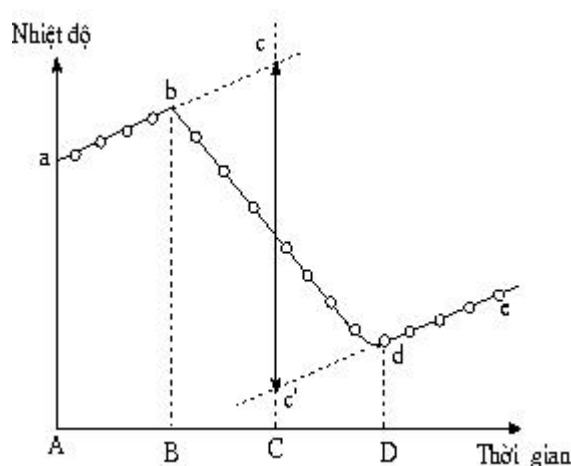
que khuấy. Đến đây bắt đầu tiến hành thực nghiệm xác định $\Delta t'$. Như đã nói ở phần trên, do quá trình hoà tan không thể tránh khỏi sự trao đổi nhiệt giữa hệ nhiệt lượng kế với môi trường xung quanh nên để thu được giá trị Δt thực cần phải tính đến sự trao đổi nhiệt này. Với mục đích đó thí nghiệm được tiến hành qua ba giai đoạn liên tục:

Giai đoạn đầu, chưa chọc thủng ămpun, khuấy đều và nhẹ chừng 3 phút, sau đó vừa khuấy vừa ghi nhiệt độ, 30 giây một lần. Khi nào sự thay đổi nhiệt độ theo thời gian đều đặn (khoảng 10 ÷ 15 điểm thực nghiệm) thì chọc thủng ămpun đựng chất nghiên cứu và giai đoạn chính bắt đầu. Do có hiệu ứng nhiệt của quá trình hoà tan nên nhiệt độ thay đổi nhanh. Tiếp tục khuấy và ghi nhiệt độ như trên. Khi nhiệt độ hầu như không thay đổi nữa (muối đã tan hết) thì giai đoạn chính kết thúc và cũng là lúc bắt đầu giai đoạn cuối, tiếp tục khuấy và ghi nhiệt độ trong vòng 5 phút nữa. (Chú ý: 3 giai đoạn trên phải làm liên tục, giữa các giai đoạn không dừng thí nghiệm lại).

Dựa vào các dữ kiện thu được, vẽ đồ thị nhiệt độ – thời gian (hình 2). Nếu thí nghiệm tiến hành tốt thì giai đoạn đầu (ab) và giai đoạn cuối (de) được biểu diễn bằng các đoạn thẳng. Độ dốc của các đoạn thẳng đó phụ thuộc vào tương quan giữa nhiệt độ hệ nghiên cứu và môi trường xung quanh.

Giai đoạn chính được xác định trên đồ thị tính từ các điểm mà đường cong tiếp xúc với các đoạn thẳng của giai đoạn đầu và giai đoạn cuối (đoạn bd). Nếu cho rằng trong nửa đầu của giai đoạn chính sự trao đổi nhiệt của hệ nghiên cứu với môi trường xung quanh giống như ở giai đoạn đầu, còn trong nửa sau giống như ở giai đoạn cuối thì có thể kéo dài đoạn ab và ed, sau đó từ C là điểm giữa của BD kẻ đường song song với trục tung, đường này cắt các đường kéo dài ở c và c'; độ dài của cc' chính là giá trị Δt thực cần tìm.

Thay Δt thực tìm được vào công thức (6) ở trên tính được C_k .



Hình 2
Xác định Δt thực bằng đồ thị

b) Xác định nhiệt hoà tan của KCl trong nước

Lấy chính xác 500 ml nước cất đổ vào bình nhiệt lượng kế. Cân ămpun đã sấy khô. Cho vào ămpun khoảng 4 ÷ 6 g KCl rồi cân lại, tính được lượng cân của KCl trong ămpun. Lắp ămpun vào bình nhiệt lượng kế rồi tiến hành xác định Δt của quá trình hoà tan KCl giống như đã làm với KNO_3 ở phần trên. Biết Δt và C_k tính được nhiệt hoà tan của KCl trong nước;

$$\Delta H_{\text{KCl}} = - \frac{C_k \cdot \Delta t \cdot M_{\text{KCl}}}{g_{\text{KCl}}}$$

2. Xác định nhiệt hoà tan của $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ và CuSO_4

Xác định nhiệt hoà tan của $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ và CuSO_4 khan như đã làm với KCl. Lượng $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ lấy khoảng 8 g, lượng CuSO_4 khoảng 5 g. Trước khi cân các muối phải được nghiền nhỏ trong cối sứ. Trong trường hợp không có muối CuSO_4 khan thì lấy khoảng 10 g muối $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nghiền trong cối sứ rồi đem rang trên bếp điện ($150 \div 180^\circ\text{C}$) cho đến khi tạo thành muối khan màu trắng. Để nguội muối đến nhiệt độ phòng rồi đem cân.

Quá trình hoà tan muối trong nhiệt lượng kế cần khuấy mạnh hơn vì các muối sunfat đồng khó tan.

Sau khi xác định được nhiệt hoà tan của hai muối, tính nhiệt hydrat của $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ theo biểu thức (2):

$$\Delta H_{\text{hyd}} = \Delta H_{\text{ht, CuSO}_4} - \Delta H_{\text{ht, CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$$

Tính sai số của các kết quả thí nghiệm (C_k , ΔH_{ht}). Ghi các số liệu và tính toán theo bảng 1.

Bảng 1				
	KNO_3	KCl	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	CuSO_4
Khối lượng ampun rỗng g_1				
Khối lượng ampun có muối g_2				
Khối lượng muối $g = g_2 - g_1$				
Δt (xác định từ đồ thị)				
Nhiệt hoà tan ΔH_{ht} (ghi có sai số)				

Ghi chú: Công thức tính sai số các kết quả thực nghiệm

b) Sai số của việc xác định C_k

$$C_k = \frac{g}{M} \cdot \frac{\Delta H_{\text{KNO}_3}}{\Delta t} \quad (\text{ở đây } \Delta t = t_1 - t_2)$$

– Lấy loga hai vế: $\ln C_k = \ln g - \ln M + \ln \Delta H_{\text{KNO}_3} - \ln \Delta t$

– Lấy vi phân: $\frac{dC_k}{C_k} = \frac{dg}{g} - \frac{d(\Delta t)}{\Delta t} = \frac{dg}{g} - \frac{dt_1 - dt_2}{t_1 - t_2}$

– Chuyển sang sai số: $\frac{\varepsilon C_k}{C_k} = \frac{\varepsilon g}{g} + \frac{2\varepsilon t}{t_1 - t_2}$

εg là sai số của phép cân (cân phân tích).

εt là sai số đọc nhiệt độ (nhiệt kế khoảng).

c) Sai số của việc xác định ΔH

$$\Delta H = \frac{C_k \Delta t M}{g} \text{ (ở đây } \Delta t = t_1 - t_2 \text{)}$$

Qua biến đổi như trên thu được:

$$\frac{\varepsilon \Delta H}{\Delta H} = \frac{\varepsilon C_k}{C_k} + \frac{\varepsilon g}{g} + \frac{2\varepsilon t}{t_1 - t_2}$$
$$\left(\frac{\varepsilon C_k}{C_k} \text{ vừa tính được ở trên} \right)$$

Bài số 2

ÁP SUẤT HƠI BẢO HOÀ

Mục đích

Nghiên cứu sự phụ thuộc của áp suất hơi bão hoà vào nhiệt độ và xác định nhiệt hoá hơi của chất lỏng.

Lí thuyết

Áp suất hơi bão hoà là áp suất của hơi nằm cân bằng với chất lỏng (hoặc vật rắn).

Sự liên quan giữa áp suất hơi bão hoà và nhiệt độ sôi của chất lỏng được biểu thị bằng phương trình Clapeyron - Clausius:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{hh}}{T(V_h - V_l)} \quad (1)$$

ở đây: ΔH_{hh} là nhiệt hoá hơi mol;

V_h, V_l là thể tích mol của hơi và lỏng.

Ở áp suất không lớn và nhiệt độ xa nhiệt độ tới hạn có thể bỏ qua V_l so với V_h , đồng thời xem hơi tuân theo định luật của khí lí tưởng ($V_h = \frac{RT}{P}$), khi đó phương trình (1) có dạng:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{hh}}{RT^2} \quad (2)$$

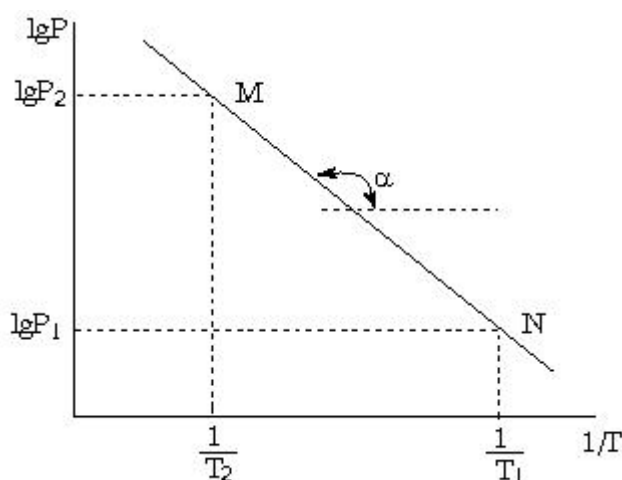
Trong khoảng nhiệt độ tương đối hẹp có thể chấp nhận ΔH_{hh} là không đổi, khi đó tích phân phương trình (2) thu được:

$$\lg P = -\frac{\Delta H_{hh}}{2,303R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const} = -A \cdot \frac{1}{T} + B \quad (3)$$

Phương trình (3) chứng tỏ sự phụ thuộc bậc nhất của $\lg P$ vào $\frac{1}{T}$. Nếu đo áp suất hơi bão hoà của chất lỏng ứng với các nhiệt độ sôi khác nhau rồi lập đồ thị $\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ sẽ thu được một đường thẳng (hình 1), dựa vào hệ số góc của đường thẳng đó tính được nhiệt hoá hơi của chất lỏng:

$$\Delta H_{hh} = -2,303 \cdot R \cdot \text{tg} \alpha \quad (4)$$

Ở đây $\text{tg} \alpha$ được xác định từ toạ độ của hai điểm M và N nằm chính xác nhất và xa nhau trên đường biểu diễn. Nếu lấy hai điểm nằm gần nhau nghĩa là khi khoảng nhiệt độ hẹp thì nhiệt hoá hơi trung bình xác định được sẽ càng gần nhiệt hoá hơi thực nhưng sai số của kết quả sẽ càng lớn (xem phần tính sai số của nhiệt hoá hơi).



Hình 1
Sự phụ thuộc của $\lg P$ vào $1/T$

Từ hình 1 ta có:

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{\lg P_2 - \lg P_1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

Suy ra:

$$\Delta H_{hh} = \frac{4,575 T_1 T_2 \lg(P_2/P_1)}{T_2 - T_1} \quad (5)$$

Tiến hành thí nghiệm

Dụng cụ lắp sẵn (hình 2) gồm 2 phần: phần bay hơi chất lỏng và hệ thống thay đổi áp suất.

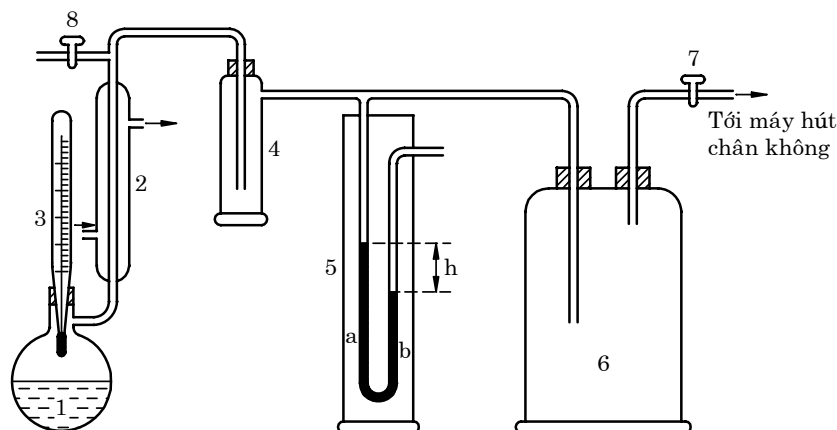
Phần bay hơi chất lỏng gồm một bình hai cổ (1) chứa chất lỏng nghiên cứu, một cổ nối với ống sinh hàn thẳng (2), một cổ cắm nhiệt kế (3) và bình (4) để chứa hơi ngưng của chất lỏng (trong trường hợp đun sôi mạnh), ngăn không cho hơi ngưng sang áp kế (5).

Hệ thống thay đổi áp suất gồm máy hút chân không (không có trong bình vẽ), bình điều áp (6) và áp kế chữ U (5).

Khi máy hút chân không chạy, mở khoá (7) và đóng khoá (8), không khí bị hút dần khỏi hệ, áp suất trong hệ giảm đi, mức thuỷ ngân ở nhánh (a) của áp kế dâng lên và ở nhánh (b) hạ xuống, độ chênh lệch chiều cao của hai cột thuỷ ngân (h) chính là độ chênh lệch giữa áp suất khí quyển và áp suất bên trong hệ, do đó tính được áp suất của hệ:

$$P_{\text{hệ}} = (P_{\text{khí quyển}} - h) \text{ mmHg}$$

Việc tăng áp suất của hệ (đến áp suất khí quyển) được thực hiện bằng cách mở từ từ khoá (8) để hệ thông với không khí bên ngoài.



Hình 2
Dụng cụ xác định áp suất hơi bão hoà

Thí nghiệm tiến hành như sau:

Lấy benzen đến nửa bình (1). Bỏ vào bình vài viên đá bọt. Kiểm tra các chỗ nối sao cho hệ được kín. Muốn vậy đóng khoá (8), mở khoá (7), cho máy chân không chạy. Đến khi nào áp suất trong hệ hạ xuống còn khoảng 450 – 500 mmHg thì tắt máy, đóng khoá (7) lại. Nếu trong vòng 10 phút mà áp suất của hệ không thay đổi thì có thể coi hệ nghiên cứu là kín và có thể tiến hành thí nghiệm:

Cho nước chảy vào ống sinh hàn (2). Đun cách thuỷ bình (1). Khi chất lỏng sôi đều, quan sát nhiệt kế thấy nhiệt độ dừng lại thì ghi lấy nhiệt độ này. Xác định chiều cao h trên áp kế. Đọc áp suất khí quyển ở áp kế thuỷ ngân đặt trong phòng thí nghiệm. Giá trị áp suất tính được theo biểu thức $P = P_{kq} - h$ chính là áp suất hơi bão hoà của chất lỏng ở nhiệt độ sôi tương ứng (một chất lỏng sôi khi áp suất hơi của nó bằng áp suất ngoài).

Mở khoá (8) cho áp suất của hệ tăng lên khoảng 50 mmHg (chiều cao h giảm 25 mmHg). Đóng khoá (8) lại. Xác định nhiệt độ sôi của chất lỏng ở áp suất mới và ghi h tương ứng. Tiếp tục xác định nhiệt độ sôi của chất lỏng ở các áp suất khác nhau, mỗi đợt tăng 50 mmHg, cho đến khi áp suất trong hệ bằng áp suất khí quyển.

Yêu cầu 1: Ghi các kết quả thí nghiệm và tính toán theo bảng 1.

Bảng 1

Hình 2 Dụng cụ xác định áp suất hơi bão hoà							
TT	Áp suất đọc ở phong vũ biểu P_{kq} (mmHg)	Chiều cao cột thuỷ ngân ở áp kế h (mmHg)	Áp suất hơi bão hoà $P = p_{kq} - h$	lgP	Nhiệt độ sôi		
					t°C	T	$\frac{1}{T}$

Yêu cầu 2:

Vẽ đồ thị $\lg P = f(1/T)$

Từ đồ thị tính A, B và tính nhiệt hoá hơi của chất lỏng nghiên cứu.

Ghi chú: Cách tính sai số của nhiệt hoá hơi

- Lấy loga hai vế phương trình (5)

$$\ln \Delta H = \ln 4,575 + \ln T_1 + \ln T_2 + \ln(\lg P_2/P_1) - \ln(T_2 - T_1)$$

- Lấy vi phân:

$$\frac{d\Delta H}{\Delta H} = \frac{dT_1}{T_1} + \frac{dT_2}{T_2} + \frac{d \ln(P_2/P_1)}{2,303 \lg(P_2/P_1)} - \frac{d(T_2 - T_1)}{T_2 - T_1}$$

- Chuyển sang sai số thu được:

$$\frac{\varepsilon \Delta H}{\Delta H} = \frac{\varepsilon T_1}{T_1} + \frac{\varepsilon T_2}{T_2} + \frac{\varepsilon T_1 + \varepsilon T_2}{T_2 - T_1} + \frac{\varepsilon P_1}{2,303 P_1 \lg \frac{P_2}{P_1}} + \frac{\varepsilon P_2}{2,303 P_2 \lg \frac{P_2}{P_1}}$$

Ví dụ đối với CCl_4 :

ở $T_1 = 313 \text{ K}$, $P_1 = 215 \text{ mmHg}$

ở $T_2 = 323 \text{ K}$, $P_2 = 317 \text{ mmHg}$

Sai số của nhiệt kế (chia đến 1°) là $0,5^\circ$.

Sai số của áp kế (chia đến 1 mmHg) là $0,5 \text{ mmHg}$.

Sai số tương đối của nhiệt hoá hơi sẽ là:

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon \Delta H}{\Delta H} &= \frac{0,5}{313} + \frac{0,5}{323} + \frac{0,5+0,5}{323-313} + \frac{0,5}{2,303 \cdot 215 \cdot 0,666} + \frac{0,5}{2,303 \cdot 317 \cdot 0,666} \\ &= 0,0016 + 0,0015 + 0,1 + 0,006 + 0,004 \approx 0,1 \end{aligned}$$

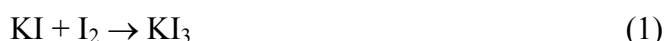
Kết quả tính toán cho thấy độ chính xác của phép đo nhiệt độ sẽ quyết định sai số của kết quả. Nếu khoảng nhiệt độ đo càng hẹp thì sai số sẽ càng lớn. Nếu khoảng nhiệt độ đo tương đối rộng, ví dụ $T_2 - T_1 = 40^\circ$ thì sai số tương đối sẽ giảm nhưng khi đó việc chấp nhận ΔH không đổi trong khoảng nhiệt độ đó sẽ không còn chính xác.

Bài số 3

HÀNG SỐ CÂN BẰNG

Mục đích

Xác định hằng số cân bằng của phản ứng:



trong dung dịch nước

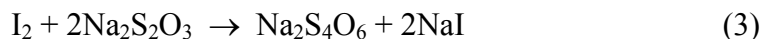
Lí thuyết

Hằng số cân bằng của phản ứng (1)

$$K_c = \frac{[\text{KI}_3]}{[\text{KI}] [\text{I}_2]} \quad (2)$$

Ở đây kí hiệu [] là nồng độ các chất khi cân bằng.

$[\text{I}_2]$ có thể xác định nhờ phương pháp chuẩn độ bằng $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (với chỉ thị hồ tinh bột) theo phương trình:

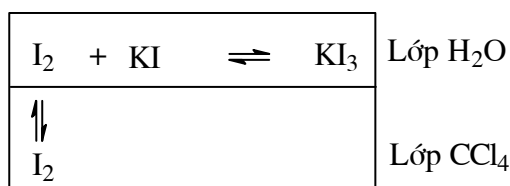


Tuy nhiên, khi nồng độ I_2 bị giảm theo phản ứng (3) thì cân bằng của phản ứng (1) bị dịch chuyển theo chiều phân li KI_3 tạo thành I_2 , do đó khi chuẩn độ ta không xác định được $[\text{I}_2]$ mà chỉ xác định được nồng độ tổng cộng $[\text{I}_2] + [\text{KI}_3]$. Để xác định riêng rẽ $[\text{I}_2]$ cũng như $[\text{KI}_3]$ người ta sử dụng định luật phân bố, cụ thể là nghiên cứu sự phân bố của I_2 giữa dung dịch KI trong nước và trong lớp CCl_4 .

Khi cho I_2 và KI vào hỗn hợp nước và CCl_4 thì sau một thời gian trong hệ tồn tại hai cân bằng đồng thời:

- Cân bằng của phản ứng (1) trong lớp dung dịch KI trong nước (lớp H_2O) biểu thị bằng phương trình (2).**
- Cân bằng phân bố của I_2 giữa lớp nước và lớp CCl_4 biểu thị bằng phương trình:**

$$\frac{[\text{I}_2]_{\text{CCl}_4}}{[\text{I}_2]_{\text{H}_2\text{O}}} = K_{\text{phân bố}} \quad (4)$$



Nếu chuẩn độ lớp CCl₄ bằng Na₂S₂O₃ sẽ xác định được $[I_2]_{CCl_4}$. Dựa vào (4) có thể tính được $[I_2]_{H_2O}$ khi đã biết K_{pb} (K_{pb} xác định nhờ nghiên cứu riêng rẽ sự phân bố của I₂ giữa lớp H₂O và lớp CCl₄):

$$[I_2]_{H_2O} = C_1 = \frac{[I_2]_{CCl_4}}{K_{pb}} \quad (5)$$

Nếu chuẩn độ lớp H₂O bằng Na₂S₂O₃ ta xác định được nồng độ tổng cộng $[I_2] + [KI_3] = C'_1$ từ đó xác định được $[KI_3]$:

$$[KI_3] = C'_1 - C_1 \quad (6)$$

Khi biết nồng độ ban đầu của KI (C_{KI}) có thể tính được $[KI]$:

$$[KI] = C_{KI} - [KI_3] = C_{KI} - C'_1 + C_1 \quad (7)$$

Thay (5), (6), (7) vào (2) ta thu được:

$$K_C = \frac{C'_1 - C_1}{C_1(C_{KI} - C'_1 + C_1)} \quad (8)$$

Tiến hành thí nghiệm

1. Xác định hệ số phân bố của I₂ giữa lớp CCl₄ và lớp H₂O

Lấy vào hai bình nón nút nhám 1 và 2:

Bình 1: 150 ml H₂O bão hoà I₂ + 10 ml CCl₄;

Bình 2: 150 ml nước cất + 10 ml CCl₄ bão hoà I₂.

Nút kín hai bình, lắc trong khoảng 1 giờ. Ngừng lại. Chuyển hỗn hợp sang phễu chiết 1 và 2, để yên và chiết riêng lớp CCl₄ vào bình 1a, 2a còn lớp H₂O vào bình 1b, 2b. Dùng pipet lấy ở lớp CCl₄ (bình 1a, 2a) 2ml và lấy ở lớp H₂O (bình 1b, 2b) 50 ml dung dịch cho vào 2 bình, cho thêm khoảng 5 giọt hồ tinh bột và chuẩn độ bằng Na₂S₂O₃ 0,01 N. Tiến hành chuẩn 2 lần để lấy kết quả trung bình.

Gọi số ml Na₂S₂O₃ 0,01 N đã dùng để chuẩn độ là V, số ml dung dịch mẫu thử là V_o, nồng độ đương lượng của I₂ trong mẫu thử là N ta có: $V \cdot 0,01 = V_o \cdot N$. Mặt khác theo phương trình phản ứng (3): $N_{I_2} = M/2$ do đó nồng độ phân tử gam của I₂:

$$C = \frac{V \cdot 0,01}{V_o \cdot 2} \text{ (mol/l)} \quad (9)$$

Ghi các số liệu thu được và các kết quả tính theo bảng 1.

Bảng 1				
Số ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ dùng chuẩn độ	Bình 1		Bình 2	
	Bình 1a (lớp CCl_4)	Bình 1b (lớp H_2O)	Bình 2a (lớp CCl_4)	Bình 2b (lớp H_2O)
Lần 1				
Lần 2				
Trung bình				
Nồng độ I_2 (mol/l)				

Tính K_{pb} theo công thức (4) đối với hai bình và lấy kết quả trung bình.

2. Xác định nồng độ các chất tham gia phản ứng và hằng số cân bằng

Lấy vào 3 bình nón có nút nhám 3, 4, 5:

Bình 3: 50 ml dung dịch KI 0,1 N + 10 ml CCl_4 bão hoà I_2 .

Bình 4: 50 ml dung dịch KI 0,05 N + 10 ml CCl_4 bão hoà I_2 . Bình 5: 50 ml dung dịch KI 0,1 N + 5 ml CCl_4 bão hoà I_2 + 5 ml CCl_4 .

Nút kín các bình, lắc trong khoảng 1 giờ. Ngừng lại. Chuyển các hỗn hợp sang phễu chiết 3, 4, 5 để yên, rồi chiết riêng lớp CCl_4 vào các bình 3a, 4a, 5a và lớp H_2O vào các bình 3b, 4b, 5b. Dùng pipet lấy ở lớp CCl_4 (bình 3a, 4a, 5a) 2 ml dung dịch, cho thêm khoảng 5 giọt hồ tinh bột và chuẩn độ bằng dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01N. Tiến hành chuẩn 2 lần để lấy kết quả trung bình. Lấy ở lớp H_2O (bình 3b, 4b, 5b), 25 ml dung dịch và cũng tiến hành chuẩn độ như vậy. Ghi các số liệu thu được theo bảng 2.

Bảng 2						
Số ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ dùng chuẩn độ	Bình 3		Bình 4		Bình 5	
	Bình 3a (lớp CCl_4)	Bình 3b (lớp H_2O)	Bình 4a (lớp CCl_4)	Bình 4b (lớp H_2O)	Bình 5a (lớp CCl_4)	Bình 5b (lớp H_2O)
Lần 1						
Lần 2						
Trung bình						

Dựa vào bảng tính được $[\text{I}_2]_{\text{CCl}_4}$ và nồng độ tổng cộng $[\text{I}_2] + [\text{KI}_3] = C'$ trong lớp nước (đối với mỗi bình 3, 4, 5). Dựa vào công thức (5) (6) (7) tính được nồng độ của các chất khi cân bằng và K_c rồi lấy kết quả trung bình.

$$\bar{K} = \frac{K_1 + K_2 + K_3}{3}$$

Tính sai số của việc xác định hằng số cân bằng:

$$\varepsilon K_1 = K_1 - \bar{K}; \quad \varepsilon K_2 = K_2 - \bar{K}; \quad \varepsilon K_3 = K_3 - \bar{K}$$

$$\varepsilon K = \frac{|\varepsilon K_1| + |\varepsilon K_2| + |\varepsilon K_3|}{3}; \quad K_c = \bar{K} \pm \varepsilon K$$

Bài số 4

CÂN BẰNG LỎNG HƠI CỦA HỆ HAI CẤU TỬ

Mục đích

Xây dựng giản đồ cân bằng lỏng - hơi của hai hệ chất lỏng hoà tan hoàn toàn vào nhau (benzen - axeton) ở áp suất không đổi.

Lí thuyết

Giản đồ cân bằng lỏng - hơi biểu thị sự phụ thuộc của áp suất hơi (khi $T = \text{const}$) hoặc của nhiệt độ sôi (khi $P = \text{const}$) vào thành phần dung dịch và thành phần hơi cân bằng với dung dịch.

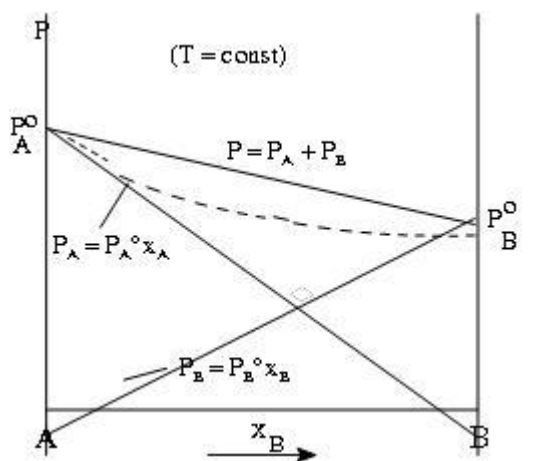
- **Đối với dung dịch lí tưởng** sự phụ thuộc của áp suất hơi vào thành phần dung dịch tuân theo định luật Raun: áp suất hơi riêng phần P_i của cấu tử i bằng tích áp suất hơi của cấu tử i nguyên chất P_i° với nồng độ phân số mol x_i của nó trong dung dịch. Với hệ hai cấu tử A và B:

$$P_A = P_A^\circ x_A \quad (1)$$

$$P_B = P_B^\circ x_B \quad (2)$$

$$P = P_A + P_B = P_A^\circ + (P_B^\circ - P_A^\circ) x_B \quad (3)$$

Biểu thức (1), (2), (3) chứng tỏ áp suất hơi riêng phần của các cấu tử và áp suất hơi chung P của dung dịch lí tưởng là những hàm tuyến tính của thành phần dung dịch (các đường $P_A^\circ B$, $P_B^\circ A$ và $P_A^\circ P_B^\circ$ trên hình 1).

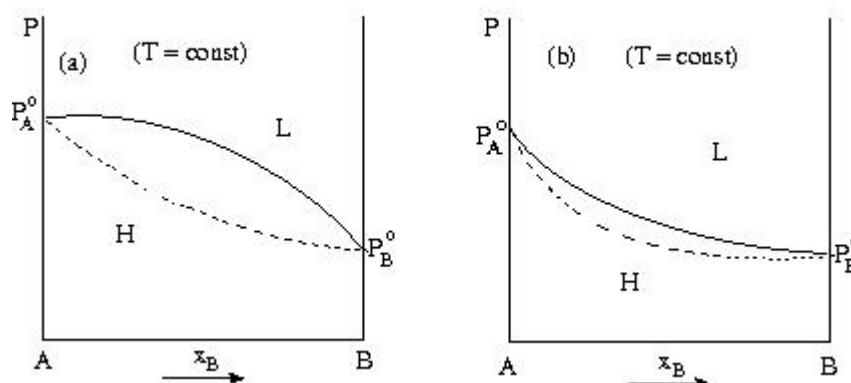


Hình 1

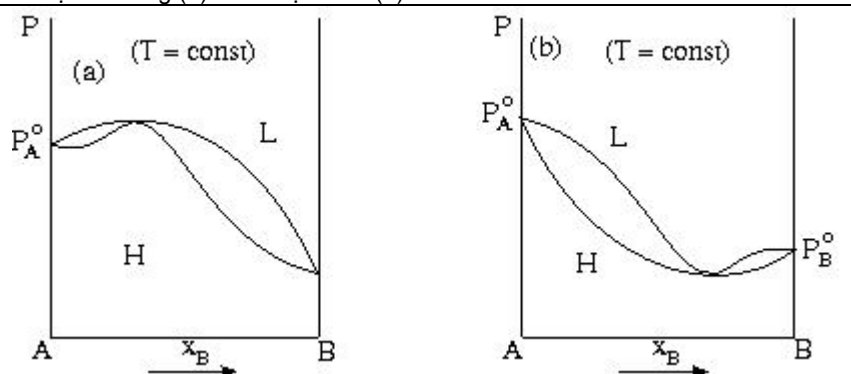
Sự phụ thuộc của áp suất hơi riêng phần các cấu tử và áp suất hơi chung của dung dịch lí tưởng vào thành phần

Nói chung thành phần của dung dịch lỏng khác với thành phần của pha hơi nằm cân bằng với nó nên nếu biểu thị sự phụ thuộc của áp suất hơi chung vào thành phần hơi sẽ thu được một đường cong (đường chấm chấm trên hình 1). Đường thẳng $P_A^o P_B^o$ được gọi là đường lỏng, trên nó hệ tồn tại ở trạng thái lỏng. Đường cong chấm chấm được gọi là đường hơi, vùng dưới nó hệ tồn tại ở trạng thái hơi. Khu vực nằm giữa hai đường là vùng dị thể gồm hai pha lỏng và hơi.

- **Đối với dung dịch thực** áp suất hơi riêng phần hoặc áp suất hơi chung sẽ lớn hơn (sai lệch dương) hoặc nhỏ hơn (sai lệch âm) so với áp suất hơi của dung dịch lí tưởng, theo định luật Raun. Với dung dịch sai lệch dương, đường cong áp suất hơi chung sẽ cong lên phía trên, còn với dung dịch sai lệch âm - cong xuống phía dưới và giản đồ cân bằng lỏng hơi của các dung dịch này có dạng như hình 2a, 2b. Trong trường hợp sự sai lệch khỏi dung dịch lí tưởng quá lớn thì trên đường cong áp suất hơi chung - thành phần có thể xuất hiện cực đại hay cực tiểu. Tại những điểm cực trị áp suất hơi, thành phần của pha lỏng và pha hơi là đồng nhất (định luật Kônôvalôp) nên hỗn hợp ứng với thành phần này sẽ có nhiệt độ sôi không đổi và được gọi là hỗn hợp đẳng phí. Giản đồ cân bằng lỏng hơi của các dung dịch có tạo thành hỗn hợp đẳng phí được chỉ ra trên hình 3a, 3b.



Hình 2
Giản đồ cân bằng lỏng hơi của dung dịch sai lệch dương (a) và sai lệch âm (b)



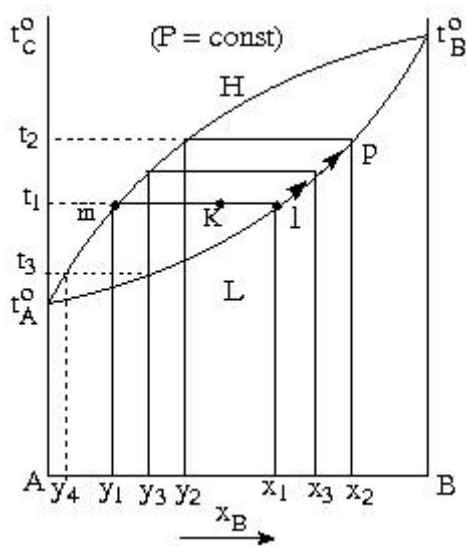
Hình 3
Giản đồ cân bằng lỏng hơi của dung dịch tạo thành hỗn hợp đẳng phí có cực đại áp suất hơi (a) và có cực tiểu áp suất hơi (b)

Các giản đồ trên đây là các giản đồ đẳng nhiệt. Trong thực tế thường sử dụng các giản đồ cân bằng lỏng hơi đẳng áp, biểu thị sự phụ thuộc của nhiệt độ sôi vào thành phần lỏng và thành phần hơi cân bằng, ở áp suất không đổi. Trên hình 4 biểu thị một giản đồ cân bằng lỏng

hơi đẳng áp đối với hệ hai cấu tử không tạo thành hỗn hợp đẳng phí. Đường cong dưới biểu thị sự phụ thuộc của nhiệt độ sôi vào thành phần dung dịch, đường cong trên biểu thị sự phụ thuộc của nhiệt độ sôi vào thành phần pha hơi nằm cân bằng với dung dịch. Khu vực giữa hai đường ứng với các hỗn hợp dị thể của chất lỏng sôi và hơi bão hoà. Một điểm bất kì nằm trong khu vực đó đặc trưng cho hệ gồm hai pha lỏng và hơi, ví dụ ở điểm K hệ gồm pha lỏng thành phần l và pha hơi thành phần m. Lượng tương đối của pha hơi và pha lỏng được xác định theo quy tắc đòn bẩy:

$$\frac{\text{Lượng pha hơi}}{\text{Lượng pha lỏng}} = \frac{Kl}{Km}$$

Sự nghiên cứu các giản đồ cân bằng lỏng - hơi có ý nghĩa lớn đối với các quá trình chưng cất phân chia các cấu tử trong hỗn hợp.



Hình 4
Giản đồ nhiệt độ sôi - thành phần pha lỏng và pha hơi của hệ hai cấu tử

Giả sử xét quá trình chưng cất hỗn hợp có thành phần x_1 (hình 4). Khi nâng đến nhiệt độ t_1 hỗn hợp sẽ sôi, phần hơi đầu tiên tạo thành có thành phần ứng với điểm biểu diễn m. Nếu ta ngưng phần hơi này sẽ thu được hơi ngưng có thành phần y_1 giàu cấu tử dễ bay hơi hơn (cấu tử A), còn hỗn hợp lỏng ban đầu sẽ giàu cấu tử kém bay hơi hơn (cấu tử B). Trong quá trình đun nóng và ngưng hơi tiếp tục, dung dịch lỏng ban đầu nghèo A dần dần (theo chiều mũi tên trên đường cong lỏng). Giả sử phân đoạn cất thứ nhất bắt đầu từ l và kết thúc ở p. Hỗn hợp lỏng ứng với điểm biểu diễn p có thành phần x_2 , nhiệt độ sôi t_2 và có thành phần hơi y_2 . Hỗn hợp lỏng còn lại trong bình cất sẽ có thành phần trung bình x_3 và hơi ngưng có thành phần trung bình y_3 giàu A hơn x_1 . Phân đoạn cất thứ hai bắt đầu với hỗn hợp lỏng y_3 vừa ngưng được. Hỗn hợp y_3 , sẽ sôi ở nhiệt độ t_3 và phần hơi đầu tiên bay ra có thành phần y_4 còn giàu A hơn y_3 ... Cứ tiếp tục tiến hành như vậy nhiều lần thì có thể thu được trong phần hơi ngưng cấu tử A hầu như nguyên chất. Hỗn hợp lỏng còn lại trong bình sẽ giàu B dần, qua nhiều lần cất sẽ còn lại cấu tử B hầu như nguyên chất.

Trong thực tế các quá trình chưng cất - ngưng tụ được thực hiện liên tục trong các cột chưng cất. Dựa vào giản đồ cân bằng lỏng - hơi có thể tính toán được số đĩa cần thiết trong cột để có thể chưng cất được các cấu tử A và B tinh khiết.

Đối với các dung dịch có tạo thành hỗn hợp đẳng phí, việc chưng cất hỗn hợp có thành phần dư một cấu tử so với hỗn hợp đẳng phí sẽ cho ta một cấu tử tinh khiết (cấu tử dư) và hỗn hợp đẳng phí. Việc tách các cấu tử tinh khiết khỏi hỗn hợp đẳng phí không thể thực hiện bằng chưng cất thông thường mà phải dùng những biện pháp riêng.

Tiến hành thí nghiệm

Để xây dựng giản đồ cân bằng lỏng - hơi của hệ hai cấu tử (benzen và axeton) ở áp suất khí quyển, cần xác định nhiệt độ sôi của các chất tinh khiết, của các dung dịch có thành phần khác nhau và thành phần của pha lỏng, pha hơi ứng với nhiệt độ sôi. Thành phần pha lỏng được chấp nhận bằng thành phần dung dịch pha chế ban đầu, còn thành phần pha hơi được xác định bằng phương pháp đo chiết suất của hơi ngưng.

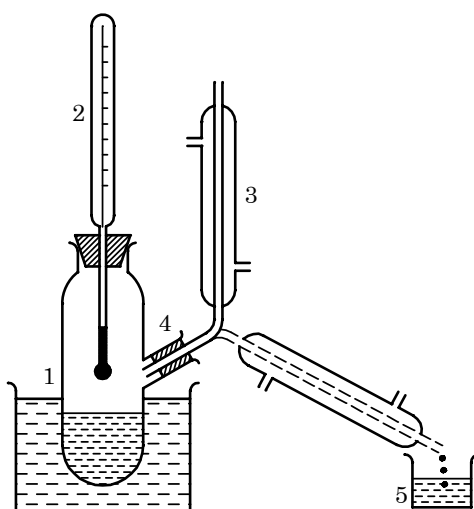
1. Chuẩn bị dung dịch và xây dựng đường chuẩn: Chiết suất - Thành phần

Dùng pipet (hoặc buret) lấy vào 7 bình có nút nhám đã sấy khô các hỗn hợp có thành phần như ở bảng 1.

Bảng 1							
Số bình	1	2	3	4	5	6	7
Thể tích benzen (ml)	0	4	8	12	16	18	20
Thể tích axeton (ml)	20	16	12	8	4	2	0
Thành phần (% thể tích benzen)	0	20	40	60	80	90	100
Chiết suất							

Đậy nút bình, lắc đều. Đo chiết suất của các cấu tử tinh khiết và các hỗn hợp bằng khúc xạ kế Ápbr theo sự hướng dẫn của cán bộ phòng thí nghiệm (Lượng dung dịch cần đo chiết suất ít nên các dung dịch còn lại giữ để xác định nhiệt độ sôi). Ghi các dữ kiện thu được theo bảng mẫu 1 và dùng giấy kẻ li xây dựng đường chuẩn chiết suất - thành phần.

2. Xác định nhiệt độ sôi và thành phần pha hơi cân bằng



Hình 5
Dụng cụ cân bằng lỏng hơi

Tiến hành thí nghiệm

Dụng cụ thí nghiệm (hình 5) gồm một bình cất (1) có hai cổ, một cổ cắm nhiệt kế (2), cổ thứ hai hơi nghiêng cắm sinh hàn (3). Vì sinh hàn gắn với cổ bình bằng nút nhám (4) nên có thể xoay sinh hàn sang vị trí khác (hình chấm chấm) để lấy hơi ngưng. Hơi ngưng được thu vào cốc cân nhỏ có nút nhám (5).

Đổ một dung dịch có thành phần xác định ở trên vào bình (1). Bỏ vào bình vài viên đá bọt. Đun cách thủy cho đến khi dung dịch sôi đều, chú ý không để sôi mạnh quá. Có thể dùng cách đếm giọt chất lỏng ngưng ở bầu nhiệt kế (2) để điều khiển tốc độ sôi (khoảng 30 giọt một phút). Khi nào tốc độ sôi đều và nhiệt độ ổn định thì ghi lấy giá trị nhiệt độ này (nhiệt độ sôi trước khi ngưng). Xoay nhanh ống sinh hàn về vị trí lấy mẫu, lấy 5 ÷ 6 giọt hơi ngưng vào cốc cân (5) đã sấy khô. Đậy ngay nắp cốc và quay sinh hàn về vị trí ban đầu đồng thời ghi nhiệt độ trên nhiệt kế (nhiệt độ sôi sau khi ngưng). Xác định chiết suất của hơi ngưng thu được. Đổ hỗn hợp lỏng trong bình (1) vào lọ chứa hỗn hợp thu hồi trong phòng thí nghiệm. Lặp lại quá trình chưng cất đối với các hỗn hợp đã pha ở trên. (Đối với các chất tinh khiết chỉ cần xác định nhiệt độ sôi mà không cần lấy hơi ngưng). Dựa vào đường chuẩn chiết suất - thành phần nội suy ra thành phần của hơi ngưng và ghi các kết quả theo bảng mẫu 2.

Bảng 2					
Thành phần hỗn hợp lỏng (% thể tích benzen)	Nhiệt độ sôi			Chiết suất hơi ngưng	Thành phần hơi ngưng (% thể tích benzen)
	Trước khi ngưng	Sau khi ngưng	Trung bình		
0 %					
20 %					
40 %					
60 %					
80 %					
90 %					
100 %					

Dùng giấy kẻ li biểu diễn sự phụ thuộc của nhiệt độ sôi (trung bình) vào thành phần hỗn hợp lỏng và thành phần hơi ngưng, thu được giản đồ cân bằng lỏng - hơi của hệ benzen - axeton ở áp suất khí quyển không đổi.

Bài số 5

TÍNH TAN HẠN CHẾ CỦA CHẤT LỎNG

Mục đích

- Xây dựng giản đồ độ tan của hai chất lỏng hoà tan hạn chế và xác định nhiệt độ hoà tan tới hạn.
- Xây dựng giản đồ độ tan của hệ ba cấu tử hoà tan hạn chế.

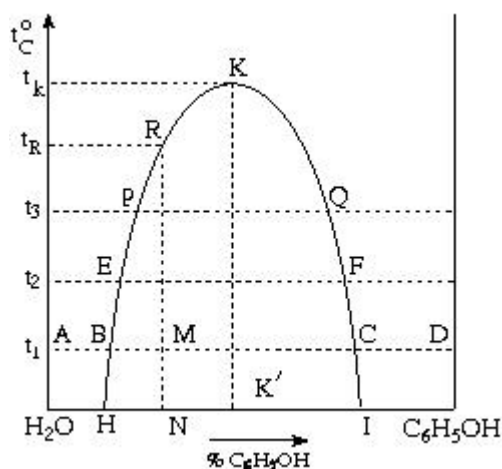
Lí thuyết

Các chất lỏng có thể hoà tan hoàn toàn vào nhau (nước - etanol, benzen - cloroform – cacbon tetraclorea...), thực tế không hoà tan vào nhau (dầu hoả - nước, nước - thủy ngân - benzen,...) hoặc hoà tan hạn chế vào nhau (phenol - nước, nước - cloroform - axit axetic...). Ở đây chúng ta xét trường hợp hoà tan hạn chế.

Hệ hai cấu tử

1. Giản đồ độ tan của hệ hai chất lỏng hoà tan hạn chế

Xét hệ phenol - nước làm ví dụ. Ở mỗi nhiệt độ, độ hoà tan của phenol trong nước hoặc của nước trong phenol có giá trị xác định. Khi nhiệt độ tăng, độ tan của mỗi chất trong chất kia đều tăng. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ tan lẫn nhau của chúng ở $P = \text{const}$ có dạng như hình 1, trong đó HK và IK là đường biểu diễn ảnh hưởng của nhiệt độ tới độ tan của phenol trong nước và của nước trong phenol. Hai đường cắt nhau tại điểm K ứng với nhiệt độ t_k , trên nhiệt độ đó phenol và nước hoà tan vào nhau theo bất kì tỉ lệ nào. Nhiệt độ t_k được gọi là nhiệt độ tới hạn của sự hoà tan.



Hình 1
Giản đồ tính tan hệ phenol - nước

Để hiểu rõ hơn giản đồ, ta xét những sự biến đổi xảy ra trong hệ khi thay đổi thành phần hỗn hợp ở một nhiệt độ nhất định. Giả sử lấy một lượng nước xác định ở nhiệt độ t_1 (điểm A trên giản đồ). Thêm dần phenol vào nước, lúc đầu sẽ thu được một dung dịch đồng nhất phenol hoà tan trong nước, nhưng khi lượng phenol thêm vào đủ lớn (nồng độ dung dịch ứng với điểm B) nước sẽ bão hoà phenol và nếu tiếp tục thêm phenol hệ sẽ tách thành hai lớp: lớp cũ là dung dịch nước bão hoà phenol có thành phần ứng với điểm B (lớp B) và lớp mới là dung dịch phenol bão hoà nước có thành phần ứng với điểm C (lớp C). Vì độ tan của nước vào phenol hoặc của phenol vào nước ở mỗi nhiệt độ là xác định, không phụ thuộc vào lượng chất tan thêm vào, nên việc thêm tiếp tục phenol chỉ làm thay đổi lượng tương đối giữa hai lớp mà không làm thay đổi thành phần của hai lớp. Điều này được thấy rõ trên giản đồ: khi thêm dần phenol điểm biểu diễn của hệ dịch chuyển từ B đến C trong khi thành phần của hai lớp chất lỏng được biểu thị bằng các điểm B và C vẫn không thay đổi. Tỷ lệ khối lượng giữa hai lớp được xác định bằng quy tắc đòn bẩy, ví dụ tại điểm biểu diễn M:

$$\frac{\text{Khối lượng lớp B}}{\text{Khối lượng lớp C}} = \frac{MC}{MB}$$

Khi thêm phenol tới điểm C, lớp B biến mất ($MC = 0$) và hệ chỉ còn một lớp C (dung dịch phenol bão hoà nước) và từ đó trở đi (từ C đến D) hệ là đồng thể (nước hoà tan trong phenol). Như vậy, ở nhiệt độ t_1 ở các khu vực AB và CD hệ là đồng thể, còn ở khu vực BC hệ là dị thể.

Khi nâng nhiệt độ, độ tan của phenol trong nước cũng như của nước trong phenol đều tăng nên khu vực dị thể thu hẹp dần (EF ở nhiệt độ t_2 , PQ ở nhiệt độ t_3 ...) và khi nâng đến nhiệt độ t_k thì khu vực dị thể biến mất, từ nhiệt độ đó trở lên hệ luôn luôn là đồng thể với bất kỳ tỉ lệ nào của phenol - nước. Nhiệt độ t_k gọi là nhiệt độ hoà tan tới hạn của hệ. Đó là nhiệt độ tới hạn trên. Có những hệ có nhiệt độ tới hạn dưới nghĩa là nhiệt độ tại đó và những nhiệt độ thấp hơn nó hai chất lỏng hoà tan hoàn toàn, ví dụ hệ colodin - nước. Cũng có hệ tồn tại cả nhiệt độ tới hạn trên và dưới, ví dụ hệ nicotin - nước. Đường cong HKI phân chia hệ thành hai khu vực đồng thể và dị thể được gọi là đường cong phân lớp. Mỗi điểm trên đường cong biểu thị thành phần của các lớp cân bằng. Ví dụ ở nhiệt độ t_1 , thành phần của hai lớp cân bằng được xác định bởi các điểm B và C, ở t_2 - bằng các điểm E và F, ở t_3 - bằng các điểm P và Q. Các đường thẳng BC, EF, PQ... nối các điểm biểu diễn thành phần của các lớp cân bằng liên hợp được gọi là các đường liên hợp. Theo quy tắc gần đúng của Alecxêep thì trung bình cộng của thành phần các lớp liên hợp ở các nhiệt độ khác nhau được phân bố trên một đường thẳng và điểm cắt của đường thẳng đó (đường K'K' trên hình 1) với đường phân lớp là điểm tới hạn của sự hoà tan. Dựa vào quy tắc đó có thể xác định chính xác hơn nhiệt độ tới hạn của hệ từ các dữ kiện thực nghiệm.

2. Phương pháp xây dựng giản đồ độ tan của hai chất lỏng

Qua phân tích ở trên nhận thấy có thể xây dựng giản đồ độ tan của hai chất lỏng hoà tan hạn chế theo hai cách sau đây:

- Trộn lẫn hai chất lỏng rồi đặt vào bình điều nhiệt ở nhiệt độ t_1 (sau đó ở t_2, t_3 ...) cho đến khi tách hoàn toàn thành hai lớp cân bằng. Phân tích định lượng thành phần hai lớp này sẽ thu được các điểm thực nghiệm B, C (E, F và P, Q...) từ đó xây dựng được đường cong phân lớp.
- Lấy một hỗn hợp có thành phần nằm trong khu vực dị thể (ví dụ hỗn hợp N) đun nóng đến nhiệt độ t_R hỗn hợp chuyển từ dị thể sang đồng thể (đục sang trong).

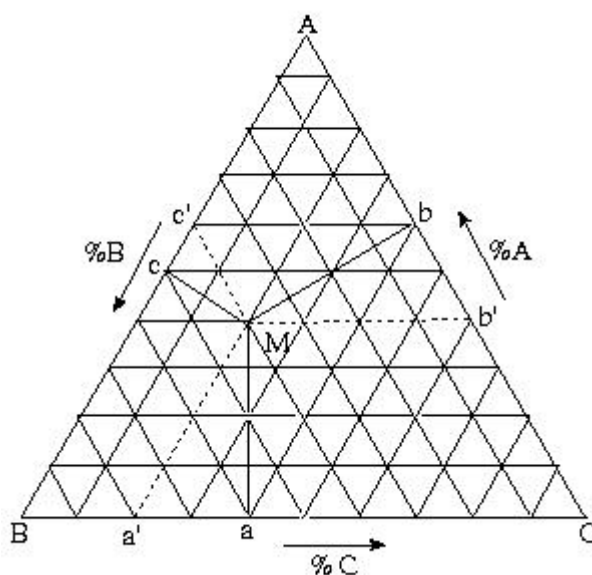
Nếu đun hỗn hợp đến nhiệt độ cao hơn t_R rồi cho nguội dần thì đến nhiệt độ t_R hỗn hợp chuyển từ đồng thể sang dị thể (trong sang đục). Căn cứ vào nhiệt độ bắt đầu trong và bắt đầu đục sẽ xác định được điểm R. Làm thí nghiệm tương tự với các hỗn hợp có thành phần khác nhau sẽ xây dựng được đường cong phân lớp.

Cách thứ hai đơn giản và thuận tiện hơn nên thường được sử dụng để xây dựng giản đồ độ tan của hệ.

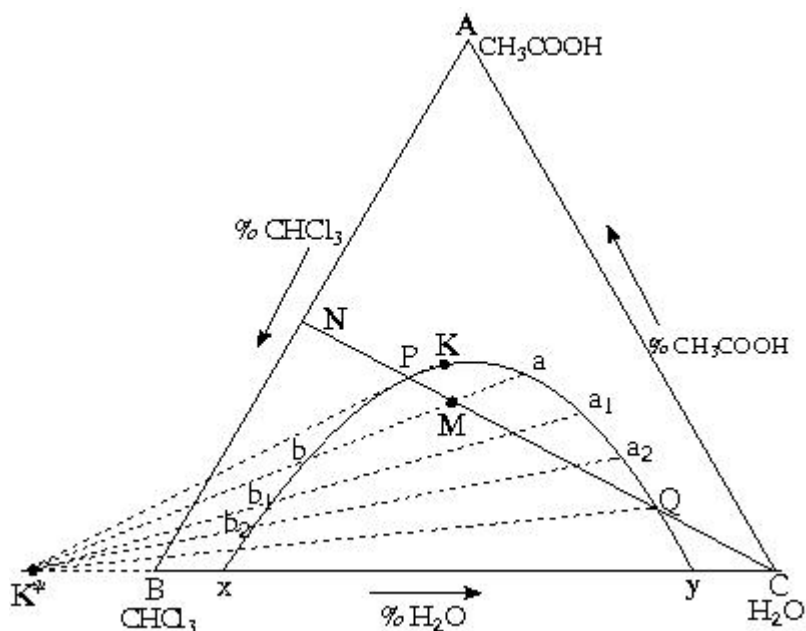
Hệ ba cấu tử

1. Phương pháp biểu diễn thành phần của hệ ba cấu tử

Thành phần của hệ ba cấu tử được biểu diễn bằng giản đồ tam giác đều (hình 2). Ba đỉnh của tam giác ứng với ba cấu tử tinh khiết. Các điểm nằm trên cạnh của tam giác biểu thị thành phần của các hệ hai cấu tử, còn các điểm nằm trong tam giác biểu thị thành phần hệ ba cấu tử. Có hai cách xác định thành phần của các điểm này. Theo phương pháp Gipsơ, tổng khoảng cách hạ từ một điểm M bất kì nằm trong tam giác xuống các cạnh ($M_a + M_b + M_c$) bằng đường cao của tam giác và được coi là 100%. Thành phần phần trăm của một cấu tử, ví dụ cấu tử A được xác định bằng khoảng cách M_a từ điểm biểu diễn thành phần của hệ M đến cạnh đối diện với đỉnh A của tam giác. Theo phương pháp Rôzebum thì độ dài của cạnh tam giác được coi là 100%. Tổng độ dài của các đoạn thẳng song song với các cạnh và xuất phát từ điểm biểu diễn thành phần của hệ M ($M_a' + M_b' + M_c'$) bằng cạnh của tam giác. Khi đó thành phần phần trăm của cấu tử A bằng đoạn M_a' . Vì $M_a' = Cb'$ nên để xác định % A, từ M kẻ 1 đường song song với cạnh đối diện của A, đường này sẽ cắt cạnh biểu diễn %A ở b' , điểm cắt này cho biết %A. Cả hai phương pháp trên đều cho một kết quả thống nhất. Dễ dàng nhận thấy rằng theo các cách biểu thị thành phần trên tất cả các điểm biểu diễn nằm trên các đường thẳng song song với một cạnh đều có nồng độ % của cấu tử đối diện với cạnh đó là không đổi, còn các đường thẳng xuất phát từ một đỉnh xuống các cạnh đối diện, ứng với các hỗn hợp có thành phần % của cấu tử ứng với đỉnh đó thay đổi còn tỉ lệ thành phần % của hai cấu tử kia luôn không đổi.



Hình 2
Giản đồ tam giác biểu diễn thành phần hệ ba cấu tử



Hình 3
Giản đồ độ tan của hệ ba chất lỏng, có một cặp chất lỏng hoà tan hạn chế

2. Giản đồ độ tan của hệ ba cấu tử

Nếu các cấu tử B và C hoà tan hạn chế vào nhau còn cấu tử thứ ba A hoà tan vào chúng không hạn chế thì khi thêm cấu tử A vào hệ sẽ làm độ tan lẫn nhau của hai cấu tử B và C tăng lên đến khi hệ trở thành đồng thể. Axit axetic – cloroform - nước là một hệ ba cấu tử thuộc loại này. Giản đồ độ tan của chúng có dạng như hình 3. Nhìn vào giản đồ dễ dàng nhận thấy cloroform và nước hoà tan hạn chế, còn axit axetic hoà tan vô hạn vào cloroform cũng như vào nước.

Khi thêm nước vào cloroform theo đường BC đến thành phần x cloroform sẽ bão hoà nước. Thêm tiếp nước vào hệ sẽ hình thành thêm một lớp mới là lớp nước bão hoà cloroform có thành phần y.

Nếu thêm axit axetic vào hệ thì nó được phân bố giữa hai lớp tạo ra hai dung dịch bậc ba, những dung dịch này nằm cân bằng với nhau, với điều kiện thành phần chung của hỗn hợp nằm trong miền phía dưới đường cong xKy. Ví dụ, nếu thành phần chung của hỗn hợp biểu diễn bằng điểm M thì hai pha nằm trong cân bằng được biểu diễn bằng điểm a và b trên đường liên hợp aMb. Những thành phần chung khác sẽ có những đường liên hợp khác. Thường thường các đường liên hợp không song song với nhau hoặc với các cạnh của tam giác. Càng thêm axit vào, thành phần của hai pha cân bằng càng gần nhau hơn và đường liên hợp sẽ ngắn hơn. Cuối cùng khi thành phần của hai dung dịch đồng nhất, đường liên hợp trở thành một điểm K. Điểm K là điểm tới hạn vì thêm nhiều axit hơn nữa chỉ dẫn tới việc tạo thành một pha đồng thể. Tất cả các điểm phía dưới đường cong xKy biểu diễn các hỗn hợp

bạc ba, những hỗn hợp này được chia thành hai pha lỏng. Các điểm nằm phía trên đường cong xKy biểu diễn một pha lỏng đồng thể duy nhất.

Khi thêm nước vào dung dịch cloroform và axit axetic có thành phần N thì thành phần chung của hệ biến đổi theo đường NC. Khi thêm nước theo đường NP, thì chỉ thu được một pha lỏng đồng thể trong đó tỉ số nồng độ phần trăm của cloroform và axit axetic luôn luôn bằng NA/NB. Khi đạt tới điểm P nếu thêm nước nữa thì sẽ có hai pha lỏng. Khi lượng nước tăng, thành phần những pha này thay đổi theo đường PQ. Giữa P và Q lượng của pha giàu nước tăng còn lượng của pha chứa ít nước giảm. Thành phần của mỗi pha cũng thay đổi như những giao điểm của các đường liên hợp với đường cong phân lớp đã chỉ rõ. Từ Q đến C hệ trở thành đồng thể.

Cần chú ý giản đồ độ tan trên là giản đồ đẳng áp và đẳng nhiệt. Độ tan tương hỗ của cloroform và nước tăng theo nhiệt độ và miền tồn tại hai pha sẽ thu hẹp hơn. Ở nhiệt độ đủ cao thì không phụ thuộc vào lượng tương đối của hệ ba cấu tử chỉ thu được một pha lỏng.

Có thể xác định thành phần của các lớp lỏng cân bằng dựa vào quy tắc kinh nghiệm. Theo quy tắc này, các đường liên hợp nối liền thành phần hai lớp cân bằng $a_1 b_1, a_2 b_2, a_3 b_3 \dots$ khi kéo dài sẽ đồng quy tại một điểm (điểm K^* trên giản đồ hình 3).

3. Phương pháp xây dựng giản đồ độ tan hệ ba cấu tử

Qua phân tích ở trên nhận thấy có thể xây dựng giản đồ độ tan của hệ ba cấu tử bằng hai cách sau đây:

- Lấy hỗn hợp hai chất lỏng hoà tan với nhau, sau đó thêm chất thứ ba vào cho đến khi hệ trở thành dị thể (vẩn đục).
- Lấy hỗn hợp chất có thành phần tạo thành hệ dị thể, sau đó cho dần cấu tử thứ ba vào hệ đến khi hệ trở thành đồng thể (trong suốt).

Xác định thành phần của các hỗn hợp ứng với sự chuyển từ đồng thể thành dị thể (trong sang đục) và ngược lại (đục sang trong) sẽ thu được các điểm thực nghiệm. Đường nối các điểm thực nghiệm đó chính là đường cong phân lớp trên giản đồ độ tan hệ ba cấu tử.

Tiến hành thí nghiệm

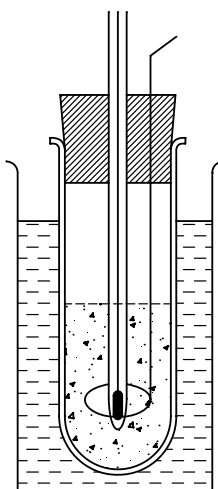
1. Xây dựng giản đồ tính tan của hệ phenol - nước

Cho nước và phenol vào từng microburet. Để thực hiện điều đó cần phải nhúng lọ đựng phenol vào cốc nước nóng có nhiệt độ khoảng $40 \div 45^\circ\text{C}$ cho phenol chảy ra rồi rót vào microburet (tuyệt đối không đun lọ chứa phenol trực tiếp trên bếp, bông phenol rất nguy hiểm).

Dùng microburet lấy vào 6 ống nghiệm có đánh số từ 1 đến 6 các hỗn hợp có thành phần sau đây:

Số thứ tự ống nghiệm	1	2	3	4	5	6
Phenol (ml)	0,6	0,9	1,5	3	3,6	4,2
Nước (ml)	5,4	5,1	4,5	3	2,4	1,8
Thành phần (% thể tích H ₂ O)	90	85	75	40	40	30

Lắp nhiệt kế và que khuấy vào các ống nghiệm theo hình 4.



Hình 4
Dụng cụ nghiên cứu tính tan hạn chế của hai chất lỏng

Nhúng ống nghiệm 1 vào cốc nước được đun nóng dần trên bếp điện (hoặc tốt hơn bằng đèn cồn), khuấy hỗn hợp nhẹ và đều tay đồng thời quan sát sự thay đổi nhiệt độ và những biến đổi của hỗn hợp. Khi nào hỗn hợp trở nên trong suốt (đồng thể) thì ghi lấy nhiệt độ này (t_1).

Kiểm tra kết quả nhận được bằng cách nhấc ống nghiệm ra khỏi cốc nước, vẫn khuấy đều tay và quan sát khi hệ bắt đầu đục thì ghi lấy nhiệt độ này (t_2). Trên nguyên tắc thì t_1 và t_2 phải bằng nhau vì theo nhiệt động học thì cân bằng nhiệt động không phụ thuộc vào phương thức đạt cân bằng, nhưng trên thực tế, do sự hạn chế của mắt nhìn và độ chính xác không cao của phép đo nên $t_1 \approx t_2$. Nếu hai nhiệt độ đó khác nhau không quá 1° thì có thể coi kết quả thực nghiệm là tốt. Giá trị trung bình của hai nhiệt độ đó là nhiệt độ hoà tan hoàn toàn của hệ hai cấu tử có thành phần tương ứng.

Với mỗi ống cân làm ba lần để lấy kết quả trung bình và tính sai số.

Lần lượt tiến hành thí nghiệm với các ống nghiệm từ 2 đến 6 theo cách làm như trên.

Những dữ kiện thu được ghi theo bảng mẫu sau:

STT ống nghiệm	Thành phần (% T. tích H_2O)	Nhiệt độ $t^\circ C$				$t_{tb} = \frac{\bar{t}_1 + \bar{t}_2 + \bar{t}_3}{3}$ (viết có sai số)
		Lần TN	t_1	t_2	$\bar{t} = \frac{t_1 + t_2}{2}$	
1	90	1				
		2				
		3				
2	85	1				
		2				
		3				
3	75	1				
		2				
		3				
4	50	1				
		2				
		3				

5	40	1				
		2				
		3				
6	30	1				
		2				
		3				

Vẽ giản đồ sự phụ thuộc của nhiệt độ hoà tan hoàn toàn của phenol và nước vào thành phần hỗn hợp và tìm nhiệt độ hoà tan tới hạn của hỗn hợp này.

2. Xây dựng giản đồ hoà tan tương hỗ của hệ nước - axit axetic - cloroform

Cho cloroform, axit axetic và nước lần lượt vào 3 buret cỡ 50 ml (hoặc 25 ml), có vạch chia 0,1. Lấy vào 4 bình nón có nút nhám cỡ 100 ml những hỗn hợp có thành phần như sau:

	Số 1	Số 2	Số 3	Số 4
Nước (ml)	9	7,5	6	4
Axit axetic (ml)	1	2,5	4	6

Đậy nắp bình lại, lắc cho hỗn hợp trộn đều với nhau. Lấy cloroform vào microburet. Cho cloroform xuống từng giọt một. Mỗi lần có một giọt rơi xuống lại đậy nắp lại, lắc cho tan hết. Tiếp tục đến khi bắt đầu thoáng thấy xuất hiện đục (không nên cho quá đến nổi chất lỏng tách thành lớp). Ghi lấy lượng cloroform thêm vào. Như vậy ta xác định được một điểm thực nghiệm trên đường cong tính tan.

Tiến hành tương tự với ba bình còn lại, ta xác định được thêm 3 điểm trên giản đồ.

– Lấy vào 4 bình nón nhám cỡ 100 ml các hỗn hợp có thành phần sau:

	Số 5	Số 6	Số 7	Số 8
Axit axetic (ml)	1	2,5	4	6
Cloroform (ml)	9	7,5	6	4

Đậy nắp, lắc đều các bình, dùng microburet thêm nước vào từng giọt một, đậy nút, lắc cho tan hết, tiếp tục đến khi thoáng đục. Ghi lấy lượng nước cho vào.

Lần lượt làm với 4 bình, ta xác định được thêm 4 điểm nữa trên giản đồ tính tan.

– Cách tính:

Để xây dựng giản đồ tính tan, cần đổi tất cả số ml ra số gam. Cho biết khối lượng riêng (g/cm^3) của các chất như sau:

$$d_{\text{H}_2\text{O}} = 1; \quad d_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,05; \quad d_{\text{CHCl}_3} = 1,48$$

Từ đó tính thành phần phần trăm theo khối lượng của ba chất trong các hỗn hợp tương ứng. Ghi kết quả theo bảng mẫu sau:

STT bình	Nước	Axit axetic	Cloroform
Bình số 1			
Bình số 2			
Bình số 3			
Bình số 4			
.....			

Bình số 8			
-----------	--	--	--

Dựa vào bảng vẽ giản đồ độ tan tương hỗ của hệ ba cấu tử (ở nhiệt độ và áp suất không đổi) trên giấy milimet tam giác, xin ở phòng thí nghiệm.

Hãy rút ra kết luận về tính tan tương hỗ của các cặp chất lỏng:

Axit axetic - nước

Nước - cloroform

Cloroform - axit axetic

Cho biết ảnh hưởng của các chất thứ ba khi thêm vào các hỗn hợp hai cấu tử trên.

Bài số 6

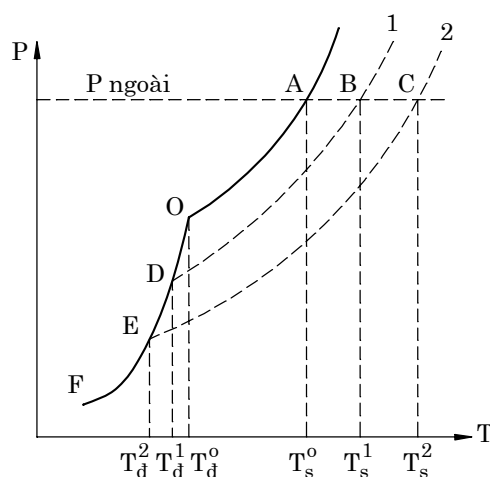
PHƯƠNG PHÁP HÀN NGHIỆM

Mục đích

Xác định khối lượng phân tử của chất tan bằng phương pháp hàn nghiệm.

Lí thuyết

Khi hoà tan vào dung môi một chất tan không bay hơi thì một phần mặt thoáng của dung môi bị chiếm bởi các phân tử chất tan nên tốc độ bay hơi của dung môi giảm đi, áp suất hơi bão hoà của dung môi trên dung dịch sẽ giảm so với dung môi tinh khiết, khi xét ở cùng một nhiệt độ.



Hình 1

Sự phụ thuộc áp suất hơi của dung môi tinh khiết và dung môi trên dung dịch vào nhiệt độ

Sự giảm áp suất hơi của dung môi trên dung dịch dẫn tới sự tăng nhiệt độ sôi và sự giảm nhiệt độ đông đặc của dung dịch. Điều này được thấy rõ trên hình 1, ở đây các đường OA, DB, EC là các đường áp suất hơi bão hoà của dung môi tinh khiết và của dung môi trên các dung dịch 1, dung dịch 2 (nồng độ dung dịch 1 thấp hơn dung dịch 2). Đường OF là đường áp suất hơi của dung môi trên dung môi rắn.

Vì chất lỏng sôi khi áp suất hơi bão hoà bằng áp suất ngoài, còn chất lỏng đông đặc khi áp suất hơi bão hoà trên pha lỏng bằng áp suất hơi bão hoà trên pha rắn nằm cân bằng với pha lỏng, nên hoành độ của các điểm A, B, C sẽ là nhiệt độ sôi và hoành độ của các điểm O, D, E sẽ là nhiệt độ đông đặc của dung môi tinh khiết và của dung môi trên các dung dịch 1, dung dịch 2 tương ứng. (Để xác định nhiệt độ đông đặc chuẩn cần quy về $P_{\text{ngoài}} = 1 \text{ atm}$) Chúng ta thấy rõ rằng:

$$T_s^0 < T_s^1 < T_s^2$$

$$T_d^0 > T_d^1 > T_d^2$$

và độ tăng nhiệt độ sôi cũng như độ hạ nhiệt độ đông đặc của dung dịch tỉ lệ với nồng độ của chất tan trong dung dịch, nghĩa là:

$$\Delta T_s = T_s - T_s^0 = E_s \cdot n_2 \quad (1)$$

$$\Delta T_d = T_d^0 - T_d = E_d \cdot n_2 \quad (2)$$

ở đây: E_s - hằng số nghiệm sôi

E_d - hằng số nghiệm lạnh

n_2 - nồng độ molan của chất tan (số mol chất tan trong 1000 gam dung môi).

Các hệ thức trên chỉ đúng với các dung dịch vô cùng loãng. Dựa vào nhiệt động học có thể rút ra được:

$$E_s = \frac{M_1 R (T_s^0)^2}{1000 \cdot \Delta H_{bh}} \quad (3)$$

$$E_d = \frac{M_1 R (T_d^0)^2}{1000 \cdot \Delta H_{nc}} \quad (4)$$

ở đây: M_1 - khối lượng phân tử của dung môi

ΔH_{bh} , ΔH_{nc} - nhiệt bay hơi riêng và nhiệt nóng chảy riêng của dung môi.

Từ (3), (4) nhận thấy E_s , E_d chỉ phụ thuộc bản chất của dung môi. Các giá trị E_s , E_d đối với các dung môi được xác định bằng thực nghiệm và cho trong các “Sổ tay Hoá lý”.

Nếu gọi g_1 là số gam dung môi và g_2 là số gam chất tan hoà trong nó, M_2 là khối lượng phân tử chất tan, dễ dàng xác định được:

$$n_2 = \frac{g_2}{M_2} \cdot \frac{1000}{g_1} \quad (5)$$

Thay giá trị n_2 vào (1) và (2) thu được:

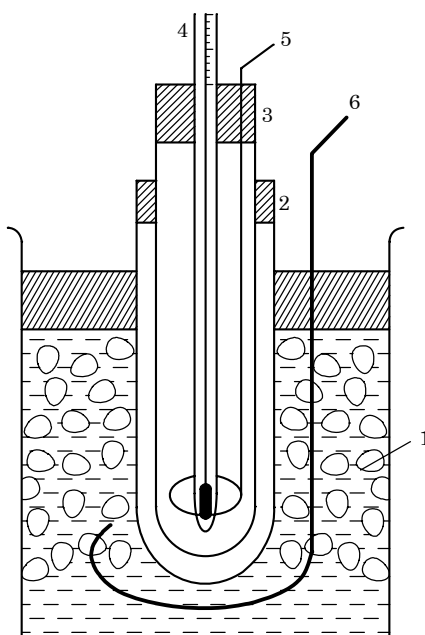
$$M_2 = \frac{E_s \cdot g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot \Delta t_s} \quad (6)$$

$$M_2 = \frac{E_d \cdot g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot \Delta t_d} \quad (7)$$

Các công thức (6) và (7) là cơ sở để xác định khối lượng phân tử của chất tan không bay hơi, dựa vào độ tăng nhiệt độ sôi hoặc độ giảm nhiệt độ đông đặc của dung dịch. Do việc xác định nhiệt độ đông đặc thu được kết quả chính xác hơn so với xác định nhiệt độ sôi nên công thức (7) thường được dùng để xác định khối lượng phân tử. Phương pháp xác định khối lượng phân tử của chất tan dựa vào độ hạ nhiệt độ đông đặc của dung dịch được gọi là phương pháp hàn nghiệm.

Tiến hành thí nghiệm

Dụng cụ xác định nhiệt độ đông đặc của benzen có dạng như hình 2.



Hình 2

Dụng cụ xác định độ hạ nhiệt độ đông đặc

1. Cốc đựng nước đá , 2. Ống bao
3. Ống nghiệm đựng benzen hoặc hỗn hợp nghiên cứu
4. Nhiệt kế, 5,6. Que khuấy.

Đổ benzen vào ống nghiệm (3) cho vừa ngập bầu nhiệt kế (4), (không đổ nhiều quá khi tiến hành thực nghiệm sẽ khó khăn) nhiệt kế nên cắm gần sát đáy ống.

Cắm ống đựng benzen vào ống bao, đặt ống bao vào cốc đựng nước đá. Dùng que khuấy (6) để điều hoà nhiệt độ trong cốc (1). Khuấy đều que khuấy (5), theo dõi số chỉ trên nhiệt kế (4) và ghi nhiệt độ, cứ 30 giây một lần.

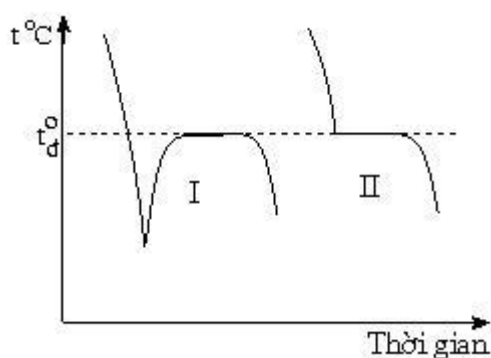
Có hai trường hợp xảy ra

- Có hiện tượng chậm đông của benzen

Khi nhiệt độ giảm đến 5°C benzen vẫn chưa kết tinh và hiện tượng chậm đông xảy ra (nhiệt độ giảm xuống dưới điểm đông đặc chất lỏng vẫn chưa kết tinh). Khi nhiệt độ giảm tới 1°C hay 2°C dùng que khuấy (5) khuấy nhẹ. Sự kết tinh benzen chậm đông xảy ra. Nhiệt độ benzen tăng rất nhanh cho đến khi đạt tới điểm đông đặc thì dừng lại. Nhiệt độ không đổi khi benzen đang kết tinh và tiếp tục giảm đi sau khi benzen đã kết tinh xong. Điểm dừng trên đường cong nhiệt độ - thời gian chính là nhiệt độ đông đặc của benzen (hình 3, đường cong I).

- Không có hiện tượng chậm đông

Khi đạt tới 5°C benzen đông đặc và trong suốt quá trình nhiệt độ không thay đổi cho đến khi kết tinh hoàn toàn. Sau đó nhiệt độ lại giảm xuống (hình 3, đường II).



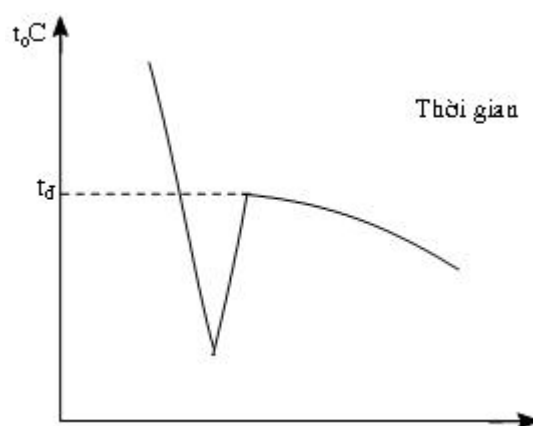
Hình 3
Dạng đường cong kết tinh của chất lỏng

I. Có hiện tượng chậm đông

II. Không có hiện tượng chậm đông

Để xác định chính xác nhiệt độ đông đặc, thí nghiệm cần tiến hành sao cho có hiện tượng chậm đông. Muốn vậy chất lỏng phải tinh khiết, ống nghiệm đựng chất phải đảm bảo thật khô không có vết của nước và không có bụi bẩn. Các chất bẩn này nếu không được loại trừ sẽ làm mầm kết tinh và do đó cản trở sự xuất hiện hiện tượng chậm đông.

Sau khi đã xác định điểm đông đặc của benzen ta tiếp tục xác định nhiệt độ đông đặc của dung dịch.



Hình 4
Đường cong kết tinh của dung dịch

Cân 25 gam benzen bằng cân kỹ thuật trong cốc có nắp, 0,15÷0,30 gam naphtalen bằng cân phân tích (lấy dữ kiện chính xác đến sai số của cân) rồi hoà tan trong benzen ta thu được dung dịch nghiên cứu.

Đổ dung dịch vào ống nghiệm (3) đã sấy khô đến khi ngập bầu nhiệt kế, đậy nút, cho vào ống bao.

Dùng que khuấy (5) khuấy đều hỗn hợp và tiến hành theo dõi nhiệt độ thay đổi sau 30 giây một lần, khi nhiệt độ giảm dần đến gần 5°C thì ngừng khuấy. Nếu hoá chất sạch hiện tượng chậm đông xảy ra, khi nhiệt độ đạt tới khoảng 1° – 2°C khuấy nhẹ benzen bằng que khuấy (5), lúc đó nhiệt độ tăng nhanh và benzen kết tinh.

Vì chỉ có benzen kết tinh nên trong quá trình kết tinh thành phần dung dịch lỏng thay đổi, do đó nhiệt độ không giữ nguyên như trường hợp chất lỏng tinh khiết mà giảm dần. Lúc đó đường cong nhiệt độ – thời gian có dạng như hình 4.

Điểm cực đại trên đường cong kết tinh chính là nhiệt độ đông đặc của dung dịch có thành phần đã biết.

Biết T_d^o và T_d của benzen và dung dịch, biết hằng số nghiệm lạnh của benzen là 5,07 có thể tính được khối lượng phân tử của naphtalen. So sánh với lí thuyết ta sẽ có kết luận về độ chính xác của thí nghiệm.

Bài số 7

PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH NHIỆT

Mục đích

Xây dựng giản đồ nóng chảy của hệ hai cấu tử bằng phương pháp phân tích nhiệt.

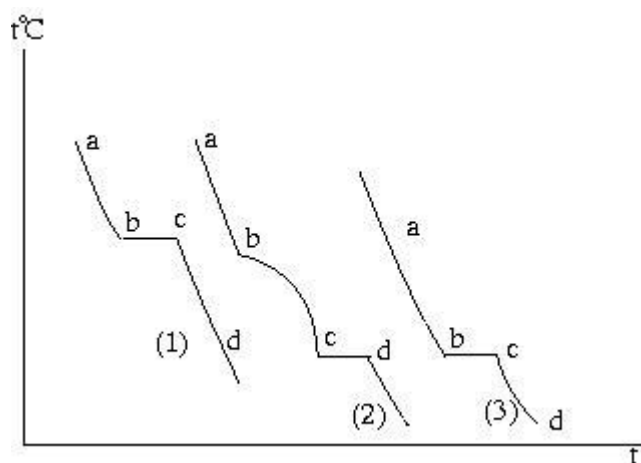
Lí thuyết

Giản đồ nóng chảy của hệ hai cấu tử biểu thị mối quan hệ giữa nhiệt độ nóng chảy (hay kết tinh) của hệ phụ thuộc vào thành phần của hệ.

Ở đây chúng ta nghiên cứu giản đồ nóng chảy của hệ hai cấu tử hoà tan hoàn toàn ở trạng thái lỏng và không hoà tan ở trạng thái rắn, trong điều kiện áp suất không đổi. Giản đồ có thể xây dựng nhờ phương pháp phân tích nhiệt dựa trên sự nghiên cứu các đường cong nguội lạnh (hay đun nóng) của các cấu tử nguyên chất và các hỗn hợp.

Đường cong nguội lạnh của cấu tử nguyên chất (hình 1, đường 1)

Khi đun cấu tử nguyên chất đến nhiệt độ cao hơn nhiệt độ nóng chảy của nó rồi làm lạnh thì nhiệt độ giảm dần theo thời gian (đoạn ab). Khi chất lỏng kết tinh thì lượng nhiệt phát ra trong quá trình kết tinh bù cho lượng nhiệt chất lỏng mất cho môi trường ngoài và nhiệt độ của hệ dừng lại không thay đổi (đoạn bc). Khi quá trình kết tinh xong thì nhiệt độ lại tiếp tục giảm (đoạn cd).



Hình 1

Đường cong nguội lạnh

1. Cấu tử tinh khiết.
2. Hỗn hợp lỏng có thành phần bất kì.
3. Hỗn hợp lỏng có thành phần hỗn hợp otecti.

Có thể giải thích đường cong nguội lạnh nhờ quy tắc pha của Gipxơ:

$$f = n - k + 1 \quad (P = \text{const})$$

ở đây: f – số bậc tự do; n – số cấu tử; k – số pha.

– Trên đoạn ab hoặc cd , hệ gồm một pha lỏng hoặc rắn.

$$f = 1 - 1 + 1 = 1$$

nghĩa là có một biến số có thể thay đổi tùy ý mà không làm thay đổi số pha của hệ. Vì thành phần là xác định (100%) nên nhiệt độ phải là biến số thay đổi.

– Trên đoạn bc hệ gồm 2 pha: lỏng và rắn:

$$f = 1 - 2 + 1 = 0$$

nghĩa là không một biến số nào có thể thay đổi, nhiệt độ kết tinh của cấu tử tinh khiết là hoàn toàn xác định (đoạn bc nằm ngang).

Đường cong nguội lạnh của hỗn hợp lỏng (hình 1, đường 2)

Khi làm lạnh hỗn hợp lỏng, nhiệt độ giảm dần (đoạn ab). Đến một nhiệt độ nào đó, một trong hai cấu tử bắt đầu kết tinh. Nhiệt phát ra khi kết tinh làm cho nhiệt độ giảm chậm lại (đoạn bc) và trên đường cong nguội lạnh có điểm gãy (điểm b). Theo quy tắc pha, trên đoạn bc :

$$f = 2 - 2 + 1 = 1$$

nghĩa là khi thành phần thay đổi thì nhiệt độ phải thay đổi (đoạn bc giảm chậm lại nhưng không nằm ngang như trường hợp kết tinh của chất lỏng nguyên chất). Theo mức độ kết tinh của một cấu tử, nồng độ của cấu tử kia trong dung dịch lỏng dần tăng lên và đến một nhiệt độ nào đó cả hai cấu tử cùng kết tinh, thành phần của dung dịch lỏng khi đó sẽ không thay đổi và sự kết tinh xảy ra ở một nhiệt độ hoàn toàn xác định (đoạn cd). Ở nhiệt độ này hệ gồm ba pha: hai cấu tử rắn và hỗn hợp lỏng. Theo quy tắc pha, trên đoạn cd :

$$f = 2 - 3 + 1 = 0$$

nghĩa là cả nhiệt độ và thành phần đều không được thay đổi. Hỗn hợp lỏng nằm cân bằng với hai pha rắn gọi là hỗn hợp otecti và nhiệt độ tại đó có cân bằng ba pha là nhiệt độ otecti (t_E°).

Khi hỗn hợp otecti kết tinh xong thì nhiệt độ của hệ lại giảm (đoạn de).

Nếu nghiên cứu sự nguội lạnh của hỗn hợp lỏng có thành phần đúng bằng thành phần hỗn hợp otecti thì dễ dàng thấy rằng hỗn hợp đó sẽ kết tinh như một cấu tử nguyên chất (hình 1, đường 3).

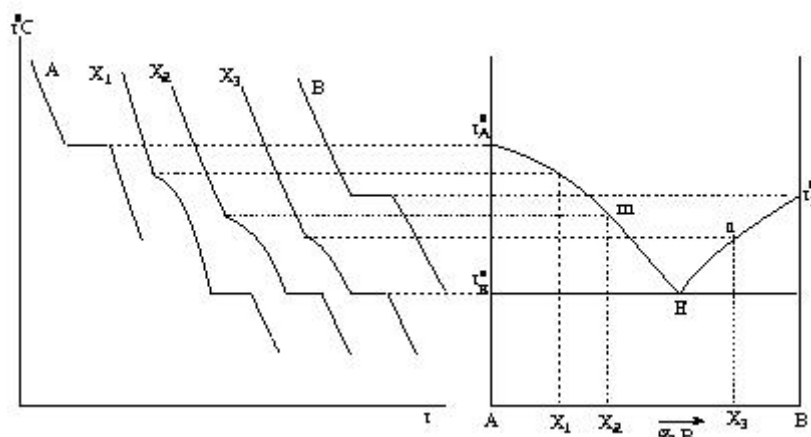
Xây dựng giản đồ nóng chảy từ các đường cong nguội lạnh

Dựa vào các đường cong nguội lạnh chúng ta biết được:

- Nhiệt độ kết tinh của các cấu tử nguyên chất.
- Nhiệt độ bắt đầu kết tinh của các hỗn hợp lỏng có thành phần xác định.
- Nhiệt độ kết tinh của hỗn hợp otecti.

Vẽ đồ thị, một trục là nồng độ các hỗn hợp nghiên cứu và một trục là nhiệt độ kết tinh của các hỗn hợp tương ứng ta được giản đồ kết tinh hay nóng chảy của hệ hai cấu tử (hình 2). Trên giản đồ, các đường cong $t_A^\circ E$ và $t_B^\circ E$ biểu thị nhiệt độ bắt đầu kết tinh của A và B trong các hỗn hợp phụ thuộc vào thành phần. Thực ra với các dữ kiện thực nghiệm ta chỉ vẽ được

các đường t_A^o m và t_B^o n cùng với đường t_E^o . Ta phải ngoại suy sao cho hai đường cắt nhau tại một điểm E nào đó trên đường t_E^o . Điểm E chính là điểm otecti và hoành độ ứng với điểm E là thành phần hỗn hợp otecti của hệ nghiên cứu.



Hình 2
Giản đồ nóng chảy, xây dựng từ các đường cong nguội lạnh

Tiến hành thí nghiệm

Dụng cụ để xác định đường cong nguội lạnh của chất lỏng có dạng như hình 3.

Dùng cân phân tích lấy vào các ống nghiệm có đánh số, lần lượt các hỗn hợp có thành phần (% naphthalen) như bảng sau:

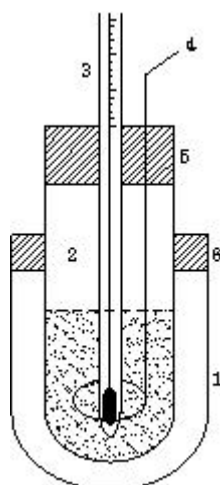
Số ống nghiệm	1	2	3	4	5	6	7
Naphthalen (gam)	4	3,2	2,4	1,8	1	0,4	0
Điphenylamin (gam)	0	0,8	1,6	2,2	3	3,6	4
Thành phần (%)	100	80	60	45	25	10	0

Đun một cốc nước sôi, nhúng lần lượt từng ống vào cho hỗn hợp chảy lỏng, sau đó lấy ra, lau khô ống nghiệm và lắp vào ống bao theo hình 3.

Khuấy nhẹ hỗn hợp bằng que khuấy (4) đồng thời theo dõi nhiệt độ 1 phút 1 lần (dùng đồng hồ bấm giây hay đồng hồ đeo tay có kim chỉ giây cũng được). Khi nào hỗn hợp đông cứng lại thì thôi khuấy nhưng vẫn tiếp tục theo dõi nhiệt độ cho đến khi nhiệt độ xuống tới $29 \div 30^\circ\text{C}$ thì thôi.

Dùng giấy milimet vẽ các đường cong nguội lạnh (nhiệt độ - thời gian) tìm điểm dừng và điểm gãy trên các đường cong này.

Lần lượt làm với cả 7 ống. Với ống số 1 và ống số 7 chứa các cấu tử tinh khiết thì chỉ cần theo dõi nhiệt độ đến khi xuất hiện điểm dừng ứng với điểm kết tinh của các cấu tử

**Hình 3**

Dụng cụ để xác định đường cong nguội lạnh

1. Ống bao thủy tinh, 2. Ống nghiệm đựng chất nghiên cứu.
3. Nhiệt kế, 4. Que khuấy, 5,6. Nút li.

Chú ý:

- Thí nghiệm xác định đường cong nguội lạnh nhất thiết phải làm trong ống bao. Không được cầm tay trực tiếp vào ống nghiệm đựng hỗn hợp, không được đổ nước vào ống bao.
- Việc xác định điểm bắt đầu kết tinh đối với hỗn hợp có thành phần bất kì rất khó khăn, đòi hỏi phải cẩn thận, chính xác và tỉ mỉ khi ghi nhiệt độ và theo dõi thời gian. Không được bỏ qua một dữ kiện nào, khi vẽ đồ thị mới có thể tìm thấy điểm gãy trên đường cong nguội lạnh.
- Sau khi làm mỗi thí nghiệm nên xây dựng đường cong nguội lạnh để kiểm tra kết quả, nếu không tìm được các điểm đặc trưng phải làm lại ngay.

Dựa vào đường cong nguội lạnh đối với 7 ống trên, xây dựng giản đồ nóng chảy của hệ naphthalen - điphenylamin.

Yêu cầu:

- 1) Ghi dữ kiện thực nghiệm theo bảng mẫu sau:

Ống số	% naphthalen	Nhiệt độ bắt đầu kết tinh	Nhiệt độ kết tinh hỗn hợp oecti

- 2) Vẽ các đồ thị nhiệt độ - thời gian và giản đồ nóng chảy (nhiệt độ - thành phần) trên giấy milimet. Xác định thành phần của hỗn hợp oecti.

Bài số 8

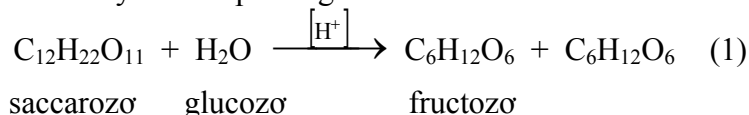
XÁC ĐỊNH HẲNG SỐ TỐC ĐỘ CỦA PHẢN ỨNG BẬC MỘT PHẢN ỨNG GHỊCH ĐẢO ĐƯỜNG

Mục đích

Xác định hằng số tốc độ của phản ứng thủy phân saccarozơ (phản ứng nghịch đảo đường).

Lí thuyết

Phản ứng thủy phân saccarozơ xảy ra theo phương trình:



Tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nồng độ saccarozơ, nước và ion H^+ dùng làm chất xúc tác. Nhưng lượng nước dùng thực tế rất lớn nên coi như không đổi, còn nồng độ ion H^+ giữ nguyên trong suốt thời gian phản ứng, vì vậy phản ứng có thể xem là bậc một và tốc độ của phản ứng được xác định theo phương trình:

$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad (2)$$

Lấy tích phân (2) thu được hằng số tốc độ của phản ứng:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_0 - C_x} \quad (3)$$

ở đây: C_0 là nồng độ đường ban đầu

C_x là nồng độ đường đã tham gia phản ứng trong thời gian t

$C = C_0 - C_x$ là nồng độ đường ở thời điểm t .

Hằng số tốc độ k có thể xác định dựa vào tính chất hoạt động quang học của đường.

Đường saccarozơ và các sản phẩm thủy phân của nó đều chứa các nguyên tử cacbon bất đối xứng, vì vậy chúng là những chất quang hoạt. Nếu chiếu qua dung dịch đường một chùm ánh sáng phân cực (là ánh sáng chỉ dao động theo một mặt phẳng) thì đường sẽ làm cho mặt phẳng này lệch đi một góc gọi là góc quay mặt phẳng phân cực α . Độ lớn của góc quay α phụ thuộc vào bản chất của chất quang hoạt, nồng độ và bề dày của lớp dung dịch mà ánh sáng phân cực đi qua, phụ thuộc vào bước sóng của ánh sáng và vào nhiệt độ. Để đánh giá mức độ quang hoạt của các chất khác nhau người ta đưa ra khái niệm độ quay riêng $[\alpha]$: đó là góc quay khi có một chùm ánh sáng phân cực có bước sóng xác định (thường là bước sóng vạch quang phổ vàng của hơi natri 5896 Å) đi qua lớp dung dịch dày 10 cm, chứa 1 gam chất trong 1 ml dung dịch ở 20°C. Biết được giá trị $[\alpha]$, nồng độ C và chiều dày của lớp dung dịch l có

thể xác định góc quay theo công thức $\alpha = [\alpha] C l$. ngược lại có thể theo công thức đó xác định nồng độ dung dịch dựa vào góc quay.

Đường saccarozơ, glucozơ và fructozơ có góc quay tương ứng bằng: $+ 66,55^\circ$, $+ 52,56^\circ$ và $- 91,90^\circ$.

Như vậy, saccarozơ quay mặt phẳng phân cực về phía phải còn hỗn hợp sản phẩm phản ứng quay mặt phẳng phân cực về phía trái.

Trong quá trình phản ứng góc quay cứ giảm dần, chuyển qua giá trị “0” và đạt giá trị âm, có nghĩa là sự quay phải mặt phẳng phân cực được chuyển thành sự quay trái. Vì lẽ đó mà phản ứng (1) còn được gọi là phản ứng nghịch đảo đường. Hằng số tốc độ của phản ứng nghịch đảo đường thường được xác định dựa vào sự thay đổi góc quay trong quá trình phản ứng.

Nếu gọi: α_0 là góc quay lúc bắt đầu phản ứng.

α_∞ là góc quay lúc đường saccarozơ chuyển hoá hoàn toàn.

α_t là góc quay ở thời điểm t.

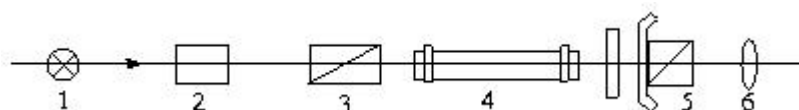
thì $\alpha_0 - \alpha_\infty$ là biến thiên góc quay từ lúc bắt đầu tới lúc kết thúc phản ứng, tỉ lệ với nồng độ ban đầu của đường (C_0).

$\alpha_t - \alpha_\infty$ là biến thiên góc quay từ thời điểm t tới lúc kết thúc phản ứng, tỉ lệ với nồng độ còn lại của đường ở thời điểm t: ($C_0 - C_x$).

Thay những trị số này vào phương trình (3) thu được:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \quad (4)$$

Các góc quay α được đo nhờ một dụng cụ gọi là phân cực kế (hay đường kế), sơ đồ cấu tạo của nó được chỉ ra trên hình 1.

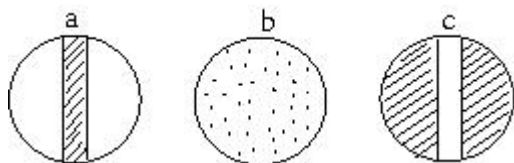


Hình 1
Sơ đồ máy phân cực kế

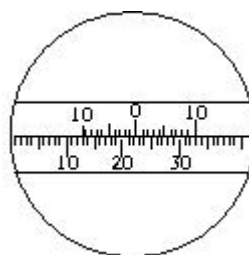
Phần cơ bản của phân cực kế là nguồn sáng 1, kính lọc ánh sáng 2 (chỉ cho ánh sáng vàng đi qua), lăng kính phân cực 3, ống phân cực kế 4 và lăng kính phân tích 5. Khi ánh sáng đi qua lăng kính phân cực thì những tia có mặt phẳng dao động trùng với mặt cắt chính của tinh thể lăng kính phân cực có thể đi qua, đó là những tia phân cực. Nếu mặt cắt chính của lăng kính phân cực và lăng kính phân tích được đặt song song thì các tia phân cực cũng sẽ qua lăng kính phân tích và ở thị kính 6 sẽ thấy ánh sáng phân bố đều (hình 2b). Khi quay lăng kính phân tích (còn lăng kính phân cực bất động) thì độ sáng trên thị kính sẽ thay đổi. Có thể đạt vị trí ở phần giữa của mặt thị kính tối còn hai bên sáng (hình 2a) hoặc ở phần giữa thì sáng còn hai bên tối (hình 2c). Vị trí trung gian giữa hai vị trí trên có ánh sáng phân bố đều (hình 2b) là điểm “0” của máy phân cực kế.

Nếu sau khi đạt được điểm “0” mà ta cho dung dịch chất hoạt quang vào ống phân cực kế 4 thì ở thị kính sẽ thấy những vùng tối sáng khác nhau. Để phục hồi vị trí “0” ta phải quay lăng kính phân tích đi một góc có giá trị bằng góc quay mặt phẳng phân cực của chất nghiên

cứ. Một bộ phận đo góc gắn liền với lăng kính phân tích cho phép ta đọc góc quay đó. Phần “độ” của góc quay được đọc theo thang lớn (chia từ $0^\circ \div 180^\circ$) còn phần lẻ của độ, đọc theo thang nhỏ (chia từ $0 \div 10$) và lấy theo vạch nào trùng với vạch của thang chia lớn (hình 3).



Hình 2
Cách chỉnh phân cực kế



Hình 3
Cách ghi giá trị góc quay ở đây $\alpha = 22,10^\circ$.

Tiến hành thí nghiệm

- Vì phản ứng tiến hành trong điều kiện đẳng nhiệt nên trước hết cần điều chỉnh máy điều nhiệt ở nhiệt độ nghiên cứu (30°C). Trong thực tế, có thể tiến hành ở điều kiện nhiệt độ bằng nhiệt độ phòng. Khi đó nhiệt độ phòng được xác định bằng cách đo nhiệt độ dung dịch phản ứng bằng nhiệt kế thủy ngân, sai số $0,2 \pm 0,5^\circ\text{C}$.
- Pha dung dịch đường bằng cách cân 10 gam đường saccarozơ (cân kỹ thuật) rồi cho vào bình định mức 50 ml và thêm nước cất tới vạch. Nếu dung dịch đục thì phải tiến hành lọc. Chuyển dung dịch vào một bình nón cỡ 100 ml có nút đậy. Cho vào một bình nón khác đúng 40 ml dung dịch HCl 1N. Ngâm cả hai bình vào máy điều nhiệt ở 30°C (nếu làm ở nhiệt độ phòng thì không cần). Sau khoảng 10 phút tiến hành đo góc quay.
- Góc quay α_0 được xác định bằng cách đo góc quay của dung dịch đường khi chưa cho axit vào (khi đó phản ứng thủy phân xem như chưa xảy ra).

Tráng ống phân cực kế hai lần bằng vài ml dung dịch đường vừa pha. Đổ dần dung dịch vào ống tới đầy, sao cho dung dịch tạo thành một mặt khum trong ống. Cần thận đưa miếng kính từ rìa vào, vặn chặt nắp giữ miếng kính lại, chú ý kiểm tra không được để trong ống còn bọt khí. Dùng giấy lọc lau khô bên ngoài ống, nhất là hai mặt kính. Cho ống vào máy và đo

góc α'_0 . Góc $\alpha_0 = \frac{\alpha'_0}{2}$ vì khi tiến hành phản ứng ta sẽ pha loãng dung dịch đường hai lần

bằng dung dịch axit. Sau khi đo xong α_0 , đổ dung dịch đường trong ống phân cực kế trở lại bình nón.

Xác định góc quay α_t :

Dùng pipet lấy 40 ml dung dịch cho vào bình nón chứa 40 ml dung dịch axit. Ghi thời điểm trộn hai dung dịch làm thời điểm ban đầu $t = 0$ (dùng đồng hồ bấm giây). Lắc đều hỗn hợp, lấy vài ml hỗn hợp tráng ống phân cực kế rồi rót ngay hỗn hợp vào ống. Cứ sau các thời điểm 5, 10, 15, 20, 30, 50, 70 và 100 phút (kể từ $t = 0$) thì đo góc α_t một lần. Các bước thao tác như khi xác định α_0 . Việc đo góc quay cực phải làm thật nhanh bằng cách quay phải lăng kính phân tích để tìm vị trí 2b (hình 2), đọc góc ứng đúng với vị trí tìm được, lặp lại các thủ tục trên khi quay trái lăng kính phân tích. Giá trị ghi là trung bình cộng của hai giá trị thu được.

Xác định góc quay α_∞ :

Sự thủy phân saccarozo ở nhiệt độ phòng thường kết thúc sau vài ngày. Để xác định α_∞ người ta đun cách thủy hỗn hợp phản ứng ở $70^\circ \div 80^\circ\text{C}$ trong vòng 30 phút, trong bình tam giác có lắp sinh hàn hồi lưu. Sau đó làm nguội đến nhiệt độ 30°C (hoặc nhiệt độ phòng), đem đo góc α_∞ .

Yêu cầu:

1) Ghi các số liệu thực nghiệm và tính toán được theo bảng mẫu sau:

Số TT	Thời gian đo góc quay, tính từ lúc bắt đầu phản ứng (phút)	α_t	$\lg \frac{\alpha_o - \alpha_t}{\alpha_t - \alpha_\infty}$	Hằng số tốc độ phản ứng k
				$k_{tb} =$

2) Vẽ đồ thị $\lg (\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$; nhận xét.

Bài số 9

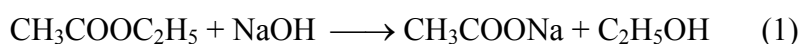
PHẢN ỨNG THUYẾT PHÂN ESTE

Mục đích

Xác định hằng số tốc độ phản ứng và năng lượng hoạt động hoá của phản ứng thủy phân etyl axetat bằng dung dịch kiềm.

Lí thuyết

Phản ứng thủy phân etyl axetat xảy ra theo phương trình:



Đây là phản ứng bậc hai, tốc độ của phản ứng tỉ lệ thuận với nồng độ este và kiềm:

$$-\frac{dC}{dt} = kC_e C_k \quad (2)$$

và hằng số tốc độ phản ứng:

$$k = \frac{2,303}{t (C_k^0 - C_e^0)} \lg \frac{C_e^0 (C_k^0 - C_x)}{C_k^0 (C_e^0 - C_x)} \quad (3)$$

ở đây: C_e^0 và C_k^0 là nồng độ ban đầu của este và kiềm.

C_x là nồng độ của este và kiềm đã tham gia phản ứng sau thời gian t .

$C_e = C_e^0 - C_x$ và $C_k = C_k^0 - C_x$ là nồng độ este và kiềm ở thời điểm t .

Bằng cách chuẩn độ lượng NaOH còn lại trong phản ứng ở từng thời điểm khác nhau có thể tính được C_x , từ đó xác định được k .

Tiến hành thí nghiệm

Lấy hai bình cầu đáy bằng dung tích 500 ml có nút đậy kín (tốt nhất là nút nhám). Dùng bình định mức lấy 250 ml dung dịch este etyl axetat $\frac{1}{60}$ N cho vào một bình và 250 ml dung dịch NaOH $\frac{1}{40}$ N vào bình kia (lượng NaOH dùng dư để đảm bảo phản ứng thủy phân xảy ra hoàn toàn).

Đậy kín hai bình để tránh este bay đi và CO_2 tan vào dung dịch NaOH.

Ngâm cả hai bình vào máy điều nhiệt ở 30°C . Sau $10 \div 15$ phút thì bắt đầu đổ nhanh bình đựng dung dịch NaOH vào bình đựng este, đậy nút, lắc đều hỗn hợp, ghi thời gian xem như đó là lúc bắt đầu phản ứng. Đồng thời dùng pipet lấy nhanh 40 ml hỗn hợp cho vào một bình

nón cỡ 250 ml đã có sẵn 25 ml dung dịch HCl $\frac{1}{40}$ N. Vì lượng HCl $\frac{1}{40}$ N dư so với NaOH có trong 40 ml mẫu thử nên sẽ trung hoà hết kiềm và tìm hãm phản ứng lại. Bằng cách chuẩn độ axit dư trong bình nón (dùng NaOH $\frac{1}{40}$ N với chất chỉ thị phenolphthalein) có thể biết được lượng HCl đã tiêu tốn để trung hoà NaOH và do đó tính được lượng NaOH có trong 40 ml mẫu thử. Dữ kiện thu được ứng với thời điểm $t = 0$.

Sau 5, 10, 20, 30, 40, 50 phút kể từ lúc bắt đầu phản ứng, lại lấy ra 40 ml hỗn hợp phản ứng cho vào bình nón có sẵn 25 ml dung dịch HCl $\frac{1}{40}$ N và lại chuẩn độ lượng HCl dư bằng NaOH như đã nêu trên.

Sau khi lấy mẫu thử cuối cùng (ở phút thứ 50), lắp vào bình phản ứng một sinh hàn hồi lưu, rồi đun trong nồi cách thuỷ lên tới 70°C và giữ ở nhiệt độ này trong khoảng nửa giờ. Để nguội hỗn hợp phản ứng đến 30°C và tiến hành lấy mẫu và chuẩn độ NaOH còn lại như đã làm ở trên. Vì ở 70°C phản ứng xảy ra rất nhanh, do đó sau 30 phút giữ hỗn hợp phản ứng ở nhiệt độ này rồi để nguội đến 30°C , phản ứng xem như đã kết thúc và dữ kiện thu được ứng với $t = \infty$.

Để xác định năng lượng hoạt hoá của phản ứng cần lập lại một thí nghiệm tương tự như trên nhưng bình phản ứng được đặt trong máy điều nhiệt ở 40°C và mẫu thử được lấy ra ở những thời điểm 3, 5, 10, 15, 20, 30 phút sau lúc bắt đầu phản ứng. Dữ kiện ứng với thời điểm $t = 0$ và $t = \infty$ có thể sử dụng kết quả ở phần trên.

Cần chú ý trong suốt thời gian thí nghiệm không được nhắc bình ra khỏi máy điều nhiệt.

Tính toán kết quả

Nếu gọi lượng NaOH $\frac{1}{40}$ N dùng để chuẩn độ axit dư trong bình nón là n mililit thì lượng HCl $\frac{1}{40}$ N đã tiêu tốn để trung hoà NaOH hay lượng NaOH $\frac{1}{40}$ N có trong 40 ml mẫu thử n_t sẽ bằng:

$$n_t = 25 - n$$

Gọi n_0 , n_t , n_∞ là lượng NaOH $\frac{1}{40}$ N có trong 40 ml mẫu thử ở các thời điểm tương ứng $t = 0$, $t = t$ và $t = \infty$ thì nồng độ ban đầu của kiềm C_k^0 sẽ tỉ lệ với n_0 ; nồng độ ban đầu của este C_e^0 tỉ lệ với $n_0 - n_\infty$ (vì ta xem phản ứng đã kết thúc và lượng NaOH lấy dư so với este) và nồng độ este đã bị thuỷ phân sau thời gian t là C_x tỉ lệ với $n_0 - n_t$, nghĩa là:

$$C_k^0 = \text{const.} \cdot n_0$$

$$C_e^0 = \text{const.} \cdot (n_0 - n_\infty)$$

$$C_x = \text{const.} \cdot (n_0 - n_t)$$

ở đây “const” là hệ số tỉ lệ biểu thị sự liên hệ giữa nồng độ đương lượng của dung dịch với số mililit dung dịch và được tính như sau:

Vì n_0 là số mililit NaOH $\frac{1}{40}$ N có trong 40 ml mẫu thử ở $t = 0$ nên đương lượng NaOH có trong 40 ml đó là:

$$n_0 \cdot \frac{1}{40} \cdot \frac{1}{1000}$$

và nồng độ đương lượng của NaOH trong mẫu thử sẽ là:

$$C_N = \left(n_0 \cdot \frac{1}{40} \cdot \frac{1}{1000} \right) : \frac{40}{1000} = \frac{1}{1600} n_0$$

$$\text{Nhu vậy “const”} = \frac{1}{1600}$$

Thay các giá trị C_k^0 , C_e^0 , C_x ở trên vào các phương trình (3) thu được:

$$k = \frac{2,303}{t \cdot \text{const} \cdot n_\infty} \lg \frac{n_t (n_0 - n_\infty)}{n_0 (n_t - n_\infty)} \quad (4)$$

Ghi các kết quả thực nghiệm và tính toán theo bảng mẫu sau:

Nhiệt độ (°C)	Thời gian lấy mẫu thử kể từ $t = 0$	Lượng NaOH dùng chuẩn độ HCl dư, n	Lượng NaOH có trong 40 ml mẫu thử $n_t = 25 - n$	Hằng số tốc độ phản ứng k

Đối với từng nhiệt độ phải xác định giá trị hằng số tốc độ trung bình:

$$k = \frac{k_1 + k_2 + \dots + k_n}{n}$$

Năng lượng hoạt động hoá của phản ứng E tính theo phương trình:

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E}{4,575} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

ở đây: $T_1 = 30 + 273 = 303 \text{ K}$

$$T_2 = 40 + 273 = 313 \text{ K.}$$

Bài số 10

ĐƯỜNG HẤP PHỤ ĐẲNG NHIỆT

Mục đích

Nghiên cứu sự hấp phụ của axit axetic trong môi trường nước trên than hoạt tính và vẽ các đường đẳng nhiệt hấp phụ.

Lí thuyết

Những vật có bề mặt tiếp xúc lớn với pha khí hay pha lỏng thường có khả năng thu hút các chất khí hay chất tan trong pha lỏng. Nếu sự thu hút đó chỉ xảy ra trên bề mặt của vật thì gọi là sự hấp phụ. Ví dụ, khi cho than hoạt tính vào dung dịch axit axetic CH_3COOH thì một số phân tử axit axetic sẽ tập trung (bị hấp phụ) lên trên bề mặt của than hoạt tính. Than hoạt tính được gọi là chất hấp phụ, axit axetic là chất bị hấp phụ, nước là môi trường trong đó sự hấp phụ đã xảy ra. Bằng cách đo nồng độ axit axetic trước và sau khi hấp phụ, biết khối lượng chất hấp phụ m gam ta có thể biết được lượng axit axetic đã bị hấp phụ trên bề mặt 1 gam than hoạt tính.

Có nhiều phương trình thực nghiệm hoặc lí thuyết đã được đưa ra để mô tả sự hấp phụ đẳng nhiệt. Ở đây nêu ra một số phương trình hay gặp:

1. Phương trình Freundlich (Freundlich)

Đó là phương trình thực nghiệm áp dụng cho sự hấp phụ khí hoặc chất tan lên chất hấp phụ rắn:

$$A = \beta C^\alpha \quad (1)$$

trong đó: A là lượng chất bị hấp phụ bởi một gam chất hấp phụ (mol/g).

C là nồng độ chất bị hấp phụ khi đạt cân bằng hấp phụ (mol/l).

β và α đều là hằng số, riêng α luôn luôn bé hơn 1.

2. Phương trình Lãngmua (Langmuir)

Đó là phương trình có chứng minh lí thuyết dựa vào việc nghiên cứu động học của sự hấp phụ. Phương trình có dạng:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \cdot \frac{bC}{1 + bC} \quad (2)$$

Γ là lượng chất bị hấp phụ bởi một gam chất hấp phụ (mol/g).

C là nồng độ chất bị hấp phụ lúc cân bằng hấp phụ (mol/l).

Γ_{\max} và b là hằng số.

3. Phương trình Gipxơ (Gibbs)

Khi nghiên cứu về mặt năng lượng của quá trình hấp phụ, Gipxơ đã chứng minh được phương trình:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} \quad (3)$$

Phương trình nêu lên quan hệ giữa đại lượng hấp phụ Γ (mol/cm²) và $d\sigma/dC$ - là biến thiên sức căng bề mặt của dung dịch gây nên bởi sự hấp phụ các chất lên bề mặt của dung dịch theo sự biến thiên của nồng độ dung dịch đó.

4. Phương trình Siscôpxki (Shiskovski)

Là phương trình thực nghiệm nêu lên quan hệ giữa sức căng bề mặt của dung dịch chất hoạt động bề mặt với nồng độ dung dịch:

$$\sigma = \sigma_0 - a \ln(1 + bC) \quad (4)$$

trong đó σ_0 là sức căng bề mặt của dung môi nguyên chất, a và b là các hằng số.

Trong bài thực nghiệm này ta chỉ khảo sát hai phương trình Freundlich và Lãngmua, tính các hằng số trong hai phương trình đó và vẽ đường biểu diễn của hai phương trình (có tên chung là đường hấp phụ đẳng nhiệt), đối chiếu kết quả tính toán với đường thực nghiệm.

- Phân tích phương trình Lãngmua:

Phương trình (2) có thể viết dưới dạng:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{C}{\frac{1}{b} + C} = \Gamma_{\max} \frac{C}{a + C} \quad (5)$$

trong đó $1/b$ thay bằng a , là một hằng số.

Nếu $C \ll a$ tức nồng độ C rất bé thì (5) có thể viết:

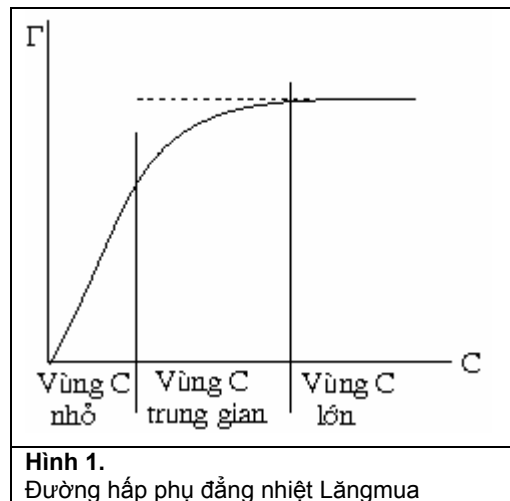
$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{C}{a} \quad (6)$$

Nghĩa là đại lượng Γ tỉ lệ bậc nhất vào C . Đường biểu diễn $\Gamma - C$ là một đường thẳng đi qua gốc tọa độ (hình 1).

Nếu $C \gg a$ thì (5) chuyển thành:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \quad (7)$$

nghĩa là đại lượng hấp phụ là một hằng số: khi đó đường biểu diễn (ở vùng nồng độ lớn) là một đường thẳng song song với trục hoành. Ở các nồng độ C trung gian, đường biểu diễn là một đoạn đường cong. Đường biểu diễn (hình 1) có tên là đường hấp phụ đẳng nhiệt Lãngmua (ví thí nghiệm tiến hành ở một nhiệt độ nhất định).



Để tìm các hằng số trong phương trình Lãngmua, người ta dùng phương pháp đồ thị. Muốn vậy ta biểu diễn phương trình (2) dưới dạng khác:

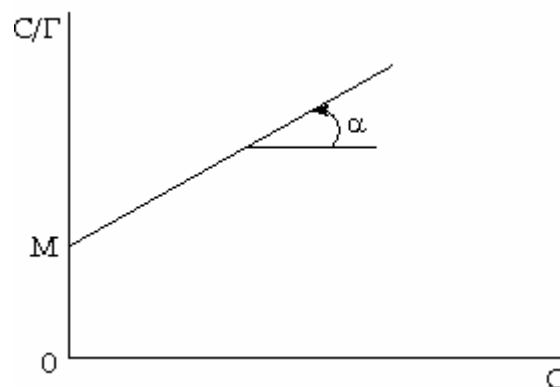
$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max} b} + \frac{C}{\Gamma_{\max}} \quad (8)$$

Theo phương trình này C/Γ phụ thuộc bậc nhất vào C . Đường biểu diễn trong hệ tọa độ $C/\Gamma - C$ cắt trục tung tại M . Ta có:

$$\overline{OM} = \frac{1}{\Gamma_{\max} b}$$

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{1}{\Gamma_{\max}}$$

Từ hai phương trình này sẽ tính được b và Γ_{\max} .



Hình 2.
Đồ thị để tìm các hằng số trong phương trình Lãngmua

– Phân tích phương trình Freundlich

Vì $\alpha < 1$ nên đường biểu diễn của phương trình (1) là một nhánh của đường parabol và được gọi là đường hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich. Đường này khác đường Lãngmua ở chỗ ở vùng nồng độ thấp đường biểu diễn không phải là đường thẳng đi qua gốc của tọa độ và ở vùng nồng độ cao, đường biểu diễn không đạt cực đại mà có xu hướng đi lên mãi, đó là nhược điểm của phương trình Freundlich. Ở vùng nồng độ trung bình, hai đường biểu diễn giống nhau.

Hình 3 biểu diễn đường hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của axit propionic trên than hoạt tính. Ta thấy từ điểm M, đường biểu diễn phân ra hai nhánh: Đoạn MB là đoạn tính trực tiếp từ phương trình (1) còn MC là đoạn vẽ theo thực nghiệm.

Để cho đường hấp phụ mô tả đúng phương trình (1) cần giả thiết α không phải là hằng số mà là hàm số của nồng độ. Ở nồng độ thấp $\alpha = 1$, khi đó ta sẽ có:

$$A = \beta C \quad (9)$$

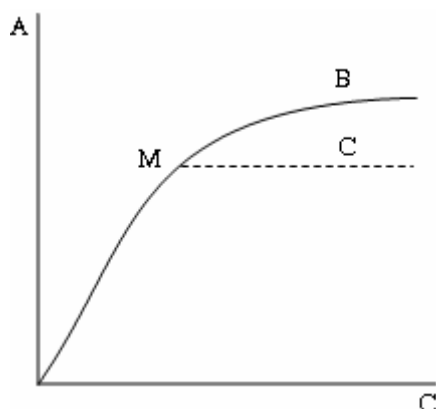
Còn ở nồng độ cao hơn thì $\alpha = 0$, khi đó ta sẽ có:

$$A = \beta \quad (10)$$

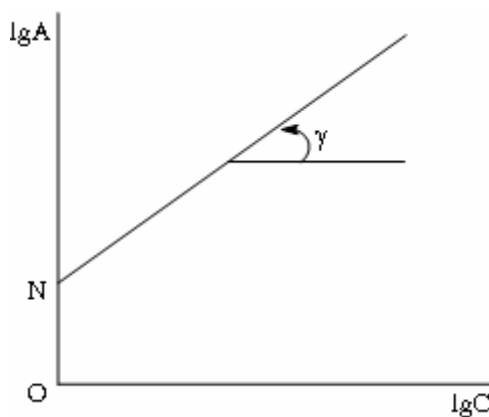
Và như vậy ta thấy (9) giống (6) và (10) giống (7).

Để tính các hằng số trong phương trình Freundlich, người ta cũng dùng phương pháp đồ thị. Phương trình Freundlich có thể viết dưới dạng:

$$\lg A = \lg \beta + \alpha \lg C$$



Hình 3.
Đường hấp phụ axit propionic trên than hoạt tính



Hình 4.

Đồ thị để tìm các hằng số trong phương trình
Freundlich

Như vậy $\lg A$ tỉ lệ bậc nhất với $\lg C$. Đường biểu diễn trong hệ tọa độ $\lg A - \lg C$ sẽ cắt trục tung tại N.

$$\begin{aligned} \text{Ta có:} \quad \overline{ON} &= \lg \beta \\ \text{tgy} &= \alpha \end{aligned}$$

Từ hai phương trình này sẽ xác định được các hằng số α và β .

Tiến hành thí nghiệm

Phòng thí nghiệm đã có sẵn dung dịch CH_3COOH với nồng độ gần đúng 1N, hãy pha để có 100 ml các dung dịch có nồng độ gần đúng sau đây:

0,025N; 0,05N; 0,1N; 0,2N; 0,4N; 0,5N.

Dùng dung dịch xút chuẩn (nồng độ 0,05N) chuẩn lại các dung dịch trên với chỉ thị phenolphthalein và ghi lấy các nồng độ chính xác.

Lấy mỗi dung dịch 50 ml cho vào một bình nón cỡ 250 ml rồi cân 6 mẫu than hoạt tính, mỗi mẫu 1 gam (cân chính xác), cho vào bình nón đó. Lắc 5 phút, để yên 25 phút. Lọc rồi chuẩn lại bằng dung dịch xút chuẩn đã dùng ở trên hai lần.

Chú ý: Khi chuẩn (cả hai lần) nên lấy dung dịch 1; 2: 20ml, dung dịch 3: 10ml, dung dịch 4: 5 ml, dung dịch 5; 6: 2 ml; thêm nước cất cho đủ 20 ml (từ dung dịch 3 trở đi) rồi mới chuẩn. Kết quả bằng trung bình cộng hai lần chuẩn (sai số phải $< 3\%$).

Tính toán:

1) Hãy tính số mili đương lượng axit đã bị than hoạt tính hấp phụ. Công thức tính: $x = (C_0 - C) \frac{50}{1000} \cdot 1000$ (mN), trong đó C_0 và C là nồng độ axit trước và sau khi hấp phụ (N).

2) Tính xem mỗi gam than hoạt tính hấp phụ bao nhiêu mili đương lượng axit ?

$$A \text{ (hay } \Gamma) = \frac{x}{m}$$

Ở đây A (hay Γ) là độ hấp phụ (mN/g);

m là lượng chất hấp phụ.

3) Lấy $\lg C$, $\lg A$, C/Γ .

4) Lập bảng số liệu theo bảng mẫu như sau:

Số TT	Nồng độ ban đầu C_0 (N)	Nồng độ sau C (N)	x(mN)	A hay $\Gamma = x/m$	$\lg C$	$\lg A$	$\frac{C}{\Gamma}$

Hãy vẽ đồ thị như hình 2 và hình 4 để tìm các hằng số trong phương trình Freundlich và Langmuir.

Khi biết các hằng số hãy lập các phương trình:

$$A = \beta C^\alpha$$

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{bC}{1 + bC}$$

Và lấy một số nồng độ C tuần tự tăng dần (từ 0,05 ÷ 0,5N), tính giá trị A và Γ tương ứng. Viết kết quả dưới dạng bảng số rồi vẽ các đường hấp phụ đẳng nhiệt cho các trường hợp: 1 - đường thực nghiệm; 2 - phương trình Freundlich và 3 - Lãngmua. Có nhận xét gì về dạng của các đường đẳng nhiệt hấp phụ ?

Bài số 11

ĐỘ DẪN ĐIỆN CỦA DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LI

Mục đích

Xác định độ dẫn điện riêng, từ đó xác định độ dẫn điện đương lượng giới hạn của chất điện li mạnh, độ điện li và hằng số điện li của chất điện li yếu.

Lí thuyết

I. Độ dẫn điện riêng và độ dẫn điện đương lượng

Khả năng dẫn điện của mọi vật dẫn được đặc trưng bởi độ dẫn điện L , là đại lượng nghịch đảo của điện trở R . Với một vật dẫn có tiết diện không đổi:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (1)$$

trong đó ρ là điện trở suất; l và S là độ dài và tiết diện ngang của vật dẫn, nên:

$$L = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \chi \cdot \frac{S}{l} \quad (2)$$

Đại lượng $\chi = \frac{1}{\rho}$ được gọi là độ dẫn điện riêng, có thứ nguyên $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Khi $l = 1 \text{ cm}$, $S = 1 \text{ cm}^2$ thì $L = \chi$, như vậy:

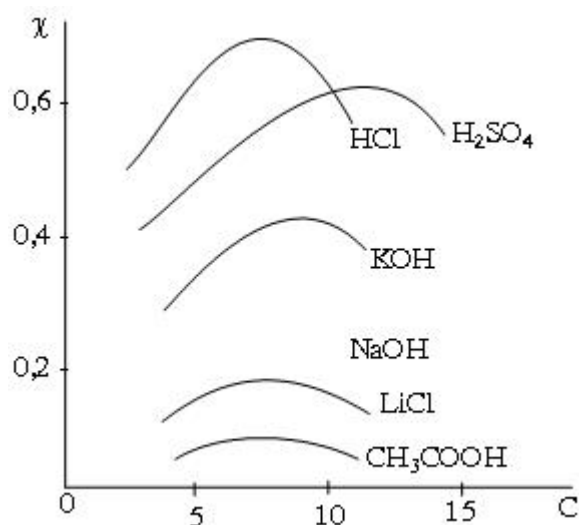
Độ dẫn điện riêng của dung dịch điện li là độ dẫn điện của một thể tích dung dịch chất điện li nằm giữa hai điện cực song song có tiết diện là 1 cm^2 và cách nhau 1 cm .

Vì khả năng dẫn điện của dung dịch điện li phụ thuộc vào bản chất các ion và số ion có mặt trong một đơn vị thể tích dung dịch, nên độ dẫn điện riêng phải phụ thuộc vào nồng độ chất điện li có trong dung dịch (hình 1).

Đối với chất điện li mạnh, độ dẫn điện riêng càng lớn nếu nồng độ của các ion và tốc độ tuyệt đối của chúng càng lớn nhưng khi tăng nồng độ của các ion thì lực hút giữa chúng tăng lên, ảnh hưởng đó có thể trở nên mạnh hơn sự tăng nồng độ của chất điện li và độ dẫn điện riêng của dung dịch sẽ giảm.

Đối với chất điện li yếu, độ dẫn điện riêng tăng không lớn khi tăng nồng độ. Khi nồng độ tăng đủ lớn thì độ dẫn điện riêng giảm do sự giảm độ điện li của dung dịch và cực đại của độ dẫn điện riêng ứng với giá trị cực đại của tích số độ điện li và nồng độ của dung dịch.

Để thuận tiện cho việc so sánh khả năng dẫn điện của dung dịch các chất điện li khác nhau người ta sử dụng đại lượng độ dẫn điện đương lượng λ .

**Hình 1**

Sự phụ thuộc của độ dẫn điện riêng của một số dung dịch chất điện li vào nồng độ dung dịch

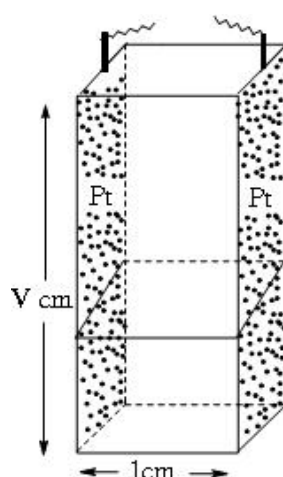
Độ dẫn điện đương lượng λ là độ dẫn điện của một thể tích dung dịch chứa đúng một đương lượng gam chất điện li nằm giữa hai điện cực song song cách nhau 1 cm. Dựa vào sơ đồ (hình 2) ta dễ thấy quan hệ giữa độ dẫn điện riêng và độ dẫn điện đương lượng:

$$\lambda = \kappa \cdot V \cdot 1000 = \kappa \cdot \frac{1000}{C} \quad (3)$$

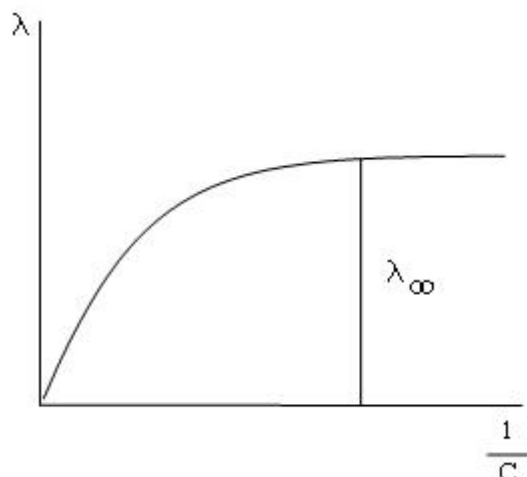
ở đây: V là thể tích của dung dịch tính bằng lít, chứa đúng một đương lượng gam chất điện li, được gọi là độ pha loãng.

C là nồng độ của dung dịch (đlg/l).

Công thức (3) cho thấy λ phụ thuộc vào nồng độ dung dịch. Khi pha loãng dung dịch λ sẽ tăng; khi độ pha loãng tăng đến một giá trị giới hạn nào đó thì độ dẫn điện đương lượng đạt đến giá trị giới hạn λ_{∞} (hình 3)

**Hình 2**

Mô hình mô tả sự liên hệ giữa độ dẫn điện riêng và độ dẫn điện đương lượng

**Hình 3**

Sự phụ thuộc của độ dẫn điện đương lượng vào độ pha loãng

Theo định luật Cônrao (Kohlrausch) về sự chuyển động độc lập của các ion trong dung dịch loãng:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-} \quad (4)$$

ở đây λ_{∞}^{+} và λ_{∞}^{-} là độ dẫn điện (hay linh độ) của cation và anion.

– Đối với dung dịch chất điện li yếu, độ điện li α và độ dẫn điện đương lượng liên hệ với nhau bằng phương trình:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} \quad (5)$$

Theo (5) có thể xác định được hằng số điện li K_d của một chất điện li yếu dựa vào độ dẫn điện. Ví dụ, trong trường hợp đơn giản nhất, với chất điện li AB phân li theo sơ đồ:



$$K_d = \frac{[A^{+}][B^{-}]}{[AB]} \quad (6)$$

Vì $[AB] = C(1 - \alpha)$; $[A^{+}] = [B^{-}] = C\alpha$ nên:

$$K_d = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (7)$$

Thay α theo phương trình (5) vào (7) rút ra:

$$K_d = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda)} \quad (8)$$

Phương trình (8) có thể viết dưới dạng:

$$1 - \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_{\infty}^2 K_d} \quad (9)$$

hay, sau khi chia tất cả cho λ , thu được:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_{\infty}} + \frac{1}{\lambda_{\infty}^2 K_d} \lambda C \quad (10)$$

Ở đây $\frac{1}{\lambda_{\infty}}$ và $\frac{1}{\lambda_{\infty}^2 K_d}$ là những hằng số.

Nếu xây dựng đồ thị sự phụ thuộc của $1/\lambda$ vào λC thì sẽ thu được một đường thẳng và dựa vào đồ thị xác định được $1/\lambda_{\infty}$ và $1/\lambda_{\infty}^2 K_d$ nghĩa là xác định được độ dẫn điện đương lượng giới hạn λ_{∞} và hằng số điện li K_d của chất điện li yếu.

- Đối với dung dịch loãng của chất điện li mạnh ($C < 10^{-2}$ đlg/l) độ dẫn điện đương lượng phụ thuộc vào nồng độ theo phương trình:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C} \quad (11)$$

trong đó A là hằng số phụ thuộc vào bản chất của dung môi, nhiệt độ và hoá trị của chất điện li.

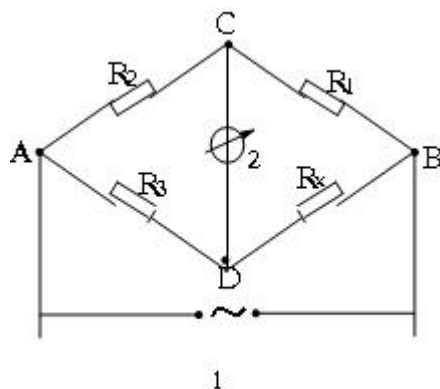
Nếu xác định độ dẫn điện của dung dịch ở các nồng độ khác nhau, sau đó xây dựng đồ thị sự phụ thuộc của λ vào \sqrt{C} sẽ thu được một đường thẳng và dựa vào đồ thị sẽ xác định được độ dẫn điện đương lượng giới hạn λ_{∞} của chất điện li mạnh.

II. Phương pháp đo độ dẫn điện

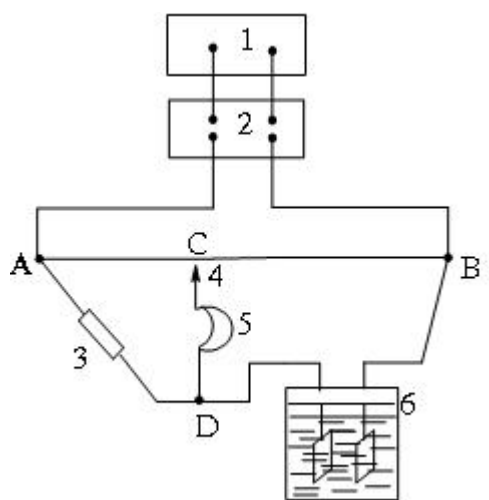
Việc đo độ dẫn điện của dung dịch điện li thực tế quy về việc đo điện trở của chúng bằng dòng điện một chiều hay xoay chiều. Khi dùng dòng một chiều, trên bề mặt điện cực tiếp xúc với dung dịch có thể xảy ra phản ứng điện hoá tạo nên một điện trở gọi là điện trở phân cực, làm thay đổi điện trở của dung dịch cần xác định. Để tránh điện trở phân cực người ta dùng các điện cực không phân cực như calomen, clorua bạc... nhưng tốt hơn hết là dùng dòng xoay chiều có tần số cao (khoảng 600 ÷ 1000 Hertz).

Để đo điện trở người ta dùng cầu đo Weston (Wheatstone), sơ đồ của nó chỉ ra trên hình 4, trong đó R_1, R_2, R_3 là điện trở đã biết, R_x là điện trở cần xác định. Theo định luật Kiêcxôp (Kirchhoff) về mạch rẽ, khi kim điện kế (2) chỉ số 0 nghĩa là khi không có dòng điện đi qua mạch CD ta có:

$$R_x = R_3 \cdot \frac{R_1}{R_2} \quad (12)$$



Hình 4
Sơ đồ cầu đo Weston; 1. Nguồn điện xoay chiều thành phố;
2. Điện kế.

**Hình 5**

Sơ đồ cầu đo điện trở dung dịch

1. Nguồn điện; 2. Bộ phận tăng tần số;
 3. Điện trở mẫu; 4. Con chạy;
 5. Ống nghe; 6. Bình đựng dung dịch cần đo điện trở.
- AB - Dây điện trở đều.

Trong thực tế điện trở R_1 , R_2 thường được thay bằng một cầu dây AB trên đó có con chạy C (hình 5), còn điện kế chỉ không (2) được thay thế bằng ống nghe (5).

Dịch chuyển con chạy C trên dây AB tìm vị trí tại đó ống nghe (5) có âm thanh cực tiểu. Khi đó ta có cân bằng cầu đo và xác định được điện trở của dung dịch R_x :

$$R_x = R_3 \cdot \frac{BC}{AC} \quad (13)$$

Cấu trúc bình đựng dung dịch cần đo độ dẫn điện có một ý nghĩa quan trọng. Điện trở của dung dịch không những phụ thuộc vào nồng độ chất điện li, diện tích của điện cực và khoảng cách giữa chúng mà còn phụ thuộc vào cách sắp đặt các điện cực và thể tích của dung dịch, vì không phải chỉ có phần thể tích của dung dịch nằm giữa hai điện cực là tham gia vào việc dẫn điện (hình 6). Vì vậy hình dạng và cách sắp xếp điện cực trong mọi phép đo phải được giữ nguyên, thể tích của dung dịch đo cũng phải cố định.

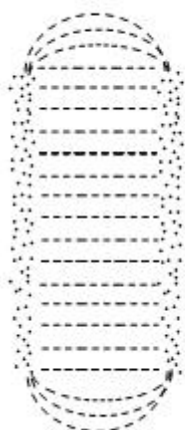
Phép đo độ dẫn điện thường thực hiện trong các bình đo có các điện cực là những lá platin đen được gắn cố định bằng những thanh thủy tinh vào nắp bình đo (hình 7).

Nếu khoảng cách giữa hai điện cực là l , diện tích bề mặt điện cực là S và f là yếu tố phụ thuộc vào đặc trưng hình học của bình đo thì điện trở của dung dịch được tính theo công thức:

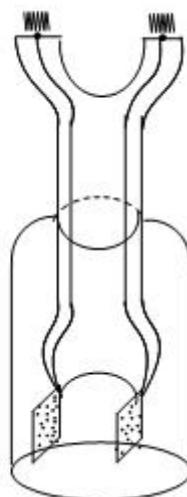
$$R = \frac{1}{\chi} \cdot f \cdot \frac{l}{S} \quad (14)$$

Suy ra

$$\chi = \frac{1}{R} \cdot f \cdot \frac{l}{S} \quad (15)$$



Hình 6
Phân bố đường sức trong điện trường giữa hai điện cực song song



Hình 7
Điện cực platin để xác định hằng số bình

Vì các đại lượng f , l , S là cố định, đặc trưng cho mỗi bình đo, nên phương trình (15) có thể viết:

$$\chi = \frac{K}{R} \quad (16)$$

ở đây K là hằng số bình, có thứ nguyên cm^{-1} .

Để đo độ dẫn điện cần phải xác định hằng số bình K . Người ta xác định K bằng cách đo điện trở của một dung dịch chuẩn đã biết độ dẫn điện riêng, ví dụ dung dịch KCl 0,02N có $\chi = 0,002765 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ở 25°C . Đo R_{KCl} sẽ xác định được K theo phương trình:

$$K = 0,002765 \cdot R_{\text{KCl}} \quad (17)$$

Biết K dựa vào phương trình (16) có thể xác định độ dẫn điện của dung dịch bất kì khi đo được điện trở của chúng.

Tiến hành thí nghiệm

1. Xác định hằng số bình K

Hằng số bình K xác định dựa vào việc đo điện trở của dung dịch chuẩn KCl ở các nồng độ khác nhau (0,1; 0,02 và 0,01N).

Đầu tiên rửa bình đo và điện cực 2 ÷ 3 lần bằng nước cất, sau đó tráng 1 ÷ 2 lần bằng một ít dung dịch KCl 0,1N. Dùng pipet lấy một lượng nhất định dung dịch KCl 0,1N (khoảng 40 ÷ 50 ml) vào bình đo, sao cho dung dịch ngập hết các điện cực. Đo điện trở của dung dịch bằng cầu đo (hình 5).

Sau đó lấy 10 ml dung dịch KCl 0,1N pha loãng thành 50 ml bằng nước cất, ta được dung dịch KCl 0,02N.

Đổ dung dịch nghiên cứu ra khỏi bình, rửa bình đo và điện cực như trên. Lấy một thể tích dung dịch KCl 0,02N như thể tích dung dịch đo lần trước vào bình và đo điện trở của dung dịch.

Bài số 12

SỨC ĐIỆN ĐỘNG CỦA PIN GANVANI

Mục đích

Đo sức điện động của pin Daniell–Jacobi và pin Ganvani nồng độ. Xác định thế điện cực của đồng, kẽm và thế điện cực oxi hoá khử.

Lý thuyết

1. Pin Ganvani

Một hệ điện hoá có khả năng sinh công điện và được dùng làm nguồn điện năng, gọi là pin Ganvani hay pin điện.

Trong trường hợp đơn giản nhất pin Ganvani bao gồm hai điện cực kim loại nhúng trong các dung dịch điện li, các dung dịch này được tiếp xúc với nhau qua màng bán thấm hoặc qua cầu dẫn điện.

Ví dụ pin Daniell – Jacobi:



Kí hiệu một vạch thẳng đứng là ranh giới tiếp xúc giữa điện cực và dung dịch, hai vạch thẳng đứng là ranh giới tiếp xúc giữa hai dung dịch. Mạch ngoài của pin được khép kín bằng dây dẫn kim loại.

Ở chỗ tiếp xúc của các pha, các phân tử tích điện (ion, electron) sẽ chuyển từ pha này sang pha khác và trên ranh giới phân chia của chúng hình thành lớp điện kép gồm hai lớp điện tích bằng nhau nhưng trái dấu. Sự hình thành lớp điện kép làm xuất hiện các bước nhảy thế giữa các pha tiếp xúc, kết quả là giữa các điện cực xuất hiện một hiệu điện thế và trên dây dẫn nối các điện cực sẽ có dòng điện.

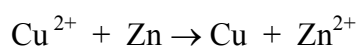
Công điện của pin Ganvani do năng lượng của các phản ứng hoá học tiến hành trong pin chuyển thành. Ví dụ với pin Daniell – Jacobi, khi pin hoạt động, trên điện cực kẽm xảy ra quá trình hoà tan kẽm vào dung dịch:



Các electron theo mạch ngoài chuyển từ điện cực kẽm đến điện cực đồng và trên điện cực đồng xảy ra quá trình kết tủa kim loại đồng:



Phản ứng tổng cộng xảy ra trong pin sẽ là:



Năng lượng của phản ứng này (hoá năng) sẽ được chuyển thành điện năng. Khi các phản ứng điện hoá xảy ra trong pin là thuận nghịch thì công điện thu được là lớn nhất. Hiệu thế cực đại đo được giữa các điện cực khi đó, được gọi là sức điện động của pin Ganvani, kí hiệu là E.

2. Sức điện động của pin Ganvani

Sức điện động E bằng tổng đại số các bước nhảy thế xuất hiện trên ranh giới phân chia giữa các pha tiếp xúc, bao gồm các bước nhảy thế trên ranh giới điện cực và dung dịch (thế điện cực φ), trên ranh giới tiếp xúc giữa điện cực và dây dẫn (thế tiếp xúc φ_{tx}), trên ranh giới giữa hai dung dịch có nồng độ khác nhau hoặc giữa hai dung dịch của các chất tan khác nhau (thế khuếch tán φ_{kt}).

- a) Thế điện cực φ của kim loại nhúng trong dung dịch muối của nó biểu thị bằng phương trình Nernst:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{ZF} \ln a_{Me^{Z+}} \quad (1)$$

trong đó: φ° - thế điện cực tiêu chuẩn, nghĩa là thế điện cực của kim loại khi hoạt độ $a_{Me^{Z+}} = 1$; R - hằng số khí; F - số Faraday; Z - hoá trị của ion kim loại; T - nhiệt độ tuyệt đối.

Trong các dung dịch rất loãng và trong những trường hợp không đòi hỏi thật chính xác, có thể thay hoạt độ bằng nồng độ, khi đó phương trình Nernst có dạng:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{ZF} \ln C_{Me^{Z+}} \quad (2)$$

Nếu thay R = 8,314 J/K.mol; F = 96487 C và chuyển logarit tự nhiên sang logarit thập phân, ở 25°C ta có:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{Z} \ln C_{Me^{Z+}} \quad (3)$$

Giá trị tuyệt đối của thế điện cực tiêu chuẩn φ° cho đến nay chưa xác định được bằng thực nghiệm hoặc tính toán bằng lí thuyết. Người ta xác định nó theo quan hệ với điện cực hydro có thế điện cực tiêu chuẩn được chấp nhận bằng không (khi $a_{H^+} = 1$, $p_{H_2} = 1\text{atm}$). Các giá trị φ° xác định như vậy được tìm trong các sách tra cứu.

- b) Thế tiếp xúc φ_{tx} xuất hiện do hình thành lớp điện kép trên ranh giới tiếp xúc giữa hai kim loại. Thế tiếp xúc có giá trị rất nhỏ, dễ dàng giảm khi sử dụng ở chỗ tiếp xúc những kim loại cùng một loại (điện cực đồng - dây dẫn đồng v.v...).
- c) Thế khuếch tán φ_{kt} xuất hiện do tốc độ chuyển động khác nhau của các ion qua ranh giới tiếp xúc giữa hai dung dịch. Người ta thường làm giảm thế khuếch tán bằng cách cho hai dung dịch tiếp xúc với nhau qua một cầu muối, là một cầu nối chứa dung dịch đậm đặc (thường là bão hoà) của các chất điện li có tốc độ tuyệt đối của cation và anion gần bằng nhau (KCl, NH_4NO_3 , KNO_3 v.v...). Để giữ dung dịch muối trong cầu nối người ta thường cho thêm aga, vì vậy cầu muối còn được gọi là cầu aga. Do dung dịch trong cầu muối là đậm đặc nên sự khuếch tán qua ranh giới tiếp xúc chủ yếu là do các ion trong cầu muối. Tốc độ khuếch tán của các ion này gần bằng nhau nên thế khuếch tán sẽ triệt tiêu.

Trong điều kiện có thể bỏ qua thế khuếch tán và thế tiếp xúc, sức điện động của pin sẽ bằng hiệu các thế điện cực, nghĩa là:

$$E = \varphi^+ - \varphi^- \quad (4)$$

ở đây φ^- là thế điện cực âm, là điện cực ở đó xảy ra quá trình oxi hoá với sự giải phóng electron; φ^+ là thế của điện cực dương, là điện cực ở đó xảy ra quá trình khử với sự thu nhận electron.

Với pin Daniell – Jacobi, áp dụng phương trình (2) ta có:

$$E = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}} = \varphi_{\text{Cu}}^{\circ} - \varphi_{\text{Zn}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \quad (5)$$

ở đây: E° - sức điện động của pin trong điều kiện tiêu chuẩn, nghĩa là khi

$$a_{\text{Cu}^{2+}} = a_{\text{Zn}^{2+}} = 1$$

$$E^{\circ} = \varphi_{\text{Cu}}^{\circ} - \varphi_{\text{Zn}}^{\circ} = +0,34\text{V} - (-0,76\text{V}) = 1,1\text{V}$$

ở 25°C, phương trình (5) có dạng:

$$E = 1,1 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \quad (6)$$

Trong trường hợp tổng quát, sức điện động của pin

$\text{Me}_2 / \text{Me}_2\text{X} / \text{Me}_1\text{X} / \text{Me}_1$

được tính theo phương trình:

$$E = \varphi_{\text{Me}_1}^{\circ} - \varphi_{\text{Me}_2}^{\circ} + \frac{0,059}{Z} \lg \left(\frac{a_{\text{Me}_1}^{1/Z_1}}{a_{\text{Me}_2}^{1/Z_2}} \right) \quad (7)$$

ở đây: Z_1 và Z_2 - hoá trị của các kim loại Me_1 và Me_2

Z - số electron trao đổi.

3. Pin Ganvani hoá học và pin Ganvani nồng độ

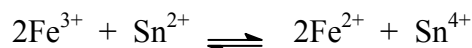
Các pin Ganvani được phân biệt thành pin Ganvani hoá học và pin Ganvani nồng độ.

Sức điện động của pin Ganvani hoá học xuất hiện do các phản ứng hoá học xảy ra trong pin. Ví dụ về pin Ganvani hoá học là pin Daniell-Jacobi (đã trình bày ở phần trên). Một dạng khác của pin Ganvani hoá học là pin oxi hoá - khử. Điện cực oxi hoá - khử gồm một kim loại trơ (Pt, Au, Ir...) nhúng trong dung dịch chứa dạng oxi hoá và dạng khử của cùng một chất. Ví dụ, điện cực Pt/ Fe^{3+} , Fe^{2+} hoặc Pt/ Sn^{4+} , Sn^{2+} . Thế của chúng được biểu thị bằng các phương trình:

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (8)$$

$$\varphi_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}} = \varphi_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}} \quad (9)$$

Nếu ghép hai điện cực oxi hoá - khử trên sẽ thu được pin oxi hoá - khử. Trong pin xảy ra phản ứng:



và sức điện động của pin xác định bằng phương trình:

$$E = \varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} - \varphi_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}} \cdot a_{\text{Sn}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}} \cdot a_{\text{Sn}^{4+}}} \quad (10)$$

Pin Ganvani nồng độ cấu tạo từ các điện cực của cùng một kim loại được nhúng trong dung dịch của cùng một chất điện li nhưng có hoạt độ khác nhau, ví dụ:

Me/MeA//MeA/Me

$a_1 \quad a_2$

hoặc từ các điện cực có hoạt độ của chất phản ứng khác nhau nhúng trong cùng một dung dịch, ví dụ pin hỗn hống và pin khí:

Hg, Me/MeA/Me, Hg (Ví dụ: Hg, Cd/CdSO₄/Cd, Hg)

$a_1 \quad a_2 \quad a_1 \quad a_2$

(Pt) H₂/H⁺/H₂(Pt)

$P_1 \quad P_2$

Trong pin hỗn hống, hoạt độ của kim loại trong điện cực hỗn hống khác nhau, còn trong pin khí, áp suất của khí trên các điện cực là khác nhau. Do hoạt độ của các chất phản ứng ở các điện cực khác nhau, các điện cực sẽ có thể cân bằng không đồng nhất, dẫn tới sự xuất hiện sức điện động của pin. Công điện của pin tương ứng với công làm san bằng hoạt độ của các chất phản ứng trong hai dung dịch hoặc trên hai điện cực (nguyên tố hỗn hống) cũng như công làm san bằng áp suất khí trên điện cực (pin khí). Liên quan đến điều đó sức điện động của pin Ganvani nồng độ có thể tính theo phương trình:

$$E = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (11)$$

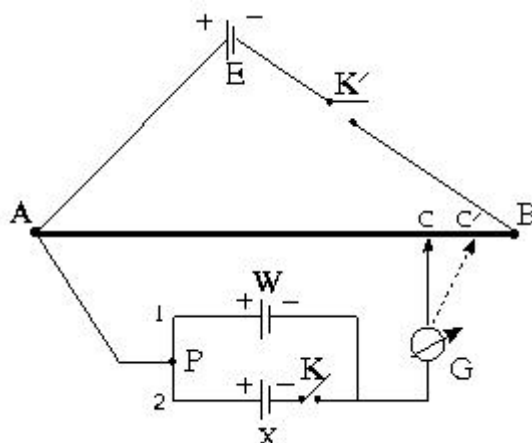
$$E = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (12)$$

4. Phương pháp đo sức điện động của pin Ganvani

Khi pin Ganvani hoạt động, sức điện động của nó sẽ thay đổi do các thay đổi xảy ra ở các điện cực và trong thể tích dung dịch. Để đo chính xác sức điện động của pin Ganvani người ta sử dụng phương pháp bổ chính (hay còn gọi là phương pháp đối xứng), phương pháp này cho phép xác định sức điện động thực của pin khi không có dòng điện đi qua pin, nghĩa là khi các phản ứng điện cực xảy ra trong pin là thuận nghịch.

Sơ đồ nguyên tắc của phương pháp bổ chính đo sức điện động chỉ ra trên hình 1.

Sơ đồ gồm nguồn điện một chiều E nối với hai đầu của dây điện trở đều AB. Nguồn điện thường dùng là ắc quy có sức điện động lớn hơn sức điện động của pin nghiên cứu X. Một cực của X nối với A (cực này phải cùng dấu với cực của ắc quy nối với A) còn cực khác nối qua một điện kế chỉ không có độ nhạy cao (đến 10⁻⁸ ÷ 10⁻⁹ ampe) sau đó mắc vào con chạy C.



Hình 1

Sơ đồ mạch điện đo sức điện động bằng phương pháp đối xung
 E - nguồn điện 1 chiều (ắc quy); X - pin nghiên cứu;
 W - pin tiêu chuẩn Weston; AB - dây điện trở có tiết diện đều;
 P - đảo điện; G - điện kế chỉ không;
 K, K' - ngắt điện; C - con chạy.

Dịch chuyển con chạy C dọc theo dây AB sẽ tìm được vị trí C_x mà tại đó không có dòng điện qua điện kế, kim điện kế chỉ số không. Khi đó độ giảm thế của ắc quy trên đoạn AC_x sẽ bằng sức điện động E_x của pin nghiên cứu.

Nếu dây điện trở AB hoàn toàn đồng nhất thì độ giảm thế của ắc quy trên một đơn vị chiều dài của dây sẽ là $E_{\text{ắc quy}}/AB$ từ đó suy ra:

$$E_x = E_{\text{ắc quy}} \frac{AC_x}{AB} \quad (13)$$

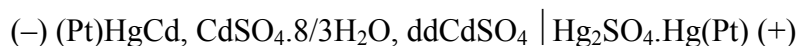
Vì nguồn điện ắc quy thường hay bị sụt thế nên phải chuẩn thế $E_{\text{ắc quy}}$ bằng pin tiêu chuẩn Weston có sức điện động E_w không thay đổi. Muốn thế gạt đảo điện P sang vị trí 1 để pin tiêu chuẩn xung đối với ắc quy. Dịch chuyển con chạy C đến vị trí C'_x ở đó không có dòng điện đi qua điện kế, khi đó ta có:

$$E_w = E_{\text{ắc quy}} \frac{AC'_x}{AB} \quad (14)$$

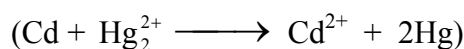
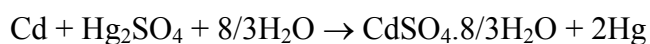
Thay giá trị $E_{\text{ắc quy}}$ từ (14) vào phương trình (13) thu được:

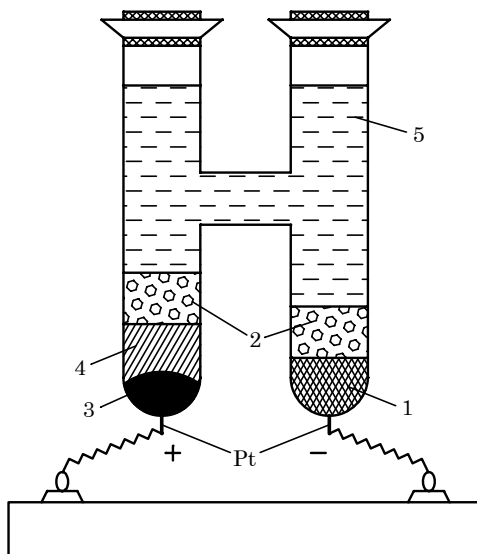
$$E_x = E_w \frac{AC_x}{AC'_x} \quad (15)$$

Pin tiêu chuẩn Weston có cấu tạo như sau: (hình 2)



Phản ứng xảy ra trong pin:



**Hình 2**

Pin chuẩn Weston

1. Hỗn hống cađimi - thủy ngân; (12,5% Cd)
2. $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ rắn; 3. Thủy ngân;
4. Hg_2SO_4 ; 5. Dung dịch CdSO_4 bão hoà

Sức điện động của pin Weston ổn định, rất ít thay đổi theo nhiệt độ vì vậy người ta dùng nó làm pin tiêu chuẩn. Ở 20°C sức điện động của pin Weston bằng 1,0183 V và phụ thuộc nhiệt độ theo phương trình sau:

$$E = 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-5} (t - 20^\circ\text{C})$$

Nếu cho $E_w = 1,018$, phương trình (15) có thể viết:

$$E_w = 1,018 \frac{AC_x}{AC'_x} \quad (16)$$

Như vậy, chỉ cần xác định các đoạn AC'_x và AC_x - trên các đoạn đó độ giảm thế ắc quy tương ứng bằng sức điện động của pin tiêu chuẩn và của pin nghiên cứu - ta có thể xác định được sức điện động của pin nghiên cứu.

Khi đo sức điện động cần chú ý một số quy tắc sau đây

1. Để sức điện động của các nguồn điện ổn định, mỗi lần dịch chuyển con chạy C chỉ ấn ngắt điện K trong một thời gian ngắn. Khi không đo, phải ngắt điện của nguồn điện $E_{\text{ắcqui}}$ và của pin E_x bằng hai ngắt điện K' và K (có thể thay bằng một ngắt điện kép).
2. Không bao giờ đo sức điện động của pin nghiên cứu ngay sau khi thiết lập nó, vì giá trị sức điện động chỉ ổn định sau một thời gian (khoảng 3 – 5 phút).
3. Pin tiêu chuẩn không được để nằm nghiêng hay lộn ngược. Tuyệt đối không để đoạn mạch, chỉ dùng pin khi cần thiết (nếu dùng luôn sức điện động sẽ giảm và không dùng làm pin tiêu chuẩn nữa).
4. Trường hợp sức điện động của pin X quá nhỏ, con chạy C phải dịch chuyển đến mãi cuối đầu dây AB và sai số của phép đo sẽ lớn. Để nhận được sự bù chính không phải ở hai đầu mà ở khoảng giữa của dây AB cần phải mắc nối tiếp thêm

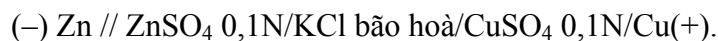
vào mạch của pin X một pin tiêu chuẩn và đo sức điện động chung E_{ch} , sau đó tính sức điện động của pin X.

$$E_x = E_{ch} - E_w \quad (17)$$

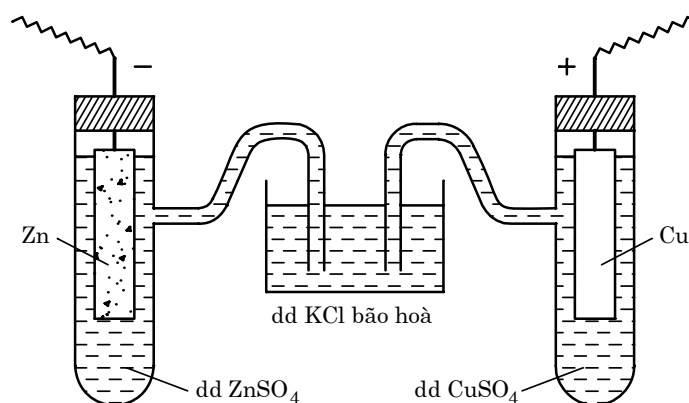
Tiến hành thí nghiệm

1. Đo sức điện động của pin Daniell – Jacobi

Thiết lập pin Daniell-Jacobi theo sơ đồ sau:



Điện cực kẽm (một lá kẽm tinh khiết cỡ 1 cm × 10 cm) trước khi dùng phải hỗn hồng hoá bằng cách nhúng điện cực vài giây vào dung dịch HgNO_3 . Lau điện cực bằng giấy lọc. Nhúng điện cực vào cốc đựng dung dịch ZnSO_4 0,1N. Điện cực đồng (một lá đồng tinh khiết cỡ 1 cm × 10 cm) trước khi dùng phải lấy giấy ráp đánh bóng và rửa sạch. Muốn tốt hơn phải mạ một lớp đồng trên mặt điện cực. Nhúng điện cực đồng vào dung dịch CuSO_4 0,1N. Nối hai bán pin bằng cầu a-ga chứa KCl bão hoà (hình 3). Sau đó đo sức điện động của pin bằng phương pháp bổ chính theo sơ đồ hình 1.



Hình 3
Pin Daniell-Jacobi

Đầu tiên gạt đảo điện P sang vị trí 1 để mắc xung đối ắc quy với pin chuẩn, tìm vị trí C'_x . Xác định 3 lần lấy giá trị trung bình.

Sau đó gạt đảo điện P sang vị trí 2 để mắc xung đối ắc quy với pin Daniell-Jacobi, tìm vị trí C_x . Xác định 3 lần lấy giá trị trung bình.

Các kết quả thu được và kết quả tính toán ghi theo bảng mẫu sau:

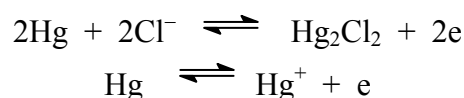
$AC'_x, \text{ cm}$	$AC_x, \text{ cm}$	Sức điện động, V		Sai số, V $E_{đo} - E_{lt}$
		$E_{đo}$	E_{lt}	

2. Xác định thế điện cực đồng và kẽm

Muốn đo thế của điện cực ta phải ghép nó với một điện cực chuẩn, ví dụ điện cực calomen có thế điện cực đã biết tạo thành một pin điện. Đo sức điện động của pin này và sau đó tính ra thế của điện cực.

Điện cực calomen bão hoà có sơ đồ Hg/Hg₂Cl₂/KCl bão hoà.

Trên điện cực calomen xảy ra phản ứng:



Thế của điện cực bằng:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Hg}^+} \quad (18)$$

Trong dung dịch calomen bão hoà có mặt ion Cl⁻. Vì $a_{\text{Hg}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = L$ (tích số tan) nên

$a_{\text{Hg}^+} = \frac{L}{a_{\text{Cl}^-}}$ từ đó ta có:

$$\varphi = \varphi_{\text{Hg}^+/\text{Hg}}^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (19)$$

Thế của điện cực calomen tính theo điện cực hydro tiêu chuẩn, phụ thuộc vào nồng độ của KCl có giá trị sau đây:

$$\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl } 0,1\text{N} \quad \varphi = 0,3338 - 0,00007 (t - 25^\circ)$$

$$\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl } 1\text{N} \quad \varphi = 0,2800 - 0,00024 (t - 25^\circ)$$

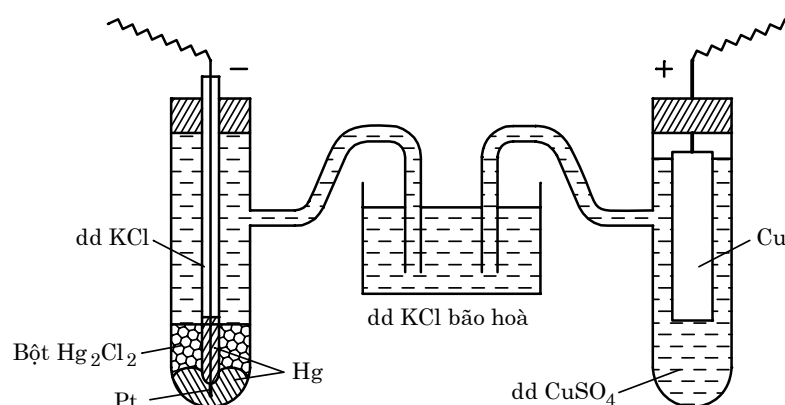
$$\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl } \text{bão hoà} \quad \varphi = 0,2438 - 0,00065 (t - 25^\circ)$$

Ở $t = 25^\circ\text{C}$ thế của điện cực calomen bão hoà bằng 0,2438V.

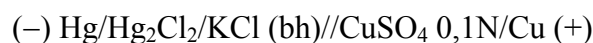
Để xác định thế điện cực của đồng ta thiết lập pin điện:



theo hình vẽ (hình 4).



Hình 4
Pin Galvani



Trong pin này điện cực đồng mang dấu dương. Vậy sức điện động của pin:

$$E = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Cal}} \Rightarrow \varphi_{\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cal}} + E$$

Tương tự, muốn xác định thế điện cực Zn ta thiết lập pin điện:



Trong pin này, điện cực Zn mang dấu âm và sức điện động của pin:

$$E = \varphi_{\text{Cal}} - \varphi_{\text{Zn}} \Rightarrow \varphi_{\text{Zn}} = \varphi_{\text{Cal}} - E$$

Các kết quả thực nghiệm ghi theo bảng mẫu sau:

Pin	AC' _x , cm	AC _x , cm	Sức điện động, E	Thế điện cực		Sai số $\varphi_{\text{đo}} - \varphi_{\text{lt}}$
				$\varphi_{\text{đo}}$	φ_{lt}	

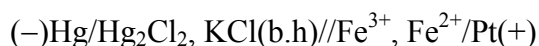
3. Đo sức điện động của pin Ganvani nồng độ



Từ dung dịch CuSO₄ 0,1N pha dung dịch CuSO₄ 0,001N và thiết lập pin nồng độ theo sơ đồ trên. Đo sức điện động của pin, tiến hành đo 2 - 3 lần để lấy kết quả trung bình. So sánh kết quả E đo được với E lí thuyết theo phương trình (11). Cách đo E và cách ghi kết quả thu được tương tự như đã làm đối với pin Daniell-Jacobi.

4. Đo thế điện cực oxi hoá khử của hệ kali ferocyanua- kali fericyanua

Pha dung dịch K₃Fe(CN)₆ 0,1M và K₄Fe(CN)₆ 0,1M. Sau đó trộn hai dung dịch theo tỉ lệ fericyanua bằng 10 lần ferocyanua (tổng số thể tích của chúng là 20 ml), cho hỗn hợp này vào cốc và cắm điện cực Pt vào ta được điện cực oxi hoá - khử. Ghép điện cực này với điện cực calomen thành một pin:



Đo sức điện động của pin này như đã đo ở trên và tính giá trị thế điện cực oxi hoá-khử:

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = E - \varphi_{\text{Cal}}$$

Bài số 13

SỐ VẬN TẢI

Mục đích

Xác định số vận tải của các ion trong dung dịch.

Lý thuyết

Trong dung dịch, sự chuyển điện được thực hiện bởi các ion, đồng thời mỗi dạng ion chuyển một lượng điện xác định phụ thuộc vào nồng độ của nó trong dung dịch, vào hoá trị và tốc độ chuyển động của ion trong điện trường.

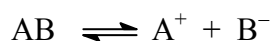
Lượng điện chung chuyển qua dung dịch bằng tổng lượng điện chuyển bởi các ion:

$$I = I_1 + I_2 + \dots + I_n = \Sigma I_i \quad (1)$$

Tỉ số giữa lượng điện do ion i chuyển với lượng điện chung đi qua dung dịch được gọi là số vận tải của ion i , kí hiệu là t_i :

$$t_i = \frac{I_i}{\Sigma I_i} \quad (2)$$

Đối với dung dịch chất điện li AB phân li theo sơ đồ:



số vận tải của cation (A^+) và anion (B^-) sẽ là:

$$t_k = \frac{I_k}{I_k + I_A} \quad \text{và} \quad t_A = \frac{I_A}{I_k + I_A} \quad (3)$$

tất nhiên là: $t_k + t_A = 1$

Vì lượng điện được chuyển bởi các ion tỉ lệ với tốc độ chuyển động của chúng nên số vận tải có thể biểu thị qua tốc độ tuyệt đối của các ion:

$$t_K = \frac{U_K}{U_K + U_A}; \quad t_A = \frac{U_A}{U_K + U_A} \quad (4)$$

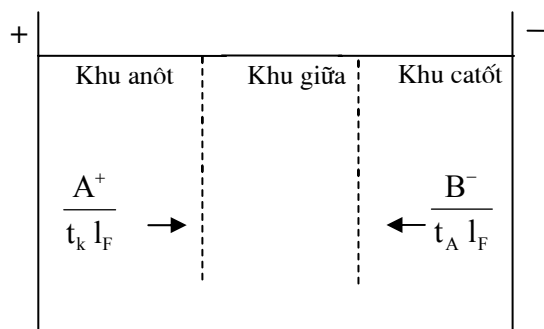
Mặt khác, vì độ dẫn điện đương lượng của ion liên hệ với tốc độ của ion theo phương trình $\lambda_i = U_i F$ (F - số Faraday) nên cũng có thể biểu thị số vận tải qua độ dẫn điện đương lượng:

$$t_K = \frac{\lambda_k}{\lambda_k + \lambda_A}; \quad t_A = \frac{\lambda_A}{\lambda_k + \lambda_A} \quad (5)$$

(về khái niệm độ dẫn điện đương lượng xin xem bài số 11).

Số vận tải được xác định bằng thực nghiệm dựa vào việc xác định lượng điện chuyển qua dung dịch và sự thay đổi nồng độ của chất điện li ở gần các điện cực.

Giả sử xét quá trình điện phân dung dịch chất điện li AB ở trên và tương tượng bình điện phân được chia thành 3 khu vực: khu vực anốt, khu vực catốt và khu vực giữa (hình 1). Giả thiết khu vực ở giữa nồng độ chất điện li không thay đổi trong quá trình điện phân.



Hình 1
Sơ đồ vận chuyển của các ion

Khi cho một lượng điện I_F Faraday đi qua dung dịch, theo định luật Faraday, trên mỗi điện cực sẽ tách ra I_F đương lượng gam chất do sự phóng điện của các ion, đồng thời sẽ có $t_k I_F$ đương lượng gam của cation A^+ từ khu anốt chuyển sang khu catốt và $t_A I_F$ đương lượng gam anion B^- từ khu catốt chuyển sang khu anốt. Chúng ta xét sự thay đổi nồng độ của chất điện li AB (biểu thị bằng số đương lượng gam) trong khu vực anốt và catốt:

Trong khu anốt (cực dương)

Số đ.l.g. anion B^- chuyển từ khu catốt sang ... $t_A I_F$

Số đ.l.g. cation A^+ rời khỏi khu anốt ... $t_k I_F$

Số đ.l.g. anion B^- dư ra sẽ phóng điện trên anốt ... $t_A I_F + t_k I_F = I_F$

Như vậy, ở khu anốt giảm đi $t_k I_F$ đương lượng gam cation A^+ và $I_F - t_A I_F = (1 - t_A) I_F = t_k I_F$ đương lượng gam anion B^- , có nghĩa là nồng độ của chất điện li AB giảm đi một lượng $\Delta C_A = t_k I_F$, suy ra:

$$t_k = \frac{\Delta C_A}{I_F} \quad (6)$$

Trong khu catốt (cực âm)

Số đ.l.g. cation A^+ chuyển từ khu anốt sang ... $t_k I_F$

Số đ.l.g. anion B^- rời khỏi khu catốt ... $t_A I_F$

Số đ.l.g. cation A^+ dư ra sẽ phóng điện trên catốt ... $t_k I_F + t_A I_F = I_F$

Như vậy ở khu catốt giảm đi $t_A I_F$ đương lượng gam anion B^- và $I_F - t_k I_F = (1 - t_k) I_F = t_A I_F$ đương lượng gam cation A^+ , có nghĩa là nồng độ của chất điện li AB giảm đi một lượng $\Delta C_K = t_A I_F$, suy ra:

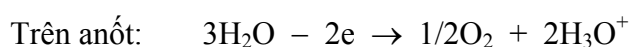
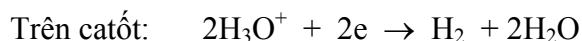
$$t_A = \frac{\Delta C_K}{I_F} \quad (7)$$

Theo (6) và (7), nếu xác định được ΔC_A hoặc ΔC_K và lượng điện chuyển qua dung dịch có thể xác định được số vận tải của các ion trong dung dịch.

Tiến hành thí nghiệm

Mục đích của thí nghiệm là xác định số vận tải của ion H_3O^+ và SO_4^{2-} trong dung dịch H_2SO_4 .

Khi điện phân dung dịch H_2SO_4 trên các điện cực trơ xảy ra các quá trình sau đây:



Sự chuyển điện trong dung dịch được thực hiện bởi các ion H_3O^+ và SO_4^{2-} . Số vận tải của chúng được xác định theo các phương trình (6) và (7).

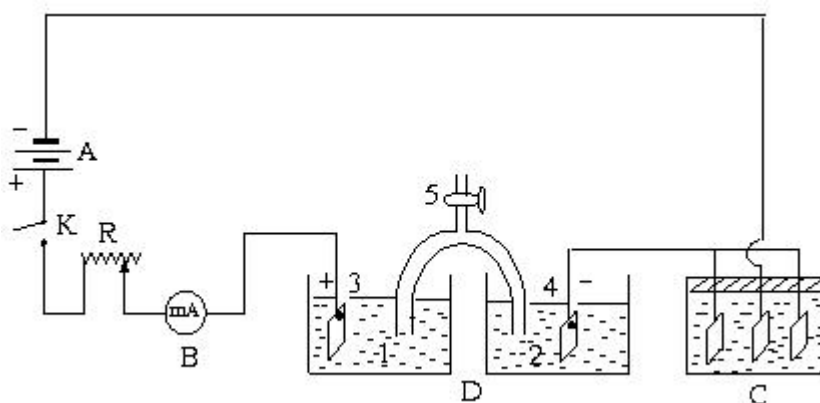
$$t_{SO_4^{2-}} = \frac{\Delta C_K}{I_F}$$

$$t_{H_3O^+} = \frac{\Delta C_A}{I_F} = 1 - t_{SO_4^{2-}} \quad (8)$$

Độ giảm nồng độ của H_2SO_4 ở khu catốt được xác định bằng cách chuẩn độ, còn lượng điện chuyển qua dung dịch được xác định nhờ culông kế đồng.

1. Dụng cụ để xác định số vận tải

Sơ đồ dụng cụ để xác định số vận tải được chỉ ra trên hình 2. Bình điện phân gồm hai cốc 1 và 2 chứa dung dịch điện li, được nối với nhau bằng ống xiphông 5 chứa đầy dung dịch. Khi mở khoá xiphông cho dung dịch chảy vào hai cốc, hai khu vực catốt và anốt được tách riêng ra, nhờ đó có thể xác định riêng rẽ sự thay đổi nồng độ dung dịch ở mỗi khu vực điện cực.



Hình 2

Sơ đồ thiết bị đo số vận tải

A - Nguồn điện một chiều; B - Miliampe kế; C - Culông kế đồng;

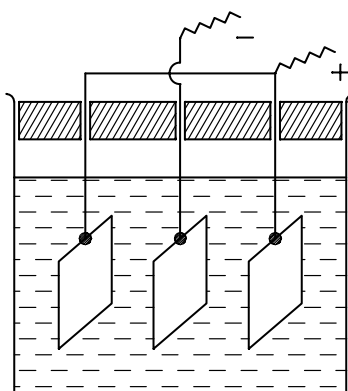
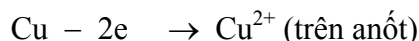
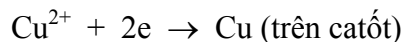
D - Bình điện phân; 1, 2 - Cốc đựng dung dịch H_2SO_4 0,02N;

3- Anốt chì; 4- Catốt chì; 5- Ống xiphông; R- Biến trở; K- Ngắt điện

2. Chuẩn bị culông kế đồng

Culông kế đồng (hình 3) gồm 3 thanh đồng: thanh giữa là catốt, hai thanh kia là anốt, nhúng trong dung dịch CuSO_4 .

Trên ranh giới điện cực-dung dịch xảy ra các quá trình sau đây:



Hình 3
Culông kế đồng

Khi có một điện lượng 1 Faraday đi qua dung dịch thì trên catốt đồng sẽ giải phóng 1 đương lượng gam đồng hay $63,54/2 = 31,77\text{g}$ đồng (63,54 là nguyên tử gam và 2 là hoá trị của đồng). Như vậy, khi có điện lượng λ_F Faraday đi qua, khối lượng đồng được giải phóng trên catốt sẽ là $g_0 = 31,77 \cdot \lambda_F$. Nếu xác định được g_0 sẽ xác định được điện lượng đi qua dung dịch:

$$\lambda_F = \frac{g_0}{31,77} \quad (9)$$

31,77 được gọi là đương lượng hoá học của đồng.

Nguồn sai số chính của culông kế đồng là sự hoà tan một phần điện cực đồng trong dung dịch axit (đặc biệt khi có mặt oxi của không khí), sự tạo thành oxit đồng (I) do phản ứng: $\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+$ xảy ra trên catốt trong dung dịch trung tính khi mật độ dòng nhỏ, cũng như sự hình thành lớp kết tủa đồng xốp dễ bị bong ra khi mật độ dòng cao. Vì vậy, để tăng độ chính xác của culông kế đồng người ta sử dụng dung dịch có thành phần sau:

15 g CuSO_4 (hay 23,4 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

100 ml nước cất

5 ml rượu etylic

5 ml H_2SO_4 đặc

và tiến hành sự điện phân ở mật độ dòng trên catốt trong khoảng từ $2 \div 20 \text{ mA/cm}^2$.

Trước khi mắc culông kế đồng vào mạch theo sơ đồ hình 2 cần phải mạ catốt đồng (phủ một lớp đồng mới lên trên catốt). Cách tiến hành như sau: đánh sạch điện cực đồng bằng giấy ráp, rửa bằng nước cất rồi tráng bằng axeton. Lắp điện cực đồng vừa rửa sạch vào bình điện phân (C) rồi mắc culông kế vào mạch điện theo sơ đồ hình 2. Điều chỉnh biến trở R sao cho

mật độ dòng ở catốt trong khoảng $2 \div 20 \text{ mA/cm}^2$. Sự điện phân thường tiến hành với hiệu thế $4 \div 6 \text{ V}$ trong khoảng thời gian 30 phút.

Lấy catốt đồng vừa được mạ ra rửa bằng nước cất, tráng bằng rượu etylic, thấm nhẹ tay bằng giấy lọc cho khô nước. Sấy khô ở nhiệt độ $40 \div 50^\circ\text{C}$ trong khoảng 15 phút (nếu làm khô ở nhiệt độ cao hơn lớp đồng mới mạ sẽ dễ bị oxi hoá). Để nguội rồi đem cân bằng cân phân tích, ghi khối lượng g_1 .

3. Điện phân dung dịch H_2SO_4 0,02N

Rửa sạch hai cốc đựng dung dịch. Lấy cốc định đặt catốt vào (cốc catốt) tráng axeton, lau bằng giấy lọc rồi đem làm khô. Cân cốc catốt chính xác đến 0,01 g ghi khối lượng g'_1 . Đổ H_2SO_4 0,02N vào 2 cốc. Đặt ống xiphông nối hai cốc. Mở khoá 5 của ống xiphông để hút H_2SO_4 lên đầy ống xiphông rồi đóng khoá lại.

Dùng giấy ráp đánh sạch 2 điện cực chì, rửa sạch bằng nước cất, nhúng điện cực vào dung dịch rồi mắc bình điện phân và culông kế đồng vào mạch theo sơ đồ hình 2. Sau khi cán bộ hướng dẫn đã kiểm tra sơ đồ mắc điện mới được đóng kín mạch. Điều chỉnh biến trở R để dòng điện qua miliampe kế là 50 mA. Trong suốt thời gian điện phân, phải giữ cho dòng điện không thay đổi. Điện phân tiến hành trong 90 phút.

Trong thời gian điện phân, tiến hành xác định nồng độ ban đầu của H_2SO_4 : Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch H_2SO_4 và chuẩn bằng dung dịch NaOH 0,02N với chỉ thị metyl da cam. Chuẩn độ 2÷3 lần lấy giá trị trung bình (V_1).

Trước khi kết thúc thí nghiệm, ngắt mạch, mở khoá xiphông cho dung dịch axit chảy vào 2 cốc. Lấy catốt ra, cân cốc catốt chứa axit, ghi khối lượng g'_2 . Khối lượng của axit trong cốc catốt sẽ là $g_K = g'_2 - g'_1$. Đối với dung dịch H_2SO_4 0,02N tỉ trọng của axit bằng 1 nên g_K sẽ chính bằng thể tích V_K của axit.

Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch axit ở cốc catốt, chuẩn bằng dung dịch NaOH 0,02N. Chuẩn 2÷3 lần, lấy giá trị trung bình (V_2). Mặt khác, lấy catốt đồng ở culông kế đồng đem rửa sạch thấm khô, sấy ở nhiệt độ $40 \div 50^\circ\text{C}$, để nguội rồi đem cân phân tích, ghi khối lượng g_2 .

Ghi đầy đủ số liệu thí nghiệm theo bảng sau:

Khối lượng culông kế đồng trước khi điện phân, (g_1)	
Khối lượng culông kế đồng sau khi điện phân, (g_2)	
Khối lượng cốc khi chưa có dung dịch axit, (m_1)	
Khối lượng cốc khi có dung dịch axit, (m_2)	
Nồng độ NaOH	
Thể tích dung dịch NaOH dùng để chuẩn độ 10 ml H_2SO_4 trước khi điện phân (V_1)	
Thể tích dung dịch NaOH dùng để chuẩn độ 10 ml H_2SO_4 sau khi điện phân (V_2)	

Khối lượng của lớp đồng sẽ là $g_0 = g_2 - g_1$. Biết g_0 sẽ xác định được I_F theo (9). Độ giảm nồng độ của H_2SO_4 ở khu catốt được xác định theo công thức:

$$\Delta C_K = \frac{V_K(V_1 - V_2)}{10} \cdot N \cdot 10^{-3} \text{ đ.l.g/l} \quad (10)$$

ở đây: V_K - thể tích H_2SO_4 trong cốc catốt, ml;

V_1 và V_2 là thể tích dung dịch NaOH 0,02N để chuẩn độ 10 ml dung dịch H_2SO_4 trước và sau khi điện phân, ml;

N là nồng độ đương lượng của NaOH.

Biết I_F và ΔC_K sẽ xác định được số vận tải của ion SO_4^{2-} và của ion H^+ theo (8).

Bài số 14

ĐIỀU CHẾ CÁC HỆ KEO VÀ KHẢO SÁT MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA CHÚNG

Mục đích

Điều chế một số hệ keo bằng phương pháp phân tán, phương pháp ngưng tụ và khảo sát tính chất của chúng. Xác định ngưỡng keo tụ của hệ keo.

Lý thuyết

Hoá học chất keo - hay chính xác hơn, hoá học các hệ phân tán - nghiên cứu các hệ bao gồm một pha phân tán ở dạng chia nhỏ thành hạt, phân bố trong một môi trường phân tán liên tục. Các hạt có kích thước quy ước từ 1 μm ÷ 100 μm (10^{-7} ÷ 10^{-5} cm), nghĩa là lớn hơn kích thước phân tử, nên hệ là dị thể nhưng chưa đủ lớn để có thể phát hiện bằng kính hiển vi nên hệ là siêu vi dị thể. Những hệ chứa các hạt như thế có tên là SON.

Hoá học chất keo còn nghiên cứu các hệ chứa các hạt có kích thước lớn hơn 100 μm , được gọi là các hệ phân tán vi dị thể hoặc các hệ phân tán thô. Các hệ thô được gọi là huyền phù nếu các hạt là pha rắn, được gọi là nhũ tương nếu các hạt là pha lỏng và gọi là bọt nếu hạt là khí được phân bố trong các môi trường lỏng.

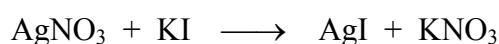
Do các hạt keo có kích thước nhỏ nên chúng có bề mặt riêng rất lớn. Vì vậy, hệ keo có năng lượng bề mặt rất lớn và không bền vững nhiệt động học. Các hạt có xu hướng liên kết lại với nhau thành những hạt lớn hơn (làm cho bề mặt riêng nhỏ đi và năng lượng bề mặt giảm) rồi lắng xuống. Quá trình đó được gọi là sự keo tụ. Để giữ cho các hệ keo được bền vững ở một mức độ nào đó người ta phải thêm vào hệ các chất ổn định (hay chất làm bền). Cơ chế của sự làm bền trong đại đa số trường hợp là do hạt keo hấp phụ một loại ion của chất làm bền, làm tăng điện tích của hạt keo, khiến cho lực đẩy tĩnh điện giữa các hạt keo tăng lên, ngăn cản sự liên kết của các hạt.

Có hai cách chế tạo các hệ phân tán. Cách thứ nhất là chia nhỏ vật chất cho đến khi thu được các hạt có kích thước cỡ hạt keo, các phương pháp theo cách này gọi là phương pháp phân tán. Ví dụ, người ta xay lưu huỳnh rồi phân bố vào nước, lưu huỳnh là pha phân tán và nước là môi trường phân tán. Cách thứ hai là tập hợp các phân tử, nguyên tử hay ion có sẵn trong môi trường lại thành các hạt có kích thước cỡ hạt keo. Các phương pháp theo cách này gọi là phương pháp ngưng tụ. Ví dụ, son AgI được chế tạo bằng cách cho AgNO_3 phản ứng với KI. Các ion Ag^+ và I^- trong môi trường sẽ tập hợp lại thành các hạt keo AgI.

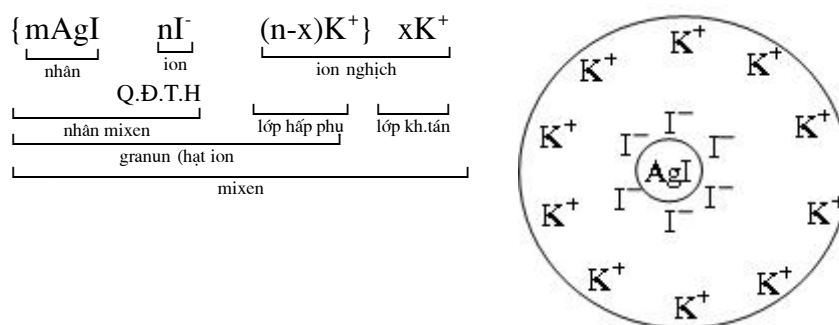
Một điều kiện thiết yếu cho cả hai phương pháp trên là pha phân tán phải thực tế không tan trong môi trường phân tán hay nói cách khác pha phân tán không có tương tác với môi trường. Chính vì thế mà các hệ keo chế tạo bằng hai cách trên được gọi là hệ keo kị lưu. Ngoài ra còn có các hệ keo ưa lưu, điển hình là dung dịch các chất cao phân tử, trong đó các phân tử có tương tác với môi trường và tạo thành dung dịch thật. Vì vậy, để chế tạo chúng người ta chỉ cần cho chất CPT vào môi trường thích hợp, chất này sẽ tự hoà tan vào môi

trường đó. Song nếu môi trường là một dung môi đối với chất CPT thì người ta vẫn có thể chế tạo dung dịch keo của chất CPT bằng phương pháp phân tán hay ngưng tụ và thu được các hệ keo kị lưu.

Hạt keo chế tạo trong môi trường lỏng thường có cấu tạo phức tạp, tùy thuộc vào điều kiện chế tạo nó. Ngày nay, người ta quan niệm hạt keo là một mixen trung hoà điện bao gồm một nhân, thường có cấu tạo tinh thể, ở giữa và một lớp điện kép bao quanh nó. Lớp kép gồm hai bản. Bản trong gồm các ion cùng một dấu điện nằm trên bề mặt hạt keo, tạo cho hạt có một điện tích nào đó nên được gọi là các ion quyết định thế hiệu. Bản ngoài gồm các ion điện tích ngược dấu vừa đủ để trung hoà điện tích của hạt keo - đó là các ion nghịch. Các ion nghịch chịu tác dụng của lực hút tĩnh điện, lực hấp phụ vào bề mặt hạt và lực khuếch tán do chuyển động nhiệt gây ra, nên được phân bố thành hai lớp. Lớp trong gồm một số ion nằm sát bề mặt hạt keo gọi là lớp hấp phụ, lớp ngoài bao gồm số ion nghịch còn lại, là lớp khuếch tán. Ở lớp này nồng độ các ion nghịch giảm dần từ trong ra ngoài và khi lớp kép kết thúc thì nồng độ đó bằng nồng độ các ion nghịch trong dung dịch. Người ta thường biểu diễn cấu tạo hạt keo bằng sơ đồ hay bằng công thức. Ví dụ hạt keo AgI hình thành do phản ứng:



với giả thiết KI lấy dư để làm chất làm bền, có sơ đồ và công thức được chỉ ra ở hình 1.



Hình 1

Sơ đồ và công thức cấu tạo của mixen của son AgI trong dung dịch KI loãng

Tùy thuộc vào nồng độ các ion trong dung dịch mà lớp kép có thể dày hay mỏng. Khi lớp kép có chiều dày lớn thì hạt keo bền vững, khi lớp kép mỏng thì hạt keo tiến sát lại gần nhau ở khoảng cách mà lực hút tác dụng mạnh khiến cho các hạt liên kết lại với nhau thành những hạt lớn - đó là sự keo tụ. Chính vì vậy mà khi thêm chất điện li vào hệ keo thường xảy ra sự keo tụ. Sự keo tụ bắt đầu xảy ra ở một nồng độ chất điện li tối thiểu gọi là *ngưỡng keo tụ*, được tính bằng số mili mol hoặc mili đương lượng chất điện li trên một lít dung dịch keo.

Sự keo tụ bởi chất điện li tuân theo quy tắc Schultze – Hardy. Tác dụng keo tụ của một chất điện li là do ion ngược dấu với dấu điện của hạt keo và tác dụng đó tăng lên rất nhanh theo sự tăng hoá trị của ion đó. Lí thuyết cũng như thực nghiệm chỉ ra rằng ngưỡng keo tụ γ tỉ lệ nghịch với hoá trị Z lũy thừa 6.

$$\gamma = \frac{K}{Z^6}$$

Sự có mặt của một chất cao phân tử thích hợp trong một hệ keo kị lưu có thể làm tăng độ bền vững của hệ keo đó. Tác dụng đó được gọi là tác dụng bảo vệ của chất cao phân tử đối với hệ keo kị lưu. Cơ chế của tác dụng bảo vệ là do chất cao phân tử hấp phụ lên bề mặt hạt keo, làm thành một màng bảo vệ ngăn cản sự liên kết của các hạt khi chúng đến gần nhau.

Như trên, ta đã biết hạt keo thường có điện tích nhất định, tùy thuộc vào bản chất ion quyết định thể hiệu. Do đó, khi đặt hệ keo vào một điện trường thì các hạt keo tích điện sẽ di chuyển về một cực, đó là hiện tượng điện di (phần hạt di chuyển bao gồm: nhân cùng lớp ion quyết định thể hiệu và lớp hấp phụ của ion nghịch); môi trường với phần ion nghịch còn lại là lớp khuếch tán sẽ di chuyển về cực khác, đó là hiện tượng điện thẩm.

Những hệ keo kị lưu sau khi chế tạo thường chứa các chất lẫn, thường là chất điện li. Khi nồng độ chất điện li lớn, chiều dày lớp kép giảm làm cho độ bền vững của hệ giảm đi. Muốn cho hệ keo bền vững người ta phải loại bớt chất điện li bằng phương pháp thẩm tích, nghĩa là cho hệ keo vào một túi màng bán thấm, chất điện li lọt qua màng thoát dần khỏi hệ, còn các hạt keo có kích thước lớn nên không lọt qua màng và giữ lại trong hệ. Cũng vì kích thước hạt lớn mà các hệ keo còn có đặc điểm là khuếch tán rất chậm so với dung dịch thực.

Để chế tạo các nhũ tương người ta dùng phương pháp phân tán và thường phải thêm chất làm bền gọi là chất nhũ hoá. Có hai loại nhũ tương:

- a) Nhũ tương loại I hay nhũ tương thuận, có pha phân tán là chất lỏng không phân cực, môi trường phân tán là nước.
- b) Nhũ tương loại II hay nhũ tương nghịch, có pha phân tán là nước, môi trường phân tán là chất lỏng không phân cực (thường gọi là dầu).

Nhũ tương loại I có kí hiệu là D/N (dầu trong nước), nhũ tương loại II có kí hiệu là N/D (nước trong dầu). Chất nhũ hoá thường là chất hoạt động bề mặt, thí dụ kali oleat, canxi oleat, nhôm stearat v.v...

Tiến hành thí nghiệm

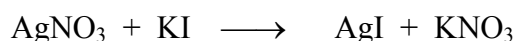
Chế tạo Son S và Son côlôphan (nhựa thông rắn) bằng phương pháp thể dung môi

- a) Chế tạo một dung dịch bão hoà lưu huỳnh trong rượu etylic bằng cách lắc mạnh cho S hoà tan đến bão hoà rồi để lắng phần S còn thừa. Lấy 5 ml dung dịch này nhỏ chậm (vừa nhỏ vừa khuấy) vào 20 ml nước cất. S không tan trong nước, nên khi phân tán vào nước, các phân tử lưu huỳnh sẽ ngưng tụ lại thành những hạt có kích thước cỡ hạt keo. Chất làm bền là một sản phẩm oxi hoá rượu và những tạp chất vi lượng có sẵn trong lưu huỳnh. Hạt keo lưu huỳnh tích điện âm và rất dễ keo tụ bằng các chất điện li (dùng dung dịch một chất điện li nào đó, thử xem!).
- b) Chế tạo một dung dịch 2% côlôphan trong rượu. Nhỏ từ từ 2 ml dung dịch này (vừa nhỏ vừa khuấy mạnh) vào 20 ml nước cất, ta sẽ được Son côlôphan trong nước. Hạt keo côlôphan tích điện âm.

Phương pháp chế tạo Son S và Son côlôphan như trên gọi là phương pháp thay thế dung môi, trong đó nước đã thay thế cho rượu làm dung môi cho Son hình thành. Phương pháp thay thế dung môi thuộc loại phương pháp ngưng tụ.

Chế tạo Son AgI bằng phản ứng trao đổi

Son AgI trong nước được chế tạo bằng phản ứng sau:



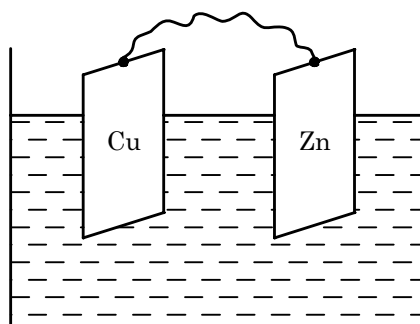
Chất ổn định có thể là AgNO_3 hoặc KI . Khi dùng dư AgNO_3 , hạt keo sẽ tích điện dương do việc hấp phụ các ion Ag^+ làm ion quyết định thế hiệu và khi dùng dư KI , hạt keo sẽ tích điện âm do việc hấp phụ các ion I^- làm ion quyết định thế hiệu.

- Lấy vào bình tam giác (có dung tích $50 \div 100$ ml) 20 ml dung dịch AgNO_3 0,01N. Nhỏ từ từ vào bình (vừa nhỏ vừa lắc) 2 ml dung dịch KI 0,01N.
- Lấy vào bình tam giác (cỡ trên) 20 ml dung dịch KI 0,01N. Nhỏ từ từ vào đó 2 ml dung dịch AgNO_3 0,01N, vừa nhỏ vừa lắc.
- Lại lấy vào hai bình, một bình đựng 20 ml dung dịch AgNO_3 0,01N, một bình đựng 20 ml dung dịch KI 0,01N. Trộn từ từ vào nhau.

Nhận xét hiện tượng trong cả ba trường hợp? Dùng que dò điện để xác định dấu của các Sơn tạo thành.

Que dò điện: Lấy 2 tấm Zn và Cu (kích thước cỡ $1 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$) đặt cách nhau từ $5 \div 10$ mm. Nối hai tấm với nhau bằng dây dẫn (hình 2).

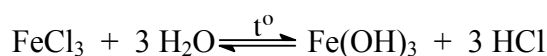
Khi muốn dò điện tích của hạt keo thì nhúng hai tấm vào dung dịch keo. Khi đó ta sẽ có một pin với cực dương là Cu và cực âm là Zn. Các hạt keo tích điện sẽ di chuyển về các cực. Sau khoảng 15 phút, rút lên quan sát xem hạt keo bám vào cực nào. Xác định dấu điện của hạt keo.



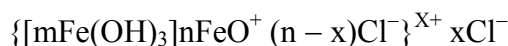
Hình 2
Sơ đồ que dò điện

Chế tạo keo $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bằng phản ứng thủy phân

Dựa vào phản ứng:



Đun nóng (đến khoảng 90°C) 120 ml nước cất trong một cốc 250 ml, nhỏ vào cốc từng giọt cho đến hết 45 ml dung dịch FeCl_3 2%. Đun thêm vài phút trên bếp (không đun sôi mạnh để tránh nước bị bốc hơi nhiều làm nồng độ hệ keo thay đổi), nhắc ra, ta được sơn $\text{Fe}(\text{OH})_3$ có màu nâu đậm. Hệ keo được hình thành có công thức cấu tạo như sau:



Hệ keo được quan sát bằng hộp chiếu sáng để thấy hình nón Tin-đan. Hãy dò dấu điện của hạt keo. Hãy thực hiện sự thẩm tích bằng màng bán thấm cellophan (giấy bóng kính) ngay sau khi Sơn điều chế được còn nóng (khi làm nguội phản ứng diễn ra theo chiều nghịch).

Chế tạo nhũ tương và sự đảo pha nhũ tương

Dùng lực cơ học (khuấy, lắc) để chế tạo nhũ tương dầu hoà (kí hiệu D) trong nước (kí hiệu N). Chất nhũ hoá là natri oleat (tức xà phòng thường) $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$. Lấy 10 ml dung

dịch xà phòng vào một bình nón cỡ 100 ml. Cho vào đó 10 ml dầu hoả. Lắc nửa tiếng liên tục, ta sẽ được nhũ tương D/N (tức nhũ tương thuận).

Nếu thay cho oleat Na, dùng oleat Ca thì ta sẽ được nhũ tương N/D (tức nhũ tương nghịch). Hãy nhỏ 20 ml dung dịch CaCl_2 0,2M vào nhũ tương thuận mới chế tạo, nhằm chuyển oleat Na thành oleat Ca tan trong dầu, lắc trong nửa giờ liên tục, nhũ tương thu được sẽ là nhũ tương N/D, cách làm trên gọi là cách đảo pha nhũ tương. Để quan sát xem nhũ tương là thuận hay nghịch ta dùng một trong hai cách sau đây:

- Lấy một mặt kính, nhỏ lên đó một giọt nhũ tương và một giọt nước gần kề nhau, dùng que tăm gạt cho hai giọt tiếp xúc với nhau. Ta có nhận xét gì?
- Nếu có kính hiển vi thì ta dùng một chất màu chỉ tan trong một chất lỏng (nước hoặc dầu). Sudan III tan trong D mà không tan trong N. Trước khi lắc hãy thêm 5 giọt Sudan III (hoà tan sẵn trong rượu). Khi đã thành nhũ tương, lấy một giọt soi dưới kính hiển vi sẽ biết D bị nhuộm đỏ là pha phân tán hay môi trường phân tán.

Xác định ngưỡng keo tụ của son $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bằng Na_2SO_4 (hoặc K_2SO_4)

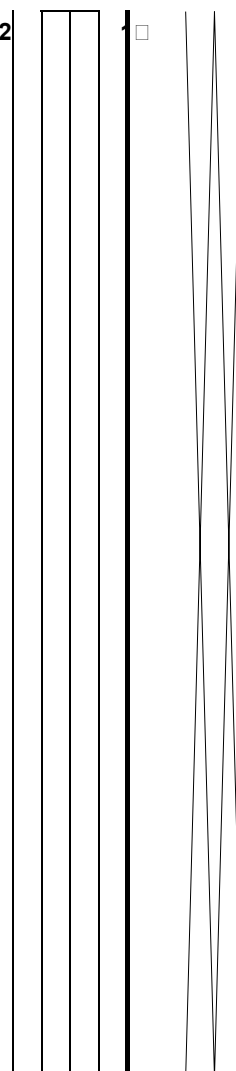
Lấy 12 ống nghiệm đánh số ống từ 1 đến 12, cho vào mỗi ống 5 ml dung dịch Son $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Từ dung dịch Na_2SO_4 ban đầu có nồng độ 0,01N pha thành các dung dịch loãng dần theo thứ tự sau:

1

□

2

□



Nồng độ dung dịch được xác định theo công thức:

$$C = \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V_1 + V_2} \text{ N/l}$$

C_1, V_1 : Nồng độ và số ml dung dịch có nồng độ đặc hơn.

C_2, V_2 : Nồng độ và số ml dung dịch có nồng độ loãng hơn.

Lấy 1 ml từ mỗi dung dịch vừa pha cho vào các ống nghiệm chứa 5 ml dung dịch son $\text{Fe}(\text{OH})_3$, giống như đã làm trong thí nghiệm trên.

Quan sát và ghi kết quả như đã làm ở trên (ghi dấu + vào ống đục, dấu – vào ống không đục).

Tính ngưỡng keo tụ chính xác của Na_2SO_4 với Son $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Bài số 15

PHÂN TÍCH SA LẮNG

Mục đích

Khảo sát độ phân tán và kích thước các cỡ hạt của hệ phân tán thô.

Lý thuyết

Các hệ thống phân tán phần lớn là các hệ đa phân tán, nghĩa là những hệ chứa nhiều loại hạt có kích thước khác nhau. Các tính chất lí hoá của hệ phân tán phụ thuộc rất nhiều vào độ phân tán và kích thước hạt của pha phân tán, vì vậy việc xác định sự phân bố của các hạt keo theo kích thước, tìm bán kính của các hạt lớn nhất, hạt nhỏ nhất và hạt có nhiều nhất trong hệ, xác định lượng hạt có bán kính nằm trong một khoảng nhất định v.v... là rất cần thiết. phương pháp phân tích sa lắng cho phép giải đáp các vấn đề đó.

Trong bài thực nghiệm này chúng ta khảo sát sự sa lắng của các hạt huyền phù (hệ phân tán thô hay hệ vi dị thể) dưới tác dụng của trọng trường.

Khi hạt rơi, lực tác dụng f của trọng trường lên hạt bằng:

$$f = \frac{4}{3} \pi R^3 (D - D')G \quad (1)$$

ở đây: r là bán kính hạt

D và d là tỉ khối của hạt và của môi trường

g là gia tốc trọng trường

Lực ma sát f' của môi trường làm cản trở sự rơi của hạt:

$$f' = 6\pi\eta Rv \quad (2)$$

ở đây: v là tốc độ rơi của hạt

η là độ nhớt của môi trường.

Lúc đầu, khi hạt bắt đầu rơi, $v = 0$ và $f' = 0$ nhưng sau f' tăng dần theo tốc độ rơi cho đến khi $f' = f$ thì hạt sẽ chuyển động đều với tốc độ v :

$$v = \frac{2}{9} \frac{(D - d)g}{\eta} \cdot r^2$$

Nếu đặt $\frac{9}{2} \frac{\eta}{(D - d)g} = K$ ta sẽ có:

$$r^2 = Kv \quad (3)$$

Theo (3) nếu xác định được tốc độ rơi của hạt sẽ xác định được bán kính của hạt.

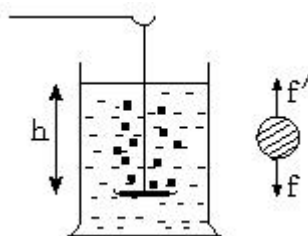
Nếu ta đặt một cái đĩa cách mặt thoáng của hệ phân tán một đoạn h , để hứng lấy hạt rơi (hình 1) và giả thiết để rơi được đoạn đó hạt phải mất thời gian t thì $v = h/t$, do đó ta có:

$$r^2 = K \cdot \frac{h}{t} \quad (4)$$

Như vậy, khi biết được t sẽ xác định được r .

Trong một hệ đa phân tán có rất nhiều loại hạt, mỗi loại hạt phải mất một khoảng thời gian khác nhau để đi hết đoạn đường h . Sau một thời gian t_m nào đó, kể từ lúc bắt đầu sa lắng, tất cả các hạt bán kính r_m tính theo công thức (4) và tất cả các hạt có bán kính lớn hơn r_m đã phải rơi hết trên đĩa. Ngoài ra còn có một phần những hạt có bán kính bé hơn r_m , nhưng do lúc đầu (ở thời điểm $t = 0$) vốn đã nằm gần đĩa nên cũng đã rơi lên đĩa. Kí hiệu lượng loại hạt có $r \geq r_m$ là Q_0 và lượng loại hạt có $r < r_m$ đã rơi trên đĩa là q , thì tổng số lượng hạt đã rơi trên đĩa sau thời gian t_m sẽ là:

$$Q = Q_0 + q \quad (5)$$



Hình 1
Sự rơi của các hạt huyền phù

(Cần lưu ý rằng sau thời gian t_m loại hạt có bán kính nhỏ hơn r_m vẫn còn lơ lửng trên đĩa và đang tiếp tục rơi trên đĩa). Lấy đạo hàm của Q theo thời gian t ta có:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dQ_0}{dt} + \frac{dq}{dt}$$

Chú ý rằng Q_0 là hằng số và chấp nhận $\frac{dq}{dt} = \frac{q}{t}$, ta có $q = t \frac{dQ}{dt}$; thay vào (5) ta có:

$$Q = Q_0 + t \frac{dQ}{dt} \quad (6)$$

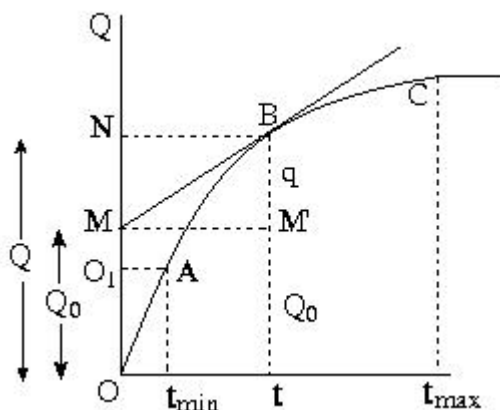
Nếu biểu diễn sự phụ thuộc của Q theo t sẽ được một đường gọi là *đường cong sa lắng* (hình 2).

Lúc mới bắt đầu sa lắng, thường chỉ có loại hạt bán kính lớn nhất (r_{\max}) rơi lên đĩa cân, lượng hạt sa lắng tỷ lệ với thời gian nghĩa là $\frac{dQ}{dt} = \text{const}$, nên đường sa lắng là một đoạn thẳng (đoạn OA) và điểm A ứng với thời gian t_{\min} là thời gian các hạt lớn nhất đã rơi hết lên đĩa. Đoạn OO_1 là lượng của loại hạt r_{\max} . Ở các thời điểm $t > t_{\min}$ thì $\frac{dQ}{dt} \neq \text{const}$ và đường sa lắng là một đường cong.

Dựa vào hình 2 ta có thể xác định được Q_0 (lượng hạt có $r \geq r_m$ đã rơi hết lên đĩa) và q (lượng hạt có $r < r_m$ mới rơi được 1 phần lên đĩa). Tại thời điểm t nào đó, ứng với điểm B trên

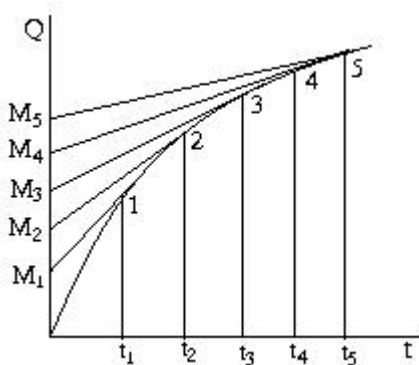
đường cong, giá trị $Q = ON$ và $q = t \frac{dQ}{dt} = NM$ (M là điểm cắt của tiếp tuyến đường cong tại điểm B với trục tung). Suy ra $Q_0 = OM$. Như vậy kẻ đường tiếp tuyến với đường sa lửng ở một điểm ứng với thời điểm t nào đó sẽ tìm được lượng hạt Q_0 có bán kính $\geq r$ đã rơi hết lên đĩa sau thời gian t.

Để biết các đặc trưng của hệ phân tán người ta xây dựng *đường phân bố tích phân* và *đường phân bố vi phân* dựa vào đường cong sa lửng.

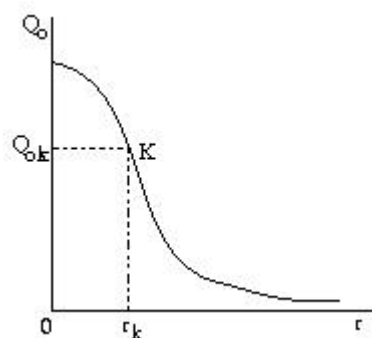


Hình 2
Đường cong sa lửng

Cụ thể, ta chọn một số điểm tùy ý 1, 2, 3... trên đường cong sa lửng, ứng với các thời gian $t_1, t_2, t_3...$ rồi tính các giá trị $r_1, r_2, r_3...$ tương ứng. Kẻ các đường tiếp tuyến với đường sa lửng tại các điểm đã chọn, các đường này cắt trục tung tại $M_1, M_2, M_3...$. Các đoạn $OM_1, OM_2, OM_3...$ chính là các giá trị $Q_{01}, Q_{02}, Q_{03}...$ (hình 3). Từ các giá trị đó vẽ đường phân bố tích phân với hệ tọa độ $Q_0 - r$ (hình 4). Mỗi điểm (K) trên đường cong đó cho ta biết lượng hạt (Q_{0k}) có bán kính bằng và lớn hơn r_k đã hoàn toàn sa lửng sau thời gian t_k .



Hình 3
Xác định các giá trị Q_0 từ đường cong sa lửng



Hình 4
Đường phân bố tích phân

Để vẽ đường phân bố vi phân từ hình 3 ta tính lượng hạt có bán kính trong khoảng $r_m - r_n$ nào đó cạnh nhau.

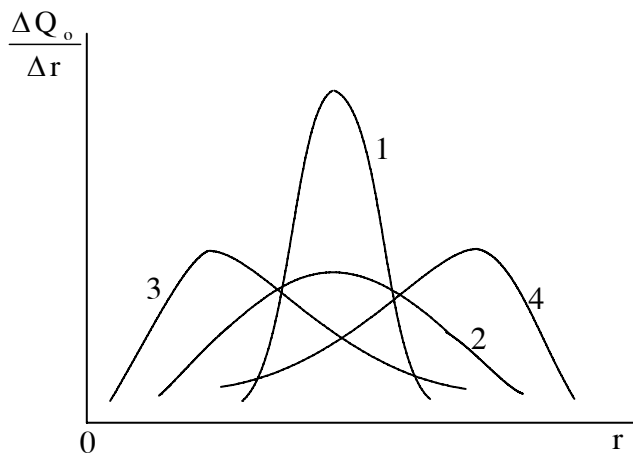
Với các khoảng bán kính:

$$r_1 - r_2 \qquad r_2 - r_3 \qquad r_3 - r_4 \qquad r_4 - r_5...$$

Ta có lượng hạt tương ứng:

$$Q_{02} - Q_{01} \qquad Q_{03} - Q_{02} \qquad Q_{04} - Q_{03} \qquad Q_{05} - Q_{04}...$$

Từ đó lập biểu thức: $\frac{\Delta Q_o}{\Delta r}$ rồi xây dựng đồ thị $\frac{\Delta Q_o}{\Delta r} - r$, thu được đường phân bố vi phân (hình 5). Cần chú ý là mỗi giá trị ΔQ_o ứng với hai giá trị r_n và r_m nên giá trị r để vẽ đồ thị là $r_{tb} = \frac{r_n + r_m}{2}$. Đường cong thu được có dạng khác nhau tùy thuộc hệ khảo sát.



Hình 5

Các loại đường phân bố vi phân

1. Hệ gần như đơn phân tán; 2. Hệ đa phân tán

3. Hệ chứa hạt có r nhỏ nhiều hơn; 4. Hệ chứa hạt có r lớn nhiều hơn.

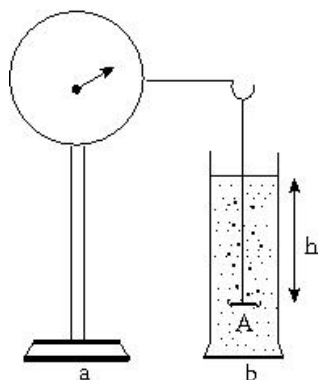
Các đường này thường không xuất phát từ gốc tọa độ mà bắt đầu bằng r_{\min} và kết thúc ở r_{\max} . Bán kính r_{\min} là bán kính của hạt nhỏ nhất trong hệ, tương ứng với t_{\max} , lúc đường cong sa lầy bắt đầu chuyển sang đường thẳng song song với trục hoành, nghĩa là lúc sự sa lầy kết thúc. Còn bán kính r_{\max} là bán kính của hạt lớn nhất trong hệ, ứng với t_{\min} , khi đường sa lầy bắt đầu chuyển từ đường thẳng sang đường cong (hình 2).

Đường phân bố vi phân là một đặc trưng quan trọng cho các hệ đa phân tán. Dựa vào cực đại của đường phân bố có thể xác định được bán kính của hạt có nhiều nhất trong hệ. Nếu khoảng bán kính càng hẹp và cực đại của đường cong càng cao thì hệ càng gần với đơn phân tán và ngược lại (hình 5).

Tiến hành thí nghiệm

Dụng cụ

Để xác định lượng các hạt đã rơi trên đĩa, người ta dùng cân dây xoắn (cách sử dụng cân dây xoắn, cán bộ phòng thí nghiệm sẽ hướng dẫn). Trên đòn cân, treo đĩa cân A (hình 6).



Hình 6
Cân dây xoắn (a) và ống đong đựng huyền phù (b)

Cách tiến hành

Lấy 250 ml nước vào một ống hình trụ. Để đĩa cân vào nước, cách mặt nước một khoảng cách h , treo đĩa cân vào móc cân dây xoắn. Xác định trọng lượng đĩa cân trong nước.

Cân 2,5 g đất bột mịn, đổ vào ống hình trụ đựng nước ở trên, ta thu được huyền phù đất trong nước có nồng độ C (%) bằng:

$$C = \frac{2,5}{250} \cdot 100\% = 1\%$$

Dùng que khuấy ở một đầu có gắn đĩa mỏng được đục lỗ đều khắp bề mặt và có đường kính gần bằng đường kính ống đựng huyền phù, khuấy đều huyền phù (đưa que khuấy đi lên rồi đi xuống). Treo đĩa cân vào móc cân. Sau khi khuấy, nhanh chóng cho đĩa cân vào bình đựng huyền phù xuống đến độ sâu h đã định trước, rồi bấm đồng hồ, lấy đó là điểm “không” (cần chú ý đặt đĩa cân vào chính giữa bình, không để sát vào thành bình và từ lúc thôi khuấy cho đến khi lấy điểm “không”, không được quá 15 giây. Có thể làm động tác này vài lần cho thành thạo rồi hãy tiến hành ghi kết quả).

Sau các thời gian sau đây hãy đọc các giá trị trọng lượng trên cân xoắn (trọng lượng đĩa và các hạt đã rơi trên đĩa trong nước):

0,5 1 2 5 10 15 20 30 50 80 120 phút

Ghi các kết quả vào bảng 1, cột 1, 2. Khi kết quả vài điểm cuối trùng nhau thì có thể ngừng thí nghiệm. Khóa cân xoắn. Lấy đĩa cân ra. Đổ huyền phù đi. Rửa sạch các dụng cụ thí nghiệm.

Phần tính toán và xây dựng đồ thị

Tính lượng hạt rơi trên đĩa ở từng thời điểm (P_o) Lấy số đọc trên cân xoắn trừ đi trọng lượng đĩa cân trong nước thu được các giá trị P_o , ghi vào bảng 1, cột 3.

Tính phần trăm lượng hạt rơi trên đĩa trong từng thời điểm ($Q\%$):

$$Q\% = \frac{P_o}{P_k} \cdot 100\% \quad (7)$$

ở đây: P_k - trọng lượng hạt chứa trong hình trụ dung dịch phía trên đĩa, cân trong nước.

P_k có thể tính dựa vào lượng hạt P tương ứng, cân trong không khí:

$$P = \pi R^2 h C \quad (8)$$

R- Bán kính đĩa cân (cm)

h- Chiều cao cột dung dịch từ đĩa cân đến mặt nước (cm)

C- Nồng độ phần trăm của huyền phù

Vì lượng hạt P cân trong không khí có giá trị:

$$P = VD$$

còn trong nước thì theo định luật Acsimet, lượng hạt đó sẽ có trọng lượng là P_k :

$$P_k = VD - Vd = V(D - d)$$

ở đây: V - thể tích của huyền phù

D - Tỷ trọng của hạt huyền phù

d - Tỷ trọng của nước

Suy ra:

$$\frac{P_k}{P} = \frac{D - d}{D} \quad (9)$$

Thay P theo (8) vào (9) thu được:

$$P_k = \pi R^2 .h.C. \frac{D - d}{D} \quad (10)$$

Đo bán kính đĩa cân R , đo chiều cao h , biết tỷ trọng của hạt huyền phù sẽ tính được P_k , từ đó tính được $Q\%$ theo (7). Ghi kết quả vào bảng 1, cột 4.

Bảng 1

Trọng lượng đĩa cân trong nước:..... $h =$ $R =$

t (phút)	Số đọc trên cân xoắn (mg)	P_o (mg)	$Q\%$

Vẽ đường cong sa lắng trên hệ tọa độ $Q\% - t$

Vẽ đường phân bố tích phân dựa vào đường cong sa lắng. Lấy 5 ÷ 6 điểm trên đường cong sa lắng ứng với các thời điểm khác nhau, điểm đầu là điểm mà đường sa lắng bắt đầu chuyển sang đường cong, điểm cuối cùng là điểm mà đường sa lắng chuyển sang đường thẳng song song với trục hoành, khi sự sa lắng đã kết thúc. Tính r theo các giá trị t trên. Ghi kết quả vào bảng 2, cột 3.

Từ các điểm đã chọn trên đường sa lắng, kẻ các đường tiếp tuyến với đường sa lắng. Điểm cắt của các đường tiếp tuyến với trục tung cho các giá trị Q_o khác nhau, ghi vào bảng 2, cột 5.

Bảng 2

Số TT	t (phút)	r (cm)	Δr	Q_0	ΔQ_0	$\frac{\Delta Q_0}{\Delta r}$
1						
2						
3						
4						
5						
6						

Vẽ đồ thị với hệ tọa độ $Q_0 - r$ thu được đường phân bố tích phân.

Vẽ đường phân bố vi phân.

Từ các giá trị Q_0 và r ở trên, tuần tự tính các giá trị ΔQ_0 và Δr , xác định $\frac{\Delta Q_0}{\Delta r}$ ghi vào bảng 2 rồi vẽ đồ thị với hệ tọa độ $\left(\frac{\Delta Q_0}{\Delta r}\right) - r$ thu được đường phân bố vi phân.

Nhận xét kết quả

Dựa vào dạng của đường phân bố vi phân hãy cho kết luận về:

Tính đa phân tán của hệ ?

Những cỡ hạt nào có mặt nhiều nhất trong hệ khảo sát ?

Bán kính của loại hạt chứa nhiều nhất trong hệ là bao nhiêu, nó gần r_{\min} hay r_{\max} ?...

Bài số 16

XÁC ĐỊNH PHÂN TỬ KHỐI CHẤT POLIME

Mục đích

Xác định phân tử khối cao su thiên nhiên bằng phương pháp đo độ nhớt.

Lý thuyết

Phân tử khối chất polime có thể xác định bằng nhiều phương pháp khác nhau dựa vào sự phụ thuộc của một đặc trưng vật lí nào đó của hợp chất polime vào phân tử khối của nó. Các đặc trưng đó có thể là áp suất thẩm thấu, độ phân tán ánh sáng, độ nhớt, độ giảm nhiệt độ đông đặc, độ tăng nhiệt độ sôi v.v...

Phương pháp đo độ nhớt là phương pháp đơn giản về mặt thực nghiệm, đồng thời cho phép đánh giá phân tử khối trong khoảng tương đối rộng ($M = 10^4 \div 10^6$), tuy phương pháp này không hoàn toàn chính xác.

Trước hết ta hãy xét một số định nghĩa chung về độ nhớt như: độ nhớt tuyệt đối, độ nhớt tương đối, độ nhớt riêng, độ nhớt rút gọn và độ nhớt đặc trưng.

Độ nhớt tuyệt đối (η)

Theo định luật Poadây, nếu một chất lỏng chảy qua một mao quản chiều dài L (cm), bán kính r (cm) dưới tác dụng của áp suất P (đin/cm²), sau thời gian t chảy qua được một thể tích V , thì độ nhớt tuyệt đối được tính theo công thức sau:

$$\eta = \frac{\pi \cdot P r^4}{8 L V} \cdot t \quad (1)$$

Nếu chất lỏng chảy qua mao quản chỉ do tác dụng trọng lực của nó, thì

$$P = g \cdot H \cdot d \quad (2)$$

g - gia tốc trọng trường

H - hiệu số mức dung dịch trong mao quản

D - tỉ trọng dung dịch

Thay giá trị P từ (2) vào (1) ta có:

$$\eta = \frac{\pi \cdot g \cdot H \cdot d \cdot r^4}{8 L V} \cdot t$$

$$\text{Đơn vị của } \eta = \frac{\text{đin}}{\text{cm}^2} \cdot \frac{\text{cm}^4 \cdot \text{s}}{\text{cm} \cdot \text{cm}^3} = \frac{\text{đin} \cdot \text{s}}{\text{cm}^2} = \text{poise}$$

Nếu các phép đo được thực hiện ở cùng một nhớt kế, thì các đại lượng V , L , H , r là các giá trị không đổi.

Khi đó:

$$\eta = K.d.t ; \quad (3)$$

trong đó

$$k = \frac{\pi \cdot g \cdot H \cdot r^4}{8LV}$$

được gọi là hằng số của nhớt kế. K được tính theo thời gian mà chất lỏng có độ nhớt biết sẵn chảy qua nhớt kế.

$$K = \frac{\eta_0}{d_0 t_0} \quad (4)$$

η_0 , d_0 , t_0 là độ nhớt, tỉ trọng và thời gian chảy của chất lỏng chuẩn.

Biết K sẽ xác định được độ nhớt tuyệt đối của chất theo hệ thức (3), trong đó t là thời gian chảy trung bình của dung dịch.

Độ nhớt tương đối (η_{td})

Để xác định phân tử khối người ta không cần biết giá trị độ nhớt tuyệt đối, mà chỉ cần biết độ nhớt tương đối của dung dịch.

$$\eta_{td} = \frac{\eta_{dd}}{\eta_{dm}} \quad (5)$$

Muốn xác định độ nhớt tương đối cần biết thời gian chảy qua mao quản của nhớt kế ở nhiệt độ xác định của cùng một lượng dung dịch (t) và dung môi (t_0). Nếu xem tỷ trọng của dung dịch và dung môi là bằng nhau (khi dung dịch tương đối loãng) thì từ (3) rút ra:

$$\eta_{td} = \frac{t}{t_0} \quad (6)$$

Độ nhớt riêng (η_r)

Độ nhớt riêng là tỉ số giữa hiệu số độ nhớt của dung dịch và dung môi trên độ nhớt của dung môi. Độ nhớt riêng được xác định bằng hệ thức:

$$\eta_r = \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_{td} - 1 \quad (7)$$

Độ nhớt rút gọn (η_{rg})

Độ nhớt rút gọn là tỉ số của độ nhớt riêng dung dịch với nồng độ của nó (nồng độ của dung dịch polime thường được biểu diễn bằng số gam polime trong 100 ml dung môi):

$$\eta_{rg} = \frac{\eta_r}{C} \quad (8)$$

Độ nhớt đặc trưng ($[\eta]$)

Độ nhớt đặc trưng là giới hạn của độ nhớt rút gọn, khi nồng độ của dung dịch tiến tới không:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_r}{C} \quad (9)$$

Để xác định phân tử khối chất polime người ta sử dụng hệ thức Mark – Houwink biểu diễn sự phụ thuộc giữa độ nhớt đặc trưng và phân tử khối chất polime.

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (10)$$

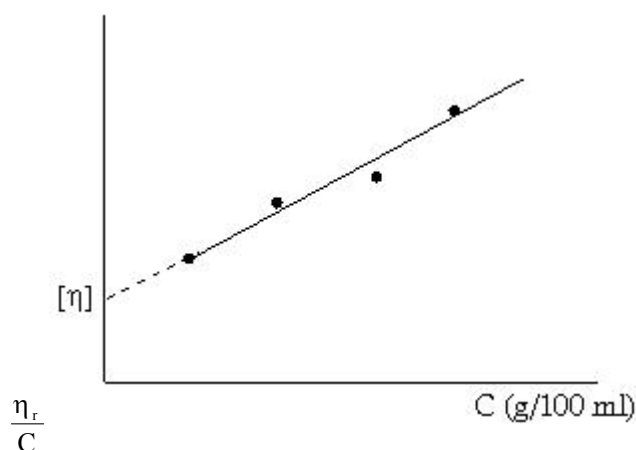
K và α là hằng số phụ thuộc vào bản chất của dung môi và nhiệt độ, α thường có giá trị trong khoảng $0,5 \div 0,8$.

Độ nhớt đặc trưng được xác định bằng thực nghiệm như sau:

Pha một loạt dung dịch chất polime có nồng độ phần trăm từ rất nhỏ đến lớn dần (nồng độ cao nhất không quá 1g/100 ml dung môi). Sau khi đã xác định độ nhớt tương đối của mỗi dung dịch, tính độ nhớt rút gọn cho mỗi dung dịch, rồi xây dựng đồ thị $\frac{\eta_r}{C} = f(C)$ như trên hình 1.

Đoạn thẳng mà đường biểu diễn cắt trục tung sẽ cho ta độ nhớt đặc trưng. Theo hệ thức (10) ta có:

$$\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M \quad (11)$$



Hình 1

Sự phụ thuộc độ nhớt rút gọn vào nồng độ

Nếu biết giá trị của các hằng số K và α , bằng thực nghiệm xác định $[\eta]$ ta có thể tính được phân tử khối M của polime.

Giá trị K và α đối với một số hệ polime - dung môi cho sẵn trong các tài liệu tra cứu. Thí dụ, với hệ Cao su thiên nhiên – Toluen ở 30°C , $K = 5,02 \cdot 10^{-4}$ và $\alpha = 0,67$.

Tiến hành thí nghiệm

1. Mô tả nhớt kế

Có hai loại nhớt kế thông dụng trong phòng thí nghiệm

a) Nhớt kế Otvan (hình 2)

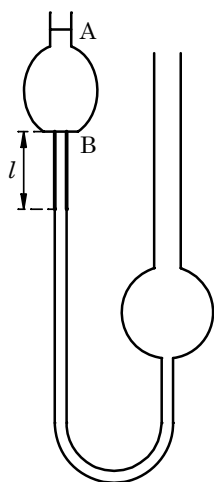
Nhớt kế Otvan có hình chữ U, một bên có mao quản, có đường kính khoảng $0,6 \div 0,8$ mm. Phần trên của mao quản nối liền với một hay hai bầu bình cầu thể tích khoảng $1 \div 2$ ml.

Nhớt kế Otvan dùng để xác định độ nhớt với từng nồng độ xác định. Thể tích dung dịch dùng cho mỗi một lần đo phải hoàn toàn bằng nhau.

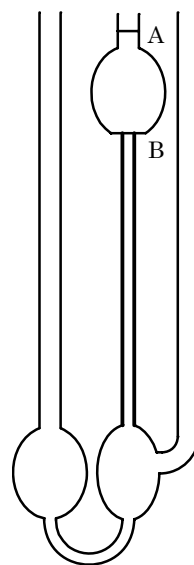
b) *Nhớt kế Ubêlôt (hình 3)*

Nhớt kế Ubêlôt khác với nhớt kế Otvan là có thêm một nhánh thứ ba gắn liền với nhánh có mao quản qua một bầu chứa nhỏ. Nhánh thứ ba này có tác dụng ngắt dòng dung dịch cuối mao quản, cho nên thời gian dung dịch chảy qua mao quản không phụ thuộc vào lượng dung dịch trong bầu chứa. Nhớt kế Ubêlôt có nhiều ưu điểm hơn, dùng tiện lợi hơn, vì có thể pha loãng nồng độ dung dịch ngay trong bầu chứa bằng cách cho thêm vào một lượng dung môi tương ứng.

Nhớt kế trước khi dùng phải rửa bằng hỗn hợp Sunfocromic, tráng lại bằng cồn hoặc ete, đem sấy khô trong tủ sấy.



Hình 2
Nhớt kế Otvan



Hình 3
Nhớt kế Ubêlôt

Polime trước khi dùng phải được tinh chế bằng kết tủa nhiều lần và đem sấy khô ở nhiệt độ 50 – 60°C trong tủ sấy chân không cho đến khi trọng lượng không đổi.

Polime đã được tinh chế, sấy khô pha vào dung môi với các nồng độ khác nhau, pha khoảng 5 nồng độ, nồng độ ban đầu không lớn quá 1 g/100 ml.

2. Tiến hành thí nghiệm

Mục đích thí nghiệm là xác định phân tử khối cao su thiên nhiên ở nhiệt độ 30°C bằng nhớt kế Otvan.

- Phòng thí nghiệm đã chuẩn bị dung dịch cao su trong toluen với các nồng độ 0,4%, 0,2%, 0,1%, 0,05%, 0,0025%.
- Tráng nhớt kế bằng toluen.
- Dùng ống đong lấy 7 ml toluen cho vào nhánh phải (nhánh không có mao quản) của nhớt kế, dùng quả bóp cao su đẩy toluen qua nhánh có mao quản lên quá mức A một ít, rồi tháo quả bóp cao su cho toluen chảy tự nhiên và dùng đồng hồ bấm giây đo thời gian toluen chảy từ ngán A đến ngán B. Đo lại 4 ÷ 5 lần, lấy

giá trị trung bình (chú ý thời gian mỗi lần đo không được khác nhau quá 0,2 giây). Giá trị đo được là thời gian t_0 .

- Tiến hành đo các dung dịch từ loãng đến đặc (không cần tráng nhớt kế) như đã làm ở trên, mỗi dung dịch phải đo 4 ÷ 5 lần để lấy giá trị t trung bình.

Các dung dịch tráng, dung môi và dung dịch đã đo đổ lần vào một bình thu hồi. Làm xong thí nghiệm, nhớt kế phải được tráng bằng toluen nhiều lần. Các kết quả thí nghiệm ghi vào bảng theo mẫu dưới đây:

Bảng 2

Số TT	Nồng độ C(%)	Thời gian chảy (giây)	η_{td}	η_r	$\frac{\eta_r}{C}$
1	Toluen				
2	0,025 % cao su trong toluen				
3	0,05 % cao su trong toluen				
4	0,1 % cao su trong toluen				
5	0,2 % cao su trong toluen				
6	0,4 % cao su trong toluen				

Dựa vào các kết quả ở bảng trên xây dựng đồ thị $\frac{\eta_r}{C} - C$ xác định độ nhớt đặc trưng $[\eta]$ và tính phân tử khối cao su theo (10).

Phụ lục

SAI SỐ CỦA PHÉP ĐO PHƯƠNG PHÁP LẬP BẢNG VÀ DỤNG ĐỒ THỊ TRONG THỰC TẬP HOÁ LÝ

A. Sai số của phép đo

Các kết quả thực nghiệm bao giờ cũng có sai số, nghĩa là luôn luôn có độ sai lệch giữa giá trị thực của đại lượng cần đo và giá trị đo được. Đại lượng đo được chỉ có ý nghĩa khi xác định được sai số của nó. Mặt khác, tìm được nguyên nhân gây ra sai số và hạn chế chúng để nâng cao độ chính xác của phép đo là rất cần thiết. Vì vậy, vấn đề sai số trong thí nghiệm có một ý nghĩa quan trọng.

I. Nguyên nhân gây sai số

Sai số gây ra do các hạn chế của dụng cụ, do người đo, do điều kiện thí nghiệm.

1. Sai số dụng cụ gây nên do độ chính xác của dụng cụ bị hạn chế. Thí dụ, dùng nhiệt kế có độ chia $0,1^\circ$ thì bằng mắt thường chỉ có thể phân biệt được đến $\frac{1}{5}$ độ chia, nghĩa là khoảng $0,02^\circ$; nếu phải đo sự tăng nhiệt độ khoảng 5° chẳng hạn, thì độ chính xác trong trường hợp này không thể vượt quá $\frac{0,02}{5} \times 100\% = 0,4\%$. Nếu phải cân một vật có khối lượng 50 g trên một cân kỹ thuật có độ chính xác là 0,05g thì ta phạm phải sai số là 0,1% nhưng nếu cân trên cân phân tích có độ chính xác đến 0,0001 g thì chỉ phạm sai số 0,0002%.

Sai số dụng cụ còn do những sai sót trong cấu tạo của dụng cụ gây nên, thí dụ máy có chỗ hỏng, khoảng chia trên nhiệt kế, trên pipet không đều v.v... Trước khi làm thí nghiệm cần phải kiểm tra dụng cụ và kịp thời sửa đổi các sai sót đó.

2. Sai số do chủ quan người đo gây nên do người làm thí nghiệm có giác quan kém nhạy hoặc kinh nghiệm hạn chế. Thí dụ, trong sự chuẩn độ mắt nhìn thiếu tinh tường để phân biệt sự chuyển màu, trong việc đo độ dẫn điện tai không thính để phát hiện chính xác trạng thái cân bằng của cầu đo bằng ống nghe v.v...

3. Sai số do điều kiện thí nghiệm thay đổi là do việc việc khó duy trì một điều kiện bên ngoài như nhau khi lập lại nhiều lần một thí nghiệm nào đó, do đó những trị số của các phép đo không có tính lặp lại.

Sai số do dụng cụ máy móc không chính xác, do phương pháp đo không chuẩn xác... thuộc loại **sai số tất nhiên**. Kết quả của các phép đo thường thay đổi theo một hướng nhất định, hoặc tăng hoặc giảm. Muốn hạn chế sai số này phải tiến hành kiểm tra chuẩn hoá lại dụng cụ thiết bị như hiệu chỉnh pipet, buret, cân, nhiệt kế, v.v...

Sai số do chủ quan người đo hoặc sai số do điều kiện thí nghiệm không ổn định... thuộc loại **sai số ngẫu nhiên**. Sai số ngẫu nhiên không do một nguyên nhân nhất định nào gây ra, kết quả của phép đo thay đổi lộn xộn theo cả hai chiều, lúc tăng lúc giảm, do đó khi tăng số lần đo có thể làm giảm giá trị sai số này.

II. Các phép tính sai số

1. Sai số tuyệt đối

Khi xác định đại lượng A nào đó thì hiệu số giữa giá trị đo được a và trị số thực của A là sai số tuyệt đối của phép đo:

$$\epsilon a = a - A \quad (1)$$

Trong phương trình trên a là đại lượng đã biết từ phép đo, nhưng A là giá trị thực của đại lượng lại chưa biết. Muốn xác định A ta phải tiến hành nhiều lần đo đại lượng cần tìm và chấp nhận A là giá trị trung bình của các lần đo đó. Thí dụ ta tiến hành n lần đo và thu được các giá trị của A lần lượt là $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$. Ta có:

$$\bar{A} = \frac{a_1 + a_2 + \dots + a_n}{n} \quad (2)$$

\bar{A} được xem là trị số thực của A. Khi đó sai số tuyệt đối của phép đo được tính bằng phương trình:

$$\epsilon a = a - \bar{A} \quad (3)$$

Mỗi lần đo sẽ có một sai số tương ứng:

$$\epsilon a_1 = a_1 - \bar{A}$$

$$\epsilon a_2 = a_2 - \bar{A}$$

$$\epsilon a_3 = a_3 - \bar{A}$$

...

$$\epsilon a_n = a_n - \bar{A}$$

Ta thấy ngay rằng:

$$\epsilon a_1 + \epsilon a_2 + \epsilon a_3 + \dots + \epsilon a_n = 0$$

Vì vậy, để đánh giá độ phân tán của các dữ kiện thực nghiệm ta phải lấy trung bình các giá trị tuyệt đối của sai số và thu được sai số trung bình của phép đo:

$$\bar{\epsilon a} = \frac{\sum_{i=1}^n |\epsilon a_i|}{n}; \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (4)$$

Thí dụ: khi đo chỉ số chiết suất (n) của nước, ta nhận được các giá trị sau:

1,3325; 1,3322; 1,3330; 1,3327; 1,3331

Giá trị chiết suất trung bình:

$$\bar{n} = \frac{1,3325 + 1,3322 + 1,3330 + 1,3327 + 1,3331}{5} = 1,3327$$

Sai số tuyệt đối của các lần đo:

$$\varepsilon_{n_1} = 1,3325 - 1,3327 = -0,0002$$

$$\varepsilon_{n_2} = 1,3322 - 1,3327 = -0,0005$$

$$\varepsilon_{n_3} = 1,3330 - 1,3327 = +0,0003$$

$$\varepsilon_{n_4} = 1,3327 - 1,3327 = 0,0000$$

$$\varepsilon_{n_5} = 1,3331 - 1,3327 = +0,0004$$

Sai số trung bình:

$$\bar{\varepsilon}_n = \frac{\sum_{i=1}^5 |\varepsilon_{n_i}|}{5} = 0,00028$$

Thông thường sai số trung bình lớn hơn nhiều so với sai số dụng cụ. Với những thí nghiệm chỉ đo được một lần hoặc kết quả các lần đo đều trùng nhau thì ta lấy sai số của dụng cụ.

Người ta thường quy ước sai số của dụng cụ bằng một nửa giá trị của khoảng chia nhỏ nhất của thang đo đang sử dụng.

2. Sai số tương đối

Sai số tương đối là tỉ lệ giữa sai số tuyệt đối và giá trị thực của đại lượng A phải tìm, nghĩa là $\frac{\varepsilon_a}{A}$. Nhưng vì ta chỉ biết \bar{A} hay giá trị a đo được nên sai số tương đối được tính bằng $\frac{\varepsilon_a}{\bar{A}}$ hay $\frac{\varepsilon_a}{a}$. Sai số tương đối mới là đại lượng đặc trưng cho độ chính xác thực của phép đo.

Thí dụ, dùng một vôn kế có độ chính xác là 0,005 V, lần thứ nhất đo thế 1 V, lần thứ hai đo thế 0,1 V. Trong cả hai lần sai số tuyệt đối là như nhau nhưng sai số tương đối là khác nhau:

$$\text{Lần 1: } \frac{\varepsilon_a}{a} = \frac{0,005}{1} = 0,005 \text{ hay } 0,005 \times 100\% = 0,5\%$$

$$\text{Lần 2: } \frac{\varepsilon_a}{a} = \frac{0,005}{0,1} = 0,05 \text{ hay } 0,05 \times 100\% = 5\%$$

Rõ ràng là phép đo thứ nhất có độ chính xác cao hơn.

Trong nhiều trường hợp đại lượng phải tìm được xác định bằng một phương trình trong đó chứa nhiều đại lượng phải đo. Thí dụ, khối lượng phân tử chất tan được xác định bằng phương pháp hàn nghiệm (bài số 6) theo công thức:

$$M = \frac{E_d m_2 \cdot 1000}{m_1 \Delta T_d} \quad (5)$$

Trong đó E_d là hằng số (hằng số nghiệm lạnh) còn khối lượng dung môi m_1 , khối lượng chất tan m_2 , độ hạ nhiệt độ đông đặc ΔT_d ($\Delta T_d = T_d^o - T_d$, ở đây T_d^o và T_d là nhiệt độ đông đặc của dung môi và dung dịch) là những đại lượng phải đo trực tiếp. Trong trường hợp này sai số của đại lượng phải tìm sẽ được tính như thế nào khi biết sai số của từng đại lượng đo trực tiếp?

Giả sử y là đại lượng phải tìm, f là dạng hàm liên hệ giữa y với các đại lượng đo được trực tiếp $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$:

$$y = f(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$$

Do sai số εy quá nhỏ so với đại lượng phải tìm y , nên có thể thay $\Delta y = dy$ và sai số tương đối $\frac{\varepsilon y}{y} = \frac{dy}{y}$ mà $\frac{dy}{y} = d \ln f(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$, như vậy để tính sai số tương đối ta lấy lôga tự nhiên (\ln) biểu thức của đại lượng phải tìm rồi lấy vi phân kết quả thu được đó.

Thí dụ, để tính sai số tương đối trong việc xác định khối lượng phân tử chất tan theo công thức (5) ta lần lượt qua các bước sau:

– Lấy lôga hai vế của phương trình:

$$\ln M = \ln E_d + \ln m_2 + \ln 1000 - \ln m_1 - \ln(T_d^o - T_d)$$

– Lấy vi phân biểu thức trên:

$$\frac{dM}{M} = \frac{dm_2}{m_2} + \frac{dm_1}{m_1} - \frac{d(T_d^o - T_d)}{T_d^o - T_d}$$

Với quy ước sai số tính được là sai số cực đại (hay giới hạn trên của sai số), khi chuyển từ vi phân sang sai số các dấu trừ cần được thay bằng dấu cộng ta thu được:

$$\frac{\varepsilon M}{M} = \frac{\varepsilon m_2}{m_2} + \frac{\varepsilon m_1}{m_1} + \frac{2\varepsilon T}{T_d^o - T_d}$$

Giả sử lượng cân của chất tan $m_2 = 0,3$ g được cân bằng cân phân tích sai số $0,0002$ g. Khối lượng dung môi $m_1 = 20$ g được cân bằng cân kỹ thuật sai số $0,05$ g. Độ hạ nhiệt độ đông đặc $\Delta T_d = 0,3^\circ$ và nhiệt độ được đo bằng nhiệt kế Beckman có độ chính xác $0,002^\circ\text{C}$. Vì khi xác định các đại lượng m_1, m_2 ta đều tiến hành 2 lần đo (cân khối lượng cốc không và cốc có dung môi hoặc chất tan) nên sai số của phép cân phải được nhân hai lần, ta có:

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon M}{M} &= \frac{2 \times 0,0002}{0,3} + \frac{2 \times 0,05}{20} + \frac{2 \times 0,002}{0,3} \\ &= 0,0013 + 0,005 + 0,013 \\ &= 0,019 \approx 2\% \end{aligned}$$

Kết quả cho thấy sai số tương đối $\frac{\varepsilon M}{M}$ sẽ phụ thuộc vào độ chính xác của phép đo nhiệt độ.

Đó là lí do tại sao để đo nhiệt độ chúng ta phải dùng nhiệt kế Beckman hay nhiệt kế khoảng. Sai số của phép cân dung môi là $0,005$ nhỏ hơn so với sai số của phép đo nhiệt độ, như vậy chỉ cần

cân dung môi bằng cân kỹ thuật là đã đủ chính xác. Mặt khác, nếu chúng ta cũng cân chất tan bằng cân kỹ thuật thì:

$$\frac{\varepsilon m_2}{m_2} = \frac{2 \times 0,05}{0,3} = 0,33$$

Sai số này vượt quá sai số của nhiệt độ. Vì vậy, trong thí nghiệm ta phải dùng cân phân tích để cân chất tan.

Thí dụ trên cho thấy việc xác định sai số của phép đo cho phép ta phân tích được ảnh hưởng của độ chính xác các phép đo mỗi đại lượng riêng đến kết quả chung, từ đó có thể hạn chế nguyên nhân gây sai số. Điều đó có ý nghĩa lớn đối với các công trình khoa học thực nghiệm.

3. Quy tắc làm tròn số và cách viết kết quả

Khi đã xác định được giá trị trung bình \bar{A} của đại lượng A và sai số ε của nó thì kết quả sẽ được viết như thế nào? Chúng ta chấp nhận quy ước sau:

– **Đối với sai số:** sai số được làm tròn đến con số cuối cùng (tính từ phải qua trái) khác không, theo quy ước tăng chữ số cuối cùng lên một bậc nếu những số bỏ đi bắt đầu bằng số lớn hơn 5 (hoặc số 5 nhưng những số sau nó khác không), giữ nguyên số cuối cùng không đổi nếu các chữ số bỏ đi bắt đầu bằng số nhỏ hơn 5.

Thí dụ: 0,0872 hoặc 0,0851 làm tròn thành 0,09

212,5 làm tròn thành 200

– **Đối với giá trị đo được:** làm tròn đến cùng một bậc với sai số tuyệt đối của nó

Thí dụ: Nếu sai số tuyệt đối là 0,09 và kết quả là 1,7325 thì sẽ làm tròn thành 1,73.

Nếu sai số tuyệt đối là 200 và kết quả là 8765,3 thì làm tròn thành 8800.

Với hai thí dụ trên ta sẽ có kết quả cuối cùng lần lượt là:

$$1,73 \pm 0,09$$

$$8800 \pm 200$$

Một thí dụ khác, kết quả thu được là:

$$2,37425 \pm 0,02376$$

sai số tuyệt đối làm tròn thành 0,02 thì giá trị đo được làm tròn thành 2,37 và ghi kết quả là:

$$2,37 \pm 0,02$$

(Sai số và giá trị đo được đều làm tròn đến hàng phần trăm của đơn vị)

Nếu kết quả thu được là: $2327,63 \pm 53,7325$

sai số tuyệt đối làm tròn thành 50 thì giá trị đo được làm tròn thành 2330 và ghi kết quả là:

$$2330 \pm 50$$

B. Phương pháp lập bảng và dựng đồ thị

I. Phương pháp lập bảng

Mỗi bài thực nghiệm cần phải bắt đầu từ việc thiết lập trình tự thí nghiệm và lập các bảng để ghi các số liệu thực nghiệm.

Thường các phép đo đều phải chứa ít nhất hai biến số: một được lựa chọn làm biến số độc lập và một (hoặc nhiều) là biến số phụ thuộc. Người ta thường chọn biến số độc lập là thời gian, nhiệt độ, áp suất, nồng độ... và giá trị các biến số này được sắp xếp trong cột theo thứ tự tăng dần hoặc giảm dần. Phía đầu cột phải ghi rõ tên biến số và đơn vị đo. Các con số phải được ghi đầy đủ và cẩn thận, các dấu phẩy giữa các số phải cùng nằm trên một đường thẳng đứng và sau dấu phẩy chỉ được viết các số lẻ trong phạm vi sai số của phép đo (thí dụ sai số của dụng cụ).

Nếu cần phải đưa vào bảng giá trị $x = a \cdot 10^n$ thì trong các hàng chỉ ghi trị số a , còn ở phía trên của cột ghi $x \cdot 10^{-n}$. Thí dụ, nồng độ của dung dịch là $C = 2,5 \cdot 10^{-3} M$ thì trong hàng viết 2,5 và ở phía trên của cột viết $C \cdot 10^3 M$. Điều này có nghĩa là $C \cdot 10^3 = 2,5M$ hay $C = 2,5 \cdot 10^{-3} M$.

Các số liệu ghi trong bảng cũng phải được quy tròn thích hợp và nếu cùng trong một cột thì các số liệu phải có cùng độ chính xác (cùng một số các số lẻ).

II. Phương pháp dựng đồ thị

Việc biểu diễn các số liệu thực nghiệm hay tính toán bằng đồ thị cho phép ta - một cách trực giác - biểu thị mối tương quan của các đại lượng nghiên cứu, giúp ta có thể so sánh các đại lượng, thấy được sự diễn biến của các dữ kiện (như có cực đại, cực tiểu, điểm uốn không?), biết được tốc độ biến thiên của các đại lượng, tính tuần hoàn của các đại lượng và nhiều tính chất quan trọng khác. Hơn nữa, bằng đồ thị người ta còn thực hiện được một loạt những tính toán khác như nội suy, ngoại suy, vi phân, tích phân... do đó so với phương pháp lập bảng, phương pháp biểu diễn trên đồ thị có nhiều ưu điểm hơn.

Đồ thị được vẽ trên giấy kẻ ô vuông, tốt nhất là trên giấy milimet in sẵn. Người ta thường biểu thị trong hệ tọa độ Đề-các các thông số (x) trên trục hoành và các hàm số (y) trên trục tung. Đường biểu diễn phải chiếm hầu hết toàn bộ tờ giấy vẽ. Muốn vậy thang x và y phải bắt đầu từ trị số gần với trị số bé nhất đã làm tròn và kết thúc bằng trị số gần với trị số lớn nhất đã làm tròn của đại lượng đã cho. Thí dụ, nếu x thay đổi từ $0,53 \div 0,96$ còn y từ $4,2 \div 15,6$ thì trục hoành bắt đầu từ 0,50 và kết thúc 1,00; còn trục tung bắt đầu bằng 4,0 và kết thúc bằng 16. Như vậy, giao điểm của trục hoành và trục tung nhất thiết phải có hoành độ $x = 0$ và tung độ $y = 0$.

Trên các khoảng cách đều nhau của trục, nên lấy các số chẵn, việc đó sẽ giúp ta xác định được tọa độ của một điểm trên đồ thị được dễ dàng và nhanh chóng.

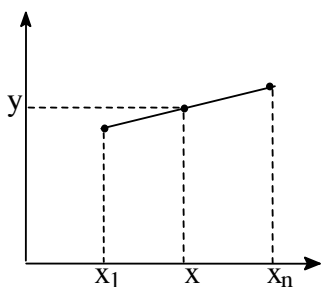
Tỉ lệ của hai trục tọa độ có thể khác nhau nhưng nếu đường biểu diễn là thẳng thì nên chọn tỉ lệ thế nào cho độ nghiêng của đường biểu diễn xấp xỉ 45° so với trục hoành và nếu là các đường cong thì phải chọn tỉ lệ sao cho các cực đại, cực tiểu, điểm uốn, điểm gãy ... được biểu thị rõ ràng.

Điểm biểu diễn thường được vẽ bằng một dấu chấm và một vòng tròn (hoặc một hình tam giác, một hình vuông...) bao quanh. Bán kính của đường tròn này phải phù hợp với độ chính xác của phép đo. Thí dụ, độ chính xác của nhiệt độ là $0,01^\circ C$ thì bán kính đường tròn bao quanh chấm

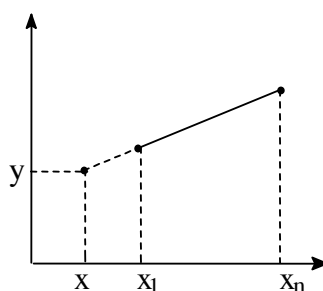
phải vẽ bằng 1/100 của khoảng ứng với 1° trên trục nhiệt độ. (Trong trường hợp độ chính xác của dữ kiện trên trục tung và trên trục hoành khác nhau, lẽ ra phải vẽ quanh điểm biểu diễn một hình bầu dục, thì người ta vẫn vẽ một đường tròn có bán kính ứng với dữ kiện có độ chính xác thấp hơn). Đường biểu diễn ít nhất cũng phải dính vào các đường tròn của các điểm biểu diễn, trừ những điểm được xem là bất thường hoặc những điểm có độ chính xác kém hơn các điểm khác. Đường biểu diễn phải tránh những hiện tượng không giải thích được như các điểm gãy, điểm tự cắt nhau v.v... Nếu đường biểu diễn được dùng để xác định chính xác các giá trị nào đó thì cần được vẽ bằng nét nhỏ.

Khi đồ thị được dùng để xác định các đạo hàm hay các hệ số của phương trình đường biểu diễn hoặc để ngoại suy ra ngoài giới hạn đo, nên chuyển sự phụ thuộc hàm số thành đường thẳng. Thí dụ, sự phụ thuộc của áp suất hơi bão hoà P của chất lỏng vào nhiệt độ T là một đường cong, nhưng nếu biểu thị quan hệ giữa $\lg P$ và $\frac{1}{T}$ thì ta sẽ được một đường thẳng, dựa vào hệ số góc của đường thẳng này sẽ xác định được nhiệt hoá hơi của chất lỏng v.v...

Dựa vào đồ thị có thể thực hiện các phép nội suy hoặc ngoại suy để xác định một đại lượng nào đó. Sự nội suy cho phép tìm các giá trị trung gian của hàm số y ứng với một thông số x nằm trong giới hạn các giá trị $x_1 \dots x_n$ đã cho (hình 1), còn sự ngoại suy cho phép tìm một giá trị của hàm số y ứng với một thông số x nằm ngoài giới hạn của các giá trị $x_1 \dots x_n$ đã cho (hình 2).



Hình 1. Nội suy bằng đồ thị

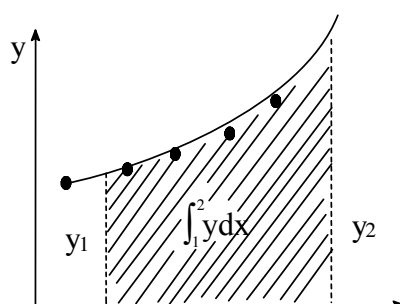
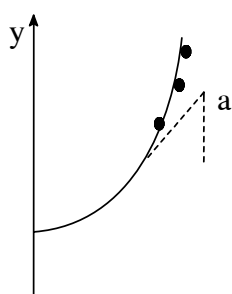


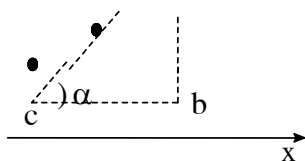
Hình 2. Ngoại suy bằng đồ thị

Phép ngoại suy chỉ được phép thực hiện khi tương quan hàm số và biến số vẫn đúng cả ở ngoài phạm vi của phép đo được tiến hành. Độ chính xác của phép ngoại suy không cao, nhất là đối với các giá trị x nằm xa các giá trị $x_1 \dots x_n$ đã cho, tuy nhiên, trong một số trường hợp, đó vẫn là phương pháp thực nghiệm không thể thay thế được.

Phép vi phân đồ thị được tiến hành bằng cách vẽ một tiếp tuyến tại điểm đã cho trên đường cong $\frac{dy}{dx} = \tan \alpha$. Góc α tạo bởi tiếp tuyến với hướng dương của trục x. Đạo hàm $\frac{dy}{dx}$ được xác định bằng tỉ số giữa các cạnh của một tam giác vuông (xem hình 3). Độ lớn của các cạnh của tam giác phải được tính ra đơn vị của thang tỉ lệ. Ví dụ, trong hình 3:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{ab}{cb}$$





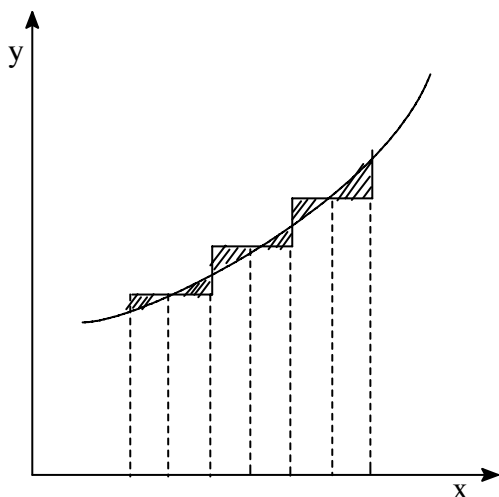
Hình 3. Vi phân đồ thị

Hình 4. Tích phân đồ thị

Phép tích phân đồ thị đưa tới việc xác định diện tích nằm dưới đường cong và giới hạn bởi hai tung độ (thí dụ hai tung độ y_1 và y_2 trên hình 4).

Có nhiều phương pháp tích phân đồ thị song đơn giản hơn cả vẫn là phương pháp sử dụng một thiết bị chuyên dụng được gọi là planimet. Thông thường toàn bộ bề mặt dưới đường cong được chia nhỏ thành những dải hẹp có bề rộng bằng nhau. Mỗi dải hẹp

này được xem là những hình thang có một cạnh cong được chấp nhận là thẳng. Người ta còn có thể chia diện tích dưới đường cong theo một cách khác: kẻ những đoạn thẳng song song với trục hoành sao cho diện tích các tam giác (phần gạch chéo trên hình 5) ở phía trên và ở phía dưới đường cong phải bằng nhau. Khi đó tổng diện tích các hình chữ nhật chính là diện tích phải tìm.



Hình 5. Cách tích phân đồ thị

Ở cả hai phương pháp tích phân đồ thị, kết quả thu được phải được chuyển từ kích thước hình học (cm^2 chẳng hạn) sang đơn vị đo tương ứng với thang tỉ lệ.