

TRƯỜNG ĐẠI HỌC ĐÀ LẠT



GIÁO TRÌNH

HOÁ LÝ

DÙNG CHO SINH VIÊN NGÀNH MÔI TRƯỜNG

TRẦN KIM CƯƠNG - 2002

Phân I. ĐỘNG HÓA HỌC.

CHƯƠNG I. MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN.

I. Tốc độ của phản ứng hóa học:

1. Định nghĩa:

Tốc độ của phản ứng hóa học là biến thiên nồng độ của một chất đã cho (chất tham gia phản ứng hoặc sản phẩm phản ứng) trong một đơn vị thời gian.

2. Các cách biểu diễn tốc độ phản ứng:

a. Biểu diễn tốc độ phản ứng theo nồng độ của chất tham gia phản ứng :

Xét phản ứng : $A_1 + A_2 \rightarrow sp$

Ở thời điểm t_1 , $C_{1,A_1} \quad C_{1,A_2}$

Ở thời điểm t_2 , $C_{2,A_1} \quad C_{2,A_2}$

$$\text{Ta có: } \bar{v} = \frac{-(C_{2,A_1} - C_{1,A_1})}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta C_{A_1}}{\Delta t} \quad (\text{I-1}), \quad \bar{v} = \frac{-(C_{2,A_2} - C_{1,A_2})}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta C_{A_2}}{\Delta t} \quad (\text{I-2}).$$

Sở dĩ có dấu trừ đăng trước ở (I-1,2) là vì khi $t_2 > t_1$ thì $C_{2,A_1} < C_{1,A_1}$, cũng như $C_{2,A_2} < C_{1,A_2}$.

$$\text{Tóm lại, } \bar{v} = -\frac{\Delta C_{A_i}}{\Delta t} \quad (\text{I-3}).$$

$$\text{Khi } \Delta t \rightarrow 0 \text{ thì tốc độ trung bình } (\bar{v}) \text{ sẽ tiến đến tốc độ thực } (v), \text{ tức là} \\ v = -\frac{dC_{A_i}}{dt} \quad (\text{I-4}).$$

b. Biểu diễn tốc độ phản ứng theo nồng độ của chất sản phẩm phản ứng:

Xét phản ứng: $A_1 + A_2 \rightarrow A'_1 + A'_2$

Ở thời điểm t_1 , $C_{1,A'_1} \quad C_{1,A'_2}$

Ở thời điểm t_2 , $C_{2,A'_1} \quad C_{2,A'_2}$

$$\text{Ta có: } \bar{v} = \frac{C_{2,A'_1} - C_{1,A'_1}}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta C_{A'_1}}{\Delta t} \quad (\text{I-5}), \quad \bar{v} = \frac{C_{2,A'_2} - C_{1,A'_2}}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta C_{A'_2}}{\Delta t} \quad (\text{I-6}).$$

$$\text{Tóm lại, } \bar{v} = \frac{\Delta C_{A'_i}}{\Delta t} \quad (\text{I-7}).$$

$$\text{Tương tự như trên, ta suy ra: } v = \frac{dC_{A'_i}}{dt} \quad (\text{I-8}).$$

c. Kết luận:

$$\bar{v} = \mp \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (I-9) \text{ và } v = \mp \frac{dC}{dt} \quad (I-10).$$

Chú ý: Dấu trừ đằng trước ở các biểu thức trên nếu biểu diễn theo chất tham gia phản ứng; dấu cộng đằng trước ở các biểu thức trên nếu biểu diễn theo chất sản phẩm phản ứng.

d. Ghi chú:

Giả sử ta có phản ứng: $v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots \rightarrow v'_1 A'_1 + v'_2 A'_2 + \dots$

$$\text{thì } v = -\frac{1}{v_1} \frac{dC_{A_1}}{dt} = -\frac{1}{v_2} \frac{dC_{A_2}}{dt} = \dots = \frac{1}{v'_1} \frac{dC_{A'_1}}{dt} = \frac{1}{v'_2} \frac{dC_{A'_2}}{dt} = \dots \quad (I-11).$$

II. Sự phân loại động học các phản ứng hóa học:

Về phương diện động học, người ta chia các phản ứng hóa học theo phân tử số hoặc theo bậc phản ứng.

1. Phân tử số của phản ứng:

a. Định nghĩa:

+ Phân tử số của phản ứng là số phân tử tương tác cùng một lúc với nhau và do tương tác đó mà gây nên phản ứng.

+ Theo phân tử số, người ta chia các phản ứng thành phản ứng đơn phân tử, lưỡng phân tử và tam phân tử, tùy theo số phân tử tham gia vào mỗi tác động hóa học cơ bản.

b. Phản ứng đơn phân tử:

+ Định nghĩa: là phản ứng đơn giản xảy ra chỉ do một phân tử, trong đó sự biến đổi hóa học của một phân tử là một tác động hóa học cơ bản.

+ Ví dụ: $I_2 \rightarrow 2I$; $A \rightarrow sp$

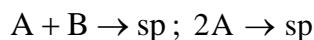
+ Phương trình động học:

Xét phản ứng: $A \rightarrow sp$, ta có: $v = k.C_A$ (I-12), trong đó k là hằng số tốc độ, C_A là nồng độ chất A .

c. Phản ứng lưỡng phân tử:

+ Định nghĩa: là phản ứng trong đó tương tác hóa học xảy ra là do sự va chạm đồng thời giữa hai phân tử cùng dạng hoặc khác dạng.

+ Ví dụ: $2HI \rightarrow H_2 + I_2$; $CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$



+ Phương trình động học:

- Xét phản ứng: $A + B \rightarrow sp$, ta có: $v = k.C_A.C_B$ (I-13).

- Xét phản ứng: $2A \rightarrow sp$, ta có: $v = k.C_A^2$ (I-14).

d. Phản ứng tam phân tử:

+ Định nghĩa: là phản ứng trong đó tương tác hóa học xảy ra là do va chạm đồng thời giữa ba phân tử cùng một lúc.

+ Ví dụ: $2CO + Cl_2 \rightarrow 2COCl$; $A + B + C \rightarrow sp$; $2A + B \rightarrow sp$.

+ Phương trình động học:

- Xét phản ứng: $A + B + C \rightarrow sp$, ta có: $v = k.C_A.C_B.C_C$ (I-15).

- Xét phản ứng: $2A + B \rightarrow sp$, ta có: $v = k.C_A^2.C_B$ (I-16).

e. Ghi chú:

+ Sự va chạm đồng thời giữa ba phân tử cùng một lúc đã có xác suất rất bé và vì vậy, phản ứng tam phân tử đã là rất hiếm. Trong thực tế, người ta chưa phát hiện được những phản ứng có phân tử số lớn hơn ba.

+ Đối với những phản ứng mà trong phương trình phản ứng chỉ ra rằng trong phản ứng có một số phân tử lớn hơn ba tham gia thì quá trình thực tế xảy ra bằng con đường phức tạp (gồm nhiều giai đoạn - nhiều tác động hóa học cơ bản) gồm hai hoặc nhiều hơn hai giai đoạn nối tiếp nhau, trong mỗi giai đoạn đó, tương tác hóa học chỉ xảy ra là do va chạm của hai, hoặc hiếm hơn, của ba phân tử.

Ví dụ: Phản ứng: $2NO + 2H_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$ xảy ra theo hai giai đoạn sau: $2NO + H_2 \rightarrow N_2O + H_2O$ (chậm); $N_2O + H_2 \rightarrow N_2 + H_2O$ (nhanh).

2. Bậc phản ứng:

a. Định nghĩa:

+ Bậc của phản ứng hóa học hay gọi tắt là bậc phản ứng là tổng số các hệ số lũy thừa của nồng độ trong phương trình biểu diễn sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào nồng độ của các chất phản ứng.

+ Theo bậc phản ứng, người ta chia các phản ứng hóa học ra làm phản ứng bậc một, bậc hai, bậc ba, bậc không và bậc phân số.

b. Phản ứng bậc một:

+ Định nghĩa: Phản ứng bậc một là phản ứng trong đó sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào nồng độ được mô tả bằng phương trình: $v = kC$ (I-17), trong đó C là nồng độ của chất đầu (chất tham gia phản ứng).

+ Ví dụ:

- Xét phản ứng: $A \rightarrow sp$, ta có: $v = k.C_A$ (I-18).

- Xét phản ứng: $A + B$ (rất dư) $\rightarrow sp$, ta có: $v = k.C_A.C_B = k'.C_A$ (I-19).

Vì B rất dư nên nồng độ chất B thay đổi không đáng kể theo thời gian, tức là: $C_B \approx C_{0,B} = \text{const}$, và vì vậy, tốc độ phản ứng chỉ phụ thuộc vào nồng độ chất A.

c. Phản ứng bậc hai:

+ Định nghĩa: Phản ứng bậc 2 là phản ứng trong đó sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào nồng độ được mô tả bằng phương trình: $v = k \cdot C_A \cdot C_B$ (I-20) hoặc $v = k \cdot C_A^2$ (I-21), trong đó C_A, C_B là nồng độ của chất tham gia phản ứng A, B.

+ Ví dụ:

- Xét phản ứng: $A + B \rightarrow sp$, ta có: $v = k \cdot C_A \cdot C_B$.

- Xét phản ứng: $2A \rightarrow sp$, ta có: $v = k \cdot C_A^2$.

- Xét phản ứng: $A + B + C$ (rất dư) $\rightarrow sp$, ta có: $v = k \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_C = k' \cdot C_A \cdot C_B$.

d. Phản ứng bậc ba:

+ Định nghĩa: Phản ứng bậc ba là phản ứng trong đó sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào nồng độ được mô tả bằng phương trình sau: $v = k \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_C$ (I-22) hoặc $v = k \cdot C_A^2 \cdot C_B$ (I-23), trong đó C_A, C_B và C_C là nồng độ của chất tham gia phản ứng A, B và C.

+ Ví dụ:

- Xét phản ứng: $A + B + C \rightarrow sp$, ta có: $v = k \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_C$.

- Xét phản ứng: $2A + B \rightarrow sp$, ta có: $v = k \cdot C_A^2 \cdot C_B$.

e. Phản ứng bậc không:

+ Định nghĩa: Phản ứng bậc không là phản ứng mà tốc độ phản ứng không phụ thuộc vào nồng độ của các chất tham gia phản ứng. Phương trình động học của phản ứng bậc không có dạng: $v = k = \text{const}$ (I-24).

+ Ví dụ: A (rất dư) + B (rất dư) $\rightarrow sp$, ta có: $v = k \cdot C_A \cdot C_B = k(a-x)(b-x)$, trong đó a, b là nồng độ ban đầu của A, B tương ứng, x là độ giảm nồng độ của A cũng như B.

Vì $x \ll a, b$ nên $a - x \approx a; b - x \approx b$ và vì vậy, ta có: $v \approx k \cdot a \cdot b = k' = \text{const}$.

f. Phản ứng bậc phân số:

+ Định nghĩa: Phản ứng bậc phân số là phản ứng phức tạp, xảy ra qua nhiều giai đoạn trung gian.

+ Ví dụ: $H_2(k) + Br_2(k) \rightarrow 2HBr(k)$, là phản ứng dây chuyền, xảy ra qua nhiều giai đoạn và nó tuân theo phương trình động học phức tạp sau đây:

$$\frac{dC_{HBr}}{dt} = \frac{k \cdot C_{H_2} \cdot C_{Br_2}^{\frac{1}{2}}}{1 + k' \cdot \frac{C_{HBr}}{C_{Br_2}}} \quad (\text{I-25}).$$

3. Sự khác nhau giữa phân tử số và bậc phản ứng:

+ Từ những định nghĩa trên về phân tử số và bậc phản ứng, mới đầu, ta có thể nghĩ rằng phân tử số và bậc phản ứng chỉ là một vì chúng có giá trị trùng nhau (phương trình động học biểu thị như nhau). Tuy nhiên, sự trùng nhau đó chỉ có chăng là ở một số phản ứng hóa học đơn giản; nói chung, trong đa số các phản ứng hóa học, phân tử số và bậc phản ứng có những giá trị khác nhau. Bậc phản ứng có thể là một phân số, có thể bằng không; trong khi đó, phân tử số chỉ là những số nguyên một, hai, ba.

+ Ví dụ:

Xét phản ứng tam phân tử: $A + B + C \rightarrow sp$

Ở thời điểm $t=0$, nồng độ: $a \quad b \quad c$

Ở thời điểm $t=t$, nồng độ: $a-x \quad b-x \quad c-x$

- Nếu a, b và c không khác nhau nhiều thì $v = k(a-x)(b-x)(c-x)$ (I-26) và vì vậy, phản ứng trên là phản ứng bậc ba.

- Nếu $a, b \ll c$ thì $x \ll c$ và vì vậy, $v \approx k(a-x)(b-x)c = k'(a-x)(b-x)$ (I-27). Như vậy, phản ứng trên bây giờ là phản ứng bậc hai.

- Nếu $a \ll b, c$ thì $x \ll b, c$ và vì vậy, $v \approx k(a-x)bc = k''(a-x)$ (I-28). Như vậy, phản ứng trên bây giờ là phản ứng bậc một.

Như vậy, đối với phản ứng tam phân tử vừa xét, bậc phản ứng có thể là bậc ba, cũng có thể là bậc hai và cũng có thể là bậc một.

+ Tóm lại, hai khái niệm phân tử số và bậc phản ứng là hai khái niệm hoàn toàn khác nhau. Phân loại phản ứng theo phân tử số là dựa vào cơ chế của phản ứng; còn phân loại theo bậc phản ứng là dựa vào đặc điểm động học của phản ứng, tức là tốc độ phản ứng thực tế phụ thuộc vào nồng độ như thế nào, dạng hàm nào?

III. Phương trình động học và hằng số tốc độ của phản ứng hóa học:

1. Phương trình động học của phản ứng:

+ Định nghĩa: phương trình động học của phản ứng là phương trình biểu diễn sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào nồng độ của các chất phản ứng.

+ Định luật tác dụng khối lượng: đối với những phản ứng đơn giản về phương diện động học, ở nhiệt độ không đổi, tốc độ phản ứng tỷ lệ thuận với tích số nồng độ của các chất phản ứng trong những trường hợp đơn giản nhất, mỗi một nồng độ có lũy thừa bằng hệ số tỷ lệ của chất trong phương trình phản ứng.

Ví dụ: xét phản ứng: $v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots \rightarrow v'_1 A'_1 + v'_2 A'_2 + \dots$, ta có phương trình động học của phản ứng như sau: $v = \kappa \cdot \prod_{i=1}^n C_{A_i}^{v_i} = \kappa \cdot C_{A_1}^{v_1} \cdot C_{A_2}^{v_2} \cdots$ (I-29).

2. Hằng số tốc độ của phản ứng hóa học:

- + Định nghĩa: Hằng số k trong phương trình biểu diễn sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào nồng độ các chất phản ứng (phương trình động học của phản ứng) là hằng số tốc độ của phản ứng.
- + Khi nồng độ các chất phản ứng đều bằng 1 đơn vị thì $v = k$ và vì vậy, hằng số tốc độ k còn được gọi là tốc độ riêng của phản ứng.
- + k không phụ thuộc vào nồng độ của các chất phản ứng nhưng phụ thuộc vào bản chất của các chất phản ứng, vào dạng, lượng và bản chất của chất xúc tác, vào nhiệt độ, ...
- + k có thứ nguyên và thứ nguyên của k phụ thuộc vào phương trình động học của phản ứng.

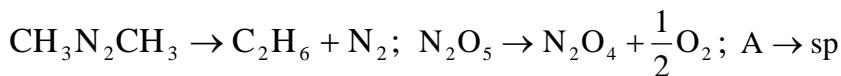
Ví dụ:

- Đối với phản ứng bậc 1, thứ nguyên của k là thời gian $^{-1}$.
- Đối với phản ứng bậc 2, thứ nguyên của k là thời gian $^{-1} \cdot \text{nồng độ}^{-1}$.

CHƯƠNG II. ĐỘNG HỌC CỦA MỘT SỐ PHẢN ỨNG HÓA HỌC.

I. Phản ứng một chiều bậc một:

1. Một số ví dụ:



2. Phương trình động học:

Xét phản ứng ở dạng tổng quát: $\text{A} \xrightarrow{k} \text{sp}$

$$\begin{array}{ll} t=0 & a \\ t=t & a-x \end{array}$$

Trong đó x là độ giảm của nồng độ chất A sau thời gian phản ứng là t và k là hằng số tốc độ của phản ứng.

Ta có phương trình động học ở dạng vi phân của phản ứng trên như sau:

$$v = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x) \quad (\text{II-1}). \quad \text{Lấy tích phân phương trình (II-1), ta được:}$$

$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ (II-2). Phương trình (II-2) này được gọi là phương trình động học ở dạng tích phân của phản ứng một chiều bậc 1; k có đơn vị là thời gian $^{-1}$. Từ phương trình (II-2), ta suy ra: $a-x = a.e^{-kt}$ (II-3). Từ phương trình (II-2), ta suy ra:

$\ln(a-x) = \ln a - kt$ (II-4). Từ phương trình này, ta suy ra đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\ln(a-x)$ vào t là một đường thẳng đi xuống. Từ phương trình (II-3), ta suy ra đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $a-x$ vào t là một đường cong đi xuống.

Khi $a-x = a/2$ thì $t = t_{1/2}$ ($t_{1/2}$ được gọi là thời gian nửa phản ứng hay còn gọi là chu kỳ bán hủy) và $t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{0,693}{k} = \text{const}$ (II-5). Như vậy, $t_{1/2}$ của phản ứng một chiều bậc 1 không phụ thuộc vào nồng độ và là một hằng số đối với một phản ứng nhất định, tại một nhiệt độ nhất định.

II. Phản ứng một chiều bậc hai:

1. Một số ví dụ:



2. Phương trình động học:

a. Trường hợp nồng độ ban đầu của các chất khác nhau:

Xét phản ứng: $\text{A} + \text{B} \xrightarrow{k} \text{sp}$

$$\begin{aligned} t = 0 & \quad a \quad b \\ t = t & \quad a-x \quad b-x \end{aligned}$$

Điều kiện: $a \neq b$.

Ta có phương trình động học ở dạng vi phân của phản ứng trên là:

$$v = -\frac{d(a-x)}{dt} = -\frac{d(b-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k.(a-x)(b-x) \quad (\text{II-6}).$$

Phân li biến số và lấy tích phân phương trình (II-6) này, ta được:

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (\text{II-7}). \quad \text{Đây là phương trình động học ở dạng tích phân}$$

của phản ứng một chiều bậc 2 khi nồng độ ban đầu của hai chất khác nhau.

b. *Trường hợp nồng độ ban đầu của các chất giống nhau:*

Xét phản ứng: $A + B \xrightarrow{k} sp$

$$\begin{aligned} t = 0 & \quad a \quad b \\ t = t & \quad a-x \quad b-x \end{aligned}$$

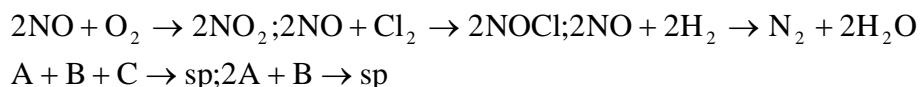
Điều kiện: $a = b$. Vì vậy, $a-x = b-x$ nên ta có: $v = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$ (II-8). Đây là phương trình động học ở dạng vi phân của phản ứng một chiều bậc 2 khi nồng độ ban đầu của các chất giống nhau. Từ phương trình này, nếu lấy tích phân thì ta được:

$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right)$ (II-9). Đây là phương trình động học ở dạng tích phân của phản ứng một chiều bậc 2 khi nồng độ ban đầu của các chất giống nhau. Từ phương trình này, ta suy ra thứ nguyên của k là thời gian⁻¹.nồng độ⁻¹. Cũng từ phương trình này, ta suy ra: $\frac{1}{a-x} = kt + \frac{1}{a}$ (II-10). Từ phương trình (II-10), ta suy ra đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\frac{1}{a-x}$ vào t là một đường thẳng đi lên.

$$\text{Từ (II-9), ta suy ra: } t_{1/2} = \frac{1}{ka} \quad (\text{II-11}).$$

III. Phản ứng một chiều bậc ba:

1. *Một số ví dụ:*



2. *Phương trình động học:*

Có nhiều trường hợp xảy ra nhưng sau đây ta chỉ xét 2 trường hợp:

a. Cả ba chất tham gia phản ứng có nồng độ ban đầu giống nhau:



$$t = 0 \quad a \quad b \quad c$$

$$t = t \quad a-x \quad b-x \quad c-x$$

Điều kiện: $a=b=c$; do đó, ta có: $a-x = b-x = c-x$; và vì vậy, ta có:

$v = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^3$ (II-12). Đây là phương trình động học ở dạng vi phân. Lấy tích phân phương trình này, ta được: $k = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right]$ (II-13). Phương trình (II-13) này là phương trình động học ở dạng tích phân của phản ứng một chiều bậc 3 khi nồng độ ban đầu của 3 chất giống nhau.

Thứ nguyên của k là thời gian⁻¹.nồng độ⁻².

Từ phương trình (II-13), ta suy ra: $\frac{1}{(a-x)^2} = 2kt + \frac{1}{a^2}$ (II-14). Từ phương trình này, ta suy ra đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\frac{1}{(a-x)^2}$ vào t là một đường thẳng đi lên.

Từ (II-13), ta suy ra: $t_{1/2} = \frac{3}{2ka^2}$ (II-15).

b. Cả ba chất tham gia phản ứng có nồng độ ban đầu khác nhau:



$$t = 0 \quad a \quad b \quad c$$

$$t = t \quad a-x \quad b-x \quad c-x$$

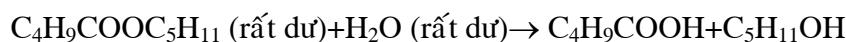
Điều kiện: $a \neq b \neq c \neq a$; do đó, ta có: $a-x \neq b-x \neq c-x \neq a-x$; và vì vậy, ta có: $v = \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)(c-x)$ (II-16). Phân ly biến số và lấy tích phân phương trình này (phương trình động học ở dạng vi phân), ta được:

$$k = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{(a-b)(a-c)} \ln \frac{a}{a-x} + \frac{1}{(b-a)(b-c)} \ln \frac{b}{b-x} + \frac{1}{(c-a)(c-b)} \ln \frac{c}{c-x} \right] (II-17).$$

Đây là phương trình động học ở dạng tích phân của phản ứng 1 chiều bậc 3 khi nồng độ ban đầu của 3 chất khác nhau.

IV. Phản ứng một chiều bậc không:

1. Các ví dụ:



2. Phương trình động học:

Xét phản ứng: A (rất dư)+B (rất dư)→sp

$$\begin{array}{ccc} t = 0 & a & b \\ t = t & a-x & b-x \end{array}$$

Điều kiện: $x \ll a, b$. Ta có phương trình động học ở dạng vi phân là:

$v = -\frac{d(a-x)}{dt} = -\frac{d(b-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \approx kab = k' (II-18)$. Lấy tích phân phương trình này, ta được: $x = k't$ hay $k' = \frac{x}{t}$ (II-19). Đây là phương trình động học ở dạng tích phân của phản ứng một chiều bậc không.

V. Phản ứng một chiều bậc n:

Xét phản ứng: $A + B + \dots \xrightarrow{k} sp$

$$\begin{array}{cccc} t = 0 & a & b & \dots \\ t = t & a-x & b-x & \dots \end{array}$$

Ta chỉ xét khi $a=b=\dots$ nên $a-x = b-x = \dots$ Phương trình động học ở dạng vi phân trong trường hợp này là: $v = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$ (II-20).

Với $n=1$, ta có: $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ (II-21).

Với $n \neq 1$, ta có: $k = \frac{1}{t(n-1)} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right]$ (II-22). Đây là phương trình động học ở dạng tích phân của phản ứng một chiều bậc n ($n \neq 1$) khi nồng độ ban đầu của các chất giống nhau. Từ phương trình này, ta suy ra: $\frac{1}{(a-x)^{n-1}} = (n-1)kt + \frac{1}{a^{n-1}}$ (II-23). Từ phương trình này, ta suy ra đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\frac{1}{(a-x)^{n-1}}$ vào t là một đường thẳng đi lên. Từ (II-22), ta suy ra: $t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{k(n-1)a^{n-1}}$ (II-24).

Chú ý: khi $n=1$ thì $t_{1/2} = 0,693/k$.

Thứ nguyên của k là thời gian⁻¹.nồng độ⁻⁽ⁿ⁻¹⁾.

VI. Các phương pháp xác định bậc phản ứng:

Để xác định bậc phản ứng, người ta có thể dùng nhiều phương pháp khác nhau. Dù phương pháp này hay phương pháp khác, tất cả đều được xác định dựa vào thực nghiệm. Có nhiều phương pháp khác nhau để xác định bậc phản ứng, sau đây chúng ta chỉ xét 1 số phương pháp (với nồng độ ban đầu của các chất giống nhau):

1. Phương pháp thử:

Xác định nồng độ của một chất nào đó ở các thời điểm khác nhau, rồi đem thế các dữ kiện thực nghiệm thu được vào phương trình động học ở dạng tích phân (biểu thức tính k) của phản ứng bậc một, bậc hai,... để xem xem phương trình nào cho ta giá trị hằng số tốc độ k không đổi (xấp xỉ bằng nhau) thì bậc phản ứng chính là bậc ứng với phương trình đó.

a. Phương pháp đồ thị thứ nhất:

Như chúng ta đã biết ở các phần trên, các phản ứng có bậc phản ứng khác nhau có dạng hàm $f(C)$ phụ thuộc vào thời gian t khác nhau; nên trong phương pháp đồ thị thứ nhất này, người ta biểu diễn sự phụ thuộc của hàm $f(C)$ vào t bằng đồ thị để xem xem dạng hàm nào của nồng độ có đường biểu diễn là một đường thẳng và từ đó suy ra bậc phản ứng.

Ví dụ:

+ Nếu phản ứng nghiên cứu là phản ứng bậc nhất thì ta có:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \Rightarrow \ln(a-x) = \ln a - kt.$$

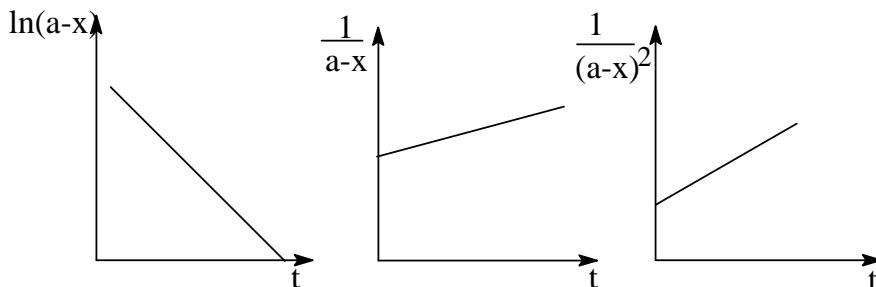
Bằng thực nghiệm, ta xác định được a và các x ở các t khác nhau và từ đó, ta vẽ được đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\ln(a-x)$ vào t sẽ có đường biểu diễn là một đường thẳng, có dạng như trên H.II.1.

+ Nếu phản ứng nghiên cứu là phản ứng bậc 2 thì ta có:

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) \Rightarrow \frac{1}{a-x} = kt + \frac{1}{a}. \text{ Như vậy, đường biểu diễn sự phụ thuộc của } \frac{1}{a-x} \text{ vào } t \text{ là một đường thẳng, có dạng như trên H.II.2.}$$

+ Nếu phản ứng nghiên cứu là phản ứng bậc ba thì ta có:

$$k = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] \Rightarrow \frac{1}{(a-x)^2} = 2kt + \frac{1}{a^2}. \text{ Như vậy, đường biểu diễn sự phụ thuộc của } \frac{1}{(a-x)^2} \text{ vào } t \text{ là một đường thẳng, có dạng như trên H.II.3.}$$

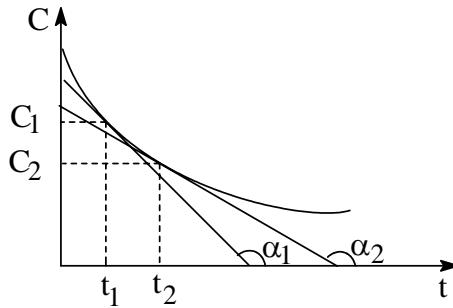


H.II.1: Đồ thị $f(C)$ - t H.II.2: Đồ thị $f(C)$ - t H.II.3: Đồ thị $f(C)$ - t

của phản ứng bậc 1 . của phản ứng bậc 2 . của phản ứng bậc 3.

b. Phương pháp đồ thị thứ 2:

Khi theo dõi sự phụ thuộc của nồng độ một chất tham gia phản ứng nào đó vào thời gian, ta thu được đồ thị có dạng như trên H.II.4.



H.II.4: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của nồng độ (C) vào thời gian (t).

Như ta đã biết, $-\frac{dC}{dt} = kC^n = -\tan \alpha$ (II-25). Từ phương trình (II-25), ta có:
 $-\tan \alpha_1 = kC_1^n$ và $-\tan \alpha_2 = kC_2^n$

$$\Rightarrow \left(\frac{C_1}{C_2}\right)^n = \frac{\tan \alpha_1}{\tan \alpha_2} \Rightarrow n = \frac{\lg \frac{\tan \alpha_1}{\tan \alpha_2}}{\lg \frac{C_1}{C_2}} = \frac{\lg |\tan \alpha_1| - \lg |\tan \alpha_2|}{\lg C_1 - \lg C_2} \quad (\text{II-26}).$$

Từ đồ thị, ta xác định được: $C_1, C_2, \alpha_1, \alpha_2$ nên ta suy ra được: $\lg C_1, \lg C_2, \lg |\tan \alpha_1|, \lg |\tan \alpha_2|$ và thay vào phương trình (II-26), ta suy ra được n.

c. Phương pháp tốc độ đầu:

Bằng thực nghiệm, ta xác định được tốc độ đầu (v_o) của phản ứng; từ đó, ta xác định được bậc phản ứng như sau:

$$v = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^n \Rightarrow v_o = ka^n \quad (\text{II-27}).$$

Ta làm 2 thí nghiệm:

Thí nghiệm 1: với nồng độ đầu là a_1 , ta xác định được $v_{0,1}$.

Thí nghiệm 2: với nồng độ đầu là a_2 , ta xác định được $v_{0,2}$.

Ta có: $v_{0,1} = ka_1^n$ và $v_{0,2} = ka_2^n \Rightarrow \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^n = \frac{v_{0,2}}{v_{0,1}} \Rightarrow n = \frac{\lg v_{0,2} - \lg v_{0,1}}{\lg a_2 - \lg a_1} \quad (\text{II-28}).$

d. Phương pháp dựa vào thời gian nửa phản ứng:

Ta làm nhiều thí nghiệm với các giá trị nồng độ ban đầu a khác nhau mà vẫn thấy $t_{1/2}$ có giá trị xấp xỉ bằng nhau thì ta có thể kết luận phản ứng nghiên cứu là

phản ứng bậc 1, vì như ta đã biết là chỉ có phản ứng bậc 1 mới có thời gian nửa phản ứng là một hằng số, không phụ thuộc vào nồng độ ban đầu ($t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$ = const).

Trong trường hợp chung, khi $n \neq 1$ thì như ta đã biết $t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)ka^{n-1}}$.

Muốn xác định n , ta phải làm hai thí nghiệm sau:

Thí nghiệm 1: với nồng độ ban đầu là a_1 , ta xác định được $t_{1/2,1}$.

Thí nghiệm 2: với nồng độ ban đầu là a_2 , ta xác định được $t_{1/2,2}$.

Từ đó, ta suy ra: $\frac{t_{1/2,1}}{t_{1/2,2}} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{n-1} \Rightarrow n = 1 + \frac{\lg t_{1/2,1} - \lg t_{1/2,2}}{\lg a_2 - \lg a_1}$ (II-29).

VII. Phản ứng thuận nghịch:

1. Nguyên lí về tính độc lập của các phản ứng:

a. Nội dung của nguyên lí về tính độc lập của các phản ứng:

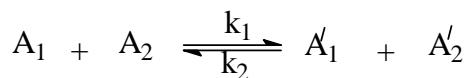
Nếu trong hệ đồng thời xảy ra những phản ứng hóa học khác nhau thì mỗi một phản ứng đều tuân theo đúng định luật tác dụng khối lượng và diễn biến độc lập đối với nhau. Sự biến thiên chung của toàn hệ phản ứng bằng tổng tất cả các biến thiên độc lập đó.

Nguyên lí này áp dụng tốt cho các phản ứng thuận nghịch, phản ứng song song, phản ứng nối tiếp,...

b. Áp dụng nguyên lí về tính độc lập của các phản ứng cho phản ứng thuận nghịch:

+ Định nghĩa phản ứng thuận nghịch: là phản ứng diễn ra đồng thời theo cả hai chiều, nghĩa là phản ứng được cấu tạo bởi hai phản ứng khác nhau diễn ra đồng thời theo hai chiều ngược nhau.

+ Bây giờ, ta xét phản ứng thuận nghịch sau đây:



Tại thời điểm t , đối với phản ứng thuận, ta có: $v_t = k_1 \cdot C_{A_1} \cdot C_{A_2}$ và đối với phản ứng nghịch, ta có: $v_n = k_2 \cdot C_{A'_1} \cdot C_{A'_2}$. Theo nguyên lí về tính độc lập của các phản ứng, ta có tốc độ của toàn bộ phản ứng thuận nghịch trên là:

$$v = v_t - v_n = k_1 \cdot C_{A_1} \cdot C_{A_2} - k_2 \cdot C_{A'_1} \cdot C_{A'_2} \quad (\text{II-30}).$$

Ở phương trình trên, v là tốc độ chung của phản ứng thuận nghịch, v_t và v_n là tốc độ của phản ứng thuận và nghịch tương ứng, k_1 và k_2 là hằng số tốc độ của phản ứng thuận và nghịch tương ứng, $C_{A_1}, C_{A_2}, C_{A'_1}, C_{A'_2}$ là nồng độ của A_1, A_2, A'_1, A'_2 tương ứng ở thời điểm t .

Ở nhiệt độ không đổi, sau một thời gian phản ứng nhất định nào đó thì tốc độ phản ứng thuận bằng tốc độ phản ứng nghịch, tức là $v_t = v_n$; lúc đó, người ta nói rằng phản ứng đang ở trạng thái cân bằng (Cần lưu ý rằng *cân bằng hóa học là cân bằng động, tức là phản ứng vẫn diễn ra theo cả hai chiều nhưng tốc độ bằng nhau*). Khi đó, ta có: $K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{A'_1} \cdot C_{A'_2}}{C_{A_1} \cdot C_{A_2}}$ (II-31), K được gọi là hằng số cân bằng.

Chú ý:

* Trong động hóa học, người ta còn sử dụng đại lượng $K' = 1/K = k_2/k_1$.

* Đối với một phản ứng nào đó có $k_1 >> k_2$ thì $v_t >> v_n$ và lúc đó, ta có thể coi: $v \approx v_t = k_1 \cdot C_{A_1} \cdot C_{A_2}$, có nghĩa là phản ứng được coi là phản ứng một chiều.

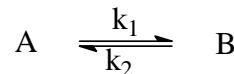
2. Phản ứng thuận nghịch bậc 1 (bậc 1-1):

a. Các ví dụ:



b. Động học của phản ứng thuận nghịch bậc 1-1:

Xét phản ứng:



$$t = 0 \quad a \quad b$$

$$t = t \quad a - x \quad b + x$$

Ta có: $v_t = \frac{dx_1}{dt} = k_1(a - x)$ (II-32) và $v_n = \frac{dx_2}{dt} = k_2(b + x)$ (II-33), trong đó: x_1 và x_2 là phần nồng độ chất A bị mất đi do A biến thành B và phần nồng độ chất B bị mất đi do B biến thành A tương ứng.

Từ phương trình trên, ta suy ra:
 $v = v_t - v_n = \frac{dx_1 - dx_2}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2(b + x) = k_1a - k_2b - (k_1 + k_2)x$
 $= (k_1 + k_2) \left(\frac{k_1a - k_2b}{k_1 + k_2} - x \right)$ (II-34). Đây là phương trình động học ở dạng vi phân của phản ứng thuận nghịch bậc 1-1.

Đặt $\frac{k_1a - k_2b}{k_1 + k_2} = \alpha$, ta có: $\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(\alpha - x)$ (II-35). Lấy tích phân phương trình này, ta được: $k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha}{\alpha - x}$ (II-36). Đây là phương trình động học ở dạng tích phân của phản ứng thuận nghịch bậc 1-1.

$$\text{Vì } k_1/k_2 = K \text{ nên ta suy ra: } \alpha = \frac{Ka - b}{K + 1} \text{ (II-37).}$$

Bằng thực nghiệm, ta sẽ xác định được: $K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{b + x_{cb}}{a - x_{cb}}$ (II-38) và khi biết

được K , ta sẽ xác định được α . Biết α và bằng thực nghiệm, ta xác định được x ở thời điểm t , ta sẽ xác định được $k_1 + k_2$. Biết $k_1 + k_2$ và k_1/k_2 , ta sẽ xác định được k_1 và k_2 .

VIII. Phản ứng song song:

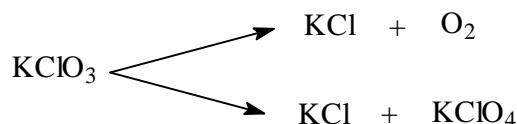
1. Định nghĩa và các ví dụ:

a. Định nghĩa:

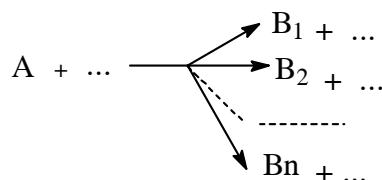
Phản ứng song song là phản ứng mà từ các chất tham gia phản ứng xảy ra đồng thời theo nhiều hướng khác nhau để tạo ra các sản phẩm khác nhau.

b. Các ví dụ:

+ Phản ứng nhiệt phân kaliclorat:



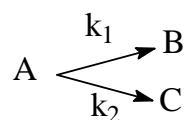
+ Phương trình phản ứng song song ở dạng tổng quát:



2. Động học của phản ứng song song một chiều bậc 1:

a. Động học của phản ứng song song một chiều bậc 1 đơn giản nhất:

Xét phản ứng:



$$\begin{array}{ccc} t = 0 & a & 0 \\ & & 0 \\ t = t & a - x & x_1 \\ & & x_2 \end{array}$$

$$v_{A \rightarrow B} = \frac{dx_1}{dt} = k_1(a - x) \quad (\text{II-39}); \quad v_{A \rightarrow C} = \frac{dx_2}{dt} = k_2(a - x) \quad (\text{II-40}).$$

Phương trình đồng học ở dạng vi phân của phản ứng song song trên là:

$\frac{dx}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} = k_1(a-x) + k_2(a-x) = (k_1 + k_2)(a-x)$ (II-41). Lấy tích phân phương trình trên, ta được: $k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ (II-42). Đây là phương trình động học ở dạng tích phân của phản ứng song song trên. Từ phương trình này, ta suy ra:

$$a-x = a \cdot e^{-(k_1+k_2)t} \quad (\text{II-43}).$$

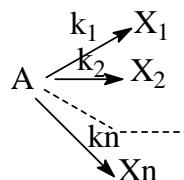
Từ các phương trình (II-39,43), ta có: $dx_1 = k_1 \cdot a \cdot e^{-(k_1+k_2)t} \cdot dt$ (II-44). Lấy tích phân phương trình này, ta được: $x_1 = \frac{ak_1}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1+k_2)t}]$ (II-45).

Tương tự, từ các phương trình (II-40,43), ta cũng tìm được:

$$x_2 = \frac{ak_2}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1+k_2)t}] \quad (\text{II-46}).$$

Từ các phương trình (II-45,46), ta suy ra: $x_1 : x_2 = k_1 : k_2$ (II-47) và $x_{1,t=\infty} = \frac{ak_1}{k_1 + k_2}$ (II-48); $x_{2,t=\infty} = \frac{ak_2}{k_1 + k_2}$ (II-49).

b. *Động học của phản ứng song song một chiều bậc I dạng tổng quát:*



$t = 0$	a	0
		0
		\vdots
		0
$t = t$	$a-x$	x_1
		x_2
		\vdots
		x_n

Ta có phương trình động học ở dạng vi phân của phản ứng trên là:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} + \dots + \frac{dx_n}{dt} = \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^n x_i = (k_1 + k_2 + \dots + k_n)(a-x) = \sum_{i=1}^n k_i(a-x) \quad (\text{II-50}).$$

Lấy tích phân phương trình này, ta được:

$$\sum_{i=1}^n k_i = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (\text{II-51}) \Rightarrow a-x = a \cdot e^{-\sum_{i=1}^n k_i \cdot t} \quad (\text{II-52}).$$

Tương tự như mục 2.8.2.a, ta tìm được các biểu thức sau đây (II-53):

$$x_1 = \frac{ak_1}{\sum_{i=1}^n k_i} \left(1 - e^{-\sum_{i=1}^n k_i \cdot t} \right), \quad x_2 = \frac{ak_2}{\sum_{i=1}^n k_i} \left(1 - e^{-\sum_{i=1}^n k_i \cdot t} \right), \dots \text{ và } x_n = \frac{ak_n}{\sum_{i=1}^n k_i} \left(1 - e^{-\sum_{i=1}^n k_i \cdot t} \right).$$

Từ các phương trình trên, ta suy ra: $k_1: k_2: \dots: k_n = x_1: x_2: \dots: x_n$ (II-54).

3. Ghi chú:

- + Từ việc khảo sát các loại phản ứng song song khác nhau ở trên, ta thấy rằng tỷ lệ nồng độ của các chất sản phẩm trong các hướng khác nhau của phản ứng song song có giá trị không đổi, không phụ thuộc vào thời gian, mặc dù hằng số tốc độ phản ứng của chúng là khác nhau.
- + Đối với phản ứng song song, phản ứng riêng rẽ nào diễn ra với tốc độ lớn nhất, phản ứng đó sẽ quyết định tính chất và tốc độ của toàn bộ phản ứng song song.

IX. Phản ứng nối tiếp:

1. Định nghĩa và các ví dụ:

a. Định nghĩa:

Phản ứng nối tiếp là phản ứng mà từ các chất tham gia phản ứng không biến đổi trực tiếp thành sản phẩm cuối cùng mà hình thành lần lượt một hoặc nhiều chất trung gian.

b. Các ví dụ:

- + Phản ứng xà phòng hóa dietylphthalat bằng kiềm:



- + Phương trình tổng quát của phản ứng nối tiếp là:



và có thể trong giai đoạn nào đó của phản ứng trên là phản ứng thuận nghịch.

2. Động học của phản ứng nối tiếp một chiều bậc một dạng đơn giản nhất:

Xét phản ứng: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$

$$t = 0 \qquad \qquad a \qquad \qquad 0 \qquad \qquad 0$$

$$t = t \qquad \qquad a - x \quad y = x - z \quad z$$

Ta có:

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x) \text{ (II-55)}, \quad \frac{dC_B}{dt} = \frac{dy}{dt} = \frac{d(x - z)}{dt} = k_1(a - x) - k_2(x - z) \text{ (II-56)}$$

$$\text{và } \frac{dC_C}{dt} = \frac{dz}{dt} = k_2(x - z) \text{ (II-57).}$$

Ta cần biết rằng:

$$C_A + C_B + C_C = a \text{ (II-58)} \Rightarrow \frac{dC_A}{dt} + \frac{dC_B}{dt} + \frac{dC_C}{dt} = 0$$

$$\Rightarrow -\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_B}{dt} + \frac{dC_C}{dt} \text{ (II-59)} \text{ hay } \frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt} \text{ (II-60)}$$

a. Xác định sự phụ thuộc của nồng độ từng chất A, B và C vào thời gian:

+ Tìm C_A :

Từ phương trình (II-55), lấy tích phân, ta được: $C_A = a - x = a.e^{-k_1 t}$ (II-61).

+ Tìm $C_C = z$:

Từ các phương trình (II-57,61), ta suy ra:

$$\frac{dz}{dt} = k_2(x - z) = k_2 \cdot a(1 - e^{-k_1 t}) - k_2 z \text{ (II-62).}$$

Giải phương trình vi phân tuyến tính cấp một không thuần nhất này, ta được:

$$C_C = z = a \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right) \text{ (II-63).}$$

+ Tìm C_B :

$$\text{Từ các phương trình (II-58,61,63), ta suy ra: } C_B = y = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right) \text{ (II-64).}$$

b. Đồ thị của phản ứng nối tiếp:

+ Biểu thức tính t_{\max} và $C_{B \max}$:

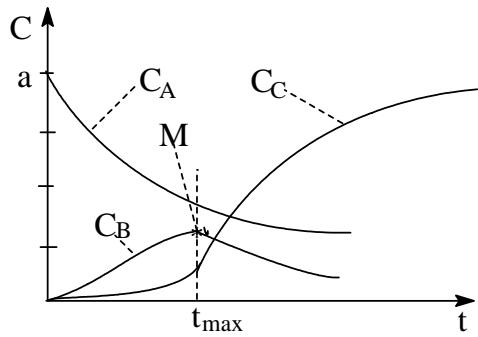
$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{k_1}{k_2}}{k_1 - k_2} = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{k_1 - k_2} \text{ (II-65); } C_{B \max} = a \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \text{ (II-66).}$$

+ Bảng biến thiên:

T	0	t_{\max}	∞
C_A	a	$C_{A t_{\max}}$	0

C_B	0	$C_{B\max}$	0
C_C	0	$C_{Ct\max}$	a

+ Đồ thị của phản ứng nối tiếp trên có dạng như ở H.II.5.



H.II.5: Đồ thị của phản ứng nối tiếp biểu diễn sự phụ thuộc của C_A , C_B và C_C vào t .

c. *Chú ý:*

Trong một dãy những phản ứng nối tiếp, nếu có một phản ứng nào đó chậm nhất so với các phản ứng khác thì tốc độ phản ứng đó sẽ quyết định tốc độ của toàn bộ phản ứng.

CHƯƠNG III. LÝ THUYẾT VỀ CÁC QUÁ TRÌNH SƠ CẤP.

I. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng:

1. Qui tắc Vant'hoff (Vanhöp):

Như chúng ta đã biết, khi tăng nhiệt độ thì tốc độ phản ứng hóa học cũng tăng lên; sự tăng đó, nói chung, là rất lớn.

Để biểu thị sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào nhiệt độ, Vanhöp đã đưa ra qui tắc gần đúng là: “ Khi tăng nhiệt độ thêm 10° thì tốc độ phản ứng tăng từ 2 đến 4 lần, tức là $\gamma = \frac{k_{T+10^\circ}}{k_T} = 2 \div 4$ ”, trong đó γ là hệ số nhiệt độ của tốc độ phản ứng, k_T, k_{T+10° là hằng số tốc độ ở T độ, $T+10$ độ tương ứng.

Qui tắc Vanhöp chỉ là qui tắc gần đúng và cũng chỉ áp dụng được trong một khoảng nhiệt độ nhất định; còn trong khoảng nhiệt độ lớn hoặc ở nhiệt độ cao, qui tắc Vanhöp không áp dụng được nữa.

2. Phương trình Arrhenius (Areniuyt):

Biểu thức phổ biến và chính xác hơn thường được dùng để biểu thị ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng là phương trình Areniuyt.

Sự thiết lập phương trình Areniuyt là dựa vào nhiệt động học như sau:

$$\text{Đối với quá trình đẳng tích, ta có: } \left(\frac{\partial \ln K_C}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (\text{III-1}).$$

$$\text{Đối với quá trình đẳng áp, ta có: } \left(\frac{\partial \ln K_P}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{III-2}).$$

Trong đó K (K_P hoặc K_C) là hằng số cân bằng của phản ứng và $K = \frac{k_1}{k_2}$ (III-3) (k_1

và k_2 là hằng số tốc độ của phản ứng thuận và nghịch tương ứng), $\Delta H, \Delta U$ là hiệu ứng nhiệt đẳng áp, hiệu ứng nhiệt đẳng tích tương ứng, R là hằng số khí, T là nhiệt độ tuyệt đối.

Nếu coi hiệu ứng nhiệt là hiệu của hai mức năng lượng E_1 và E_2 thì, từ các phương trình (III-1,2,3), ta có: $\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_2}{RT^2}$ (III-4). Từ phương trình (III-4), ta suy ra: $\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + C$ (III-5) và $\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + C$ (III-6).

Bằng thực nghiệm, người ta đã tìm được C trong hai phương trình trên bằng không và vì vậy, các phương trình đó được viết lại như sau: $\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2}$ (III-7) và

$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2}$ (III-8). Từ các phương trình này, ta có thể viết thành một phương trình ở dạng chung là: $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$ (III-9).

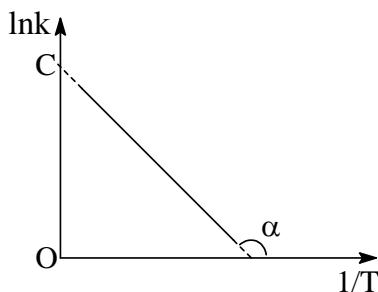
Phương trình (III-9) là phương trình Arrhenius ở dạng thứ nhất - dạng vi phân. Nó biểu thị sự phụ thuộc của hằng số tốc độ k của phản ứng vào nhiệt độ T .

E có thứ nguyên của năng lượng và Arrhenius gọi nó là năng lượng hoạt hóa. E_1 gọi là năng lượng hoạt hóa của phản ứng thuận và E_2 gọi là năng lượng hoạt hóa của phản ứng nghịch.

Nếu lấy tích phân phương trình (III-9), với sự chấp nhận E là một hằng số, không phụ thuộc vào nhiệt độ (ở một khoảng nhiệt độ nhất định), thì ta được:

$$\ln k = \frac{-E}{RT} + B$$

Phương trình (III-10) cũng là phương trình Arrhenius ở dạng thứ hai - dạng tích phân. Từ phương trình (III-10), ta thấy rằng nếu ta biểu diễn sự phụ thuộc của $\ln k$ vào $1/T$ thì đường biểu diễn là một đường thẳng như trên H.III.1.



H.III.1: Sự phụ thuộc của $\ln k$ vào $1/T$.

Từ đồ thị ở H.III.1, ta suy ra được: $B = OC$ và $-\frac{E}{R} = \tan \alpha \Rightarrow E = -R \cdot \tan \alpha$ (III-11).

Như vậy, bằng thực nghiệm, ta có thể dễ dàng xác định được năng lượng hoạt hóa của phản ứng.

Từ phương trình (III-10), nếu ta đặt $B = \ln A$ thì ta có:

$\ln k = \frac{-E}{RT} + \ln A \Rightarrow k = A \cdot e^{\frac{-E}{RT}}$ (III-12). Phương trình này cũng là một dạng của phương trình Arrhenius.

Từ phương trình (III-12), ta rút ra một vài nhận xét sau:

+ Nếu $T = \text{const}$ thì:

- Khi E lớn thì k sẽ bé, nghĩa là tốc độ phản ứng sẽ bé. Ngược lại, khi E bé thì k sẽ lớn, nghĩa là tốc độ phản ứng sẽ lớn.

Điều đó có nghĩa là ở nhiệt độ không đổi, những phản ứng có năng lượng hoạt hóa lớn sẽ xảy ra khó khăn và chậm; nếu năng lượng hoạt hóa quá lớn thì thực tế phản

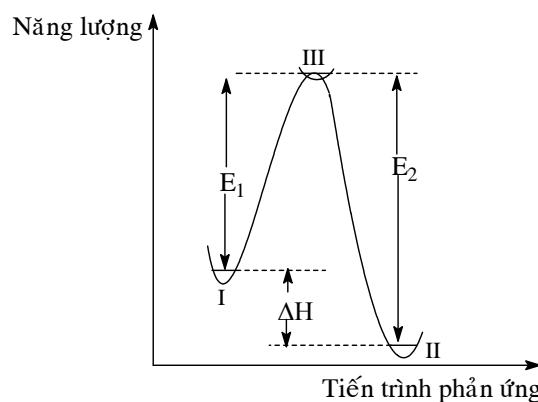
ứng hóa học không xảy ra. Ngược lại, những phản ứng có năng lượng hoạt hóa bé sẽ xảy ra dễ dàng và nhanh.

- Khi E lớn, để phản ứng có thể xảy ra, nghĩa là để có tốc độ đủ lớn, thì phải thực hiện phản ứng ở nhiệt độ cao.

- Đối với những phản ứng có năng lượng hoạt hóa bằng nhau, phản ứng nào được tiến hành ở nhiệt độ cao hơn sẽ xảy ra với tốc độ lớn hơn.

+ Hằng số tốc độ phản ứng và do đó, tốc độ phản ứng sẽ thay đổi mạnh theo nhiệt độ đối với các phản ứng có năng lượng hoạt hóa lớn. Ngược lại, các phản ứng có năng lượng hoạt hóa bé sẽ có tốc độ phản ứng thay đổi rất ít theo nhiệt độ.

+ Đại lượng E trong trường hợp phản ứng đơn giản, xảy ra theo một giai đoạn, là năng lượng dư tối thiểu so với năng lượng trung bình của các phân tử ở nhiệt độ T đã cho mà các phân tử phản ứng cần phải có để tương tác giữa chúng có thể có hiệu quả(xem H.III.2).



H.III.2: Sơ đồ biểu diễn hàng rào năng lượng của phản ứng hóa học.

II. Thuyết va chạm hoạt động và thuyết phức chất hoạt động:

1. Thuyết va chạm hoạt động:

+ Quan điểm của thuyết va chạm:

Để phản ứng hóa học xảy ra, các phân tử tham gia phản ứng, trước hết, phải va chạm với nhau. Tuy nhiên không phải va chạm nào cũng dẫn đến phản ứng mà chỉ những va chạm giữa các phân tử có năng lượng lớn hơn hoặc bằng năng lượng hoạt hóa và phải có định hướng thích hợp đối với nhau mới có hiệu quả.

+ Biểu toán học của thuyết va chạm:

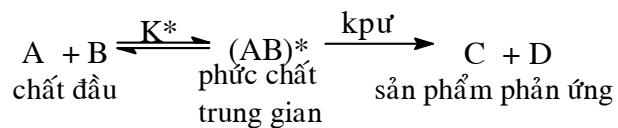
Trên cơ sở quan điểm trên và trên cơ sở lí thuyết động học phân tử, thuyết va chạm đã thiết lập được công thức của mình như sau:

$k = p \cdot Z_0 e^{-E/RT}$ (III-13), trong đó p là thừa số định hướng không gian đặc trưng cho sự định hướng thuận lợi, p thường có giá trị từ 1 đến 10^{-10} và Z_0 là thừa số trước lũy thừa (bằng hằng số).

2. Thuyết phức chất hoạt động:

+ Quan điểm của thuyết này là phản ứng hóa học xảy ra là nhờ sự hình thành từ các tiểu phân tham gia phản ứng một tổ hợp tạm thời-trạng thái chuyển tiếp-gọi là phức chất hoạt động.

Ví dụ:



Phức chất hoạt động không phải là một hợp chất hóa học bền mà nó chỉ là một trạng thái chuyển tiếp của các tiểu phân trong lúc phản ứng, có mức năng lượng cao; do đó, nó không bền, dễ bị phân hủy để tạo thành sản phẩm phản ứng hoặc chất đầu.

+ Biểu thức toán học của thuyết phức hoạt động: $k_{pu'} = \chi \cdot \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R} \cdot e^{-E/RT}$ (III-14).

CHƯƠNG IV. PHẢN ỨNG QUANG HÓA, PHẢN ỨNG DÂY CHUYỀN VÀ KHÁI NIỆM VỀ XÚC TÁC.

I. Phản ứng quang hóa:

1. Khái niệm:

Phản ứng quang hóa là phản ứng xảy ra dưới tác dụng của ánh sáng. Nói chính xác hơn, phản ứng quang hóa là phản ứng xảy ra, trong đó năng lượng cần cho sự diễn biến của phản ứng hoặc cần cho sự kích thích phản ứng được đưa vào hệ phản ứng dưới dạng những dao động điện từ như ánh sáng trông thấy, tia tử ngoại, tia hồng ngoại, ...

Ví dụ:

Các phản ứng tổng hợp như hidrochlorua, phosgen, ...

Phản ứng phân hủy H_2O_2 , $AgCl$, $AgBr$, ...

Các phản ứng oxi hóa, quang hợp, ...

Các hiện tượng mất màu của các chất màu.

2. Một số định luật cơ bản của phản ứng quang hóa:

a. Định luật Grothuss - Draper:

Chỉ những bức xạ nào được hấp thụ bởi hệ phản ứng mới có thể gây nên sự biến đổi hóa học. Tuy vậy, cũng cần hiểu rằng, mặc dù phản ứng quang hóa chỉ xảy ra khi chất phản ứng hấp thụ các bức xạ nhưng không phải hễ có sự hấp thụ bức xạ là có sự biến đổi hóa học. Trong nhiều trường hợp, một phần hoặc toàn bộ bức xạ biến thành nhiệt, nghĩa là năng lượng bức xạ chỉ làm tăng chuyển động nhiệt của các phân tử hấp thụ bức xạ mà thôi. Điều đó có nghĩa là, nếu nói những bức xạ bị hấp thụ đều gây nên phản ứng là không đúng.

b. Định luật Bunsen - Roscoe:

Tác dụng hóa học của bức xạ tỷ lệ thuận với tích số của cường độ ánh sáng (I) và thời gian (t) của nó.

Định luật Bunsen - Roscoe chỉ gần đúng, vì không phải tất cả năng lượng bị hấp thụ đều cung cấp cho quá trình hóa học.

c. Định luật đương lượng quang hóa của Einstein (Anhstanh):

Định luật này là định luật tổng quát và quan trọng nhất đối với phản ứng quang hóa. Định luật này phát biểu như sau: để phản ứng được trong một phản ứng quang hóa, mỗi phân tử chất phải hấp thụ một lượng tử bức xạ đã gây nên phản ứng.

Một mol chất khi chịu sự biến đổi trong phản ứng quang hóa sẽ nhận một năng lượng là: $E = N.h.v$ (jun/mol) (IV-1), trong đó: N là số Avogadro ($\approx 6,02 \cdot 10^{23}$), h là hằng số Planck ($= 6,62 \cdot 10^{-34}$ jun.giây) và v là tần số của bức xạ bị hấp thụ. Mà $v = c / \lambda$ (XI-2), trong đó: c là tốc độ ánh sáng ($\approx 3 \cdot 10^10$ cm/giây) và λ là độ dài

của sóng ánh sáng (tính bằng đơn vị cm). Nhưng thường người ta hay biểu thị độ dài của sóng ánh sáng bằng đơn vị angstron, nghĩa là 10^{-8} cm, nên phương trình (IV-2) được viết là: $v = 10^8 \cdot c / \lambda$ (IV-3).

Từ các phương trình (IV-1,3), ta suy ra:

$$E = \frac{N.h.c}{\lambda} \cdot 10^8 \text{ (J/mol)} \quad (\text{IV-4}) \Rightarrow E = \frac{N.h.c}{4,184.\lambda} \cdot 10^8 \text{ (cal/mol)} \quad (\text{IV-5}).$$

Dựa các giá trị N, h và c vào phương trình (IV-5), sau khi biến đổi, ta được: $E = \frac{2,6859}{\lambda} \cdot 10^5 \text{ (kcal/mol)}$ (IV-6), trong đó: λ tính bằng đơn vị \AA° (angstron).

Từ phương trình này, ta thấy rằng năng lượng do phân tử hấp thụ phụ thuộc vào độ dài sóng của dao động điện từ và tỷ lệ nghịch với nó. Dao động điện từ có độ dài sóng ngắn nhất sẽ có năng lượng lớn nhất và có hoạt động hóa học mạnh nhất.

3. Hiệu suất lượng tử:

Thực nghiệm chỉ ra rằng, trong nhiều trường hợp, số phân tử đã phản ứng trong phản ứng quang hóa không bằng số lượng tử bị hấp thụ. Vì vậy, để đặc trưng cho phản ứng quang hóa, người ta đưa ra khái niệm hiệu suất lượng tử (γ). Hiệu suất lượng tử là tỷ số giữa số phân tử của chất đã phản ứng và số lượng tử ánh sáng bị hấp thụ, tức là:

$$\gamma = \frac{\text{số phân tử của chất đã phản ứng}}{\text{số lượng tử ánh sáng đã bị hấp thụ}}$$

Tùy thuộc vào độ lớn của hiệu suất lượng tử mà người ta chia các phản ứng quang hóa ra thành 4 loại sau đây:

- + Các phản ứng trong đó $\gamma = 1$, ví dụ: sự tạo thành bromciclohexan, sự phân hủy H_2S trong dung dịch benzen, ...
- + Các phản ứng trong đó $\gamma < 1$, ví dụ: sự tạo thành hexabrombenzen, sự phân hủy amoniac, ...
- + Các phản ứng trong đó $\gamma > 1$, ví dụ: sự tạo thành hidrobrmua, sự phân hủy nitơdioxit, ...
- + Các phản ứng trong đó $\gamma >> 1$, ví dụ: phản ứng tạo thành hidroclorua từ hidro và clo, phản ứng clo hóa metan, ...

Theo định luật đương lượng quang hóa thì hiệu suất lượng tử phải bằng 1. Tuy vậy, sự sai lệch của hiệu suất lượng tử so với 1 không có nghĩa là định luật đương lượng quang hóa không đúng.

Qua thực nghiệm, người ta thấy rằng phản ứng quang hóa được tạo thành từ các phản ứng sơ cấp và thường tiếp theo là các phản ứng thứ cấp.

Nguyên nhân của sự sai lệch có thể giải thích như sau:

Trong phản ứng quang hóa sơ cấp, mỗi phân tử bị biến đổi là do sự hấp thụ trực tiếp một lượng tử bức xạ (vì vậy, $\gamma = 1$). Nhưng sau đó thường còn xảy ra phản ứng thứ cấp; phản ứng này không cần nhận năng lượng bức xạ. Các sản phẩm của phản ứng sơ cấp sẽ tiếp tục phản ứng với các chất phản ứng (vì vậy, $\gamma > 1$). Trong những trường hợp những bức xạ do những phân tử chất phản ứng hấp thụ bị tiêu dùng một phần vào những quá trình phụ nào đó (ví dụ: khi va chạm, năng lượng dư của phân tử được truyền sang phân tử của một chất khác) hoặc chúng được những phân tử của các chất khác chứa trong hệ hấp thụ thì $\gamma < 1$.

Như vậy, các sai lệch đều do những quá trình thứ cấp gây ra; còn những quá trình sơ cấp do sự hấp thụ năng lượng bức xạ gây ra thì được mô tả đúng bằng định luật đương lượng quang hóa.

II. Phản ứng dây chuyền:

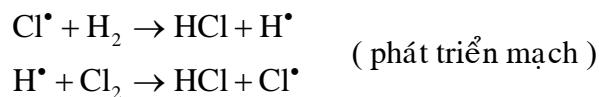
1. Khái niệm:

a. Định nghĩa phản ứng dây chuyền:

Phản ứng dây chuyền là phản ứng mà khi có sự hoạt động hóa (kích thích) một tiểu phân nào đó trong hệ phản ứng thì làm cho không những tiểu phân đó tham gia vào phản ứng mà cả một loạt những tiểu phân khác cũng lần lượt tham gia vào phản ứng.

b. Ví dụ về phản ứng dây chuyền:

Phản ứng tổng hợp hydrochlorua từ hydro và clo là phản ứng dây chuyền có cơ chế như sau:



Theo sơ đồ trên, ta có thể chia phản ứng dây chuyền thành 3 nhóm phản ứng sau đây:

+ Phản ứng sơ cấp (quá trình sinh mạch) hình thành những trung tâm hoạt động (nguyên tử, gốc tự do, ...).

+ Phản ứng thứ cấp (quá trình phát triển mạch) xảy ra giữa những trung tâm hoạt động với phân tử chất tham gia phản ứng và hình thành những trung tâm hoạt động mới, làm cho phản ứng tiến triển từ chu kì này sang chu kì khác, tạo thành mạch phản ứng.

+ Nhóm phản ứng thứ ba làm mất các trung tâm hoạt động dẫn đến sự cắt mạch phản ứng (quá trình ngắt mạch).

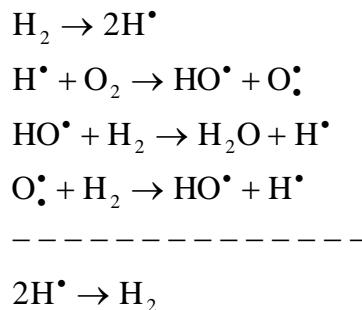
c. Phản ứng dây chuyền:

Người ta chia các phản ứng dây chuyền thành 2 loại sau đây:

+ Phản ứng dây chuyền không phân nhánh: là phản ứng trong đó mỗi tiểu phân hoạt động khi tham gia biến đổi sinh ra không quá một tiểu phân hoạt động mới. Phản ứng tổng hợp hydrochlorua từ clo và hydro là phản ứng dây chuyền không phân nhánh.

+ Phản ứng dây chuyền phân nhánh: là phản ứng trong đó từ một tiểu phân hoạt động sinh ra 2, 3, ... tiểu phân hoạt động mới.

Ví dụ về phản ứng dây chuyền phân nhánh: phản ứng tổng hợp nước từ hidro và oxi xảy ra theo cơ chế sau đây:



2. Đặc điểm của phản ứng dây chuyền:

So với các phản ứng hóa học thông thường, phản ứng dây chuyền có những đặc điểm khác biệt là:

+ Một trong những đặc điểm quan trọng nhất của phản ứng dây chuyền, có ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng, là độ dài mạch, nghĩa là số những phân tử của một chất đầu đã phản ứng nhờ một tác dụng sinh mạch. Về điều này, các phản ứng có thể khác nhau trong những giới hạn rất rộng và độ dài mạch có thể phụ thuộc nhiều vào điều kiện diễn biến của phản ứng. Có những phản ứng độ dài mạch rất bé, chỉ khoảng hai hoặc ba mắt xích; nhưng cũng có những phản ứng có độ dài mạch đạt tới hàng nghìn và hơn thế nữa mắt xích.

Độ dài mạch của một phản ứng phụ thuộc vào quan hệ giữa số tiểu phân hoạt động được hình thành trong một đơn vị thời gian và số tiểu phân đó dùng vào việc hình thành các sản phẩm phản ứng và các quá trình khác; nói cách khác, độ dài mạch phụ thuộc vào quan hệ giữa số mạch sinh ra trong một đơn vị thời gian và số mạch mất đi trong cùng khoảng thời gian đó.

+ Tốc độ phản ứng dây chuyền phụ thuộc vào kích thước, hình dạng và chất liệu làm bình phản ứng.

Các tiểu phân hoạt động có thể bị tiêu phí vào các tương tác phụ. Trong số các tương tác này, sự va chạm với thành bình hoặc với các phân tử trơ trong bình có một vai trò đặc biệt quan trọng. Vì trong các va chạm đó, các phân tử hoạt động thường mất năng lượng dư của chúng và trở thành các phân tử không hoạt động và vì vậy, trong những quá trình đó, người ta thấy có xảy ra sự ngắt mạch. Sự ngắt mạch đó làm

giảm khả năng phát triển xa hơn của phản ứng và trong những trường hợp không thuận lợi thì điều đó có thể làm dừng hẳn phản ứng lại.

+ Phản ứng dây chuyền rất nhạy với sự có mặt của chất lạ. Chỉ cần có dấu vết của chất lạ là có thể làm tăng hay giảm tốc độ phản ứng.

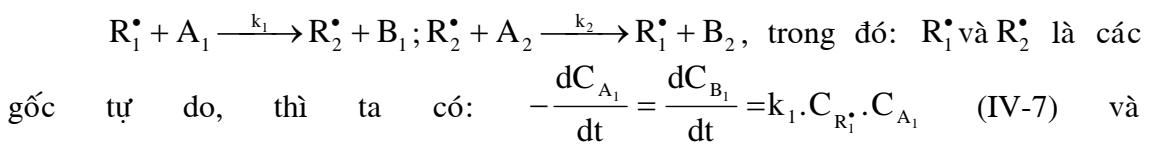
+ Với những phản ứng nổ theo cơ chế dây chuyền có tồn tại một giới hạn áp suất và quá trình nổ chỉ xảy ra trong vùng giới hạn áp suất đó. Nếu áp suất cao hơn hoặc thấp hơn giới hạn đó thì không xảy ra sự nổ.

3. Động học của phản ứng dây chuyền:

a. Động học của phản ứng dây chuyền không phân nhánh:

Phản ứng dây chuyền không phân nhánh là phản ứng phức tạp, chất đầu và sản phẩm phản ứng bị tiêu thụ và tạo thành trong các quá trình phát triển mạch. Do đó, tốc độ phản ứng dây chuyền tính theo một cấu tử nào đó bằng tốc độ của giai đoạn phát triển mạch, trong đó cấu tử nghiên cứu bị tiêu thụ hoặc được tạo thành.

Vì vậy, nếu có một măt xích gồm hai phản ứng thứ cấp, trong đó mỗi phản ứng đều có sự tiêu thụ chất đầu và tạo thành sản phẩm, nghĩa là:



$$-\frac{dC_{A_2}}{dt} = \frac{dC_{B_2}}{dt} = k_2 \cdot C_{R_2^\bullet} \cdot C_{A_2} \quad (\text{IV-8}).$$

Muốn viết phương trình vi phân cho nồng độ gốc tự do, ta phải kể đến tốc độ của phản ứng sinh mạch ($v_{sm} = v_o$) và tốc độ của phản ứng ngắt mạch ($v_{ngm} = v_{R_i^\bullet}$).

Bình thường, phản ứng sinh mạch sẽ tạo ra một trong các gốc tự do nào đó để tham gia vào phản ứng dây chuyền, ví dụ: R_1^\bullet .

Nếu kí hiệu $v_{R_1^\bullet}$ và $v_{R_2^\bullet}$ là tốc độ mất gốc tự do R_1^\bullet và R_2^\bullet thì ta có:

$$\frac{dC_{R_1^\bullet}}{dt} = v_o - k_1 \cdot C_{A_1} \cdot C_{R_1^\bullet} + k_2 \cdot C_{A_2} \cdot C_{R_2^\bullet} - v_{R_1^\bullet} \quad (\text{IV-9}) \text{ và}$$

$$\frac{dC_{R_2^\bullet}}{dt} = k_1 \cdot C_{A_1} \cdot C_{R_1^\bullet} - k_2 \cdot C_{A_2} \cdot C_{R_2^\bullet} - v_{R_2^\bullet} \quad (\text{IV-10}).$$

Vì các gốc tự do là các tiểu phân trung gian rất hoạt động nên trong toàn bộ quá trình phản ứng, nồng độ của chúng được xem như dừng, nghĩa là: $\frac{dC_{R_1^\bullet}}{dt} + \frac{dC_{R_2^\bullet}}{dt} = 0$ nên $v_o = v_{R_1^\bullet} + v_{R_2^\bullet}$ (IV-11).

Như vậy, trong chế độ dừng, tốc độ ngắt mạch bằng tốc độ sinh mạch; vì vậy, nếu xem ngắt mạch chỉ do mất một trong các gốc tự do thì phương trình (IV-11) sẽ là $v_o = v_{R_i^{\bullet}}$ (IV-12).

+ Xét trường hợp ngắt mạch bậc 1 (tức là $R_i^{\bullet} \xrightarrow{k_3} R_{ikh}$) thì ta có: $v_o = k_3 \cdot C_{R_i^{\bullet}}$ (IV-13) và $v_{pu} = k_i \cdot \frac{v_o}{k_3} \cdot C_{A_i}$ (IV-14) (theo các phương trình (IV-7,8,13)).

+ Xét trường hợp ngắt mạch bậc 2 (tức là $2R_i^{\bullet} \xrightarrow{k_3} R_{i2}$) thì ta có: $v_o = 2k_3 \cdot C_{R_i^{\bullet}}^2$ (IV-15) và $v_{pu} = k_i \cdot C_{A_i} \cdot \sqrt{\frac{v_o}{2k_3}}$ (IV-16) (theo các phương trình (IV-7,8,15)).

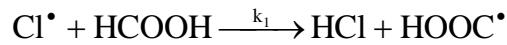
+ Nếu ta chia tốc độ của phản ứng dây chuyền cho tốc độ của phản ứng ngắt mạch hoặc sinh mạch thì ta sẽ thu được độ dài mạch (γ) của phản ứng dây chuyền không phân nhánh là:

- Trường hợp 1: ngắt mạch bậc 1, ta có: $\gamma = \frac{k_i}{k_3} \cdot C_{A_i}$ (IV-17).

- Trường hợp 2: ngắt mạch bậc 2, ta có: $\gamma = \frac{k_i}{\sqrt{2k_3 \cdot v_o}} \cdot C_{A_i}$ (IV-18).

+ Sau đây là một số ví dụ về việc tính tốc độ của phản ứng dây chuyền không phân nhánh:

- Ví dụ 1: Chứng minh rằng phản ứng: $Cl_2 + HCOOH \rightarrow sp$, tuân theo phương trình động học sau: $-\frac{dC_{HCOOH}}{dt} = k \cdot C_{Cl_2} \cdot C_{HCOOH}$, biết rằng cơ chế của phản ứng như sau:

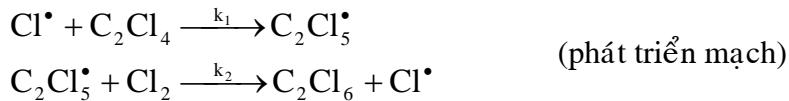
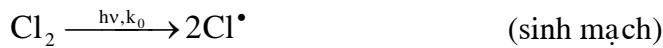




Giải:

Vì ngắt mạch bậc 1 đối với Cl^{\bullet} nên $k_i = k_1$ và $C_{A_i} = C_{HCOOH}$ và vì $v_o = k_o \cdot C_{Cl_2}$ nên ta có: $v_{pu} = k_i \cdot \frac{v_o}{k_3} \cdot C_{A_i} = k_1 \cdot \frac{k_o \cdot C_{Cl_2}}{k_3} \cdot C_{HCOOH} = k \cdot C_{Cl_2} \cdot C_{HCOOH}$, trong đó: $k = \frac{k_o \cdot k_1}{k_3}$.

- Ví dụ 2: Chứng minh phương trình động học của phản ứng clo hóa C_2Cl_4 trong CCl_4 là $-\frac{dC_{C_2Cl_4}}{dt} = k \cdot C_{Cl_2}^{3/2}$, biết rằng cơ chế của phản ứng là:



Giải:

Vì ngắt mạch bậc 2 đối với $\text{C}_2\text{Cl}_5^\bullet$ nên $k_1=k_2$ và $C_{A_i} = C_{\text{Cl}_2}$ và vì $v_o = k_o \cdot C_{\text{Cl}_2}$ nên $v_{\text{ph}} = k_1 \cdot C_{A_i} \cdot \sqrt{\frac{v_o}{2k_3}} = k_2 \cdot C_{\text{Cl}_2} \cdot \sqrt{\frac{k_o \cdot C_{\text{Cl}_2}}{2k_3}} = k \cdot C_{\text{Cl}_2}^{3/2}$, trong đó: $k = k_2 \cdot \left(\frac{k_o}{2k_3}\right)^{1/2}$.

b. *Động học của phản ứng dây chuyền phân nhánh:*

Phương trình động học thường dùng để mô tả cho phản ứng dây chuyền phân nhánh là: $v = \frac{dn}{dt} = v_o + \varphi \cdot n$ (IV-19), trong đó: n là nồng độ tổng cộng của các gốc tự do, v_o là tốc độ sinh mạch, φ là hiệu giữa tốc độ sinh nhánh và tốc độ ngắt mạch.

Nếu cả hai quá trình sinh nhánh và ngắt mạch đều là phản ứng bậc 1 đối với nồng độ gốc tự do thì tốc độ của chúng có thể viết dưới dạng $f \cdot n$ và $q \cdot n$. Khi đó, ta có: $\frac{dn}{dt} = v_o + (f - q)n = v_o - (q - f)n$ (IV-20).

+ Nếu $q > f$ thì hệ phản ứng sẽ có trạng thái nồng độ dừng của gốc tự do sau một thời gian nào đó, nên ta có: $n_d = \frac{v_o}{q - f}$ (IV-21). Ta thấy rằng nếu $f = 0$ thì $n_d = v_o/q$ (IV-22).

Nếu so sánh 2 phương trình (IV-21) và (IV-22) thì ta sẽ thấy rằng nồng độ dừng của phản ứng dây chuyền không phân nhánh nhỏ hơn nồng độ dừng của phản ứng dây chuyền phân nhánh.

+ Nếu $q < f$ thì $f - q > 0$ và lấy tích phân phương trình (IV-19) ở trên, ta được:

$n = \frac{v_o}{\varphi} \left(e^{\varphi t} - 1 \right)$ (IV-23). Từ phương trình này, ta thấy rằng n tăng nhanh theo thời gian và sẽ có nguy cơ dẫn đến sự nổ.

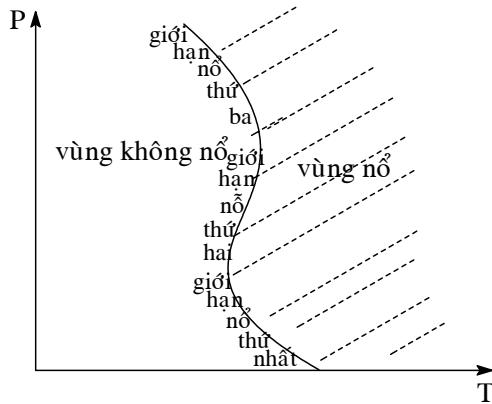
+ Đặc điểm đặc trưng của phản ứng dây chuyền phân nhánh là có hai chế độ diễn biến rất khác nhau như sau:

- Nếu tốc độ của phản ứng ngắt mạch lớn hơn tốc độ của quá trình sinh nhánh thì sẽ có chế độ dừng và trong đa số các trường hợp, tốc độ phản ứng nhỏ đến mức không thể đo được.

- Nếu tốc độ của quá trình sinh nhánh lớn hơn tốc độ của phản ứng ngắt mạch thì tốc độ phản ứng sẽ tăng lên không ngừng và sẽ kết thúc bằng sự nổ.

+ Ta có thể điều khiển chút ít một trong những thông số quyết định đến tốc độ của phản ứng ngắt mạch và tốc độ của quá trình sinh nhánh như áp suất, nhiệt độ, thành

phản hổn hợp, kích thước, hình dạng và trạng thái bình phản ứng, ... Hiện tượng thay đổi chút ít các thông số có thể chuyển từ trạng thái dừng (xảy ra chậm) sang trạng thái nổ (xảy ra nhanh) hoặc ngược lại trong động hóa học gọi là hiện tượng tới hạn hay giới hạn (xem H.IV.1).



H.IV.1: Giới hạn nổ của phản ứng dây chuyền phân nhánh.

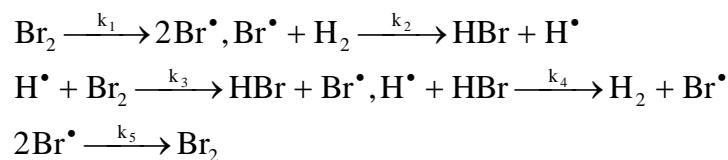
III. Nguyên lý nồng độ ổn định và việc áp dụng nguyên lý này trong việc xác định phương trình động học của phản ứng phức tạp:

1. Nội dung của nguyên lí nồng độ ổn định (hay còn gọi là nguyên lí nồng độ dừng):

Nồng độ chất trung gian (gốc tự do, phức chất hoạt động, ...) sau một thời gian phản ứng được ổn định, tức là đạo hàm của nồng độ của nó theo thời gian bằng không.

2. Áp dụng nguyên lí nồng độ dừng trong việc xác định phương trình động học của phản ứng phức tạp:

Ví dụ: cho phản ứng tổng hợp hidrobromua xảy ra theo cơ chế sau:



$$\text{Hãy chứng minh: } \frac{dC_{\text{HBr}}}{dt} = \frac{k \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{Br}_2}^{1/2}}{1 + k' \cdot \frac{C_{\text{HBr}}}{C_{\text{Br}_2}}}.$$

Giải:

+ Theo cơ chế phản ứng, ta có:

$$\frac{dC_{\text{HBr}}}{dt} = k_2 \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{Br}^\bullet} + k_3 \cdot C_{\text{Br}_2} \cdot C_{\text{H}^\bullet} - k_4 \cdot C_{\text{HBr}} \cdot C_{\text{H}^\bullet}. \quad (\text{a})$$

+ Áp dụng nguyên lí nồng độ dừng đối với H^\bullet và Br^\bullet , ta có:

$$\frac{dC_{H^{\cdot}}}{dt} = 0 = k_2 \cdot C_{H_2} \cdot C_{Br^{\cdot}} - k_3 \cdot C_{Br_2} \cdot C_{H^{\cdot}} - k_4 \cdot C_{HBr} \cdot C_{H^{\cdot}} \quad (b)$$

$$\text{và } \frac{dC_{Br^{\cdot}}}{dt} = 0 = 2k_1 \cdot C_{Br_2} - k_2 \cdot C_{H_2} \cdot C_{Br^{\cdot}} + k_3 \cdot C_{Br_2} \cdot C_{H^{\cdot}} + k_4 \cdot C_{HBr} \cdot C_{H^{\cdot}} - 2k_5 \cdot C_{Br^{\cdot}}^2 \quad (c)$$

+ Từ các phương trình (a, b, c), ta suy ra:

$$\frac{dC_{HBr}}{dt} = \frac{2k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} \cdot C_{H_2} \cdot C_{Br_2}^{1/2}}{1 + \frac{k_4}{k_3} \cdot \frac{C_{HBr}}{C_{Br_2}}} = \frac{k \cdot C_{H_2} \cdot C_{Br_2}^{1/2}}{1 + k' \cdot \frac{C_{HBr}}{C_{Br_2}}}, \text{ trong đó:}$$

$$k = 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} \text{ và } k' = \frac{k_4}{k_3} \text{ (điều phải chứng minh).}$$

IV. Khái niệm về xúc tác:

1. Định nghĩa:

Xúc tác là hiện tượng thay đổi tốc độ phản ứng gây ra do tác dụng của một số chất gọi là chất xúc tác. Chất được gọi là chất xúc tác khi chất này sau khi tham gia vào quá trình phản ứng thì cuối cùng không bị thay đổi về lượng cũng như về chất.

Chất xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng gọi là chất xúc tác dương và thường gọi là chất xúc tác.

Chất xúc tác làm giảm tốc độ phản ứng gọi là chất xúc tác âm và thường gọi là chất ức chế.

Có một số chất, dù lượng rất bé, khi có mặt trong hệ phản ứng thì làm giảm hoặc mất khả năng hoạt động của chất xúc tác, gọi là chất đầu độc xúc tác.

Ngược lại, có một số chất, khi có mặt trong hệ thì làm tăng hoạt tính của chất xúc tác, gọi là chất kích thích hay còn gọi là chất mang.

Người ta chia các phản ứng xúc tác thành phản ứng xúc tác đồng thể và phản ứng xúc tác dị thể.

Phản ứng xúc tác đồng thể là phản ứng trong đó chất xúc tác nằm cùng pha với các chất tham gia phản ứng. Chất xúc tác cho loại phản ứng này thường là các dung dịch acid, baz, muối của kim loại chuyển tiếp.

Ví dụ: phản ứng iod hóa aceton nhờ xúc tác acid.

Phản ứng xúc tác dị thể là phản ứng trong đó chất xúc tác nằm khác pha với các chất tham gia phản ứng. Chất xúc tác cho loại phản ứng này thường là chất rắn (thường là kim loại và oxit kim loại) và phản ứng sẽ xảy ra trên bề mặt chất xúc tác.

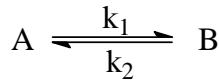
Ngoài ra, còn có loại phản ứng xúc tác men, trong đó men là chất xúc tác.

2. *Đặc điểm của hiện tượng xúc tác:*

- + Có tính chọn lọc cao: mỗi chất xúc tác thường chỉ xúc tác cho một phản ứng nhất định hoặc một loại phản ứng nhất định.
- + Chất xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng chứ không làm dịch chuyển cân bằng hóa học, tức là chất xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng thuận bao nhiêu lần thì cũng làm tăng tốc độ phản ứng nghịch bấy nhiêu lần.
- + Chất xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng của những phản ứng vốn dĩ có khả năng xảy ra mặc dù hết sức chậm chạp không gây nên phản ứng, tức là chất xúc tác làm giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng chứ không làm thay đổi trạng thái đầu và trạng thái cuối (ΔG không đổi).

* BÀI TẬP ĐỘNG HÓA HỌC *

BÀI 1: Hằng số cân bằng của phản ứng thuận nghịch sau đây:



là 10, còn hằng số tốc độ của phản ứng thuận $k_1 = 0,2 \text{ s}^{-1}$.

Hãy xác định thời gian để $C_A = C_B$, biết rằng ban đầu chỉ có A.

GIẢI:

$$\text{Ta có: } k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha}{\alpha - x}; K = k_1/k_2 = 10 \text{ và } k_1 = 0,2 \text{ s}^{-1} \Rightarrow k_2 = 0,02 \text{ s}^{-1}.$$

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{K \cdot a - b}{K + 1} = \frac{10a - 0}{10 + 1} = 10a / 11. \quad \text{Vì } C_A = C_B \text{ nên ta suy ra: } a - x = x \Rightarrow a - x = \\ &x = a/2. \quad \text{Ta suy ra: } t = \frac{1}{0,2 + 0,02} \ln \frac{10a / 11}{10a / 11 - a / 2} \approx 3,63 \text{ (séc).} \end{aligned}$$

BÀI 2: Cho phản ứng nối tiếp: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, có các thông số đặc trưng sau đây:

Khi nồng độ chất B đạt cực đại thì $\frac{C_A}{C_B} = 4,5$; còn thời gian để độ biến đổi

chất A là 25% là 85 séc.

Hãy tính k_1 và k_2 .

GIẢI:

$$+ \text{ Như chúng ta đã biết, } C_{A_{t_{\max}}} = a \cdot \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_1}{k_2 - k_1}} \quad (\text{a}), \quad C_{B_{\max}} = a \cdot \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \quad (\text{b}) \quad \text{và}$$

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} \quad (\text{c}).$$

$$+ \text{ Từ các phương trình (a, b) và bài ra, ta có: } \frac{C_{A_{t_{\max}}}}{C_{B_{\max}}} = \frac{k_2}{k_1} = 4,5 \quad (\text{d}).$$

+ Theo bài ra, khi $t = 85 \text{ s}$ thì $x = 25\% \cdot a$ nên từ phương trình (c), ta có:

$$k_1 = \frac{1}{85} \ln \frac{a}{a - 0,25a} \approx 3,38 \cdot 10^{-3} \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad (\text{e}).$$

+ Từ các phương trình (d, e), ta suy ra: $k_2 = 15,21 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

BÀI 3: Cho hằng số tốc độ của phản ứng xà phòng hóa etylacetat bằng xút ở nhiệt độ làm thí nghiệm là 3 l/mol.phút.

Tính thời gian để xà phòng hóa được 50% etylacetat ở nhiệt độ đó, nếu trộn 1 lít dung dịch $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ $\frac{1}{20}$ M với ...

1. 1 lít dung dịch NaOH $\frac{1}{20}$ M. 2. 1 lít dung dịch NaOH $\frac{1}{10}$ M.

3. 1 lít dung dịch NaOH $\frac{1}{25}$ M. 4. 4 lít dung dịch NaOH $\frac{1}{20}$ M.

5. 0,5 lít dung dịch NaOH $\frac{1}{15}$ M. 6. 2 lít dung dịch NaOH $\frac{1}{40}$ M.

GIẢI:

+ Công thức tính:

$$t = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) \quad (\text{a}) \quad (\text{khi nồng độ ban đầu của các chất giống nhau});$$

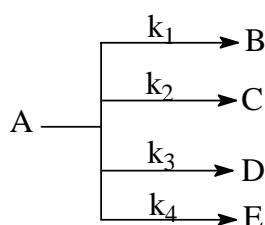
$$t = \frac{1}{k(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (\text{b}) \quad (\text{khi nồng độ ban đầu của các chất khác nhau}).$$

+ Tính toán:

Gọi a và b là nồng độ ban đầu của xút và etylacetat; theo bài ra, ta có: $x = 50\% \cdot b$.

1. Áp dụng công thức (a), ta tính được: $t \approx 13,33$ phút ($=13$ phút 20 giây).
2. Áp dụng công thức (b), ta tính được: $t \approx 5,41$ phút.
3. Áp dụng công thức (b), ta tính được: $t \approx 19,18$ phút.
4. Áp dụng công thức (b), ta tính được: $t \approx 6,22$ phút.
5. Áp dụng công thức (b), ta tính được: $t \approx 20,8$ phút.
6. Áp dụng công thức (a), ta tính được: $t = 20$ phút.

BÀI 4: Cho phản ứng song song sau:



Ở thời điểm t bằng 10 giây, C_A, C_B, C_C, C_D, C_E tương ứng là 0,5 mol/l, 0,03 mol/l, 0,02 mol/l, 0,3 mol/l, 0,15 mol/l. Biết ban đầu, nồng độ các chất B, C, D, E đều bằng không.

Hãy tính k_1, k_2, k_3 và k_4 theo đơn vị phút⁻¹.

GIẢI:

+ Công thức:

$$k_1 + k_2 + k_3 + k_4 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{oA}}{C_A}$$

$$C_{oA} = C_A + C_B + C_C + C_D + C_E$$

$$k_1 : k_2 : k_3 : k_4 = C_B : C_C : C_D : C_E$$

+ Tính toán: thay các dữ kiện bài ra vào các công thức trên; sau đó, giải hệ các phương trình, ta tính được k_1, k_2, k_3 và k_4 tương ứng là 0,2496 phút⁻¹, 0,1664 phút⁻¹, 2,496 phút⁻¹ và 1,248 phút⁻¹.

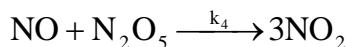
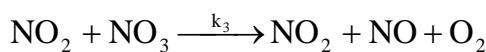
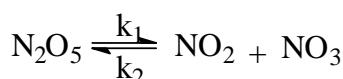
BÀI 5: Nồng độ các chất A, B và C trong dung dịch X đều là a mol/l. Sau 1000 giây, một nửa lượng chất A đã phản ứng.

Nếu phản ứng xảy ra trong dung dịch X là phản ứng bậc một, bậc hai, bậc ba và bậc không thì sau 2000 giây sẽ còn lại bao nhiêu % chất A so với ban đầu?

GIẢI:

Ta xét các loại phản ứng bậc 1, 2, 3 và 0 (sử dụng phương trình động học ở dạng tích phân khi nồng độ ban đầu của các chất giống nhau) thì ta sẽ thu được đáp số tương ứng với phản ứng bậc 1, 2, 3 và 0 là 25%, 33,33%, 37,8% và 0%.

BÀI 6: Cho phản ứng nhiệt phân khí N_2O_5 xảy ra theo cơ chế sau:



Hãy áp dụng nguyên lí nồng độ dừng đối với NO_3 và NO để tìm phương trình tính tốc độ của phản ứng có cơ chế trên.

$$\text{ĐÁP SỐ: } -\frac{dC_{N_2O_5}}{dt} = \frac{2k_1 \cdot k_3}{k_2 + k_3} \cdot C_{N_2O_5}.$$

Phân II. ĐIỆN HÓA HỌC.

CHƯƠNG V. DUNG DỊCH CÁC CHẤT ĐIỆN GIẢI.

I. Tính chất chung của dung dịch:

1. Độ giảm áp suất tương đối của dung môi trên dung dịch so với dung môi nguyên chất là:

$$\frac{P_1^o - P_1}{P_1^o} = N_2 \quad (V-1), \text{ trong đó } P_1^o \text{ và } P_1 \text{ là áp suất hơi bão hòa của dung môi tinh}$$

khiết và của dung môi trên dung dịch tương ứng, N_2 là nồng độ phần mol của chất tan trong dung dịch.

2. Độ tăng nhiệt độ sôi và độ hạ nhiệt độ đông đặc của dung dịch so với dung môi nguyên chất là:

$\Delta T_S = T_S - T_S^o = E_S \cdot m_2$ (V-2), $\Delta T_d = T_d^o - T_d = E_d \cdot m_2$ (V-3), trong đó $\Delta T_{S(d)}$ là độ tăng nhiệt độ sôi (độ hạ nhiệt độ đông đặc), T_S và T_S^o là nhiệt độ sôi của dung dịch và dung môi tương ứng, T_d và T_d^o là nhiệt độ đông đặc của dung dịch và dung môi tương ứng, E_S và E_d là hằng số nghiệm sôi và nghiệm lạnh tương ứng, m_2 là nồng độ molan của chất tan trong dung dịch.

3. Áp suất thẩm thấu của dung dịch là:

$\Pi = C_2 \cdot RT$ (V-4), $C_2 = n_2 / V$, trong đó Π là áp suất thẩm thấu, n_2 là số mol chất tan, V là thể tích dung dịch, C_2 là nồng độ mol của chất tan, R là hằng số khí và T là nhiệt độ tuyệt đối.

II. Dung dịch các chất điện giải:

1. Tính chất của dung dịch các chất điện giải:

+ Độ dẫn điện khá cao do trong dung dịch có các ion tự do.

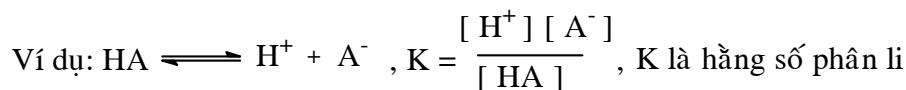
+ Đối với dung dịch các chất điện giải, ta có các hệ thức sau:

$\Delta P = P_1^o - P_1 = i \cdot P_1^o \cdot N_2$ (V-5); $\Delta T_{S(d)} = i \cdot E_{S(d)} \cdot m_2$ (V-6); $\Pi = i \cdot C_2 \cdot RT$ (V-7), trong đó: $i \geq 1$ và khi dung dịch vô cùng loãng thì i là 1 số nguyên đơn giản 2, 3, 4, ... còn bình thường i là số thập phân.

2. Thuyết Areinuyt về sự điện li:

+ Các phân tử chất tan trong các dung dịch chất điện giải chịu sự phân li thành những ion dương (cation) và ion âm (anion). Các ion này sẽ tham gia vào sự dẫn điện.

+ Sự phân li được coi như là 1 phản ứng hóa học, tuân theo định luật tác dụng khối lượng như những phản ứng hóa học khác.



+ Các chất điện giải trong dung dịch có độ phân li nhất định tùy thuộc vào tính chất của chúng. Độ phân li α được định nghĩa là tỉ số giữa số phân tử đã phân li n' và tổng số phân tử lúc đầu n , tức là $\alpha = n'/n$ ($0 \leq \alpha \leq 1$).

Thuyết Areniuyt giải thích được sự sai lệch giữa dung dịch nói chung và dung dịch các chất điện giải là: do sự phân li của các phân tử chất tan mà làm cho số tiểu phân thực tế trong dung dịch chất điện giải tăng lên so với khi không có sự phân li và vì vậy, độ giảm áp suất hơi tương đối của dung môi trên dung dịch tăng lên, độ hạ nhiệt độ đồng đặc, độ tăng nhiệt độ sôi và áp suất thẩm thấu tăng lên.

Mối liên hệ giữa hệ số đẳng trương i và độ phân li α như sau: $i=1+\alpha(\gamma-1)$ (V-8), trong đó γ là số ion do 1 phân tử phân li ra.

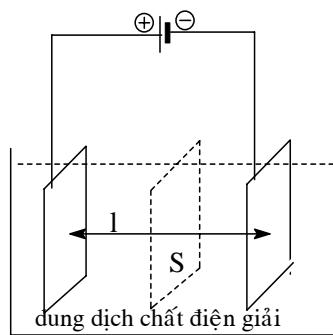
Ví dụ: * Dung dịch NaCl loãng có $i=1+1(2-1)=2$.

* Dung dịch K_3PO_4 loãng có $i=1+1(4-1)=4$.

III. Độ dẫn điện của dung dịch chất điện giải:

+ Khi có dòng điện 1 chiều đi qua chất dẫn điện loại 2, lượng điện được chuyển về các điện cực là nhờ các ion tự do. Những ion dương (cation) chuyển về điện cực âm (catod), còn những ion tích điện âm (anion) chuyển về điện cực dương (anod).

+ Điện trở trong dung dịch chất điện giải (R) cũng giống như trong bất kì chất dẫn điện nào phụ thuộc vào bản chất của chất dẫn điện, tiết diện ngang và chiều dài của nó, tức là $R=\rho \cdot l/s$, trong đó ρ là điện trở riêng của chất dẫn điện phụ thuộc vào bản chất của nó, l là chiều dài và s là tiết diện ngang (xem H.V.1).



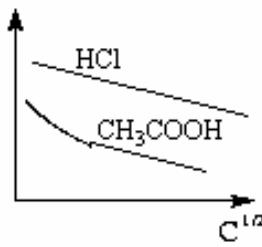
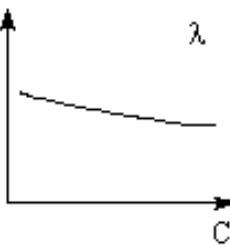
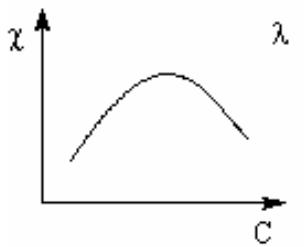
H.V.1: Sơ đồ điện trở của dung dịch chất điện giải.

Khi $l=1\text{cm}$ và $s=1\text{cm}^2$ thì $R=\rho$. Như vậy, điện trở riêng là điện trở của 1 chất dẫn điện có chiều dài 1cm và có tiết diện ngang là 1cm^2 .

+ Trong điện hóa, người ta thường đánh giá tính chất dẫn điện của chất dẫn điện bằng đại lượng nghịch đảo của điện trở riêng và được gọi là độ dẫn điện riêng (χ).

$$\chi = \frac{1}{\rho} \quad (\text{V-9}), \text{ độ dẫn điện riêng có thứ nguyên là } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

+ Sự phụ thuộc của độ dẫn điện riêng vào nồng độ dung dịch như sau: $\chi = \text{const.} \alpha \cdot C$ (V-10) và đồ thị $\chi-C$ sẽ là một đường cong có cực đại có dạng như trên H.V.2.



H.V.2: Đồ thị $\chi-C$ H.V.3: Đồ thị $\lambda-C$ H.V.4: Đồ thị $\lambda-C^{1/2}$.

+ Để tiện lợi hơn trong việc nghiên cứu, người ta thường sử dụng cái gọi là độ dẫn điện đương lượng. Độ dẫn điện đương lượng liên hệ với độ dẫn điện riêng theo hệ thức:

$$\lambda = 1000\chi / C \quad (\text{V-11}), \text{ trong đó } C \text{ là nồng độ đương lượng. Thứ nguyên của độ dẫn điện đương lượng là } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dlg}^{-1}.$$

Độ dẫn điện đương lượng phụ thuộc vào nồng độ dung dịch (xem H.V.3). Khi nồng độ dung dịch giảm thì độ dẫn điện đương lượng tăng. Với sự pha loãng dung dịch, độ dẫn điện sẽ tăng lên đến 1 giá trị giới hạn nào đó. Giá trị giới hạn của độ dẫn điện đương lượng gọi là độ dẫn điện khi pha loãng vô cùng và được kí hiệu là λ_∞ hay λ_o . Khi $C \rightarrow 0$ thì $\alpha \rightarrow 1$, nghĩa là chất điện giải phân li hoàn toàn, lúc đó ta có λ_o . Ngược lại, khi C tăng thì α giảm, do đó λ giảm.

Sự phụ thuộc của độ dẫn điện đương lượng của chất điện giải mạnh vào nồng độ có dạng như trên H.V.4 và đã được Conraus đưa ra công thức thực nghiệm sau đây:

$$\lambda = \lambda_o - A \cdot C^{1/2} = \lambda_o - A_1 \cdot C^{1/2} - A_2 \cdot C^{1/2} \quad (\text{V-12}), \text{ trong đó } A, A_1 \text{ và } A_2 \text{ là các hằng số kinh nghiệm.}$$

+ Độ dẫn điện không những phụ thuộc vào tổng số ion có mặt trong dung dịch mà còn phụ thuộc vào độ nhớt của dung dịch và nhiệt độ.

- Khi tăng nồng độ thì độ nhớt của dung dịch tăng; do đó, làm giảm tốc độ chuyển động của các ion và vì vậy, độ dẫn điện giảm.

- Khi tăng nhiệt độ thì độ nhớt của dung dịch giảm, do đó độ dẫn điện tăng (khác với chất dẫn điện loại 1).

+ Độ dẫn điện khi pha loãng vô cùng của chất điện giải bằng tổng độ dẫn điện khi pha loãng vô cùng của các ion tạo nên chất điện giải đó, tức là: $\lambda_o = \lambda_{o+} + \lambda_{o-}$ (V-13).

IV. Phương pháp đo độ dẫn điện và ứng dụng của nó:

1. Phương pháp đo:

a. Điều kiện:

Để đo độ dẫn điện của dung dịch chất điện giải cần phải:

+ Đo được nhiệt độ chính xác và giữ được nhiệt độ không đổi trong suốt quá trình đo.

+ Loại trừ được sự phân cực điện cực.

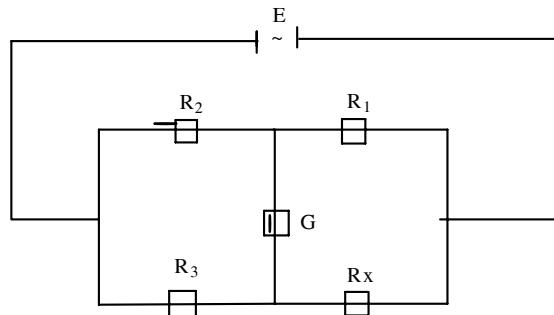
+ Đo chính xác các đại lượng điện.

b. Nguyên tắc:

Dùng cầu Vettlon để đo điện trở của dung dịch, từ đó suy ra độ dẫn điện.

c. Cấu tạo của cầu Vettlon:

Được nêu ra trên H.V.5.



H.V.5: Sơ đồ cấu tạo của cầu Vettlon gồm: E là nguồn điện xoay chiều, R₁ và R₂ là các biến trớ, R₃ là điện trở so sánh đã biết, R_x là điện trở của dung dịch cần đo, G là dụng cụ đo “điểm không” của dòng điện (ống nghe, galvanomet, ...).

d. Cách đo:

Điều chỉnh R₁ và R₂ sao cho dòng điện đi qua G=0, lúc đó ống nghe không kêu hay kêu nhỏ nhất, ta đạt được cân bằng cầu. Theo định luật Kiếcsőp (Kirchhoff), ta có: $R_x/R_3 = R_1/R_2 \rightarrow R_x = R_1 \cdot R_3 / R_2$. Mà $R_x = 1/S \cdot \chi$ nên suy ra: $\chi = l/S \cdot R_x$.

Việc xác định l/S trong thực tế là rất khó chính xác nên người ta thường cố định l/S=k gọi là hằng số bình và xác định nó nhờ vào việc đo điện trở của 1 dung dịch mẫu đã biết chính xác độ dẫn điện χ_m .

Ta có: $R_m = l/S \cdot \chi_m = k/\chi_m \rightarrow k = R_m \cdot \chi_m \rightarrow \chi = R_m \cdot \chi_m / R_x$ (V-14). Từ giá trị của χ , ta có thể suy ra λ .

2. Ứng dụng của việc đo độ dẫn điện:

a. Xác định độ phân li α của chất điện giải yếu: $\alpha = \lambda_C / \lambda_0 = \lambda_C / (\lambda_{0+} + \lambda_{0-})$.

Nhờ vào việc đo độ dẫn điện, ta xác định được λ_C , còn λ_{0+} và λ_{0-} có sẵn trong các bảng tra cứu của sổ tay hóa học, ta dễ dàng xác định được α .

b. Xác định độ tan của chất ít tan:

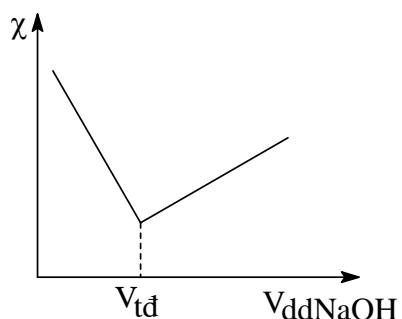
Nếu gọi S là độ tan của chất ít tan (đương lượng gam/lit) thì ta có:

$\lambda = \chi \cdot 1000 / C = \chi \cdot 1000 / S$. Vì chất ít tan nên dung dịch bão hòa của nó là dung dịch rất loãng và vì vậy, $\lambda \approx \lambda_o$ và do đó, $S = \chi \cdot 1000 / \lambda_o = \chi \cdot 1000 / (\lambda_{o+} + \lambda_{o-})$.

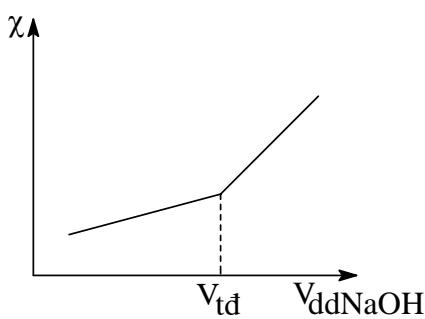
c. Chuẩn độ dãy điện kế:

+ Nguyên tắc của phương pháp chuẩn độ này là dựa vào sự khác nhau về độ dãy điện của các ion. Trong quá trình chuẩn độ, tại điểm tương đương, độ dãy điện sẽ có sự thay đổi đột ngột.

+ Ví dụ: Khi chuẩn độ dung dịch HCl bằng dung dịch NaOH, dung dịch CH₃COOH bằng dung dịch NaOH thì đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của độ dãy điện (χ) vào thể tích dung dịch NaOH cho vào như trên H.V.6, H.V.7 tương ứng.



H.V.6



H.V.7

CHƯƠNG VI. NGUYÊN TỐ GANVANIC.

I. Các khái niệm mở đầu:

+ Điện cực: là kim loại nằm tiếp xúc với dung dịch chất điện phân.

Ví dụ: Zn / Zn²⁺, Cu / Cu²⁺, ...

+ Nguyên tố ganvanic: là hệ các điện cực khác nhau bị ngăn cách bởi 1 lớp dung dịch chất điện phân, có khả năng sinh công điện, được dùng làm nguồn điện.

Ví dụ: nguyên tố Danien-Jacobi là nguyên tố ganvanic được tạo thành từ 2 kim loại Zn và Cu nhúng trong 2 dung dịch muối của chúng (Cu/Cu²⁺ và Zn/Zn²⁺) và các dung dịch tiếp xúc với nhau qua màng ngăn xốp.

+ Cách viết cấu tạo của nguyên tố ganvanic:

- Ranh giới kim loại-dung dịch được kí hiệu bằng 1 nét đứng, ranh giới dung dịch-dung dịch được kí hiệu bằng 2 nét đứng.

- Từ trái sang phải lần lượt người ta đặt điện cực âm, dung dịch của điện cực âm, cầu nối, dung dịch của điện cực dương và cuối cùng là điện cực dương.

Ví dụ: nguyên tố Danien-Jacobi được viết là: (-) Zn/Zn²⁺//Cu²⁺/Cu (+).

+ Thế điện cực: là thế xuất hiện trên ranh giới kim loại-dung dịch của điện cực. Thế điện cực có thể xác định được bằng cách đo sức điện động của nguyên tố ganvanic được cấu tạo gồm điện cực đó và điện cực so sánh có thể đã biết (điện cực hydro tiêu chuẩn có thể bằng không, điện cực calomen có thể bằng 0,2412vôn, ...).

+ Sức điện động của nguyên tố ganvanic: là hiệu của 2 thế điện cực.

Ví dụ: nguyên tố Danien-Jacobi có sức điện động:

$$E = \varphi_+ - \varphi_- = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

II. Thế của từng điện cực:

Thế của từng điện cực riêng biệt được đo bằng cách so sánh nó với 1 điện cực khác tạo thành nguyên tố ganvanic. Điện cực so sánh là điện cực có thể đã biết và tương đối ổn định (thường là điện cực hydro hoặc điện cực calomen). Nếu điện cực so sánh là điện cực hydro tiêu chuẩn thì dấu của thế điện cực là dấu dương nếu trong nguyên tố này điện cực nghiên cứu là điện cực dương và ngược lại, là âm nếu điện cực nghiên cứu là điện cực âm. Vì sức điện động luôn luôn dương ($\Delta G = -nFE < 0$, quá trình tự diễn biến) nên để tính sức điện động của nguyên tố ganvanic dựa vào thế điện cực, ta cần phải lấy thế của điện cực dương (có thể dương hơn hoặc ít âm hơn) trừ đi thế của điện cực âm (có thể ít dương hơn hoặc âm hơn).

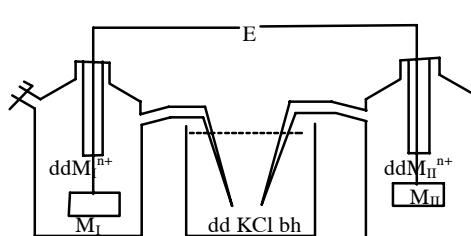
III. Phương pháp đo sức điện động:

1. Nguyên tắc:

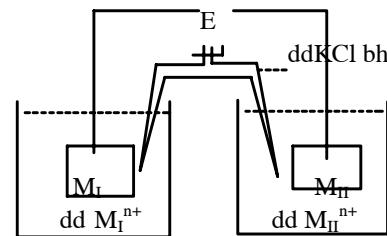
Các nguyên tắc thường dùng để đo sức điện động của nguyên tố galvanic (E) đều dựa trên phương pháp bổ chính Poggendorff. Ưu điểm của phương pháp này là ở chỗ nhờ phương pháp bổ chính Poggendorff, ta có thể xác định được E khi mạch hở, nói khác đi khi dòng điện không chạy qua nguyên tố galvanic. Nguyên tố galvanic chỉ có thể coi là thuận nghịch khi có 1 dòng điện vô cùng nhỏ chạy qua nguyên tố. Do đó, nguyên tố galvanic ở trạng thái mạch hở là điều kiện lí tưởng để đo E của nó làm việc thuận nghịch.

2. Bình đo E:

H.VI.1 hoặc H.VI.2.



H.VI.1



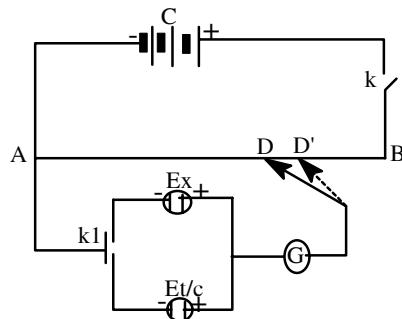
H.VI.2

3. Dụng cụ dùng để đo E (điện thế kế) và cách đo E:

Dụng cụ dùng để đo E được vẽ trên H.VI.3 gồm 1 nguồn điện C nối xuống các đầu của một dây dẫn đồng nhất AB có điện trở cao. Nguồn điện C là accu có sức điện động ổn định và lớn hơn sức điện động cần đo. Nguyên tố Ex nối đầu âm với điểm A là điểm nối với đầu âm của accu. Điện cực thứ 2 (điện cực dương) của nguyên tố galvanic được nối qua điện kế G tới con chìa D. Con chìa D sẽ dịch chuyển trên dây AB đến khi dòng điện qua G bằng không (kim điện kế G chỉ số không). Sự sụt thế trên đoạn AD trong mạch accu C sẽ bổ chính một cách chính xác sức điện động của nguyên tố Ex.

Ta bật công tắc k1 sang phía nguyên tố chuẩn Et/c có sức điện động đã biết chính xác. Để kim điện kế G chỉ số không phải dịch chuyển con chìa D sang vị trí mới trên đoạn AB là D'. Sự sụt thế trên đoạn AD'sẽ bổ chính 1 cách chính xác sức điện động của nguyên tố Et/c.

Vì dây dẫn AB đồng nhất nên ta có: $E_x/E_{accu} = AD/AB$ và $E_{t/c}/E_{accu} = AD'/AB$; suy ra: $E_x = E_{t/c} \cdot AD/AD'$.



H.VI.3

IV. Các quá trình xảy ra trong nguyên tố galvanic:

1. Các phản ứng điện cực và phản ứng chung:

Trong nguyên tố galvanic, điện cực nào có thế âm hơn hoặc ít dương hơn sẽ là điện cực âm; ở điện cực đó, sẽ có sự chuyển ion kim loại vào dung dịch, tức là kim loại bị hòa tan hay còn gọi là bị oxihóá; còn điện cực có thế dương hơn hoặc ít âm hơn sẽ là điện cực dương và sẽ bị khử (tạo ra trên điện cực kim loại hoặc khí,...). Kết quả của 2 phản ứng điện cực là cho ta 1 dòng điện chạy qua dây dẫn kim loại.

Như vậy, ở điện cực âm, xảy ra quá trình oxihóá và ở điện cực dương, xảy ra quá trình khử; do vậy, phản ứng chung trong nguyên tố galvanic là phản ứng oxihóá-khử.

Ví dụ: nguyên tố Daniell-Jacobi (- Zn/Zn²⁺//Cu²⁺/Cu +):

(-)Zn=Zn²⁺+2e, quá trình oxihóá (Zn bị tan ra);

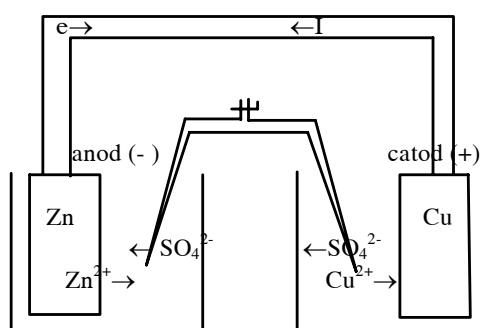
(+) Cu²⁺+2e=Cu, quá trình khử (Cu kết tủa trên điện cực Cu);

và phản ứng chung: Zn+Cu²⁺=Zn²⁺+Cu.

2. Chiều dòng điện:

Trong nguyên tố galvanic, do các phản ứng điện cực mà làm cho các e chuyển qua dây dẫn kim loại từ điện cực có thế âm hơn hoặc ít dương hơn (diện cực âm) sang điện cực có thế ít âm hơn hoặc dương hơn (diện cực dương); do đó, dòng điện trong dây dẫn sẽ đi từ điện cực dương sang điện cực âm.

Ví dụ: nguyên tố -Zn /Zn²⁺/Cu²⁺/Cu+, có chiều dòng điện được chỉ ra trên H.VI.4.



H.VI.4: Sơ đồ về chiều chuyển động của các cation, anion, điện tử và chiều dòng điện trong nguyên tố Daniell-Jacobi.

CHƯƠNG VII. NHIỆT ĐỘNG HỌC CỦA CÁC MẠCH ĐIỆN HÓA VÀ THẾ ĐIỆN CỰC.

I. Mối liên hệ giữa thế đẳng nhiệt đẳng áp ΔG và sức điện động của nguyên tố galvanic E và phương trình thế điện cực:

+ Như chúng ta đã biết trong nhiệt động học thì $A'_{\max} = -\Delta G = nFE$ (VII-1).

+ Xét nguyên tố galvanic: $(-)M_I/M_I^{n+}/M_{II}^{n+}/M_{II}(+)$.

- Ở anod (-), xảy ra quá trình oxihóá sau: $M_I = M_I^{n+} + ne$.

- Ở catod (+), xảy ra quá trình khử sau: $M_{II}^{n+} + ne = M_{II}$.

- Phản ứng chung: $M_I + M_{II}^{n+} = M_I^{n+} + M_{II}$.

- Khi phản ứng đạt đến trạng thái cân bằng thì theo định luật tác dụng khối lượng,

$$\text{ta có: } K = \left(\frac{a_{M_I^{n+}} \cdot a_{M_{II}}}{{a_{M_{II}^{n+}} \cdot a_{M_I}}} \right)_{cb} \quad (\text{VII-2}) \Rightarrow K = \left(\frac{a_{M_I^{n+}}}{{a_{M_{II}^{n+}}}} \right)_{cb} \quad (\text{VII-3})$$

Theo nhiệt động học, ta có: $\Delta G = RT \ln \frac{a_{M_I^{n+}}}{a_{M_{II}^{n+}}} - RT \ln \left(\frac{a_{M_I^{n+}}}{a_{M_{II}^{n+}}} \right)_{cb} = -RT(\ln K - \ln \frac{a_{M_I^{n+}}}{a_{M_{II}^{n+}}})$

$$(\text{VII-4}) \Rightarrow E = -\Delta G/nF = \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M_I^{n+}}}{a_{M_{II}^{n+}}} = E^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M_I^{n+}}}{a_{M_{II}^{n+}}} \quad (\text{VII-5}),$$

trong đó: $E^o = \frac{RT}{nF} \ln K$ (VII-6).

+ Phương trình thế điện cực tổng quát (phương trình Nec) như sau:

$$\varphi_{Ox/Kh} = \varphi_{Ox/Kh}^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Kh}} \quad (\text{VII-7}).$$

Ở $25^\circ C$, phương trình Nec như sau:

$$\varphi_{Ox/Kh} = \varphi_{Ox/Kh}^o + \frac{1,987.298,15.2,303}{23062.n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Kh}} = \varphi_{Ox/Kh}^o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Kh}} \quad (\text{VII-8}).$$

II. Thế điện cực:

1. Phân loại điện cực:

a. Điện cực loại 1:

+ *Cấu tạo: là hệ gồm kim loại hoặc á kim được nhúng trong dung dịch chứa ion kim loại hoặc á kim đó.*

+ *Sơ đồ điện cực: $M/M^{n+}, A/A^{n-}$.*

+ *Thế điện cực:*

- Đối với điện cực kim loại:

Phương trình phản ứng điện cực: $M^{n+} + ne = M$.

$$\text{Phương trình thế điện cực: } \varphi_{M^{n+}/M} = \varphi_{M^{n+}/M}^o + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (\text{VII-9}).$$

- Đối với điện cực á kim:

Phương trình phản ứng điện cực: $A + ne = A^{n-}$.

$$\text{Phương trình thế điện cực: } \varphi_{A/A^{-n}} = \varphi_{A/A^{-n}}^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A}{a_{A^{-n}}} \quad (\text{VII-10}).$$

+ Các ví dụ:

- Ví dụ 1: điện cực niken (Ni/Ni^{2+}).

Phương trình phản ứng điện cực: $Ni^{2+} + 2e = Ni$.

$$\text{Phương trình thế điện cực: } \varphi_{Ni^{2+}/Ni} = \varphi_{Ni^{2+}/Ni}^o + \frac{RT}{nF} \ln a_{Ni^{2+}}.$$

- Ví dụ 2: điện cực clo ((Pt)Cl₂/Cl⁻).

Phương trình phản ứng điện cực: $Cl_2 + 2e = 2Cl^-$.

$$\text{Phương trình thế điện cực: } \varphi_{Cl_2/Cl^-} = \varphi_{Cl_2/Cl^-}^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{Cl_2}}{a_{Cl^-}^2}.$$

b. Điện cực loại 2:

+ Cấu tạo: là hệ gồm 1 kim loại được phủ 1 hợp chất khó tan của kim loại đó (muối hoặc oxit) và được nhúng vào dung dịch chứa anion của hợp chất khó tan đó.

+ Sơ đồ điện cực: $M, MA/A^{n-}$.

+ Thế điện cực:

- Phương trình phản ứng điện cực: $MA + ne = M + A^{n-}$.

$$\text{- Phương trình thế điện cực: } \varphi_{A^{-n}/MA,M} = \varphi_{A^{-n}/MA,M}^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{MA}}{a_M \cdot a_{A^{-n}}}.$$

$$= \varphi_{A^{-n}/MA,M}^o - \frac{RT}{nF} \ln a_{A^{-n}} \quad (\text{VII-11}).$$

Điện cực loại 2 có thế điện cực rất ổn định, dễ lặp lại; do đó, chúng thường được dùng làm điện cực so sánh.

+ Các điện cực loại 2 điển hình (quan trọng trong thực tế):

- Điện cực calomen: (Pt)Hg, Hg₂Cl₂/Cl⁻.

Phương trình phản ứng điện cực: $Hg_2Cl_2 + 2e = 2Hg + 2Cl^-$.

$$\text{Phương trình thế điện cực: } \varphi_{\text{cal.}} = \varphi_{\text{cal.}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}^2 = \varphi_{\text{cal.}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

Đối với điện cực calomen, với dung dịch KCl bão hòa và ở nhiệt độ 25°c, thế điện cực là 0,2412 vôn.

- Điện cực bạc-bạc clorua: Ag, AgCl / Cl⁻.

Phương trình phản ứng điện cực: AgCl + 1e = Ag + Cl⁻.

$$\text{Phương trình thế điện cực: } \varphi_{\text{Cl}^- / \text{AgCl}, \text{Ag}} = \varphi_{\text{Cl}^- / \text{AgCl}, \text{Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

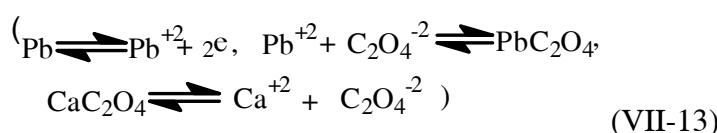
$$+ \text{Chú ý: } \varphi_{\text{A}^{-n} / \text{MA}, \text{M}}^{\circ} = \varphi_{\text{M}^{+n} / \text{M}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln T_{\text{MA}} \quad (\text{VII-12}).$$

c. Điện cực loại 3:

+ Cấu tạo: là hệ gồm kim loại tiếp xúc với 2 muối khó tan có chung anion được nhúng vào dung dịch chứa cation của muối khó tan thứ 2.

+ Sơ đồ điện cực: M, MA, M'A/M'ⁿ⁺ (T_{MA} << T_{M'A}).

+ Ví dụ: Pb, PbC₂O₄, CaC₂O₄/Ca²⁺.



Từ các phương trình phản ứng điện cực đã được mô tả ở (VII-13), ta suy ra phương trình thế điện cực của điện cực ở ví dụ trên như sau:

$$\varphi_{\text{Pb}^{+2} / \text{Pb}} = \varphi_{\text{Pb}^{+2} / \text{Pb}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Pb}^{+2}} = \varphi_{\text{Pb}^{+2} / \text{Pb}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{T_{\text{PbC}_2\text{O}_4}}{a_{\text{C}_2\text{O}_4^{-2}}}$$

$$\begin{aligned} & = \varphi_{\text{Pb}^{+2} / \text{Pb}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln T_{\text{PbC}_2\text{O}_4} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{T_{\text{CaC}_2\text{O}_4}}{a_{\text{Ca}^{+2}}} = \varphi_{\text{Pb}^{+2} / \text{Pb}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{T_{\text{PbC}_2\text{O}_4}}{T_{\text{CaC}_2\text{O}_4}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ca}^{+2}} \\ & = \varphi_1^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ca}^{+2}} \quad (\text{VII-14}), \text{ trong đó: } \varphi_1^{\circ} = \varphi_{\text{Pb}^{+2} / \text{Pb}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{T_{\text{PbC}_2\text{O}_4}}{T_{\text{CaC}_2\text{O}_4}} \quad (\text{VII-15}). \end{aligned}$$

d. Điện cực oxihóa-khử:

+ Cấu tạo: là hệ gồm 1 kim loại trơ nhúng trong dung dịch chứa cả dạng oxihóa và dạng khử.

+ Sơ đồ điện cực: Pt (Au, ...)/Ox, Kh.

+ Phương trình thế điện cực:

- Phương trình phản ứng điện cực: Ox+ne=Kh.

- Phương trình thế điện cực: $\varphi_{\text{Ox}/\text{Kh}} = \varphi_{\text{Ox}/\text{Kh}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Kh}}} \quad (\text{VII-16})$.

+ Ví dụ:

- Pt/Fe³⁺, Fe²⁺: Fe³⁺ + 1e = Fe²⁺, $\varphi_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} = \varphi_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{+3}}}{a_{\text{Fe}^{+2}}} \cdot$

- Pt/H⁺, MnO₄⁻, Mn²⁺: MnO₄⁻ + 8H⁺ + 5e = Mn²⁺ + 4H₂O

$\varphi_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{+2}} = \varphi_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{+2}}^{\circ} + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{+2}}} \cdot$

e. Điện cực hỗn hóng:

+ Cấu tạo: là hệ gồm hỗn hóng của 1 kim loại tiếp xúc với dung dịch chứa ion kim loại đó.

+ Sơ đồ điện cực: (Hg)M/Mⁿ⁺.

+ Phương trình thế điện cực:

- Phương trình phản ứng điện cực: Mⁿ⁺ + ne = M(Hg).

- Phương trình thế điện cực: $\varphi_{\text{M}^{+n}/\text{M}, \text{Hg}} = \varphi_{\text{M}^{+n}/\text{M}, \text{Hg}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{M}^{+n}}}{a_{\text{M}(\text{Hg})}} \quad (\text{VII-17})$.

+ Ví dụ: (Hg)Cd/Cd²⁺.

Cd²⁺ + 2e = Cd (Hg), $\varphi_{\text{Cd}^{+2}/\text{Cd}, \text{Hg}} = \varphi_{\text{Cd}^{+2}/\text{Cd}, \text{Hg}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cd}^{+2}}}{a_{\text{Cd}(\text{Hg})}}$

f. Điện cực khí:

+ Cấu tạo: là hệ gồm 1 kim loại trơ (Pt, Au, ...) tiếp xúc với khí và dung dịch chứa ion của khí đó.

+ Ví dụ: điện cực hidro, điện cực clo, ...

+ Phương trình thế điện cực:

Xét điện cực hidro: Pt, H₂/H⁺.

- Phương trình phản ứng điện cực: 2H⁺ + 2e = H₂.

- Phương trình thế điện cực: $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}} \quad (\text{VII-18})$.

Ở 25°C và P_{H₂} = 1 atm, $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = -0,059 \cdot \text{pH}$

(VII-19), vì $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = 0$ và pH = -lg a_{H⁺}.

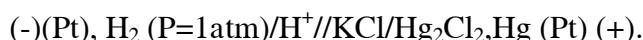
2. Một số ứng dụng của việc đo sức điện động:

a. Đo độ pH của dung dịch:

+ Nguyên tắc của phép đo là lập 1 nguyên tố galvanic gồm 1 điện cực sáp (thường là điện cực calomel) và 1 điện cực có thể phụ thuộc vào pH của dung dịch được gọi là điện cực chỉ thị (thường là điện cực hydro, điện cực thủy tinh, ...).

+ Điện cực chỉ thị là điện cực hydro:

Cấu tạo của nguyên tố galvanic trong trường hợp này như sau:



$$E = \varphi_{cal.} + 0,059 \cdot pH \Rightarrow pH = \frac{E - \varphi_{cal.}}{0,059} \quad (\text{VII-20}).$$

+ Điện cực chỉ thị là điện cực thủy tinh:

Cấu tạo của nguyên tố galvanic trong trường hợp này là:



$$E = \varphi_{tt} - \varphi_{cal.} = \varphi_{tt}^o - 0,059 \cdot pH - \varphi_{cal.} \Rightarrow pH = \frac{\varphi_{tt}^o - \varphi_{cal.} - E}{0,059} \quad (\text{VII-21}).$$

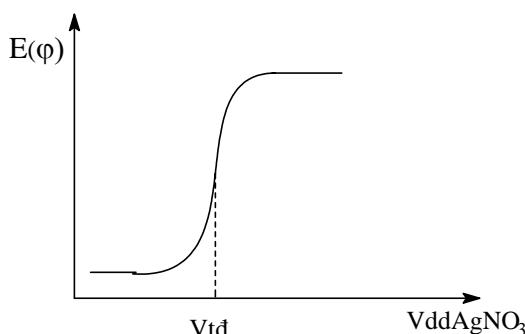
b. Chuẩn độ điện thế kế (chuẩn độ đo thế):

+ Nguyên tắc: tại điểm tương đương của các phản ứng khác nhau (trung hòa, tạo phức, kết tủa, oxihóa-khử,...) được xác định bằng bước nhảy thế đặc trưng.

+ Ví dụ: chuẩn độ dung dịch NaCl bằng dung dịch AgNO₃; muốn vậy, ta phải lập nguyên tố galvanic sau đây:



Trong quá trình chuẩn độ, ta đo thế của nửa nguyên tố bên phải hoặc đo E của nguyên tố trên, rồi xây dựng đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của φ hoặc E vào lượng dung dịch AgNO₃ thêm vào, đồ thị đó có dạng như trên H.VII.1.



H.VII.1: Đường cong chuẩn độ đo thế dung dịch NaCl bằng dung dịch AgNO₃.

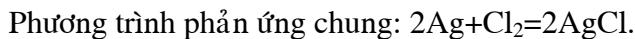
Ta có:

$$E = \varphi_{Cl^-/AgCl, Ag} - \varphi_{cal.} = \varphi_{Cl^-/AgCl, Ag}^o - 0,059 \lg a_{Cl^-} - \varphi_{cal.} = E_1^o - 0,059 \lg a_{Cl^-} \quad (\text{VII-22}).$$

Khi cho dung dịch AgNO_3 cho vào càng nhiều thì nồng độ Cl^- càng bé; do đó, E của nguyên tố galvanic trên (hoặc φ của điện cực bạc-bạc clorua) càng lớn.

c. Xác định tích số tan của muối khó tan:

Giả sử ta xác định tích số tan của AgCl ; muốn vậy, ta lập nguyên rố sau:



Vì AgCl nằm cân bằng với các ion Ag^+ và Cl^- trong dung dịch bão hòa nên phản ứng trên có thể viết dưới dạng:



$$\text{Ta có: } E = \varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - \varphi_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}}$$

$$= \varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} - \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - 0,059 \lg T_{\text{AgCl}} + 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

$$= \varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} - \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - 0,059 \lg T_{\text{AgCl}}$$

$$\Rightarrow \lg T_{\text{AgCl}} = \frac{\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} - \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - E}{0,059} = k \Rightarrow T_{\text{AgCl}} = 10^k \text{ (VII-23).}$$

d. Xác định hằng số không bền của phức:

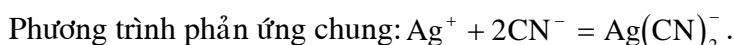
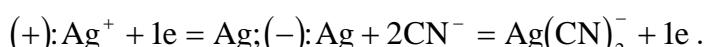
Giả sử ta có ion phức $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ phân li theo phương trình phản ứng sau:



Hằng số không bền của phức $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ (K) = $\left(\frac{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{CN}^-}^2}{a_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}} \right)_{\text{cb}}$ được xác định

nhờ việc thiết lập nguyên tố sau: $(-) \text{Ag} / \text{Ag}(\text{CN})_2^-, \text{CN}^- // \text{AgNO}_3 / \text{Ag}(+)$.

Các phương trình phản ứng điện cực:



$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \varphi_{\text{CN}^-, \text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+} - \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - \\ &- 0,059 \lg K - 0,059 \lg a_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-} + 2 \cdot 0,059 \lg a_{\text{CN}^-} = \\ &= 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+} - 0,059 \lg K - 0,059 \lg a_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-} + 0,118 \lg a_{\text{CN}^-}. \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \lg K = \frac{0,059 \lg a_{\text{Ag}^+} - E - 0,059 \lg a_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-} + 0,118 \lg a_{\text{CN}^-}}{0,059} = x \Rightarrow K = 10^x (\text{VII}-24).$$

* CÁC BÀI TẬP ĐIỆN HÓA HỌC *

BÀI 1: Độ dẫn điện đương lượng của dung dịch acid acetic $1,59 \cdot 10^{-4} \text{M}$ là $127,7 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dlg}^{-1}$. Tính hằng số phân li của acid acetic trong dung dịch trên và tính pH của dung dịch acid acetic trên. Cho $\lambda_{\text{o},\text{H}^+} = 349,8$ và $\lambda_{\text{o},\text{CH}_3\text{COO}^-} = 40,9 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dlg}^{-1}$.

GIẢI:

$$+\lambda_{\text{o},\text{CH}_3\text{COOH}} = \lambda_{\text{o},\text{H}^+} + \lambda_{\text{o},\text{CH}_3\text{COO}^-} = 349,8 + 40,9 = 390,7$$

$$\Rightarrow \alpha = \lambda_c / \lambda_o = 127,7 / 390,7 \approx 0,32685.$$

+ Phương trình phản ứng phân li:



$$K_a = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{(1-\alpha)C} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$$

$$= 0,31685^2 \cdot 1,59 \cdot 10^{-4} / (1 - 0,32685) \approx 2,5234 \cdot 10^{-5}$$

$$C_{\text{H}^+} = \alpha C = 0,32685 \cdot 1,59 \cdot 10^{-4} = 0,5197 \cdot 10^{-4} \Rightarrow \text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg 5,197 + 5 = 4,2842.$$

BÀI 2: Tính hằng số cân bằng của phản ứng: $\text{Zn} + \text{Cd}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cd}$ và công của phản ứng này trong điều kiện hoàn toàn thuận nghịch ở áp suất và nhiệt độ không đổi. Cho biết: $a_{\text{Cd}^{2+}} = 0,125$, $a_{\text{Zn}^{2+}} = 0,001$, $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^o = -0,763$ và $\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^o = -0,402 \text{V}$ (nhiệt độ là 25°C).

GIẢI:

$$E^o = \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^o - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^o = -0,402 - (-0,763) = 0,361 \text{ (v)}$$

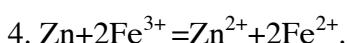
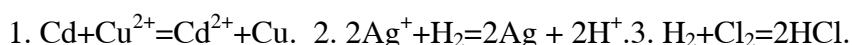
$$\Delta G^o = -nFE^o = -RT\ln K \Rightarrow \lg K = 2,0361 / 0,059 \approx 12,24 \Rightarrow K = 10^{12,24}.$$

$$A'_{\max} = nFE \text{ mà } E = \varphi_+ - \varphi_- \text{, } \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^o = -0,402 + 0,0295 \lg 0,125 = -0,4286 \text{ (v)}$$

$$\text{và } \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^o = -0,763 + 0,0295 \lg 0,001 = -0,8515 \text{ (v)}.$$

$$\Rightarrow E = -0,4286 - (-0,8515) = 0,4229 \text{ (v)} \Rightarrow A'_{\max} = 2,23062 \cdot 0,4229 = 19505,84 \text{ (cal/mol)}.$$

BÀI 3: Phải lập các nguyên tố galvanic và các điện cực như thế nào để trong đó xảy ra các phản ứng sau:



GIẢI:

1. $(-)Cd=Cd^{2+}+2e \Rightarrow (-) Cd/Cd^{2+}$; $(+)Cu^{2+}+2e=Cu \Rightarrow (+)Cu/Cu^{2+}$. Ta có: nguyên tố ganvanic là $(-)Cd/Cd^{2+}/Cu^{2+}/Cu (+)$.
 2. Tương tự, ta có: $(-)Pt/H_2/H^+/Ag^+/Ag (+)$.
 3. Tương tự, ta có: $(-) Pt/H_2/H^+/Cl^-/Cl_2 (Pt) (+)$.
 4. Tương tự, ta có: $(-) Zn/Zn^{2+}/Fe^{3+}, Fe^{2+}/Pt (+)$.
-

BÀI 4: *Tính sức điện động của các nguyên tố ganvanic tạo bởi các điện cực kim loại ghép với điện cực calomen ($\varphi_{cal}=0,2412$ v, nhiệt độ là $25^\circ C$). Xác định dấu của điện cực kim loại trong từng trường hợp và viết các phương trình phản ứng điện cực và phản ứng chung.*

1. Ag/Ag^+ , có $a_{Ag^+}=0,5$ và $\varphi^o=0,8$ v.
2. Co/Co^{2+} , có $a_{Co^{+2}}=0,063$ và $\varphi^o=-0,277$ v.
3. Pb/Pb^{2+} , có $a_{Pb^{+2}}=1,26$ và $\varphi^o=-0,126$ v.

GIẢI:

1. $\varphi_{Ag^+/Ag} = \varphi_{Ag^+/Ag}^0 + 0,059 \lg a_{Ag^+} = 0,8 + 0,059 \lg 0,5 \approx 0,782$ (v) $> \varphi_{cal} \Rightarrow$ điện cực Ag/Ag^+ là điện cực dương $\Rightarrow E=\varphi_+-\varphi_-=0,782-0,2412=0,5408$ (v).

Các phương trình phản ứng: $(-) 2Hg+2Cl^-=Hg_2Cl_2+2e$; $(+) Ag^++e=Ag$; $2Hg+2Ag^++2Cl^-=Hg_2Cl_2+2Ag$.

2. Tương tự như trên, ta suy ra: $\varphi_{Co^{+2}/Co}=-0,312$ v; điện cực Co/Co^{+2} là điện cực âm; $E=0,5532$ v; các phương trình phản ứng: $(-) Co=Co^{2+}+2e$; $(+) Hg_2Cl_2+2e=2Hg+2Cl^-$; $Co+Hg_2Cl_2=Co^{2+}+2Cl^-+2Hg$.

3. Tương tự như trên, ta suy ra: $\varphi_{Pb^{+2}/Pb}=-0,123$ v; điện cực Pb/Pb^{+2} là điện cực âm; $E=0,3642$ v; các phương trình phản ứng: $(-) Pb=Pb^{2+}+2e$; $(+) Hg_2Cl_2+2e=2Hg+2Cl^-$; $Pb+Hg_2Cl_2=Pb^{2+}+2Cl^-+2Hg$.

Phần III. HÓA HỌC CHẤT KEO.

CHƯƠNG VIII. KHÁI NIỆM VỀ CHẤT KEO VÀ PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ DUNG DỊCH KEO.

I. Khái niệm về chất keo:

1. Định nghĩa hệ keo:

Là hệ mà ở đó tướng phân tán -chất tan-được phân chia nhỏ đến trạng thái tập hợp các phân tử có kích thước cỡ 1-100 μm và được phân bố trong một môi trường gọi là môi trường phân tán (dung môi). Toàn bộ hệ thống đó gọi là hệ keo hay dung keo, đó là hệ đa phân tán và là hệ dị thể.

2. Độ phân tán (D):

Là đại lượng nghịch đảo của kích thước hạt keo (a), tức là $D = 1/a$ (cm⁻¹).

Dựa vào kích thước hạt của tướng phân tán hoặc độ phân tán, ta có thể phân ra các loại hệ sau:

$D(\text{cm}^{-1})$	10^{+7}	10^{+5}	
Dung dịch thật	Hệ keo	Hệ phân tán vi dị thể	Hệ phân tán thô
$a(\text{cm})$	10^{-7}	10^{-5}	

3. Tướng phân tán và môi trường phân tán:

a. Tướng phân tán:

Có thể là chất khí, chất lỏng hoặc chất rắn.

b. Môi trường phân tán:

Có thể là chất khí, chất lỏng hoặc chất rắn.

c. Ví dụ:

Hỗn hợp khí (K/K), sương mù hoặc mây (L/K), khói hoặc bụi (R/K), bọt (K/L), nhũ tương (L/L), huyền phù (R/L), bọt rắn (K/R), nhũ tương rắn (L/R), dung dịch rắn như hợp kim, đá quý, ... (R/R).

4. Đặc điểm của các hệ keo:

- + Có khả năng phân tán áng sáng: khi chiếu 1 chùm ánh sáng mạnh vào dung dịch keo thì thấy đục vì hệ keo là hệ dị thể.

- + Khuếch tán rất chậm do kích thước hạt keo lớn.

- + Không bền vững tập hợp, tức là dễ liên kết lại với nhau thành hạt lớn hơn để làm giảm năng lượng tự do bề mặt, tức là dễ bị keo tụ.

- + Có khả năng thẩm tích, tức là các hạt keo không đi qua được màng bán thẩm.

- + Thường có hiện tượng điện di (các hạt keo thường chuyển động trong điện trường) vì các hạt keo thường mang điện.

5. Đối tượng nghiên cứu của hóa học chất keo:

Nghiên cứu hệ keo, hệ vi dị thể, hệ thô và hệ bán keo.

6. Ý nghĩa của hóa học chất keo:

- + Vũ trụ là hệ keo khổng lồ–đó là những đám bụi lớn.
- + Các hiện tượng khí tượng có liên quan đến hóa keo như mây, sương mù, tuyết, sự tạo thành các vùng đồng bằng châu thổ, ...
- + Có ý nghĩa to lớn trong thổ nhưỡng học, canh tác học. Đất là hệ keo phức tạp; kích thước, hình dạng cũng như bản chất của các hạt keo đất quyết định khả năng thấm ướt, khả năng hấp phụ của đất cũng như giữ các ion xác định trong đất, ...
- + Trong công nghiệp, hầu như ngành nào cũng liên quan đến hóa học chất keo như ngành công nghiệp cao su, luyện kim, công nghiệp silicat, thuộc da, công nghiệp hóa học, nhuộm, dược phẩm, thực phẩm, công nghiệp dầu mỏ, ...

II. Điều chế dung dịch keo:

1. Nguyên tắc điều chế dung dịch keo:

- + Vì hệ keo có kích thước hạt nằm trung gian giữa kích thước phân tử và kích thước các hạt thô hơn nên có 2 phương pháp điều chế dung dịch keo là phương pháp phân tán (chia nhỏ các hạt thô hơn) và phương pháp ngưng tụ (tập hợp các phân tử, ion hoặc các hạt bé hơn thành các hạt lớn hơn).

- + Điều kiện để điều chế dung dịch keo là tướng phân tán phải ít tan hoặc không tan trong môi trường phân tán và trong hệ phải có chất ổn định nhằm không cho các hạt liên kết lại với nhau thành hạt lớn hơn, tức là để tránh sự keo tụ.

2. Các phương pháp điều chế dung dịch keo:

a. Phương pháp phân tán:

- + Dùng năng lượng (cơ năng, điện năng, siêu âm, ...) để chia nhỏ các hạt thô hơn rồi phân bố chúng vào môi trường phân tán.

+ Các hiện tượng phân tán thường gặp trong tự nhiên và đời sống:

- Quá trình tạo thành bụi do phong hóa.
- Quá trình tạo thành nước phù sa do phong hóa và rửa trôi.
- Sự xay bột, xay cà phê, sự tạo thành sữa vôi, sữa uống,...

- + Các phương pháp phân tán: có nhiều phương pháp phân tán như phân tán bằng cơ học (xay, nghiền, khuấy, lắc,...), phân tán bằng siêu âm, phân tán bằng hồ quang điện và phân tán nhờ sự keo tán–đó là quá trình làm “tan” chất kết tủa do sự keo tụ gây ra (có 4 loại keo tán là keo tán bằng cách rửa kết tủa, keo tán bằng cách cho thêm chất điện li, keo tán bằng cách cho thêm chất hoạt động bề mặt và

keo tán bằng phương pháp hóa học; hiện tượng keo tán không có lợi trong hóa học phân tích).

b. Phương pháp ngưng tụ:

+ Đó là quá trình tập hợp các phân tử, ion hoặc hạt nhỏ hơn thành hạt có kích thước lớn hơn.

+ Các phương pháp ngưng tụ:

- *Ngưng tụ trực tiếp: cho hơi một chất vào dung môi, ở đó đã có chất ổn định, ta thu được dung dịch keo.*

- *Ngưng tụ bằng phương pháp thay thế dung môi: cho dung dịch thật của một chất tan trong dung môi sơ cấp vào dung môi thứ cấp (chất tan phải tan tốt trong dung môi sơ cấp nhưng ít tan hoặc không tan trong dung môi thứ cấp và hai dung môi phải tan tốt vào nhau), ta thu được dung dịch keo.*

- *Ngưng tụ bằng phương pháp hóa học:*

* Bằng phản ứng trao đổi, ví dụ: cho dung dịch AgNO_3 vào dung dịch KI có nồng độ đều rất nhỏ và rất khác nhau thì ta thu được dung dịch keo AgI (Nếu thừa AgNO_3 thì ta thu được keo dương và nếu thừa KI thì ta thu được keo âm).

* Bằng phản ứng thủy phân, ví dụ: tổng hợp keo Fe(OH)_3 có màu đỏ, trong suốt rất đẹp bằng phản ứng thủy phân FeCl_3 .

* Bằng phản ứng oxi hóa, ví dụ: oxihóa H_2S bằng O_2 , ta thu được keo S (cùng với quá trình trên còn có phản ứng tạo ra $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ làm chất ổn định).

* Nhờ phản ứng khử, ví dụ: tổng hợp keo Au bằng cách khử kalaurat bằng formaldehit trong môi trường kalicarbonat.

Chương IX. TÍNH CHẤT ĐỘNG HỌC PHÂN TỬ VÀ SỰ PHÂN TÁN ÁNH SÁNG CỦA CÁC HỆ PHÂN TÁN

I. Tính chất động học phân tử của các hệ phân tán:

1. Khái niệm về sự khuếch tán:

Là quá trình làm đồng đều nồng độ phân tử, ion hay các hạt keo trong hệ. Đó là quá trình tự ý xảy ra trong hệ do ảnh hưởng của chuyển động nhiệt. Quá trình khuếch tán là quá trình bất thuận nghịch, nó có được khi và chỉ khi có gradient nồng độ ($\frac{dC}{dx} \neq 0$).

2. Độ bền vững sa lăng:

+ Tùy thuộc vào kích thước của hạt tương phản tán mà ảnh hưởng của trọng trường và sự khuếch tán mạnh hơn hay yếu hơn.

- Những hệ có kích thước hạt bé thì chịu ảnh hưởng của trọng trường bé nhưng lại chịu ảnh hưởng của sự khuếch tán mạnh, những hệ đó các hạt phân bố đều và không bị sa lăng- đó là những hệ bền vững sa lăng.

- Những hệ phân tán thô có kích thước hạt lớn thì chịu ảnh hưởng của trọng trường lớn nhưng lại chịu ảnh hưởng của sự khuếch tán bé và do đó, sẽ bị sa lăng- đó là những hệ không bền vững sa lăng.

- Dung dịch keo chiếm vị trí trung gian giữa hai loại hệ nói trên.

+ Có hai trường hợp sa lăng là:

- Trường hợp 1: các hạt sa lăng độc lập, không liên kết lại với nhau; sự sa lăng xảy ra chậm. Những hệ đó là những hệ bền vững liên kết (ít gấp trong thực tế).

- Trường hợp 2: các hạt liên kết lại với nhau thành hạt lớn hơn từng cụm 1 (đó là sự keo tụ). Những hệ đó là những hệ không bền vững liên kết (phổ biến trong thực tế).

II. Sự phân tán ánh sáng:

a. Hiện tượng:

Khi chiếu 1 chùm ánh sáng mạnh qua dung dịch keo thì thấy có 1 dải sáng hình nón mờ đục - đó là hiện tượng phân tán ánh sáng của dung dịch keo, hiện tượng đó còn gọi là hiện tượng Tanhđan (Tyndahl).

b. Nguyên nhân:

Tia sáng trên đường đi của nó gấp những hạt của tương phản tán và tùy thuộc vào hệ thức giữa độ dài của sóng ánh sáng và kích thước hạt tương phản tán mà hiện tượng có sự khác nhau.

+ Nếu kích thước hạt lớn hơn bước sóng ánh sáng λ thì ánh sáng sẽ phản xạ trên bề mặt hạt dưới những góc xác định. Hiện tượng này quan sát được ở những hệ thô keo như huyền phù, bụi, sương mù, ...

+ Nếu kích thước hạt bé hơn λ thì sẽ xảy ra sự nhiễu xạ ánh sáng. Do kết quả của sự nhiễu xạ, tia sáng phân tán có đặc điểm khác với tia sáng phản xạ là nó tỏa đi theo mọi hướng.

- Nếu kích thước hạt nhỏ hơn nhiều λ thì ánh sáng phân tán theo các 0° và 180° so với tia tới là mạnh hơn cả.

- Nếu kích thước hạt xấp xỉ bằng λ thì ánh sáng phân tán theo góc 0° là mạnh nhất.

c. Phương trình Raylây (Rayleigh):

+ Phương trình: $I_{pt} = 24\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \frac{\gamma \cdot v^2}{\lambda^4} \cdot I_0$ (IX-1), trong đó: n_1 và n_2 là chiết suất của tia ánh sáng và môi trường phân tán tương ứng, γ là nồng độ hạt, v là thể tích mỗi hạt, λ là độ dài sóng của ánh sáng tới và I_0 và I_{pt} là cường độ của ánh sáng tới và ánh sáng phân tán tương ứng.

Phương trình Raylây chỉ áp dụng được cho hệ keo khá loãng, hạt hình cầu, không dẫn điện và kích thước hạt nhỏ hơn $0,1\lambda$. Đối với các hệ keo có kích thước hạt lớn hơn thì I_{pt} tỷ lệ nghịch với λ có lũy thừa nhỏ hơn 4.

+ Từ phương trình Raylây ta rút ra một vài nhận xét sau đây:

- Khi các hạt có kích thước nhất định thì I_{pt} tỷ lệ thuận với γ nhưng khi γ rất lớn thì ánh sáng bị phân tán nhiều lần (có sự phân tán thứ cấp) và vì vậy, phương trình Raylây phải được bổ chính.

- I_{pt} tỷ lệ thuận với v^2 và với hạt hình cầu thì I_{pt} tỷ lệ thuận với r^6 . Khi nồng độ trọng lượng không đổi, độ phân tán của dung dịch keo càng cao (tức là kích thước hạt càng nhỏ) thì ánh sáng phân tán càng yếu.

- Vì I_{pt} tỷ lệ nghịch với λ^4 nên khi tia sáng có λ càng nhỏ thì càng bị phân tán mạnh và ngược lại, khi λ càng lớn thì càng ít bị phân tán (chủ yếu truyền thẳng). Điều này giải thích màu nước biển buổi trưa thường có màu xanh, còn bình minh và hoàng hôn thường có màu đỏ.

- Trong các dung dịch keo kim loại, ánh sáng phân tán mạnh hơn trong các dung dịch polimer vì tỷ trọng của kim loại lớn hơn nhiều so với môi trường phân tán và do vậy, chiết suất lớn hơn nhiều môi trường phân tán, trong khi đó tỷ trọng của các polimer khác ít môi trường phân tán.

- Ánh sáng phân tán đối với dung dịch thật là rất yếu vì phân tử có kích thước nhỏ bé (v rất bé) nên tích số $\gamma \cdot v^2$ trong phương trình Raylây không đáng kể. Tuy nhiên, sự phân tán ánh sáng vẫn có thể mạnh khi chiếu vào dung dịch thật 1 chùm ánh sáng có λ rất bé, như tia Röntgen chẳng hạn.

CHƯƠNG X. SỰ HẤP PHỤ, TÍNH CHẤT ĐIỆN CỦA CÁC HỆ KEO VÀ SỰ KEO TÙ

I. Sự hấp phụ:

1. Khái niệm về sự hấp phụ:

+ *Định nghĩa sự hấp phụ:* là sự chất chứa các phân tử khí, lỏng hay rắn hòa tan lên bề mặt phân cách tương. Bề mặt phân cách tương có thể là khí- rắn, khí - lỏng, lỏng-lỏng và lỏng- rắn.

+ Trong sự hấp phụ, người ta phân biệt hai loại chất là:

- Chất bị hấp phụ: chất chất chứa.

- Vật hấp phụ : chất bị chất chứa.

Ví dụ : * Quá trình hấp phụ của NO_2 trên bề mặt than hoạt tính.

* Quá trình hấp phụ của xà phòng trên bề mặt vải sợi - dung dịch.

* Quá trình hấp phụ của acid acetic trên bề mặt than hoạt tính - dung dịch.

Trong các ví dụ trên, NO_2 , xà phòng và acid acetic là chất bị hấp phụ và than hoạt tính, vải sợi và than hoạt tính là vật hấp phụ.

+ Người ta chia sự hấp phụ thành 2 loại sau:

- Hấp phụ vật lý hay hấp phụ Vandervan: lực hấp phụ là lực phân tử và bao giờ cũng thuận nghịch.

- Hấp phụ hóa học: lực hấp phụ có bản chất hóa học và luôn luôn bất thuận nghịch.

2. Phương trình hấp phụ của Frendlich (Freundlich):

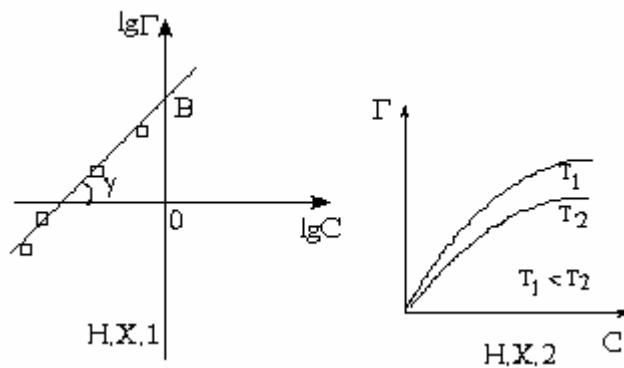
+ Phương trình hấp phụ của Frendlich: $\Gamma = \beta \cdot P^\alpha$ (X-1); $\Gamma = \beta \cdot C^\alpha$ (X-2), trong đó: Γ là đại lượng hấp phụ, α và β là các hằng số, C là nồng độ chất bị hấp phụ và P là áp suất của chất bị hấp phụ.

+ Người ta có thể tìm các hằng số trong phương trình Frendlich bằng thực nghiệm như sau:

- Từ (X-2), ta suy ra: $\lg \Gamma = \alpha \lg C + \lg \beta$ (X-3).

- Bằng thực nghiệm, ta tìm được các giá trị $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots$ ứng với C_1, C_2, \dots từ đó, ta suy ra được $\lg \Gamma_1, \lg \Gamma_2, \dots$ ứng với $\lg C_1, \lg C_2, \dots$

- Vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\lg \Gamma$ vào $\lg C$ có dạng như trên H.X.1.



- Từ đồ thị ở H.X.1, ta suy ra được các hằng số như sau:

$$\alpha = \operatorname{tg}\gamma \text{ và } OB = \lg\beta \Rightarrow \beta = 10^{\alpha B}.$$

3. Sự phụ thuộc của Γ vào T :

Khi tăng nhiệt độ thì sự hấp phụ giảm, tức là Γ giảm, vì sự hấp phụ luôn tỏa nhiệt, và ngược lại (xem H.X.2).

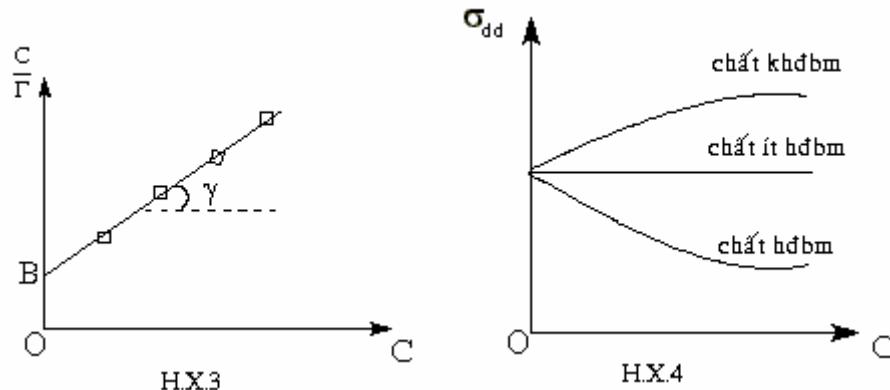
4. Phương trình hấp phụ của Langmuir (Langmuir):

+ Phương trình hấp phụ của Langmuir: $\Gamma = \Gamma_{\max} \cdot \frac{P}{P + A}$ (X-4); $\Gamma = \Gamma_{\max} \cdot \frac{C}{C + A}$ (X-5),

trong đó A và Γ_{\max} là các hằng số.

+ Từ phương trình Langmuir, ta suy ra: $\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max}} \cdot C + \frac{A}{\Gamma_{\max}}$ (X-6).

+ Bằng thực nghiệm, ta xây dựng được đồ thị $\frac{C}{\Gamma} - C$ có dạng như trên H.X.3.



+ Từ đồ thị, ta suy ra: $\operatorname{tg}\gamma = 1/\Gamma_{\max} \Rightarrow \Gamma_{\max} = \cot\gamma$ và $OB = A/\Gamma_{\max} \Rightarrow A = OB \cdot \cot\gamma$

5. Sự hấp phụ trên ranh giới dung dịch - chất khí:

a. Sức căng bề mặt (σ):

+ Lực tác dụng lên một đơn vị chiều dài bề mặt để tách chất ra khỏi bề mặt gọi là sức căng bề mặt, tức là năng lượng tự do của 1 đơn vị bề mặt (dyn/cm, erg/cm²).

+ Chất lỏng càng phân cực thì nội áp càng lớn và do đó, sức căng bề mặt càng lớn và ngược lại.

Ví dụ: $\sigma_{H_2O} > \sigma_{C_2H_5OH} > \sigma_{C_6H_6}$.

b. *Chất hoạt động bề mặt (chất hdbm)* :

Khi hòa tan 1 chất nào đó vào chất lỏng thì tùy thuộc vào sức căng bề mặt của dung dịch (σ_{dd}) và của dung môi (σ_{dm}) mà người ta chia chất đó ra các loại chất sau đây:

i. **Chất hdbm**: là chất có khả năng chất chứa lên lớp bề mặt, nghĩa là $\Gamma > 0$, tức là có sự hấp phụ dương.

Chất hdbm phải là chất:

+ Có σ bé hơn σ_{dm} , vì thế sự chất chứa nó lên lớp bề mặt mới tự ý nhiệt động học và kết quả là σ_{dd} bé hơn σ_{dm} .

+ Có độ tan tương đối bé, vì nếu không thể thì nó có xu hướng rời khỏi bề mặt để tan sâu vào chất lỏng.

Đặc điểm chất hdbm là cấu tạo phân tử gồm 2 phần: phần phân cực là những nhóm chức và phần không phân cực là những gốc hydrocarbon.

Ví dụ: các acid béo và muối của chúng, acid ankylsulfonic, ankylarylsulfonic và muối của chúng....

ii. **Chất không hoạt động bề mặt (chất khdbm)**: là chất có xu hướng rời khỏi bề mặt để tan sâu vào chất lỏng, ta có $\Gamma < 0$, tức là có sự hấp phụ âm.

Những chất khdbm có tính chất sau:

+ Có σ lớn hơn σ_{dm} , vì thế quá trình rời khỏi bề mặt mới tự ý nhiệt động học, kết quả là σ_{dd} lớn hơn σ_{dm} .

+ Có độ tan cao, vì thế chất tan mới tự ý rời khỏi bề mặt để tan sâu vào chất lỏng.

Ví dụ: các chất điện ly như acid, baz và muối vô cơ.

iii. **Chất ít hoạt động bề mặt**: sự có mặt của loại chất này trong chất lỏng không làm thay đổi đáng kể sức căng bề mặt của dung môi.

Ví dụ: đường saccaroz.

iv. **Tóm lại**: Ta có thể dựa vào sự phụ thuộc của σ_{dd} vào nồng độ dung dịch để phân loại chất hdbm, chất khdbm và chất ít hdbm(xem H.X.4).

c. *Phương trình hấp phụ của Gipxơ (Gibbs)*:

+ Phương trình hấp phụ của Gipxơ: $\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}$ (X-7), trong đó: C là nồng độ dung dịch, R là hằng số khí, T là nhiệt độ tuyệt đối và σ là sức căng bề mặt của dung dịch.

+ Từ phương trình Gipxơ, ta nhận thấy rằng:

- Nếu C tăng mà σ tăng, tức là $d\sigma/dC > 0$, thì $\Gamma < 0$, ta nói rằng nồng độ chất tan trên lớp bề mặt bé hơn trong dung dịch, ta có sự hấp phụ âm.
- Nếu C tăng mà σ giảm, tức là $d\sigma/dC < 0$, thì $\Gamma > 0$, ta nói rằng nồng độ chất tan trên lớp bề mặt lớn hơn trong dung dịch, ta có sự hấp phụ dương.
- Nếu σ không đổi theo C thì chất tan phân bố đều và không có sự hấp phụ.

- Đại lượng $-d\sigma/dC = G$ gọi là độ hdbm hay tính hdbm. Ta có: $\Gamma = G \cdot \frac{C}{RT}$ (X-8).

d. Phương trình hấp phụ của Sitkovski:

- + Khi nồng độ của chất hdbm bé thì $\sigma_0 - \sigma = \Delta = k \cdot C$ (X-9).
- + Khi nồng độ của chất hdbm không bé thì $\Delta = \sigma_0 - \sigma = \sigma_0 \cdot B \cdot \ln(\frac{C}{A} + 1)$ (X-10), trong đó: B là hằng số, ít phụ thuộc vào bản chất của chất hdbm và bằng 0,2 ở 20°C, A là hằng số đặc trưng cho mỗi chất hdbm, k là hằng số, σ_0 và σ là sức căng bề mặt của dung môi và dung dịch tương ứng.
- + Phương trình Sitkovski áp dụng tốt cho các acid béo có số nguyên tử carbon không quá lớn (≤ 8).
- + Ta có thể dùng phương trình Sitkovski để chuyển phương trình Gipxơ thành phương trình Lăngmuya.

Ta sẽ chứng minh điều đó như sau:

$$\text{Từ phương trình: } \sigma_0 - \sigma = \sigma_0 \cdot B \ln(\frac{C}{A} + 1) \Rightarrow -d\sigma = \sigma_0 \cdot B d\ln(C + A) = \sigma_0 \cdot B \left(\frac{dC}{A + C} \right) \Rightarrow$$

$$-\frac{d\sigma}{dC} = \frac{\sigma_0 B}{C + A}. \text{ Thay } -\frac{d\sigma}{dC} = \frac{\sigma_0 B}{C + A} \text{ vào phương trình Gipxơ, ta được: } \Gamma = \frac{\sigma_0 B}{RT} \cdot \frac{C}{A + C}.$$

Đặt $\frac{\sigma_0 B}{RT} = \Gamma_{\max}$, ta có: $\Gamma = \Gamma_{\max} \cdot \frac{C}{A + C}$, đây là phương trình Lăngmuya.

+ Nhận xét:

- A trong phương trình Sitkovski cũng chính là A trong phương trình Lăngmuya.
- Γ_{\max} phụ thuộc vào nhiệt độ, khi nhiệt độ tăng thì Γ_{\max} giảm và do đó, Γ giảm và ngược lại.

e. Qui tắc Duclo-Traube (Duclaux-Traube):

- + Qui tắc này nêu lên ảnh hưởng của cấu tạo và kích thước của phân tử chất hdbm đến sự hấp phụ.
- + Như đã nói ở trên, chất hdbm phân tử gồm 2 phần:
 - Phần phân cực có momen lưỡng cực lớn, là những nhóm chức như $-\text{COOH}$, $-\text{COO}^-$,
 - $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_4\text{H}$, $-\text{SO}_4^-$, ..., được ký hiệu là o.

- Phần không phân cực là gốc hydrocarbon no hoặc không no hoặc thơm như $C_{17}H_{35^-}$, $C_{17}H_{33^-}$, $C_{12}H_{25}C_6H_4^-$, ..., được kí hiệu là ~~~ hoặc ~~~~.

+ Chiều dài của gốc hydrocarbon có ảnh hưởng lớn đến độ $hdbm$ của chất $hdbm$.

+ Duclo-Traobe thấy rằng: Độ $hdbm$ của acid hữu cơ no trong nước trong một dãy đồng đẳng tăng lên theo số nguyên tử carbon của gốc hydrocarbon, trung bình một nhóm CH_2 tăng 3,2 lần. Có thể phát biểu qui tắc này một cách khác là khi chiều dài của acid béo tăng theo cấp số cộng thì độ $hdbm$ ($-d\sigma/dC$) tăng theo cấp số nhân.

+ Nguyên nhân của sự phụ thuộc đó là: Khi chiều dài mạch tăng thì độ tan giảm và do đó, xu hướng chuyển lên bề mặt tăng.

+ Qui tắc Duclo-Traobe còn áp dụng tốt cho các dãy đồng đẳng khác của các chất $hdbm$ như rượu, amin, ...

+ Qui tắc Duclo-Traobe không đúng ở các nhiệt độ lớn hơn nhiệt độ phòng và không áp dụng cho dung môi khác nước.

6. Sự hấp phụ trên ranh giới dung dịch-vật rắn:

Đây là sự hấp phụ quan trọng nhất đối với hóa học chất keo vì nó gắn liền với nhiều hiện tượng và quá trình xảy ra trong các hệ keo: sự tạo thành, tính bền vững và sự phá hủy các lioson.

Trong sự hấp phụ, người ta phân biệt sự hấp phụ phân tử và sự hấp phụ chất điện li.

a. Sự hấp phụ phân tử:

+ Lượng chất bị hấp phụ trên 1 gam vật hấp phụ (mmol/gam) trên bề mặt vật rắn - dung dịch được tính theo công thức sau: $\Gamma = \frac{C_0 - C}{m} \cdot V \cdot 1000 = \frac{C_0 - C}{m} \cdot v$ (X-11),

trong đó: C_0 và C là nồng độ ban đầu và sau khi có cân bằng hấp phụ của dung dịch chất bị hấp phụ, m là khối lượng vật hấp phụ (g), V là thể tích dung dịch chất bị hấp phụ (lít) và v là thể tích dung dịch chất bị hấp phụ (ml).

+ Sự hấp phụ trên bề mặt vật rắn -dung dịch cũng tuân theo các phương trình hấp phụ, thường dùng nhất là phương trình Langmuya và có khi dùng phương trình Frendlich ở nồng độ nhỏ.

Nhắc lại các phương trình hấp phụ: phương trình Frendlich: $\Gamma = \beta \cdot C^\alpha$; phương trình Langmuya: $\Gamma = \Gamma_{max} \frac{C}{A + C}$; phương trình Gipxơ: $\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}$; phương trình Sitkovski: khi nồng độ nhỏ: $\sigma_0 - \sigma = kC$ và khi nồng độ không nhỏ: $\sigma_0 - \sigma = \sigma_0 \cdot B \ln(\frac{C}{A} + 1)$.

+ Các yếu tố ảnh hưởng đến sự hấp phụ:

- Ảnh hưởng của môi trường: Môi trường và chất tan cạnh tranh nhau trong sự hấp phụ nhưng cấu tử nào có sức căng bề mặt bé hơn sẽ bị hấp phụ mạnh hơn.

- Ảnh hưởng của tính chất vật hấp phụ: Bản chất và độ xốp của vật hấp phụ có ảnh hưởng lớn đến sự hấp phụ.

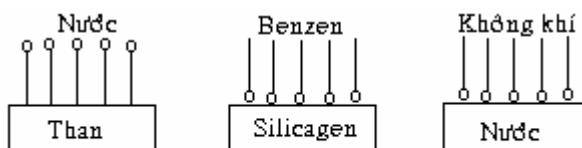
- * Vật hấp phụ không phân cực hấp phụ chất không phân cực mạnh hơn và ngược lại.

- * Vật hấp phụ có độ xốp càng lớn (lỗ xốp càng bé) sẽ hấp phụ mạnh hơn và ngược lại.

- Ảnh hưởng của chất bị hấp phụ:

- * Qui tắc Rêbindia nói rằng chất C sẽ bị hấp phụ lên bề mặt phân cách tương A-B nếu chất C thoả mãn điều kiện sau: $\varepsilon_A < \varepsilon_C < \varepsilon_B$ hoặc $\varepsilon_B < \varepsilon_C < \varepsilon_A$ (ε là hằng số điện môi).

- * Rêbindia còn đưa ra mô hình của sự hấp phụ như ở H.X.5.



H.X.5

- * Sự hấp phụ tăng khi khối lượng phân tử của chất bị hấp phụ càng lớn và người ta thấy rằng *chất thơm hấp phụ tốt hơn chất không thơm*.

Ví dụ: $C_{17}H_{35}COOH > C_{15}H_{31}COOH$; $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3H > C_{17}H_{35}COOH$; $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3H > C_{18}H_{37}SO_3H$.

- * Sự hấp phụ trên ranh giới vật rắn - dung dịch cũng thoả mãn về mặt định tính qui tắc Đuclo-Traobe.

Ví dụ: $C_3H_7COOH > C_2H_5COOH > CH_3COOH$.

- Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian:

- * Sự hấp phụ trong dung dịch chậm hơn trong tương khí vì sự khuếch tán của chất trong tương khí nhanh hơn trong tương lỏng do độ nhớt của chất khí bé hơn nhiều độ nhớt của chất lỏng.

- * Sự hấp phụ các phân tử lớn cồng kềnh lên vật hấp phụ có lỗ xốp bé rất chậm. Khối lượng chất bị hấp phụ càng lớn thì thời gian để đạt được đến trạng thái cân bằng hấp phụ càng lớn.

- * Khi tăng nhiệt độ thì sự hấp phụ trong dung dịch giảm do sự hấp phụ tỏa nhiệt.

+ Ý nghĩa của sự hấp phụ trong tự nhiên và kỹ thuật:

- Có ý nghĩa lớn trong cơ thể sinh vật, đặc biệt là vấn đề xúc tác men.

- Có ý nghĩa lớn trong kỹ thuật như tẩy trắng đường băng than, tẩy trắng dầu băng đất sét, tách các nguyên tố hiếm bằng hấp phụ, ...

b. Sự hấp phụ chất điện li:

- + Như ta đã biết, chất điện li trên bề mặt thoáng của dung dịch chúng bị hấp phụ âm, chất điện li là chất không hđbm.
- + Khi có mặt trong dung dịch một vật hấp phụ rắn thì trên bề mặt phân cách vật rắn-dung dịch thường có sự hấp phụ dương những chất điện li.
- + Bản chất của vật hấp phụ có ý nghĩa quyết định trong sự hấp phụ các ion.
 - Các ion có khả năng phân cực thường chỉ bị hấp phụ trên các bề mặt có các phân tử phân cực hoặc ion.
 - Các ion ngược dấu với ion của vật hấp phụ sẽ bị hấp phụ.
- + Bản chất của chất điện li cũng có ảnh hưởng lớn đến sự hấp phụ.
 - Các ion có cùng hóa trị, ion nào có bán kính lớn hơn sẽ bị hấp phụ mạnh hơn.

Ví dụ: $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+$; $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^- < \text{CNS}^-$.

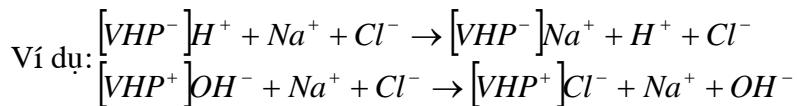
 - Ion có hóa trị càng cao thì càng bị hấp phụ mạnh.

Ví dụ: $\text{K}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Th}^{4+}$; $\text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{PO}_4^{3-}$.
- + Sự hấp phụ chất điện li là sự hấp phụ chọn lọc.
- + Ví dụ: Tinh thể AgI nếu trong dung dịch có KI và KCl thì ion I⁻ sẽ bị hấp phụ lên bề mặt AgI tạo nên ion quyết định thế hiệu của hạt keo AgI (keo âm).
- + Sự hấp phụ ion có sự hấp phụ trao đổi io. Đó là trao đổi giữa ion của lớp điện kép với ion của môi trường; ngoài ra còn có thể xảy ra sự hấp phụ cả với các ion tạo nên vật hấp phụ đó khi chúng điện li ra. Điều này thường xảy ra đối với các nhựa trao đổi ion (trong sắc ký trao đổi ion với các cột trao đổi ion cationit và anionit).
- + Đặc điểm của sự hấp phụ trao đổi ion:
 - Đó là sự hấp phụ đặc biệt, nghĩa là sự hấp phụ chỉ xảy ra đối với những ion xác định. Nói cách khác là bản chất của tường rắn và lớp điện kép trên bề mặt tường rắn cũng như bản chất của ion bị hấp phụ có ảnh hưởng lớn đến sự hấp phụ trao đổi.

Trong sự hấp phụ trao đổi, người ta chia ra vật hấp phụ acid, baz và lưỡng tính.

 - * Vật hấp phụ acid xử sự như một acid và có khả năng trao đổi với cation của dung dịch, ví dụ như $\text{SiO}_2 (\text{mSiO}_2 \cdot \text{nSiO}_3^{2-} \cdot 2(\text{n}-\text{x})\text{H}^+ \cdot 2\text{xH}^+)$.
 - * Vật hấp phụ baz xử sự như một baz và có khả năng trao đổi với anion của dung dịch, ví dụ như Fe(OH)_3 .
 - * Vật hấp phụ lưỡng tính xử sự như một chất lưỡng tính và có khả năng trao đổi với anion hoặc cation là tùy thuộc vào điều kiện môi trường, ví dụ như $\text{Al(OH)}_2 \cdot \text{SiO}_3\text{H}$.
 - Không phải luôn luôn thuận nghịch.

- Xảy ra chậm hơn nhiều so với sự hấp phụ phân tử.
- Có thể làm thay đổi pH của môi trường khi trao đổi H^+ hoặc OH^- .



+ Ý nghĩa của sự hấp phụ trao đổi: có ý nghĩa lớn trong kỹ thuật, nông nghiệp, hóa học,...

- Trong nông nghiệp: khả năng hấp phụ của đất và giữ những ion xác định trong đất.
- Trong kỹ thuật: kỹ thuật nhuộm, công nghiệp làm mềm nước, ...
- Trong hóa học: để tách các chất quý từ dung dịch rất loãng, trong hóa học phân tích, ...

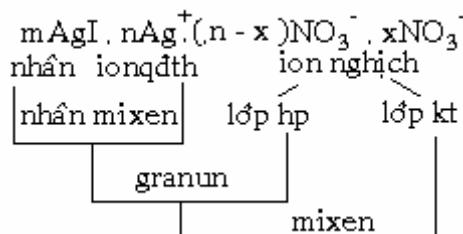
II. Tính chất điện của các hệ keo và sự keo tụ:

1. Cấu tạo của hạt keo:

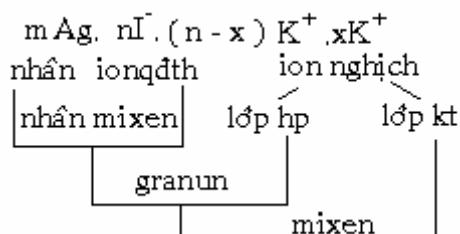
+ Hạt keo gồm 1 nhân, thường có cấu tạo tinh thể, và lớp điện kép bao quanh. Toàn bộ hệ thống đó gọi là mixen hay hạt keo.

+ Ví dụ:

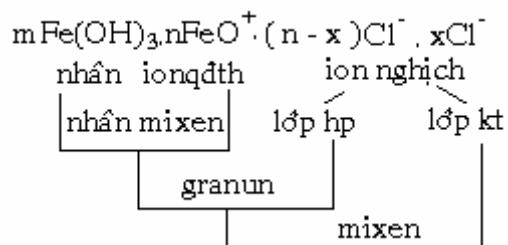
- Ví dụ 1: Keo dương AgI có cấu tạo như sau:



- Ví dụ 2: Keo âm AgI có cấu tạo như sau:



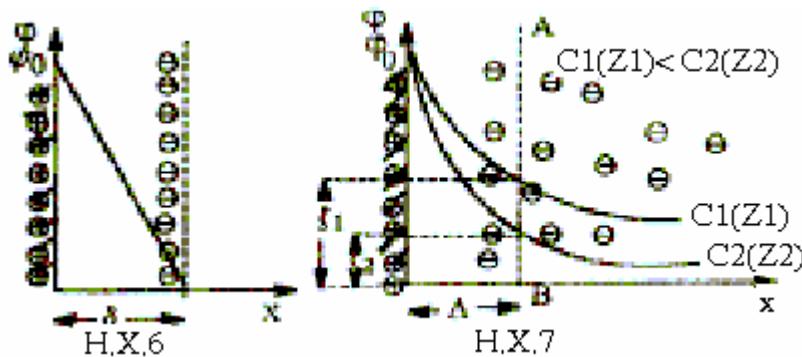
-Ví dụ 3: Keo Fe(OH)_3 dương có cấu tạo như sau:



2. Sơ lược các thuyết về cấu tạo lớp điện kép:

a. Thuyết Hemhōn (Helmholtz):

- + Thuyết này coi lớp kép là 1 tụ điện phẳng, thế giảm theo 1 đường thẳng.
- + Mô hình lớp kép theo kiểu Hemhōn được chỉ ra trên H.X.6.

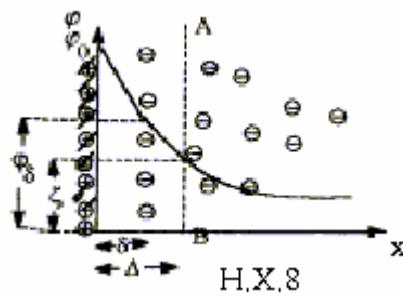


b. Thuyết Guy-Sépmen(Gouy-Chapman):

- + Quan điểm của thuyết này là các ion nghịch có cấu tạo khuếch tán và thế giảm dần theo 1 đường cong.
- + Mô hình lớp kép của Guy-Sépmen được chỉ ra trên H.X.7.

c. Thuyết Stec (Stern):

- + Lớp kép gồm 2 phần: phần thế giảm theo 1 đường thẳng (lớp hấp phụ) và phần thế giảm theo 1 đường cong (lớp khuếch tán).
- + Mô hình lớp kép của Stec được chỉ ra trên H.X.8.



3. Sự keo tụ:

a. Khái niệm về sự keo tụ:

+ Độ bền vững của 1 hệ keo tức là khả năng của nó duy trì được trạng thái phân tán không đổi theo thời gian.

+ Các hệ keo khác với các dung dịch thật cũng như các dung dịch polimer là có bề mặt riêng lớn nên chúng là những hệ không bền vững nhiệt động học và do đó, không bền vững tập hợp.

+ Chính vì vậy mà vấn đề làm cho hệ keo bền vững là vấn đề quan trọng của hóa học chất keo và sự keo tụ là hiện tượng cũng hết sức quan trọng và đặc trưng cho các hệ keo.

+ Tính không bền vững của hệ keo thể hiện theo hai cách là:

- Số hạt giảm đi do kết quả của sự tái kết tinh, tức là quá trình kết tinh các hạt lớn thành hạt lớn hơn và các hạt nhỏ thì bị tan dần ra. Nhưng trường này ít gặp và không phổ biến đối với các hệ keo.

- Các hạt liên kết lại với nhau thành những tập hợp (thành hạt lớn hơn đó là sự keo tụ). Đây là trường phổ biến và có ý nghĩa quan trọng trong thực tế.

Sự liên kết các hạt keo lại với nhau là do kết quả của sự va chạm giữa các hạt nhưng không phải va chạm nào cũng dẫn tới hiệu quả mà chỉ có 1 số va chạm có hiệu quả, phụ thuộc vào tính chất bề mặt của các hạt keo.

Khi đưa vào hệ keo lượng nhỏ chất có khả năng hấp thụ thì những tính chất bề mặt của hạt keo bị thay đổi mạnh và do đó, kết quả của sự va chạm cũng sẽ thay đổi.

Khi hầu hết các va chạm đều dẫn đến hiệu quả, ta có sự keo tụ nhanh và khi không phải như vậy, ta có sự keo tụ chậm hoặc hệ keo bền vững.

+ Có hai lực xuất hiện giữa các hạt keo là:

- Lực hút phân tử VandeVaan.

- Lực đẩy tĩnh điện do các hạt keo mang điện cùng dấu.

Tùy thuộc vào tương quan giữa 2 lực nói trên mà hệ keo bền vững hay bị keo tụ. Khi lực hút thắng lực đẩy thì hệ keo bị keo tụ và ngược lại, khi lực hút thua lực đẩy thì hệ keo bền vững.

b. Sự keo tụ bằng chất điện li:

+ Hầu hết các chất điện li đều có khả năng gây keo tụ hệ keo.

+ Khả năng gây keo tụ của chất điện li được đặc trưng bằng nồng độ tối thiểu của nó cần để gây keo tụ một hệ keo nhất định với một tốc độ nhất định - đó là ngưỡng keo tụ và được biểu thị bằng đơn vị mmol/lít hoặc mg/lít, kí hiệu ngưỡng keo tụ là γ .

+ Giá trị γ phụ thuộc vào nồng độ của dung dịch keo; do đó, giá trị γ của các tác giả khác nhau là khác nhau.

+ Quy tắc Sundê-Hacdi (Schoulze-Hardi):

- Chỉ có ion ngược dấu với hạt keo mới có khả năng gây keo tụ hệ keo.

- Các ion có hóa trị càng cao thì khả năng gây keo tụ càng lớn, γ càng nhỏ.

+ Khả năng gây keo tụ của các ion cùng hóa trị tăng khi bán kính ion tăng đối với cation và giảm đối với anion.

Ví dụ: Đối với keo âm thì $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ và đối với keo dương thì $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$.

+ Các ion hữu cơ có khả năng gây keo tụ mạnh hơn nhiều các ion vô cơ cùng hóa trị vì các ion hữu cơ có khả năng hấp phụ mạnh hơn nhiều. Các ion hữu cơ cùng hóa trị, ion nào có khả năng hấp phụ mạnh hơn sẽ có khả năng gây keo tụ mạnh hơn.

Ví dụ: $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^- > \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}^-$; $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- > \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$; $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^- > \text{Cl}^-$; $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_3^+ > \text{Na}^+$.

+ Người ta thấy rằng sự keo tụ bắt đầu xảy ra ở thế dê ta tới hạn là khoảng 30 mv (không xét dấu).

+ Sự phụ thuộc của tốc độ keo tụ (v) vào nồng độ chất điện li cho vào (C) được biểu diễn bằng đồ thị ở H.X.9.



Trên đồ thị H.X.9, vùng 1 là vùng dung dịch keo bền vững, vùng 2 là vùng dung dịch keo có sự keo tụ chậm và vùng 3 là vùng dung dịch keo có sự keo tụ nhanh.

CHƯƠNG XI. CÁC HỆ VỚI MÔI TRƯỜNG PHÂN TÁN KHÍ, LỎNG VÀ RẮN VÀ XÀ PHÒNG.

I. Các hệ với môi trường phân tán khí, lỏng và rắn:

1. Các hệ với môi trường phân tán khí:

Các hệ với môi trường phân tán khí gọi là các son khí hay aeroson. Độ bền vững của các hệ này thường thấp hơn của các hệ keo. Kích thước và hình dạng hạt của hệ phụ thuộc vào phương pháp điều chế và trạng thái tập hợp của tướng phân tán.

a. Phân loại son khí:

- + Sương mù: tướng phân tán lỏng, các hạt có kích thước cỡ $10^{-5} \rightarrow 10^{-3}$ cm ($0,1 \rightarrow 10 \mu$).

- + Khói: tướng phân tán rắn, được chia ra làm hai loại sau:

 - Bụi: có kích thước hạt cỡ lớn hơn 10^{-3} cm.

 - Khói thực: có kích thước hạt cỡ $10^{-7} \rightarrow 10^{-3}$ cm.

Các hạt tướng phân tán của khói nói chung có khả năng hấp thụ 1 lượng rất lớn nước của khí quyển, lúc đó hệ vừa là khói vừa là sương mù.

b. Đặc trưng tổng quát của son khí:

- + Có độ phân tán thấp hơn hệ keo.

- + Khác với son lỏng (lioson) là hệ rất loãng và có độ nhớt thấp hơn.

- + Chuyển động Brao xảy ra cực mạnh và sự sa lăng xảy ra nhanh hơn lioson.

- + Các son khí thường không mang điện.

c. Các tính chất của son khí:

- + Sự phân tán ánh sáng của son khí lớn hơn của son lỏng rất nhiều vì chiết suất của tướng phân tán và môi trường phân tán của son khí khác nhau rất nhiều. Điều này được ứng dụng rộng rãi trong việc tạo ra màn khói để ngụy trang các mục tiêu kinh tế và quốc phòng trong chiến tranh.

- + Khói và sương mù nói chung đều có màu trắng vì các hạt khá lớn nên chúng phân tán đều các tia sáng có độ dài sóng khác nhau.

- + Sự sa lăng: vì độ nhớt của môi trường phân tán thấp và vì chuyển động nhiệt lớn mà các hạt son khí không bền vững tập hợp, dễ bị keo tụ và sa lăng rất nhanh.

- + Các son khí có hiện tượng nhiệt di, kết tủa nhiệt và quang di và chỉ đặc trưng cho son khí.

 - Nhiệt di là hiện tượng các hạt son khí tự ý rời khỏi vật nóng, tức là chuyển động từ nơi nóng đến nơi lạnh.

 - Kết tủa nhiệt là hiện tượng các hạt son khí bám vào vùng lạnh của vật được làm nóng không đồng đều.

- Quang di là hiện tượng di chuyển của các hạt son khí khi chúng được chiếu sáng từ một phía. Hiện tượng quang di dương đối với hạt không trong suốt, chuyển động theo chiều của tia tới. Hiện tượng quang di âm đối với hạt trong suốt, chuyển động ngược lại với chiều của tia tới vì mặt sau của hạt bị tia khúc xạ làm nóng nhiều hơn. Hiện tượng quang di là trường hợp đặc biệt của hiện tượng nhiệt di.

Hiện tượng quang di, nhiệt di và kết tủa nhiệt có ý nghĩa to lớn đối với sự chuyển động của các son khí trong khí quyển; nó liên quan đến mây mù và mưa.

+ Độ bền vững tập hợp của các son khí:

- Các son khí có độ phân tán cao nên có tính bền vững sa lăng nhưng không bền vững tập hợp vì những hạt lớn có tốc độ sa lăng cao còn những hạt nhỏ thì do chuyển động Brao mạnh mà số va chạm giữa các hạt lớn, do đó dễ liên kết lại với nhau, tức là dễ bị keo tụ.

- Sự keo tụ của các son khí là quá trình keo tụ nhanh và nhanh hơn lioson. Điều này giải thích tại sao sương mù buổi sáng nhanh tan và khi ta quét nhà có bụi nhưng cũng rất nhanh hết bụi.

- Tốc độ keo tụ càng lớn khi nồng độ hạt càng cao. Điều này giải thích tại sao trong thiên nhiên các son khí rất loãng.

- Ngoài nồng độ ra còn nhiều yếu tố có thể gây keo tụ hê son khí như độ đa phân tán hình dạng hạt, điện tích khác nhau giữa các hạt, sự khuấy lắc, sóng siêu âm dòng đối lưu,...

- Tính chất điện của son khí:

Trong môi trường phân tán khí, xung quanh các hạt không thể xuất hiện lớp điện kép như trong son lỏng. Nhưng trong những điều kiện nhất định, các hạt son khí có thể mang điện và điện tích của chúng thường không lớn lắm.

d. Ý nghĩa thực tế của son khí:

+ Son khí rất phổ biến trong tự nhiên và kỹ thuật. Aeroson (mây và sương mù) quyết định mưa nắng và khí hậu của các vùng, có ảnh hưởng lớn đến nông nghiệp.

+ Phấn hoa, bào tử của các vi khuẩn và của mốc, các hạt nhẹ chuyển từ chỗ nọ đến chỗ kia đều ở dạng son khí.

+ Trong luyện kim và trong công nghiệp hóa học, son khí sinh ra ở dạng khói, chứa nhiều chất quí và gây ô nhiễm môi trường.

+ Ngày nay, người ta dùng nhiều chất ở dạng son khí như đưa chất đốt ở dạng son khí vào lò; khi quét vôi, sơn, nhuộm màu thì người ta dùng máy phun các chất thành hạt nhỏ; thuốc trừ sâu, trừ nấm, diệt cỏ đều được phun dưới dạng son khí; trong y học, nhiều loại thuốc được đưa vào cơ thể dưới dạng son khí; trong quốc phòng, người ta dùng son khí để ngụy trang và để làm nhiều việc khác;...

+ Ngoài ra, son khí còn có nhiều tác hại nên cần phải phá hủy chúng. Khói của những nhà máy công nghiệp thường làm bẩn môi trường, làm hại sức khỏe của con

người và động vật. Nếu không khí có độ ẩm cao thì khói có thể tạo thành sương mù dày đặc như ở Luân đôn (nước Anh). Trong công nghiệp, có nhiều loại máy gây ra nhiều bụi như máy tán, máy nghiền, máy xay, máy sàng,... Bụi này làm bẩn công xưởng, sản phẩm, máy móc và không khí.

2. Các hệ với môi trường phân tán lỏng:

Thuộc loại hệ này có huyền phù, nhũ tương và bọt. Đây là các hệ vi dị thể.

a. Huyền phù:

+ Huyền phù là hệ có tướng phân tán rắn và các hạt huyền phù có kích thước lớn hơn hạt keo. Huyền phù có ý nghĩa thực tế trong thiên nhiên và trong kỹ thuật lớn hơn nhiều so với các hệ keo điển hình.

+ Đất ẩm, đất sét ngào dùng trong ngành sản xuất gốm, vôi vữa và xi măng dùng trong ngành xây dựng, sơn màu,... đều là huyền phù.

+ Huyền phù cũng hấp thụ và phân tán ánh sáng. Các hạt của huyền phù có thể nhìn thấy được trong kính hiển vi.

+ Huyền phù không bền vững sa lăng, các hạt huyền phù không có chuyển động Brao, không có khả năng khuếch tán và không có áp suất thẩm thấu vì các hạt huyền phù rất lớn.

+ Các hạt huyền phù cũng có lớp vỏ son hóa và lớp điện kép trên bề mặt hạt. Khi cho chất điện li vào hệ thì huyền phù bị keo tụ, các hạt liên kết lại thành hạt lớn hơn rồi sa lăng.

+ Trong huyền phù, có một số quá trình đặc trưng như sa lăng, tuyển nổi, lọc,... Các quá trình này không đặc trưng lầm cho hệ keo.

b. Nhũ tương:

+ Điều kiện để tạo ra nhũ tương là:

- Tướng phân tán (lỏng) và môi trường phân tán (lỏng) không tan hoặc ít tan vào nhau.

- Trong hệ phải có chất ổn định gọi là chất nhũ hóa.

+ Đặc trưng của nhũ tương là hạt bao giờ cũng có hình cầu vì tướng phân tán là lỏng.

+ Phân loại nhũ tương:

Có nhiều cách phân loại nhũ tương nhưng sau đây ta chỉ xét một cách phân loại nhũ tương là phân loại theo bản chất của tướng phân tán và môi trường phân tán:

- Nếu tướng phân tán là chất lỏng không phân cực (dầu), còn môi trường phân tán là chất lỏng phân cực (nước) thì người ta gọi đó là nhũ tương thuận hoặc nhũ tương loại 1 và kí hiệu là D/N (dầu trong nước).

- Nếu tương phân tán là chất lỏng phân cực (nước), còn môi trường phân tán là chất lỏng không phân cực (dầu) thì người ta gọi đó là nhũ tương nghịch hoặc nhũ tương loại 2 và kí hiệu là N/D (nước trong dầu).

Ta có thể xác định loại nhũ tương D/N hay N/D qua các tính chất sau đây:

* Xác định khả năng của nhũ tương đang khảo sát có thẩm ướt 1 bề mặt ưa nước hoặc ghét nước hay không.

* Xác định khả năng trộn lẫn với nước và dầu.

* Xác định màu của nhũ tương khi cho 1 phẩm màu chỉ tan được trong một tướng của nhũ tương, ví dụ như dùng Sudan III là chất chỉ thị chỉ tan trong dầu.

* Đo độ dẫn điện của nhũ tương.

Nếu nhũ tương thẩm ướt bề mặt ưa nước, trộn lẫn với nước, không màu khi dùng Sudan III và có độ dẫn điện cao thì đó là nhũ tương D/N.

Ngược lại, nếu nhũ tương thẩm ướt bề mặt ghét nước, trộn lẫn với dầu, có màu đỏ khi dùng Sudan III và có độ dẫn điện thấp thì đó là nhũ tương N/D.

+ Độ bền vững tập hợp của nhũ tương và bản chất của chất nhũ hóa:

- Nhũ tương là hệ không bền vững tập hợp vì có năng lượng tự do bề mặt lớn, các hạt nhũ tương tự ý liên kết lại với nhau thành những tập hợp và cuối cùng, hệ tách thành 2 lớp.

- Để đánh giá độ bền vững của nhũ tương, người ta dùng tốc độ phân lớp nhũ tương, thời gian tồn tại của nhũ tương và thời gian sống của từng hạt.

- Nhũ tương bền vững là nhờ trong hệ có chất nhũ hóa hấp phụ lên bề mặt hạt làm giảm sức căng bề mặt và gây ra lực đẩy giữa các hạt. Độ bền vững của nhũ tương phụ thuộc vào bản chất và nồng độ của chất nhũ hóa. Bản chất của chất nhũ hóa còn quyết định loại nhũ tương. Qui tắc Bancrop (Bancroft):

* Nếu chất nhũ hóa tan trong nước tốt hơn trong dầu (ưa nước) thì sẽ tạo thành nhũ tương D/N.

* Nếu chất nhũ hóa tan trong dầu tốt hơn trong nước (ưa dầu) thì sẽ tạo thành nhũ tương N/D.

Giải thích: vì chất nhũ hóa có vai trò cản trở không cho các hạt dính kết lại với nhau khi các phân tử chất nhũ hóa nằm trên bề mặt hạt, nghĩa là chất nhũ hóa phải tan tốt trong môi trường phân tán và ít tan trong tướng phân tán.

- Chất nhũ hóa thường dùng là chất hdbm, xà phòng, polimer,...

- Nói chung, tác dụng nhũ hóa của chất hdbm phụ thuộc vào sự tương quan giữa phần phân cực và phần không phân cực của phân tử về mặt tương tác với hai tướng. Nếu tương tác giữa nhóm phân cực với nước và tương tác giữa gốc hydrocarbon không phân cực với dầu là tương đương nhau thì phân tử chất hdbm sẽ hòa tan đều trong hai tướng và sẽ nằm trên bề mặt phân cách tướng chứ không bị hút mạnh vào trong thể tích một tướng nào cả. Sự không tương

xứng giữa 2 tương tác trên sẽ quyết định loại nhũ tương. Nếu chất nhũ hóa có nhóm phân cực tác dụng mạnh hơn nhóm không phân cực thì nó sẽ hòa tan trong nước tốt hơn trong dầu và sẽ ổn định cho nhũ tương dầu trong nước. Ngược lại, nếu nhóm không phân cực tác dụng mạnh hơn nhóm phân cực thì chất hdbm sẽ hòa tan trong dầu tốt hơn trong nước và sẽ ổn định cho nhũ tương nước trong dầu.

+Sự đảo tương:

- *Sự đảo tương là một hiện tượng đặc trưng cho nhũ tương. Nếu thêm vào nhũ tương một lượng lớn chất hdbm có tác dụng ổn định cho nhũ tương loại ngược với nó thì sẽ xảy ra sự đảo tương, khi đó tương phản tán của nhũ tương ban đầu chuyển thành môi trường phản tán của nhũ tương mới và môi trường phản tán của nhũ tương ban đầu chuyển thành tương phản tán của nhũ tương mới.*

- Ví dụ: Giả sử ta có nhũ tương D/N được ổn định bằng xà phòng $C_{17}H_{35}COONa$, nếu ta thêm $(C_{17}H_{35}COO)_2Ca$ với một lượng kha khá, hoặc thêm $CaCl_2$ vào nhũ tương trên thì ta sẽ thu được nhũ tương N/D được ổn định bằng $(C_{17}H_{35}COO)_2Ca$.

c. Bột:

+ Bột là hệ phân tán khí trong môi trường phản tán lỏng. Độ phân tán của bột rất thô (bé), các hạt bột có kích thước cỡ mm hoặc cm. Các hạt bột chịu sự nén của các hạt bên cạnh nên bị mất dạng hình cầu, trở thành những hình đa diện phân cách nhau bởi một màng rất mỏng của môi trường phản tán. Màng trong bột thường có màu sắc, đó là do hiện tượng giao thoa ánh sáng gây ra, điều đó chứng tỏ chiều dày của màng tương đương với bước sóng sáng sủa.

+ Bột chỉ tạo thành khi trong hệ có chất tạo bột. Các chất hdbm có khả năng tạo bột như các rượu mạch dài, acid béo, xà phòng và các chất tẩy rửa, protit, saponin, Đó cũng chính là các chất nhũ hóa cho nhũ tương dầu trong nước.

+ Để đánh giá độ bền vững của bột, người ta dùng thời gian sống của từng bột hoặc thời gian sống của cột bột.

+ Độ bền vững của bột phụ thuộc vào bản chất và nồng độ của chất tạo bột và các yếu tố bên ngoài.

+ Bột có thể điều chế bằng cách sục khí vào dung dịch chất tạo bột hoặc khuấy, lắc dung dịch chất tạo bột.

+ Bột có ý nghĩa thực tế lớn. Bột được dùng trong quá trình tuyển nổi để làm giàu quặng. Bột là yếu tố quan trọng trong tẩy rửa. Bột dùng trong cứu hỏa chứa khí CO_2 cản trở không cho không khí tiếp xúc với vật cháy, ...

3. Các hệ với môi trường phản tán rắn:

Các hệ với môi trường phản tán rắn thường gọi là son rắn. Chúng có thể được chia ra thành 3 loại sau:

+ Các hệ với tương phản tán khí (K/R): đó là bột rắn, loại hệ này có hạt rất thô.

Trong thiên nhiên ta thường gặp đá bọt, loại đá này rất xốp và nhẹ, dùng để làm bột mài và làm bê tông bọt trong xây dựng.

Trong công nghiệp, có nhiều loại bọt rắn nhân tạo như thủy tinh bọt, bê tông bọt, vật liệu cách điện, cách nhiệt, cao su xốp, nhựa xốp, ...

+ Các hệ với tương phản tán lỏng (L/R): đó là nhũ tương rắn, rất ít gãy trong thực tế và đời sống (ví dụ: Hg/P).

+ Các hệ với tương phản tán rắn (R/R): là hệ có ý nghĩa quan trọng hơn cả, ví dụ: thủy tinh màu, các đá quý, men, hợp kim, ...

- Thủy tinh màu chứa những hạt kim loại hoặc oxit kim loại phân tán dưới dạng keo làm cho thủy tinh có màu sắc, hàm lượng của chúng chỉ từ 0,01 → 0,1%.

- Những đá quý chứa nhiều oxit kim loại phân bố dưới dạng keo và có màu sắc tùy theo từng loại oxit.

- Men là hệ phân tán chứa những hạt keo của chất sắc tố trong thủy tinh silicat làm cho nó mất độ trong suốt và trở nên có màu sắc. Chất sắc tố có thể là TiO_2 , $Ca_3(PO_4)_2$, ...

- Muối mỏ cũng là một hệ keo chứa 1 lượng natri kim loại vô cùng nhỏ (0,0001%) trong natri clorua.

- Các hợp kim như gang, thép,... chứa các hợp chất kim loại dưới dạng keo.

Đặc tính chung của các hệ với môi trường phân tán rắn là không có sự keo tụ vì độ nhớt của môi trường phân tán quá lớn, cản trở sự chuyển động của các hạt.

Các hệ với môi trường phân tán rắn được điều chế bằng cách phân tán khí, lỏng, rắn trong môi trường phân tán lỏng (nóng chảy). Khi môi trường phân tán chưa đông đặc thì hệ còn mang tính chất của son lỏng, được gọi là son nóng; còn khi môi trường phân tán đã đông đặc thì hệ là son rắn.

II. Xà phòng:

1. Định nghĩa, cấu tạo và phân loại xà phòng:

a. Định nghĩa:

+ Xà phòng theo nghĩa hẹp: là muối của monoacid béo, có phân tử tương đối lớn, có tính hđbm và do đó, có nhiều tính chất quan trọng trong đời sống và trong kĩ thuật, trước hết là khả năng tẩy rửa.

Ví dụ: $C_{15}H_{31}COONa$, $C_{17}H_{33}COONa$, $C_{17}H_{35}COONa$, ...

+ Xà phòng theo nghĩa rộng: là tất cả các chất có khả năng tẩy rửa vì các chất có khả năng tẩy rửa có cấu tạo phân tử gần với xà phòng và cũng có các tính chất hóa lí, tính chất kĩ thuật quan trọng tựa xà phòng. Còn muối của mono acid béo nêu trên được gọi là “xà phòng thường” để phân biệt.

Ví dụ: $C_{12}H_{25}SO_4Na$, $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$, ...

b. Cấu tạo của xà phòng:

Xà phòng nói chung đều là những chất phân cực, phân tử của chúng gồm 2 phần: phần ưa lưu phân cực và phần ghét lưu không phân cực.

+ Phần ưa lưu phân cực thường là các nhóm định chức: $-COO^-$, $-SO_4^-$, $-SO_3^-$, các nhóm chứa nitơ, các nhóm $-CH_2-O-CH_2$ kèm theo nhóm $-OH$, ...

+ Phần ghét lưu không phân cực là gốc parafin thẳng hoặc phân nhánh, vòng bezen hoặc naphtalen với gốc ankyl,...

Phần ưa lưu có thể nằm một đầu, 2 đầu hoặc giữa phân tử.

c. Phân loại xà phòng:

Dựa vào cấu tạo, người ta chia xà phòng thành bốn loại sau đây:

+ Xà phòng anion hđbm: loại xà phòng này khi hòa tan trong nước thì phân li ra anion hữu cơ hđbm và cation vô cơ.

Ví dụ: $C_{15}H_{31}COONa$, $C_{17}H_{33}COONa$, $C_{12}H_{25}SO_4Na$, $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$,

$C_nH_{2n+1}SO_4M$ ($M=Na, K, NH_4$), $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3M$ ($M = Na, K, NH_4$), ...

+ Xà phòng cation hđbm: loại xà phòng này khi hòa tan trong nước thì phân li ra cation hữu cơ hđbm và anion vô cơ.

Ví dụ: $C_{18}H_{37}NH_3Cl$ octadecylamonioclorua.

+ Xà phòng lưỡng tính: loại xà phòng này khi tan trong nước thì phân li ra anion hữu cơ hđbm và cation hữu cơ hđbm là tùy thuộc vào pH của môi trường (trong môi trường acid, chúng phân li ra cation hữu cơ hđbm; còn trong môi trường baz, chúng phân li ra anion hữu cơ hđbm).

Ví dụ: $H_2N-C_{17}H_{34}-COONa$ aminostearatnatri.

+ Xà phòng không phân li: loại xà phòng này khi tan trong nước thì không có khả năng phân li thành ion.

Ví dụ: $C_nH_{2n+1}(-O-CH_2-CH_2)_m-OH$.

2. Các tính chất hóa lý của xà phòng:

a. Tính tan trong nước:

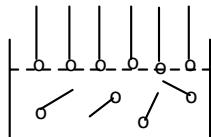
+ Tính chất đầu tiên quyết định mọi tính chất khác của xà phòng là tính tan trong nước.

+ Tính tan trong nước phụ thuộc vào các yếu tố sau: bản chất và vị trí của nhóm phân cực, chiều dài của mạch hydrocarbon, nhiệt độ và bản chất của ion vô cơ.

+ Xà phòng thường là muối của acid béo, có từ $10 \rightarrow 20$ nguyên tử carbon trong phân tử, khi hòa tan thường bị thủy phân một phần thành acid béo. Muối của kim loại kiềm, ví dụ: $C_{15}H_{31}COONa$, $C_{17}H_{33}COONa$, ..., thường tan tốt trong nước. Muối của kim loại hóa trị cao hơn như canxi, magiê, nhôm, sắt,... không tan trong nước nhưng lại tạo thành chất bán keo trong môi trường dầu.

b. Tính hoạt động bê mặt:

+ Khi cho xà phòng vào nước thì sức căng bê mặt của nước giảm xuống, lúc đó nồng độ xà phòng trên bê mặt lớn hơn nồng độ xà phòng trong dung dịch, ta nói rằng có sự hấp phụ dương các phân tử xà phòng. Sự phân bố các phân tử xà phòng trên bê mặt nước như trên H.XI.1.



H.XI.1.

+ Vì có sự hấp phụ các phân tử xà phòng lên bê mặt phân cách tương nước -không khí mà sức căng bê mặt của nước giảm (vì $\sigma_{xp} < \sigma_n$).

+ Sự hấp phụ các phân tử xà phòng lên bê mặt nước cũng tuân theo phương trình hấp phụ Gipxơ (Gibbs): $\Gamma = \frac{-C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}$ (XI-1). Ta thấy rằng $\Gamma > 0$ nên ta suy ra $d\sigma/dC$ nhỏ hơn không, tức là σ giảm khi C tăng.

+ Tính hdbm của xà phòng phụ thuộc vào bản chất và vị trí của nhóm phân cực và chiều dài và cấu tạo của gốc hydrocarbon quyết định. Khi chiều dài của gốc hidrocarbon tăng thì tính hdbm tăng.

+ Xà phòng còn làm giảm sức căng bê mặt giữa tường, tức là sức căng bê mặt giữa 2 chất lỏng hoặc giữa chất lỏng và chất rắn ($\sigma_{AB} = \sigma_A - \sigma_B$). σ_{AB} sẽ giảm khi cho xà phòng vào hệ chứa A và B.

Trong quá trình tẩy rửa, đại lượng sức căng bê mặt giữa tường quan trọng hơn đại lượng sức căng bê mặt của nước -không khí nhiều.

c. Khả năng thấm ướt:

+ Sự thấm ướt rất quan trọng cho quá trình tẩy rửa.

- Bề mặt thủy tinh, silicat, xenluloz, tinh bột, ... thấm ướt nước rất tốt.

- Các bề mặt ghét nước như parafin, dầu mỏ, lưu huỳnh, ... thấm ướt nước rất không tốt.

- Các loại vải sạch thấm ướt nước rất tốt, còn vải bẩn có dính dầu mỡ thì thấm ướt nước rất không tốt; vải sạch cũng khó ngấm nước vào bên trong vì sức căng bê mặt của nước rất lớn.

+ Vì vậy, cần phải dùng chất hdbm (xà phòng) để làm giảm sức căng bê mặt của nước và sức căng bê mặt giữa 2 tường bê mặt vải sợi và nước.

+ Trong quá trình tẩy rửa, xà phòng đóng vai trò chất hdbm.

+ Sự thấm ướt vải sợi và đồ dùng cũng tuân theo phương trình Iung:

$$\sigma_{R-K} = \sigma_{R-L} + \sigma_{L-K} \cdot \cos\theta \quad (\text{XI-2})$$

Khi thêm xà phòng vào nước thì σ_{R-L} và σ_{L-K} đều giảm, do đó $\cos\theta$ tăng lên, tức là θ giảm xuống, cũng có nghĩa là sự thấm ướt tăng lên.

+ Khả năng thấm ướt phụ thuộc vào nồng độ xà phòng, nhiệt độ, vị trí và bản chất nhóm phân cực, chiều dài và cấu tạo của gốc hydrocarbon.

d. Khả năng nhũ hóa:

+ Khi cho xà phòng vào nhũ tương thì nhũ tương tương đối bền vững; như vậy, xà phòng làm chất nhũ hóa cho nhũ tương.

+ Tác dụng của xà phòng là làm giảm sức căng bề mặt giữa 2 tướng dầu và nước; do đó, tạo điều kiện cho sự tạo thành nhũ tương dễ dàng khi có xà phòng. Các phân tử xà phòng hấp thụ lên bề mặt hạt nhũ tương và lớp đó bảo vệ không cho các hạt nhũ tương liên kết lại với nhau.

+ Trong quá trình tẩy rửa, xà phòng làm cho sự thấm ướt xảy ra dễ dàng và chất bẩn dầu, mỡ được tách ra khỏi bề mặt vải sợi và được giữ trong nước giặt ở dạng nhũ tương bằng chất nhũ hóa là xà phòng.

+ Khả năng nhũ hóa của xà phòng phụ thuộc vào vị trí và bản chất của nhóm phân cực, cấu tạo và chiều dài của gốc hydrocarbon và nồng độ của xà phòng.

e. Khả năng tạo bọt:

+ Sự tạo bọt (K/L) kèm theo sự tăng bề mặt phân cách tương khí-lỏng rất mạnh, vì thế sự tạo bọt chỉ có thể xảy ra khi sức căng bề mặt bé. Ta sẽ đạt được điều này khi cho thêm xà phòng vào nước. Nước tinh khiết không có khả năng tạo bọt nhưng nước có xà phòng có khả năng tạo bọt rất tốt.

+ Khả năng tạo bọt của xà phòng phụ thuộc vào vị trí và bản chất của nhóm phân cực, cấu tạo và chiều dài của gốc hydrocarbon và nồng độ của xà phòng.

+ Bọt có ý nghĩa lớn trong các ngành sản xuất polimer, cứu hỏa, khoan, tuyển nổi,... Trong quá trình tẩy rửa, bọt cũng góp phần quan trọng trong việc tách và giữ chất bẩn trong nước giặt.

f. Khả năng tạo mixen:

+ Trong dung dịch, xà phòng có thể tồn tại ở dạng phân tử, ion hoặc mixen. Mixen là tập hợp các phân tử xà phòng phân li hoặc không phân li.

+ Trong dung dịch loãng, xà phòng tồn tại ở dạng phân tử và ion.

+ Khi nồng độ xà phòng đạt tới nồng độ tối hạn tạo mixen (NTM) thì trong hệ bắt đầu tạo ra khá nhiều mixen hình cầu. Trong mixen hình cầu, do lực hút Vanđecvan mà các gốc hydrocarbon quay đầu vào nhau, còn phần phân cực phân li thì do tính ưu nước và do lực đẩy tĩnh điện giữa các nhóm phân cực cùng dấu nên quay ra ngoài. Mixen hình cầu có điện tích khá cao và về mặt cấu tạo giống mixen keo. Trong mixen cũng có lớp điện kép và mỗi mixen có khoảng 50 phân tử xà phòng. Đường kính của mixen gấp xấp xỉ 2 lần chiều dài phân tử xà phòng. Khối lượng phân tử của mixen có $12000 \rightarrow 22000$ đvc.

+ Khi nồng độ xà phòng cao hơn thì trong hệ sẽ tạo thành mixen hình tấm và điện tích của mixen hình tấm nhỏ hơn mixen hình cầu do sự điện li giảm khi nồng độ tăng.

+ Người ta thấy rằng tại NTM các tính chất của xà phòng như sức căng bề mặt, chiết suất, độ nhớt, độ dẫn điện,... đều thay đổi đột ngột do sự có mặt của mixen.

Vì vậy, ta có thể xác định NTM dựa vào sự thay đổi đột ngột đó khi khảo sát 1 trong những tính chất nói trên.

+ NTM có ý nghĩa thực tế lớn vì tại nồng độ đó, theo Rêbindia, khả năng tẩy rửa của xà phòng là lớn nhất.

+ Các yếu tố ảnh hưởng đến NTM:

- NTM giảm khi khối lượng phân tử của xà phòng tăng vì khi khối lượng phân tử của xà phòng tăng thì độ tan của xà phòng giảm, do đó xu hướng tạo mixen tăng.

- NTM giảm khi giảm nhiệt độ vì khi giảm nhiệt độ thì chuyển động Brao giảm, do đó xu hướng tạo mixen tăng.

- NTM giảm khi thêm chất điện li vào hệ.

Ví dụ: người ta hay thêm các chất độn như natriclorua, natricarbonat, natrisilicat, natriphosphat,... vào xà phòng để làm tăng khả năng tạo mixen của xà phòng.

Khi thêm chất điện li vào xà phòng thì khả năng tạo mi-xen tăng vì khả năng hidrat hóa của chất điện li làm tăng nồng độ của xà phòng lên và sự có mặt của chất điện li làm giảm khả năng điện li của xà phòng.

+ Trong môi trường dầu, xà phòng cũng có khả năng tạo mi-xen nhưng trong trường hợp này, các phân tử xà phòng trong mixen sẽ quay nhóm phân cực vào trong và hướng gốc hydrocarbon không phân cực ra ngoài.

g. *Khả năng hòa tan keo:*

+ Nhiều chất hữu cơ không tan trong nước như các hydrocarbon thơm, không thơm, các phẩm màu khó tan,... nhưng chúng có khả năng hòa tan keo trong dung dịch xà phòng khá đậm đặc tạo thành dung dịch trong suốt, bền vững nhiệt động học.

+ Sự hòa tan keo là quá trình hòa tan các chất hữu cơ vào trong phần gốc hydrocarbon của mixen, luôn luôn có trong dung dịch xà phòng khá đậm đặc.

Kết quả của sự hòa tan keo là các phân tử chất bẩn nằm trong mixen và kích thước mixen tăng lên.

+ Hiện tượng hòa tan keo có ứng dụng cực kỳ quan trọng trong quá trình tổng hợp các polimer bằng phương pháp trùng hợp các hydrocarbon không no trong nhũ tương để thu được cao su tổng hợp, chất dẻo tổng hợp, sơn tổng hợp,...

+ Xà phòng trong môi trường dầu có khả năng hòa tan nước vào trong dầu, đó là quá trình hòa tan keo nghịch, có ý nghĩa lớn trong công nghiệp thực phẩm.

+ Khả năng hòa tan keo phụ thuộc vào vị trí và bản chất của nhóm phân cực, chiều dài và cấu tạo của gốc hydrocarbon và nồng độ xà phòng.

h. Khả năng tẩy rửa:

+ Nó tổng hợp tất cả các tính chất đặc trưng của xà phòng như khả năng thấm ướt, khả năng nhũ hóa, khả năng hòa tan keo, khả năng tạo bọt,...

+ Ai cũng biết rằng giặt quần áo và rửa dụng cụ bằng xà phòng sạch hơn bằng nước nguyên chất.

+ Khả năng tẩy rửa của xà phòng liên quan đến các yếu tố sau đây:

- Xà phòng làm giảm sức căng bề mặt của nước; vì vậy, dung dịch xà phòng dễ thấm ướt vải sợi và ngấm vào bên trong những kẽ hở của vải sợi (mao quản của vải sợi), trong khi đó nước nguyên chất khó ngấm vào bên trong mao quản của vải sợi vì sức căng bề mặt của nước cao.

- Các phân tử xà phòng hấp phụ lên bề mặt vải sợi và bề mặt chất bẩn rắn hay lỏng tạo thành một lớp hấp phụ có khả năng hydrat hóa mạnh; do vậy, tạo ra một áp suất chê và làm cho các hạt chất bẩn dễ tách ra khỏi bề mặt vải sợi rồi chuyển vào dung dịch xà phòng ở dạng huyền phù hay nhũ tương.

- Những màng hấp phụ trên bề mặt hạt bẩn làm cho các hạt có độ bền liên kết rất lớn, cản trở sự liên kết chúng lại với nhau cũng như với bề mặt vải sợi.

- Dung dịch xà phòng dễ tạo bọt và vì vậy một phần chất bẩn sẽ tách vào bọt, nhất là những hạt bẩn có khả năng thấm ướt kém sẽ dính vào các hạt bọt giống như quá trình tuyển nổi.

- Khả năng tẩy rửa của xà phòng chỉ có ở nồng độ lớn NTM, chứng tỏ khả năng tẩy rửa của xà phòng có liên quan đến khả năng hòa tan keo của chất bẩn dầu mỡ vào mixen.

+ Khả năng tẩy rửa của xà phòng phụ thuộc vào bản chất và vị trí của nhóm phân cực, chiều dài và cấu tạo của gốc hydrocarbon, môi trường và nồng độ của xà phòng.

- Người ta thấy rằng xà phòng mà phân tử có vòng thơm có khả năng tẩy rửa lớn hơn vì tính hđbm cao hơn, có khả năng hòa tan keo lớn hơn, có khả năng tạo bọt lớn hơn,... Trong xà phòng và bột giặt, người ta thường có thêm một lượng đáng kể dodecylbenzensunfonatnatri để làm tăng khả năng tẩy rửa của xà phòng và bột giặt.

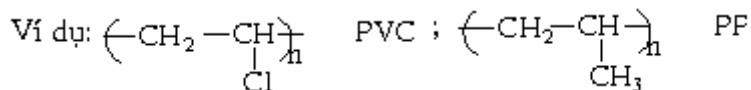
- Trong xà phòng và bột giặt, người ta cũng có thêm một chất natrictlorua natricarbonat, natrisilicat, natriphotphat,.....để làm tăng khả năng tạo mixen, tính hđbm, khả năng tẩy rửa, ...

Phân IV. HÓA HỌC POLIMER.

CHƯƠNG XII. MỎ ĐẤU.

I. Định nghĩa và một số tính chất cơ lý đặc trưng của các polimer:

1. Định nghĩa: Polimer hay hợp chất cao phân tử là những hợp chất có kích thước và khối lượng phân tử cao, được cấu tạo từ những mắt xích đồng đều, có tính chất cơ lý đặc trưng khác với những chất thấp phân tử.



2. Một số tính chất cơ lý đặc trưng:

a. Các tính chất ưu việt:

- + Có khả năng biến dạng đàn hồi thuận nghịch; thường được dùng làm nệm, xăm lốp xe đạp, xe máy, ô tô, ...
- + Có độ bền cơ học cao, lại ít bị mài mòn, bền với môi trường nên có thể thay thế kim loại và hợp kim trong các vật dụng và trong các chi tiết máy.
- + Có tính cách điện và cách nhiệt tốt nên có thể dùng làm vật liệu cách nhiệt, cách điện.
- + Có tính bám dính cao nên có thể dùng làm keo dán gỗ, thủy tinh, kim loại, ...
- + Có khả năng kéo sợi, tạo màng, không thấm nước nên có thể dùng làm tơ sợi để dệt vải, đan lưới, áo đi mưa, ..., để làm sơn, ...
- + Có tỷ trọng nhỏ hơn nhiều kim loại và hợp kim nên tiện lợi cho việc sử dụng và chuyên chở.

b. Nhược điểm:

- + Khả năng chịu nhiệt không cao nên chỉ sử dụng được trong một khoảng nhiệt độ nhất định.
- + Một số polimer có độ bền cơ học không cao.
- + Thường dễ bị lão hóa do tác dụng của một số yếu tố bên ngoài như oxi không khí, ánh sáng, ... làm cho chúng trở nên dòn, dễ rạn nứt kém phẩm chất.

3. Những điểm giống nhau và khác nhau giữa polimer và chất tháp phân tử:

Đại lượng	Chất tháp phân tử	Polimer
+ Khối lượng phân tử	Khối lượng phân tử là 1 hằng số, đặc trưng từng chất, ví dụ: MgCl ₂ có khối lượng phân tử là 95 đvc.	Khối lượng phân tử không phải là hằng số, chỉ là một đại lượng thống kê, có tính chất trung bình, ví dụ cao su thiên nhiên có khối lượng phân tử trung bình là 100000 → 500000 đvc.
+ T _{nc} , T _{dd}	Là một đại lượng cố định, ví dụ: T _{nc} , T _{dd} của nước là 0°C.	Là đại lượng thay đổi, dùng làm khái niệm, có tính chất thống kê, ví dụ: T _{nc} (PE) là 120 → 121°C.
+ Trạng thái tập hợp	Có thể tồn tại ở cả 3 trạng thái: khí, lỏng, rắn.	Có thể tồn tại 2 trạng thái rắn lỏng nhưng không tồn tại ở trạng thái hơi vì nhiệt độ phân hủy nhỏ hơn nhiệt độ sôi nên chưa kịp chuyển sang trạng thái hơi đã bị phân hủy.
+ Sự hòa tan trong dung môi thích hợp	Hòa tan nhanh.	Hòa tan rất chậm, phải qua giai đoạn trương phồng rồi mới đến giai đoạn hòa tan.
+ Khả năng phản ứng	Thường từng phân tử phản ứng.	Không bao giờ có hiện tượng cả phân tử tham gia phản ứng mà từng đoạn mạch phân tử phản ứng độc lập.

II. Phân loại polimer:

1. Phân loại theo nguồn gốc:

- + Polimer thiên nhiên: là polimer có sẵn trong thiên nhiên như cao su thiên nhiên, xenlulox, tinh bột, ...
- + Polimer nhân tạo: là polimer được biến tính từ polimer thiên nhiên như axetatxenlu-loz, nitroxenlulox, sợi len, sợi visco, ...
- + Polimer tổng hợp: là polimer được tạo ra nhờ tổng hợp từ những hợp chất tháp phân tử bằng phản ứng trùng hợp và phản ứng trùng ngưng như PVC, PP, PE, tơ nilon, ...

2. Phân loại theo thành phần hóa học:

- + Mạch carbon.

+ Dị mạch.

+ Cơ kim.

3. Phân loại theo hình dạng mạch:

+ Mạch thẳng.

+ Mạch phân nhánh.

+ Mạch không gian (mạng lưới không gian).

4. Phân loại theo tính chất nhiệt:

+ Polimer nhiệt dẻo như PE, PP, PVC, ... có thể gia công được bằng nhiệt (ưu việt của loại này).

+ Polimer nhiệt rắn như PF (nhựa phenolformaldehit), UF (nhựa ureaformaldehit), ... có cấu tạo mạng lưới không gian.

Nhựa nhiệt rắn khác với nhựa nhiệt dẻo là nhựa nhiệt rắn khi nhiệt độ tăng thì có phản ứng và không bị mềm nên không gia công được bằng nhiệt.

III. Một số polimer tiêu biểu:

Hiện nay, người ta đã khai thác và tổng hợp ra hàng triệu polimer khác nhau nhưng trên thực tế người ta mới sử dụng rộng rãi chỉ một số không lớn các polimer.

1. Các chất dẻo trùng hợp:

a. Polietylen (PE):

+ Phương trình phản ứng trùng hợp: $n\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow (-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$

+ PE được tổng hợp bằng hai phương pháp sau:

- Trùng hợp gốc (xúc tác là chất tạo ra gốc tự do) ở nhiệt độ cỡ $100 \rightarrow 130^\circ\text{C}$, polimer thu được có khối lượng phân tử trung bình từ $1000 \rightarrow 2000$ đvc, thuộc loại polimer tinh thể, có nhiệt độ nóng chảy thấp.

- Trùng hợp ion với hệ xúc tác là $\text{TiCl}_4+\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ thu được polimer có tính năng cơ lý tốt hơn.

+ Tính tan: Ở nhiệt độ phòng nó không tan trong bất kỳ dung môi nào nhưng ở nhiệt độ trên 70°C nó tan được trong tetrachloruacarbon,toluen, xylen, ...

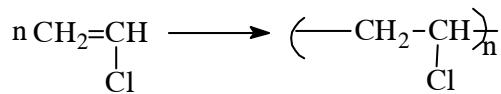
+ Nó trơ với môi trường hóa học, có khả năng chống ẩm cao, cách điện tốt.

+ Ứng dụng: làm vật liệu cách điện, chất bảo quản chống ăn mòn hóa học, bao gói, làm sợi, ...

+ Nhược điểm: nhiệt độ nóng chảy thấp nên không chịu nhiệt, khả năng chống bức xạ nhất là bức xạ tử ngoại rất kém nên rất dễ bị lão hóa theo thời gian (mạch dễ bị đứt ra dưới tác dụng của ánh sáng).

b. Polivinylclorua (PVC):

+ Phương trình phản ứng trùng hợp:



+ PVC được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp gốc, nó thuộc loại polimer vô định hình, có $T_g = 80^\circ\text{C}$ (T_g là nhiệt độ mà tại đó hệ chuyển từ trạng thái rắn sang trạng thái co giãn).

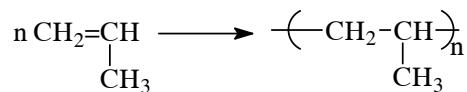
+ Tính tan: PVC là polimer phân cực nên nó tan tốt trong một số dung môi phân cực như cloroform, ... nhưng tốc độ tan chậm.

+ Tính năng: độ bền cơ học thấp hơn PE nhưng đàn hồi hơn.

+ Ứng dụng: làm màng cứng, kéo sợi, vải đi mưa, ống dẫn nước, bàn chải, ...

c. Polipropylen (PP):

+ Phương trình phản ứng trùng hợp:

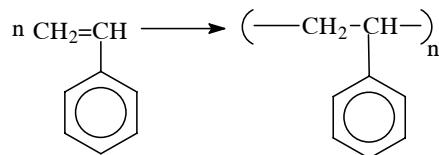


+ PP được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp ion với hệ xúc tác $\text{TiCl}_3+(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ ở áp suất $1 \rightarrow 3\text{ atm}$; PP nhận được là polimer tinh thể, có cấu tạo lập thể điều hòa, có nhiệt độ nóng chảy trung bình là $180 \rightarrow 182^\circ\text{C}$, có khả năng chống ẩm cao, có tính định hướng nên có khả năng tạo màng dùng làm sơn cách điện, kéo sợi, làm ống dẫn, bình ắc qui, ...

Có nhiều ưu điểm hơn PE nhưng giá thành cao hơn PE nên ít được sử dụng hơn PE (chỉ sử dụng khi cần thiết).

d. Polistyren:

+ Phương trình phản ứng trùng hợp:



+ Polistyren được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp gốc; nó thuộc loại polimer vô định hình, có T_g là 80°C .

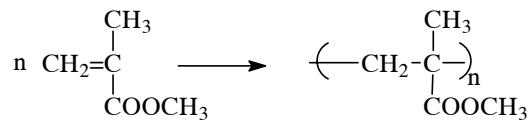
+ Tan được trong dung môi hữu cơ không phân cực, nhất là dung môi có vòng thơm như benzen, xylen, ... ngay ở nhiệt độ thường.

+ Mạch cứng, giòn, có tính cách điện, cách nhiệt tốt, độ bền nhiệt và cơ yếu.

+ Công dụng: dùng làm bao bì cho các máy móc, linh kiện điện tử, làm các thiết bị chịu lạnh, làm vật cách âm, ...

e. Polimetylmetacrylat(còn gọi là thủy tinh hữu cơ):

+ Phương trình phản ứng trùng hợp:



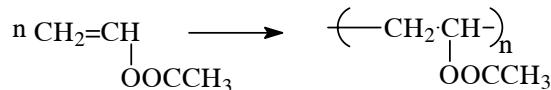
+ Polimetylmetacrylat được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp gốc; nó thuộc loại polimer vô định hình, có T_g là 98°C .

+ Nó tan được trong dung môi hữu cơ phân cực.

+ Nó trong như thủy tinh, độ bền cơ học tương tự như kim loại, bền với môi trường khí quyển được dùng làm kính ôtô, máy bay, được dùng làm sơn nước, ...

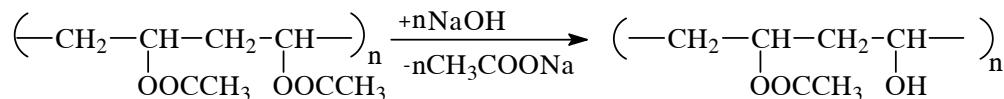
f. Polivinylacetat (PVA):

+ Phương trình phản ứng trùng hợp:



+ PVA được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp gốc.

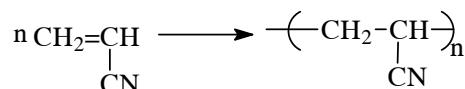
+ Nó tan được trong dung môi hữu cơ phân cực, có thể tạo màng nên có thể dùng làm sơn và keo dán, có thể kéo sợi, ... Loại nguyên thủy ít được dùng, thường dùng ở dạng biến tính là:



Polivinylacetat đã được biến tính có tính bám dính cao nên được dùng làm keo dán. Đây là một loại keo dán rất đặc trưng để dán da, dán kim loại, ...

g. Poliacrilnitril:

+ Phương trình phản ứng trùng hợp:

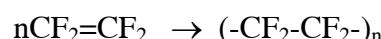


+ Nó được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp gốc; nó thuộc loại polimer tinh thể, có nhiệt độ nóng chảy trung bình là 200°C ; nó tan được trong dung môi hữu cơ phân cực ở nhiệt độ cao.

+ Ứng dụng: kéo sợi và đồng trùng hợp với 1,3-butadien để làm cao su tổng hợp.

h. Teflon:

+ Phương trình phản ứng trùng hợp:



+ Nó được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp gốc; nó thuộc loại polimer tinh thể, có nhiệt độ nóng chảy trung bình là 340oC; nó không tan trong bất kỳ dung môi nào; nó chịu lạnh, chịu nhiệt tốt (-80oC → 300oC), có độ bền cơ học cao, chịu được những va chạm mạnh, rất cứng, cứng hơn cả kim loại.

+ Độ bền hóa học: nó rất trơ, với môi trường có tính oxi hóa mạnh nó vẫn trơ, bền hơn cả vàng và thủy tinh.

Với những ưu điểm nêu trên, teflon được gọi là niêm tự hào của polimer.

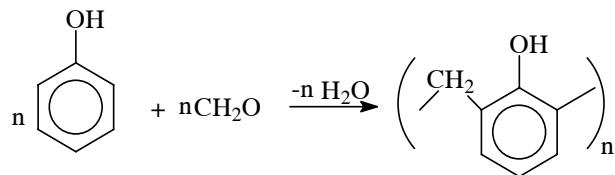
+ Nhược điểm duy nhất của teflon là có độ bền phóng xạ yếu, nhất là các tia α, β, γ. Khi bị tác động của tia phóng xạ thì mạch của teflon bị đứt ra, dễ bị lão hóa.

+ Ứng dụng: dùng để làm vật liệu quý, dùng để chế tạo các chi tiết đặc biệt trong máy móc, nhất là trong kỹ nghệ hàng không.

2. Các nhựa trùng ngưng:

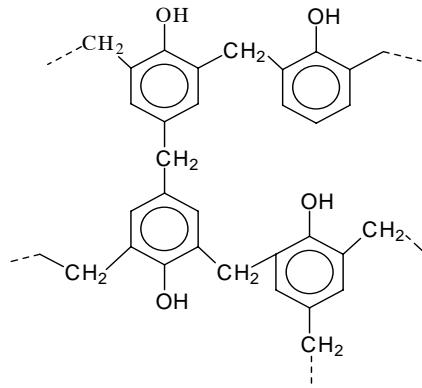
a. Nhựa phenolformaldehit:

+ Phương trình phản ứng trùng ngưng tạo thành nhựa phenolformaldehit mạch thẳng (nhựa nôvôlắc):



+ Nếu lấy tỷ lệ 1:2 về số mol của phenol và formaldehit và xúc tác acid thì ta sẽ thu được polimer mạch thẳng (nhựa nôvôlắc) có đặc điểm dễ nóng chảy, dễ hòa tan, nhất là trong formaldehit.

+ Nếu lấy tỷ lệ về số mol của phenol và formaldehit là nhỏ hơn 1:2 và với xúc tác là kiềm thì sẽ thu được nhựa có cấu trúc mạng lưới không gian (nhựa rezolic) như sau:



Thường nhựa nôvôlắc không bền dễ chuyển sang nhựa rezolic.

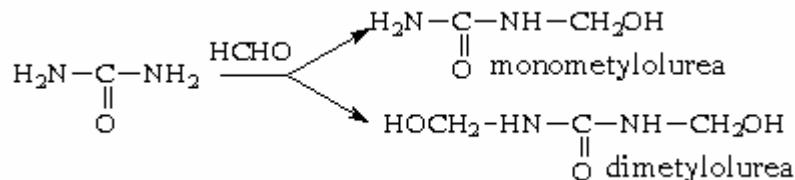
+ Tính chất: bền với môi trường vi sinh; khi bị phân hủy có tính bám dính cao với kim loại, gỗ, da, thủy tinh. Nhược điểm: dòn nên hạn chế trong việc sử dụng.

+ Ứng dụng:

- Dùng làm keo dán.
- Dựa vào tính độc để chống mồi mọt.
- Dùng để sản xuất các loại chất dẻo lốp, ví dụ: cho giấy, vải tấm nhựa bakelit (tên chung của hai loại nhựa trên) rồi ép thành tấm. Những tấm này có độ bền cơ học cao, có khả năng cách nhiệt tốt.
- Dùng làm cốt ép.
- Dùng làm nguyên liệu cho mức bút bi.

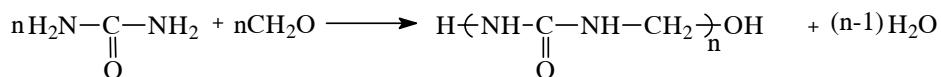
b. Nhựa ureaformaldehit:

+ Phương trình phản ứng tạo ra monome từ urea và formaldehit:

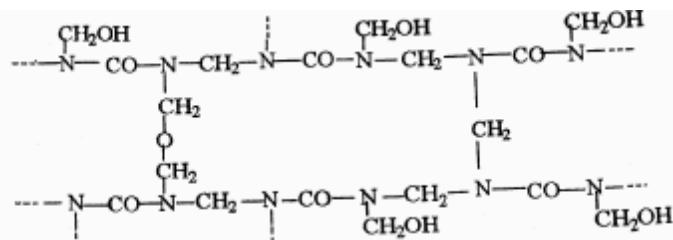


+ Ngưng tụ trực tiếp giữa urea và formaldehit với xúc tác acid, ta thu được nhựa ureaformaldehit.

Phản ứng tạo ra nhựa mạch thẳng như sau:



Nếu dư CH_2O thì cho ra polimer mạch không gian như sau:



+ Nhựa ureaformaldehit có cấu trúc mạng lưới không gian có nhiệt độ nóng chảy rất cao, nhưng khả năng hòa tan kém, không màu. Nó dễ dàng cho việc nhuộm màu nên được dùng làm các đồ vật cần trang trí. Nhựa ureaformaldehit có tính bám dính cao nên được dùng làm keo dán gỗ, sản xuất lớp chất dẻo, làm cốt ép.

3. Tơ sợi hóa học:

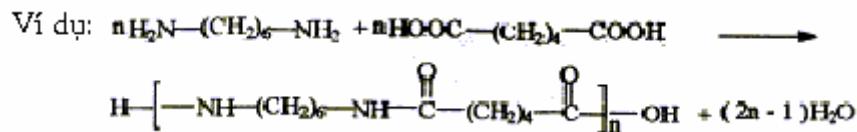
Người ta điều chế tơ sợi hóa học (tơ sợi nhân tạo và tơ sợi tổng hợp) như sau:

a. Tơ sợi tổng hợp:

Thường được điều chế nhờ phương pháp trùng hợp hoặc trùng ngưng các monomer. Polimer dùng làm tơ sợi loại này thường là poliamid, poliester và poliacrilnitril.

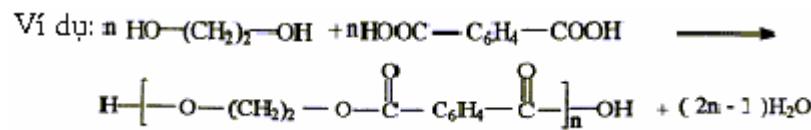
Sau đây ta sẽ xét hai loại tơ sợi tổng hợp là poliamid và poliester:

+ Poliamid: người ta thường tổng hợp poliamid bằng phản ứng trùng ngưng giữa acid dicarboxylic và hợp chất diamin.



Tơ nilon-6,6 (điểm nóng chảy là 255°C)

+ Polyester: người ta thường tổng hợp poliester bằng phản ứng giữa ankandiol và acid dicarboxylic.



Poliester (điểm nóng chảy là $220^\circ\text{C} \rightarrow 222^\circ\text{C}$)

+ Hai loại polimer trên thuộc loại polimer tinh thể, hầu như không tan trong dung môi hữu cơ.

+ So sánh hai loại polimer trên thì poliester có nhiều ưu điểm hơn nên chúng được dùng làm len tổng hợp.

b. Tơ sợi nhân tạo:

Biến tính một số polimer thiên nhiên ta có thể thu được tơ sợi nhân tạo, ví dụ: tơ visco từ xenluloz, ...

4. Cao su tổng hợp:

a. Cao su butadien:

+ Nó được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp khối butadien với việc dùng xúc tác natri (phương pháp Lê bê dép được cao su buna). Hiện nay, người ta điều chế cao su butadien bằng phương pháp trùng hợp gốc nhũ tương với việc dùng chất khơi mào peoxit, diazo hay trùng hợp ở nhiệt độ thấp với sự có mặt của BF_3 .

Phản ứng trùng hợp có thể trùng hợp 1,4 và 1,2. Tùy theo điều kiện phản ứng mà polimer thu được loại nào chiếm ưu thế hơn.

+ Cao su butadien được dùng làm săm lốp ôtô, xe máy, ..., giầy và các mặt hàng cao su khác, ngoài ra còn được dùng để sản xuất nhựa ebonit.

+ Copolimer của butadien với styren và acrilnitril là những loại cao su tổng hợp thông dụng nhất.

- Khi đưa thêm styren vào phân tử polibutadien thì làm cho tính chất của cao su tổng hợp phần nào giống với cao su thiên nhiên nhưng độ trương trong các dầu khoáng và độ thấm nước thấp hơn nhiều so với cao su thiên nhiên. Nó bị lão hóa rất chậm và tính đàn hồi còn giữ được ở nhiệt độ thấp. Nhược điểm của nó là khó uốn gập và không dán được.

- Khi đưa thêm acrilnitril vào phân tử polibutadien thì khả năng trương của cao su trong dầu mỡ và các sản phẩm dầu mỏ giảm đi một cách đáng kể. Cao su butadien-acrilnitril được sử dụng để sản xuất ra các sản phẩm chịu xăng dầu và dùng làm bao phủ chống ăn mòn trong công nghiệp hóa học.

b. Cao su isopren:

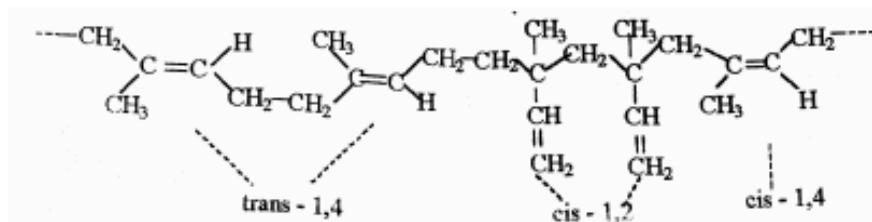
+ Nó được tổng hợp bằng cách trùng hợp nhũ tương isopren khi có mặt của chất khơi mào là các peoxit hoặc hợp chất diazo.

+ Về tính chất cao su isopren tổng hợp như trên khác hẳn với cao su thiên nhiên. Nó không kết tinh được dù là làm lạnh hay kéo căng và chỉ số cơ lý thấp. Điều này được giải thích bằng cấu trúc không điều hòa của mạch phân tử polimer.

Qua nghiên cứu, người ta thấy rằng các mắt xích cơ sở trong cao su isopren tổng hợp kết hợp với nhau theo kiểu trans -1,4, cis-1,2 và cis -1,4 như ở H.XII.1.

+ Gần đây, người ta đã tổng hợp được cao su cis -1,4-polisiopren điều hòa lập thể có khối lượng phân tử lên đến 2 triệu đvc, về cấu trúc và tính chất rất giống cao su thiên nhiên.

+ Copolimer của isopren và isobutylene được gọi là cao su butyl, có một tầm quan trọng to lớn trong kỹ thuật. Nó tan được trong hydrocarbon mạch thẳng. Độ thấm khí của cao su butyl nhỏ hơn cao su thiên nhiên từ 10→20 lần; vì vậy, cao su butyl được dùng sản xuất các loại thành phẩm không thấm khí.

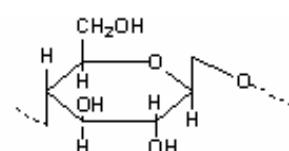


H.XII.1

5. Các polimer thiên nhiên:

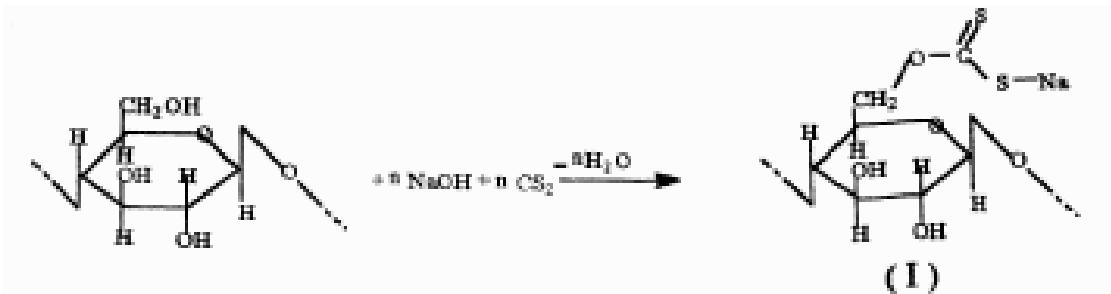
a. Xenluloz:

nhóm -OH, tức là $[C_6H_{10}O_2(OH)_3]_n$ hay



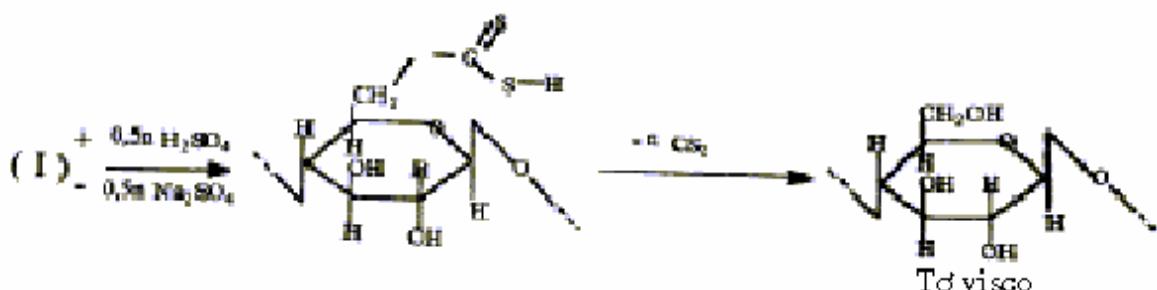
+ Công thức phân tử của xenluloz là $(C_6H_{10}O_5)_n$. Trong một mắt xích của nó có 3

+ Muốn chuyển xenluloz thành sợi nhân tạo thì phải hòa tan xenluloz vào kiềm với sự có mặt của CS_2 , phản ứng xảy ra như sau:

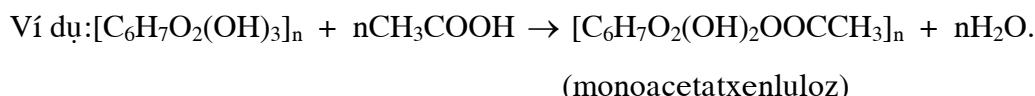


Giai đoạn này nhằm mục đích dùng NaOH để cắt ngắn mạch lại để cho mạch mềm mại hơn và dễ thấm ướt hơn.

Sau đó, người ta kết tủa dung dịch thu được bằng H_2SO_4 theo sơ đồ sau:



+ Để tăng tính năng sử dụng, người ta còn biến tính xenluloz bằng cách cho xenluloz tác dụng với acid acetic hoặc acid nitric để tạo ra các acetatxenluloz và nitratxenluloz.

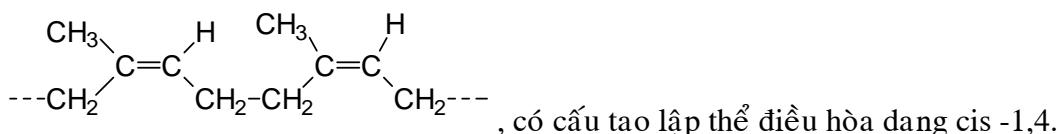


Có thể thế 1, 2 hoặc cả 3 nhóm -OH trong 1 mắt xích bằng 1, 2 hoặc 3 gốc acetat hoặc gốc nitrat để tạo ra các sản phẩm mono, di hoặc tri acetat hoặc nitratxenluloz.

Acetatxenluloz là một loại sợi có độ bền cơ lý cao, trong suốt, được dùng làm chất dẻo. Nitrat xenluloz là một chất nổ có sức công phá lớn nên được dùng làm chất nổ; nó còn được dùng làm phim, sơn bóng có độ bền ánh sáng tốt.

b. Cao su thiên nhiên:

+ Đó là cao su isopren, có cấu tạo như sau:



+ Khối lượng phân tử trung bình của cao su thiên nhiên từ $100.000 \rightarrow 500.000$ đvc. Giá trị của khối lượng phân tử trung bình phụ thuộc vào cây trồng.

+ Tính chất cơ lý: hiện nay, chưa có 1 loại cao su tổng hợp nào có thể so sánh được với cao su thiên nhiên vì nó chịu được độ mài mòn tốt, có tính đàn hồi cao, có khả năng bám dính cao. Quá trình lưu hóa cao su xảy ra dễ dàng, tỷ trọng thấp, tương đối bền với môi trường và giá thành không cao lắm.

+ Ngoài cao su nguyên chất, còn có các loại cao su biến tính sau:

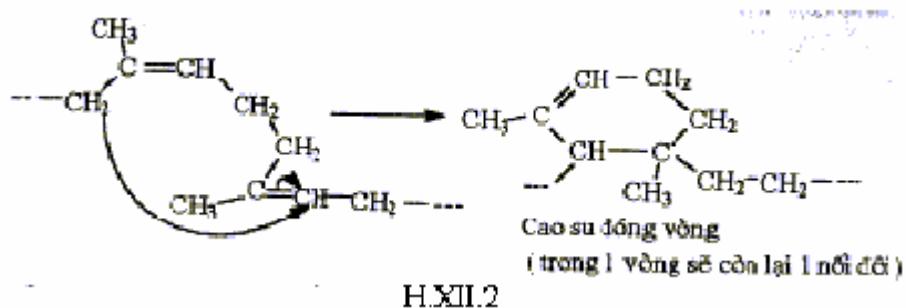
- Cao su clorohóax: (-C₁₀H₁₁Cl₇-)_n, được điều chế từ cao su thiên nhiên.

Ứng dụng: trong các loại cao su biến tính, cao su cloro hóa chiếm một vị trí quan trọng. Công dụng lớn nhất của nó là để sản xuất ra một loại sơn chịu được nước biển, không thay thế được. Ngoài ra, nó còn được dùng làm đồ giả da, mực in, vật liệu cách điện, chịu được mt hóa chất.

- Cao su hydrochlorohóax: (-C₅H₉Cl-)_n, được tổng hợp từ cao su thiên nhiên bằng cách cho cao su thiên nhiên tác dụng với HCl khan trong hệ dung môi gồm C₆H₆ và CHCl₃ ở 10°C.

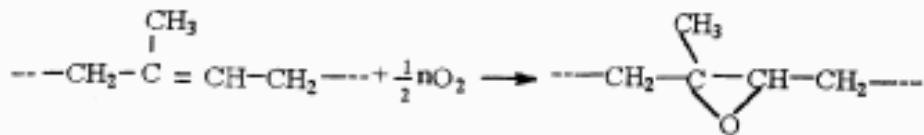
Tính năng: là loại cao su chịu được môi trường acid cao, có khả năng đàn hồi tương đối tốt trong khoảng nhiệt độ từ 80 đến 100°C, cao su hidrochlorohóax trở nên mềm có khả năng tạo màng mỏng, có thể thay thế PE. Ngoài ra, nó còn được sử dụng làm vật liệu cách điện.

- Cao su đóng vòng: là sản phẩm của sự vòng hóa cao su thiên nhiên, cứ hai mắt xích isopren tạo thành một vòng (xem H.XII.2).



Tính năng: nó bền với môi trường hóa chất, có khả năng tạo màng mỏng rất tốt, có tính đàn hồi cao, thường được dùng để bao bọc các vật liệu sắc cạnh và sử dụng rộng rãi làm keo dán kim loại do có độ bám dính rất cao.

- Cao su epoxi: nó được tổng hợp bằng cách oxi hóa nối đôi của cao su thiên nhiên bằng oxi không khí, phản ứng đó như sau:



Tính năng: có khả năng bám dính cao nên được dùng làm keo dán, nhựa dán và chất dẻo hóa.

- Cao su biến tính bằng cách đồng trùng hợp với các loại khác, ví dụ $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$,
 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$, ... để làm thay đổi những tính chất của cao su.

CHƯƠNG XIII. TỔNG HỢP POLIMER BẰNG PHẢN ỨNG TRÙNG HỢP.

I. Một số khái niệm:

1. Định nghĩa phản ứng trùng hợp:

Là quá trình nhiều phân tử nhỏ kết hợp với nhau để tạo thành những phân tử lớn hơn và không có sự tách các sản phẩm phụ.



2. Phân loại phản ứng trùng hợp:

Tùy thuộc vào cấu tạo của monomer và tác nhân khởi mào cho phản ứng trùng hợp mà ta có thể có các loại phản ứng trùng hợp khác nhau sau đây:

+ Nếu có phân tử A-B có khả năng phân li đồng li như sau: $A-B \rightarrow A^+ + B^-$, mỗi phân tử chứa 1e tự do, thì ta có phản ứng trùng hợp gốc.

+ Nếu có phân tử A-B phân li dị li như sau: $A-B \rightarrow A^+ + B^-$ thì ta có phản ứng trùng hợp ion.

- Nếu A^+ hoạt động hơn B^- thì ta có phản ứng trùng hợp cation.

- Ngược lại, nếu B^- hoạt động hơn A^+ thì ta có phản ứng trùng hợp anion.

3. Đặc điểm chung của các monomer tham gia phản ứng trùng hợp là:

Trong phân tử của chúng phải có liên kết bội hoặc liên kết mạch vòng không bền.

II. Tổng hợp polimer bằng phương pháp trùng hợp gốc:

1. Gốc tự do:

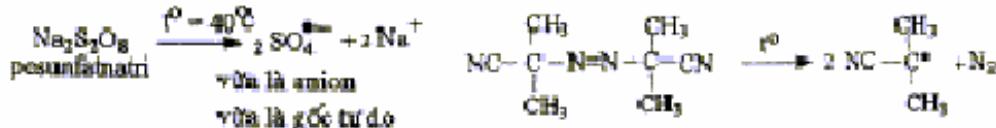
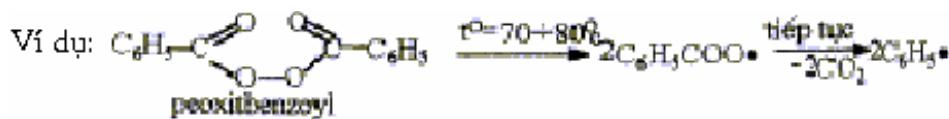
Muốn có phản ứng trùng hợp gốc phải có gốc tự do.

a. Định nghĩa gốc tự do:

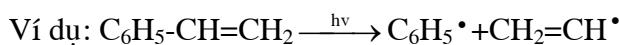
Là nguyên tử hay nhóm nguyên tử chứa 1e không có cặp (e độc thân) ở quỹ đạo ngoài cùng của mình.

b. Các phương pháp tạo ra gốc tự do:

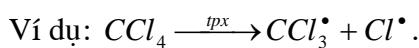
+ Gốc tự do được tạo thành do sự phân li đồng li của các hợp chất chứa các liên kết không bền như $-O-O-$, $-O-S-$, ...



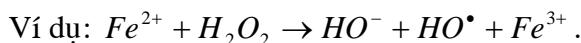
+ Gốc tự do được hình thành là do tác dụng của ánh sáng (khói mào quang hóa).



+ Dùng tia có tần số cao (α , β , γ , ... (tia phóng xạ)).



+ Dùng các chất oxihóa-khử.



c. *Tính chất của gốc tự do:*



+ Có khả năng kết hợp: $2\text{C}_2\text{H}_5\cdot \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}$.

+ Có khả năng phân li: $2\text{C}_2\text{H}_5\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$.

+ Có khả năng chuyển mạch: $\text{C}_2\text{H}_5\cdot + \text{S} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{S}^\cdot$, trong đó S là phân tử khác.

2. Nhiệt động học của phản ứng trùng hợp gốc:

Như ta đã biết trong nhiệt động hóa học, muốn 1 phản ứng hóa học xảy ra thì

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0.$$

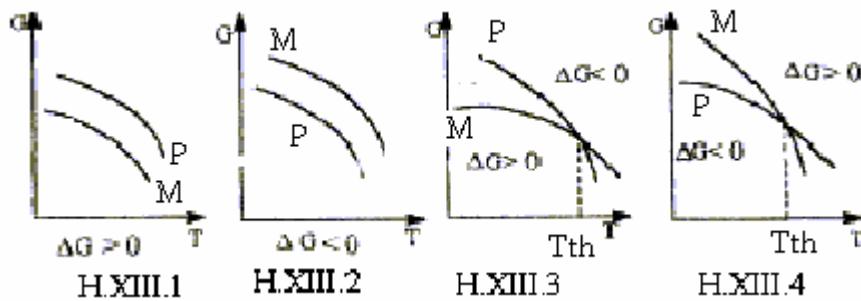
+ Nếu $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$ thì $\Delta G > 0$, tức là phản ứng không xảy ra ở bất kỳ nhiệt độ nào ($G_p > G_M$, xem H.XIII.1).

+ Nếu $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$ thì $\Delta G < 0$, tức là phản ứng xảy ra ở mọi nhiệt độ (xem H.XIII.2).

+ Nếu $\Delta H > 0$ (phản ứng thu nhiệt), $\Delta S > 0$ thì muốn $\Delta G < 0$ thì $T\Delta S > \Delta H \Rightarrow T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$

$\frac{\Delta H}{\Delta S}$, có nghĩa là phản ứng phải được tiến hành ở nhiệt độ cao ($T > T_{th}$) và ở nhiệt độ càng cao thì càng thuận lợi vì phản ứng thu nhiệt (xem H.XIII.3).

+ Nếu $\Delta H < 0$ (phản ứng tỏa nhiệt), $\Delta S < 0$ thì muốn phản ứng xảy ra thì $\Delta H < T\Delta S \Rightarrow T < \frac{\Delta H}{\Delta S}$, tức là phản ứng xảy ra ở nhiệt độ thấp ($T < T_{th}$, xem H.XIII.4).



3. Cơ chế và động học của phản ứng trùng hợp gốc:

Phản ứng trùng hợp nói chung và phản ứng trùng gốc nói riêng là phản ứng dây chuyền xảy ra theo 3 giai đoạn: giai đoạn khơi mào, giai đoạn phát triển mạch và giai đoạn ngắt mạch.

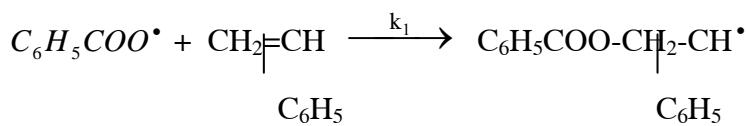
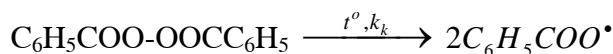
Sau đây là cơ chế và động học của các giai đoạn đó của phản ứng trùng hợp gốc:

a. Giai đoạn khơi mào:



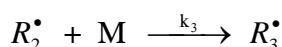
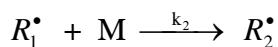
$v_k = k_k \cdot f \cdot C$ (XIII-1), trong đó: f bằng tỷ số giữa nồng độ gốc tự do tham gia phản ứng với M và tổng nồng độ gốc tự do sinh ra và f có giá trị từ 0,3 đến 1, được xác định bằng thực nghiệm khi phân tích số mảnh của gốc tự do trong polimer, C là nồng độ của xúc tác (chất khơi mào).

Ví dụ: xét phản ứng trùng hợp styren, khơi mào bằng peoxitbenzoyl, ta có:

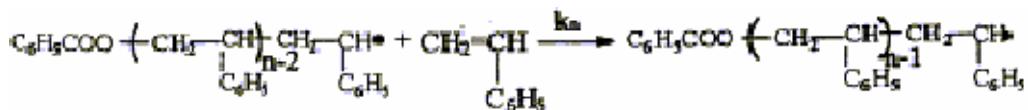
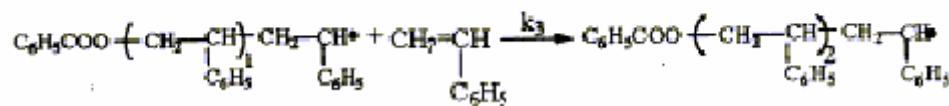
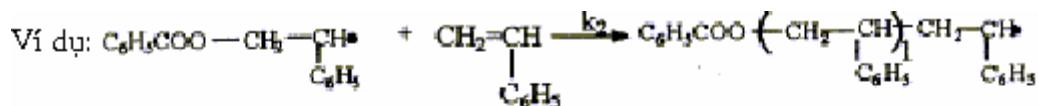


b. Giai đoạn phát triển mạch:

Bao gồm hàng loạt các bước cộng monomer vào trung tâm phản ứng như sau:



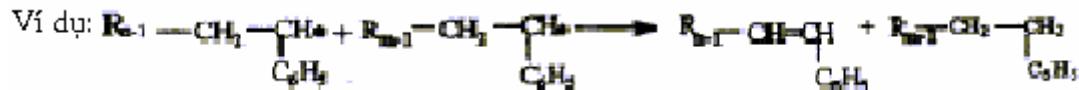
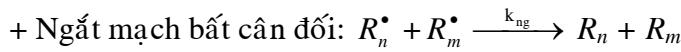
Sau mỗi bước đều tạo ra 1 gốc tự do mới có khả năng phản ứng như gốc cũ nhưng lớn hơn gốc cũ 1 nhóm monomer.



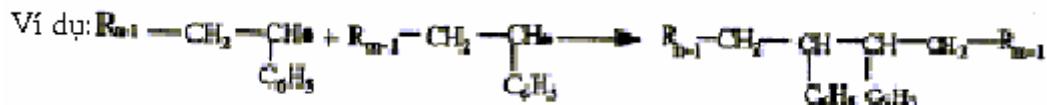
Nếu giả thiết rằng sau một thời gian phản ứng v_p không đổi, tức là không phụ thuộc vào độ dài của gốc tự do tạo thành, thì khi đó $R_1^\bullet = R_2^\bullet = R_3^\bullet = \dots = R_n^\bullet = R^\bullet$ và ta có: $v_p = k_p \cdot R^\bullet \cdot M$ (XIII-2).

c. Giai đoạn ngắt mạch:

Có thể xảy ra theo 2 cơ chế sau đây:



$$E = 2 \rightarrow 5 \text{ kcal/mol}.$$



$$E = 0 \rightarrow 4 \text{ kcal/mol}.$$

Cả hai trường hợp đều có: $v_{ng} = k_{ng} \cdot R^{\bullet 2}$ (XIII-3).

Như vậy, 2 phản ứng trên đều là phản ứng bậc 2, có sự tham gia của 2 gốc; E của 2 kiểu ngắt mạch trên khác nhau rất ít nên trong thực tế xảy ra đồng thời theo cả 2 kiểu.

Nhiệm vụ của ta bây giờ là xác định tốc độ phản ứng (v_{pu}). Muốn vậy, ta phải xét phản ứng ở trạng thái dừng ứng với nồng độ của chất trung gian không đổi, tức là có bao nhiêu gốc tự do được hình thành nhờ phản ứng khai mào thì cũng có bấy nhiêu gốc tự do bị mất đi do phản ứng ngắt mạch, tức là $v_k = v_{ng}$ và khi đó $v_{pu} = v_p = k_p \cdot M \cdot R^\bullet$ (XIII-4). Người ta tìm R^\bullet qua biểu thức sau:

$$v_{ng} = v_k \text{ hay } k_k \cdot f \cdot C = k_{ng} \cdot R^{\bullet 2} \Rightarrow R^\bullet = \left(\frac{k_k \cdot f \cdot C}{k_{ng}} \right)^{1/2}$$

$$\Rightarrow v_{pr} = k_p \left(\frac{f \cdot k_k}{k_{ng}} \right)^{1/2} \cdot M \cdot C^{1/2} = K \cdot M \cdot C^{1/2} \quad (\text{XIII-5}).$$

Biểu thức (XIII-5) thường chỉ áp dụng cho trường hợp độ chuyển hóa thấp.

Nhận xét: Tốc độ phản ứng phụ thuộc bậc nhất vào nồng độ monomer, bậc 1/2 nồng độ chất khơi mào và phụ thuộc vào nhiệt độ qua K, trong đa số các trường hợp nhiệt độ tăng thì tốc độ phản ứng tăng.

4. Độ trùng hợp (\bar{P}):

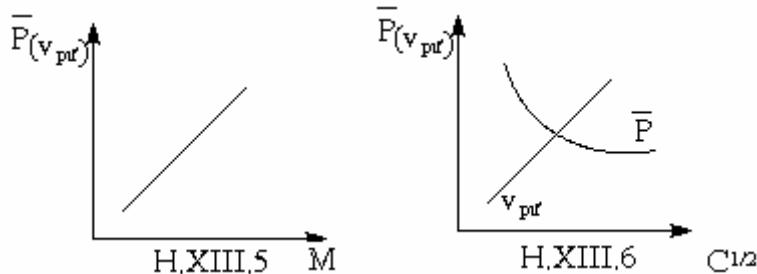
+ Định nghĩa: là số nhóm monomer trung bình có trong một mạch polimer.

+ Biểu thức tính \bar{P} : $\bar{P} = \frac{v_p}{v_{ng}}$ (XIII-6), ở trạng thái dừng thì $v_{ng}=v_k$ nên $\bar{P} = \frac{v_p}{v_k}$.

$$\text{Ta có: } \bar{P} = \frac{k_p}{(k_k \cdot k_{ng} \cdot f)^{1/2}} \cdot \frac{M}{C^{1/2}} = K' \cdot \frac{M}{C^{1/2}} \quad (\text{XIII-7}).$$

+ Nhận xét: Độ trùng hợp tỷ lệ thuận với nồng độ monomer, tức là khi nồng độ monomer tăng thì khối lượng phân tử của polimer tăng, độ trùng hợp tỷ lệ nghịch với $C^{1/2}$, tức là độ trùng hợp giảm khi tăng nồng độ chất khơi mào, trong khi đó tốc độ phản ứng lại tăng. Do vậy, muốn cho phản ứng xảy ra với tốc độ lớn và có độ trùng hợp lớn thì phải chọn điều kiện tối ưu về nồng độ chất khơi mào. Trong đa số các trường hợp người ta chọn $C/M < 1/1000$, có vậy mới đảm bảo yêu cầu trên.

+ Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng và độ trùng hợp vào nồng độ monomer và nồng độ xúc tác được chỉ ra trên H.XIII.5 và H.XIII.6.



+ Ảnh hưởng của nhiệt độ: trừ phương pháp khơi mào quang hóa và tia phóng xạ, còn lại các phương pháp khơi mào khác khi nhiệt độ tăng thì độ trùng hợp giảm, làm cho khối lượng phân tử của polimer bị giảm mặc dù tốc độ phản ứng tăng. Do vậy, ta cần phải chọn điều kiện tối ưu cho phản ứng về nhiệt độ.

5. Chất làm chuyển mạch, chất làm chậm và chất ức chế:

Trong nhiều trường hợp, ngoài 3 giai đoạn chính ở trên của phản ứng trùng hợp là giai đoạn khơi mào, phát triển mạch và ngắt mạch, còn có giai đoạn chuyển mạch.

Nói chung, quá trình chuyển mạch chỉ có ảnh hưởng đến khối lượng phân tử của polimer.

Xét phản ứng trùng hợp, trong đó trung tâm phản ứng là R_n^\bullet và có chất AX (có thể là dung môi hoặc monomer hoặc polimer, ...), nếu R_n^\bullet có đủ khả năng làm đứt liên kết A-X thì chúng ta nhận được một gốc mới theo phản ứng như sau: $R_n^\bullet + A-X \rightarrow R_n-X + A^\bullet$ (phản ứng chuyển mạch).

Tùy theo tính chất của gốc A^\bullet mới sinh ra mà người ta chia chất A-X thành một trong những loại chất sau:

- + Chất chuyển mạch thông thường (còn gọi là chất điều chỉnh) như CCl₄, C₂H₄Cl₂, ..., các mercaptan như amylnercaptan, tert-butylmercaptan, ...
- + Chất làm chất chậm: làm cho phản ứng bị chậm lại-đó là trường hợp gốc A^\bullet kém hoạt động hơn R_n^\bullet .
- + Chất ức chế: làm cho phản ứng bị ngừng hoàn toàn-đó là trường hợp gốc A^\bullet không hoạt động.

Chất ức chế đóng một vai trò rất quan trọng trong thực tế, thường dùng để bảo quản monomer, chống lão hóa polimer, ...

Ví dụ: do ảnh hưởng của ánh sáng, oxi không khí có khả năng khuếch tán vào mạch polimer tạo ra các peoxit làm sinh ra gốc tự do và vì vậy, làm cắt mạch polimer. Đó là nguyên nhân làm cho dép nhựa, vải đi mưa, ... cứng và giòn sau một thời gian sử dụng (sự lão hóa). Do vậy, công nghiệp chống lão hóa đang phát triển rất mạnh.

6. Đồng trùng hợp gốc:

- + Là phản ứng trùng hợp gốc giữa các monomer khác nhau, sản phẩm của quá trình trùng hợp là copolimer hay polimer đồng trùng hợp.
- + Ví dụ: cao su tổng hợp có tính chịu xăng dầu rất kém, còn polivinylcianua (poliacrylnitril) rất trơ với môi trường xăng dầu; vì vậy, nếu ta tiến hành đồng trùng hợp butadien với acrylnitril thì ta sẽ nhận được những copolimer có khả năng chịu xăng dầu rất tốt.
- + Khi ta tiến hành đồng trùng hợp 2 monomer M₁ và M₂ thì ta thu được copolimer của M₁ và M₂. Nếu thay đổi thành phần của M₁ và M₂ trong hỗn hợp phản ứng thì ta sẽ nhận được hàng loạt copolimer có những tính chất rất khác nhau.
- + Hiện nay, copolimer được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp. Bằng phương pháp đồng trùng hợp, người ta đã chế tạo ra những vật liệu polimer có tính năng sử dụng tùy theo ý muốn của con người.

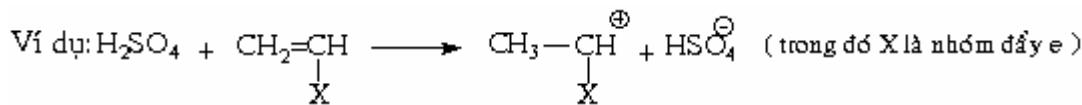
III. Tổng hợp polimer bằng phương pháp trùng hợp cation:

1. Chất xúc tác:

Có thể dùng một số chất xúc tác chủ yếu sau đây:

a. Xúc tác acid Areniuyt (chứa proton):

Ví dụ như H_2SO_4 , HClO_4 , ... chúng dễ khơi mào cho phản ứng trùng hợp cation.



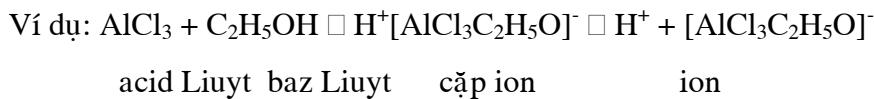
Với điều kiện là các anion của acid phải kém hoạt động, tức là độ ái nhân không cao; do vậy, các acid halogenhidric ít khi được dùng làm xúc tác cho phản ứng trùng hợp cation.

Trên thực tế, acid Areniuyt không được dùng nhiều vì polimer thu được có khối lượng phân tử không cao (chỉ cở vài nghìn đvc).

b. Xúc tác acid Liuyt:

Là những chất có khả năng nhận cặp e như các muối halogenua của bo, nhôm, thiếc, titan, ...

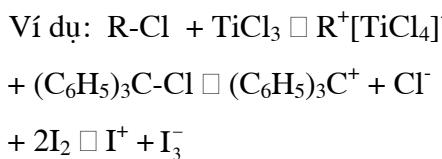
Qua thực tế, người ta thấy rằng muốn cho phản ứng trùng hợp cation xảy ra thì ngoài xúc tác acid Liuyt còn phải dùng thêm chất đồng xúc tác baz Liuyt, ví dụ như amoniac, nước, rượu, ... để khi tham gia phản ứng khơi mào thì chất đồng xúc tác tương tác với chất xúc tác.



Tùy theo môi trường phản ứng mà các phức trên có thể tồn tại ở dạng cặp ion hay ion. Môi trường càng phân cực thì cân bằng chuyển dịch sang dạng ion càng lớn.

c. Một số chất xúc tác khác:

+ Khi cho acid Liuyt tương tác với các ankylhalogenua thì các sản phẩm thu được cũng có khả năng khơi mào cho phản ứng trùng hợp cation.



2. Cơ chế và động học của phản ứng trùng hợp cation:

Phản ứng trùng hợp cation nói riêng và ion nói chung có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng. Do vậy, chúng ta khó có thể đưa ra 1 sơ đồ phản ứng về cơ chế cũng như động học thật chính xác. Mỗi khi viết phản ứng phải nêu rõ các điều kiện xảy ra, bởi vì ở những điều kiện khác nhau thì cơ chế và động học của phản ứng cũng khác nhau. Trong trường hợp đơn giản nhất, phản ứng trùng hợp cation bao gồm 3 giai đoạn như những phản ứng trùng hợp khác- đó là giai đoạn khơi mào, phát triển mạch và ngắt mạch.

Ví dụ: xét phản ứng trùng hợp dãy vinyl có công thức chung là $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$ (X là nhóm đẩy e) với xúc tác là $\text{SnCl}_4/\text{H}_2\text{O}$, ta có:



cặp ion ion

Xúc tác có thể tồn tại ở dạng cặp ion hay ion; do vậy, chúng ta phải xét cả hai trường hợp sau:

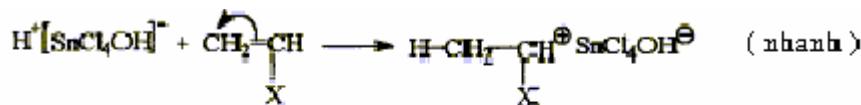
+ Trường hợp 1: phản ứng xảy ra trên cặp ion.

+ Trường hợp 2: phản ứng xảy ra trên ion.

a. Xét trường hợp 1:

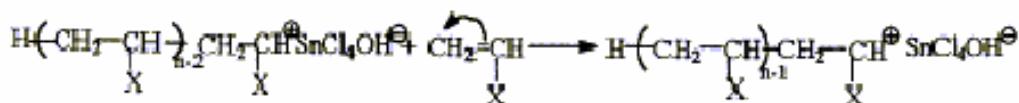
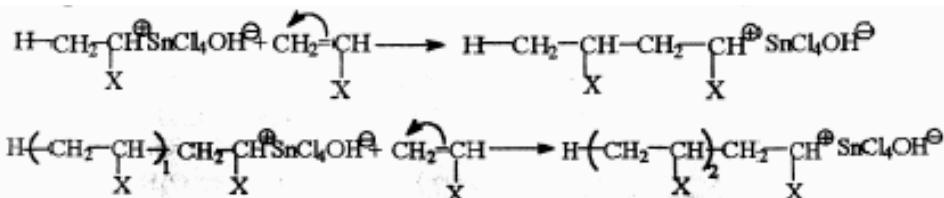
Phản ứng xảy ra trên cặp ion.

i. Giai đoạn khai mào: xúc tác tấn công vào monomer tạo nên trung tâm phản ứng là cation hữu cơ (ion carboni hay carbocation) như sau:



$$v_i = k_i \cdot f_i C_i \quad (\text{XIII-8})$$

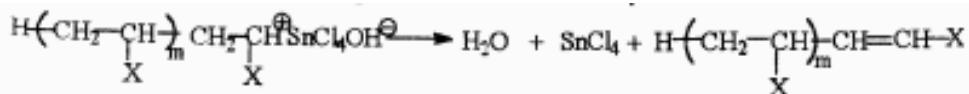
ii. Giai đoạn phát triển mạch: cặp ion mới sinh ra phản ứng với monomer tạo nên một chuỗi phản ứng phát triển mạch.



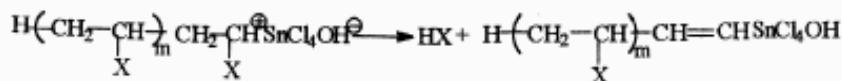
$$v_p = k_p \cdot M \cdot R^+ \quad (\text{XIII-9})$$

iii. Giai đoạn ngắt mạch: có nhiều kiểu ngắt mạch khác nhau như sau:

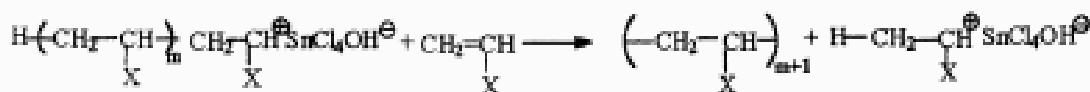
+ Kiểu ngắt mạch tự động: do một tương tác nào đó làm cho các ion dương và âm tách ra khỏi nhau thành phân tử trung hòa và chất xúc tác được tách ra.



+ Kiểu tách proton:



+ Kiểu chuyển mạch:



Nếu ngắt mạch theo kiểu thứ 1 và thứ 2 (thường xảy ra hơn) thì $v_{ng}=k_{ng}.R^\pm$ (XIII-10); còn nếu ngắt mạch theo kiểu thứ 3 thì $v_{ng}=k_{ng}.R^\pm.M$ (XIII-11).

Ta xác định tốc độ phản ứng với giả thiết là phản ứng ở trạng thái dừng, tức là $v_k = v_{ng}$ hay $k_k.f.C_{xt} = k_{ng}.R^\pm$ và khi đó $v_p = v_p = k_p.M.R^\pm$, ta suy ra:

$$v_{pu} = \frac{k_k \cdot k_p \cdot f}{k_{ng}} \cdot M \cdot C_{xt} = K \cdot M \cdot C_{xt} \quad (\text{XIII-12})$$

Đây là phương trình động học của phản ứng trùng hợp cation theo cơ chế cặp ion trong trường hợp đơn giản nhất.

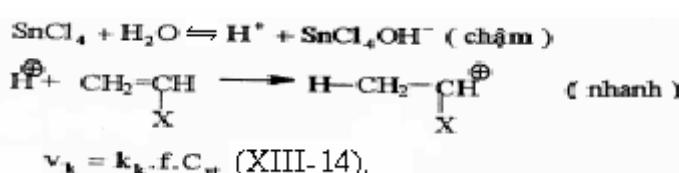
Như vậy, tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nồng độ monomer, nồng độ chất xúc tác và nhiệt độ.

Độ trùng hợp $\bar{P} = \frac{v_p}{v_{ng}} = \frac{k_p}{k_{ng}} M$ (XIII-13). Như vậy, độ trùng hợp phụ thuộc vào nồng độ monomer và nhiệt độ nhưng không phụ thuộc vào nồng độ chất xúc tác.

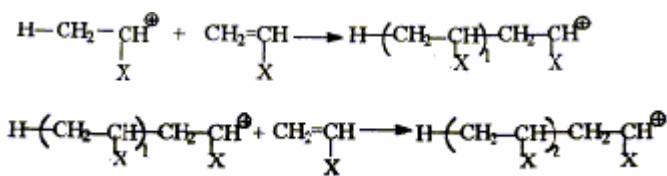
b. Xét trường hợp 2:

Phản ứng xảy ra trên ion.

i. Giai đoạn khởi mào:

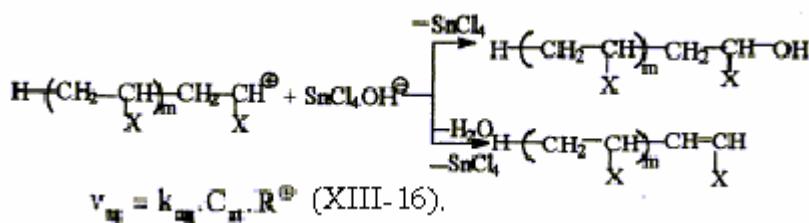


ii. Giai đoạn phát triển mạch:



$$v_p = k_p \cdot M \cdot R^\oplus \quad (\text{XIII-15}).$$

iii. Giai đoạn ngắt mạch:



Ở trạng thái dừng, $v_{pu} = v_p = \frac{k_p \cdot k_k \cdot f}{k_{ng}} \cdot M = K \cdot M$ (XIII-17) và $\bar{P} = \frac{k_p}{k_{ng}} \cdot \frac{M}{C_{xt}}$ (XIII-18).

Như vậy, tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nồng độ monomer, nhiệt độ nhưng không phụ thuộc vào nồng độ chất xúc tác; còn độ trùng hợp tỷ lệ thuận với nồng độ monomer, tỷ lệ nghịch với nồng độ chất xúc tác và phụ thuộc vào nhiệt độ.

IV. Tổng hợp polimer bằng phương pháp trùng hợp anion:

Trung tâm phản ứng của phản ứng trùng hợp anion là những anion hữu cơ (carbanion). Những monomer có khả năng tham gia phản ứng trùng hợp anion là các monomer thuộc dãy vinyl $CH_2=CH-Y$ với Y là nhóm hút e, thường xuất hiện ở các hợp chất có liên kết như sau: $-N\equiv N$, $C=O$, những hợp chất di vòng, ...

1. Chất xúc tác:

+ Các amid của kim loại kiềm (MNH_2).

Ví dụ: KNH_2/NH_3 lỏng, $\text{KNH}_2 \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{NH}_2^-$

NH_2^- sẽ khơi mào cho phản ứng trùng hợp anion. Xúc tác loại amid của kim loại kiềm thường dùng cho phản ứng trùng hợp anion theo cơ chế ion.

+ Các hợp chất cơ kim của các kim loại kiềm, ví dụ: metylkali, butylkali, etynatri, ...

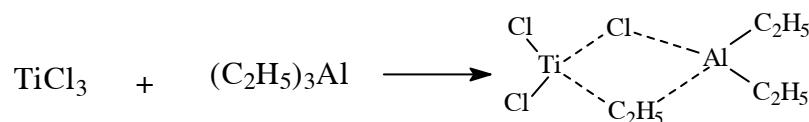
Ví dụ: $\text{C}_2\text{H}_5\text{Na} \square \text{Na}^+ \text{C}_2\text{H}_5^-$

căp ion

Cặp ion này sẽ khởi mào cho phản ứng trùng hợp anion theo cơ chế cặp ion.

+ Xúc tác Xigle-Natta: là phức hệ của các hợp chất cơ kim nhóm I, III với những clorua kim loại thuộc nhóm IV, VIII, trong đó hệ xúc tác cơ kim của nhôm và clorua Titan được sử dụng nhiều nhất.

Ví dụ:



Phức này sẽ khởi mào cho phản ứng trùng hợp anion.

2. Cơ chế và động học của phản ứng trùng hợp anion:

Tùy theo chất xúc tác sử dụng mà ta có các loại phản ứng trùng hợp anion theo cơ chế ion, cặp ion hay phối trí.

a. Phản ứng trùng hợp anion theo cơ chế ion:

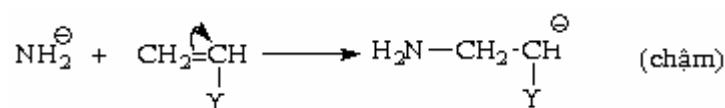
Xét phản ứng trùng hợp dãy vinyl ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Y}$, trong đó Y là nhóm hút e) với xúc tác NaNH_2 và dung môi là NH_3 .

i. Giai đoạn khơi mào:



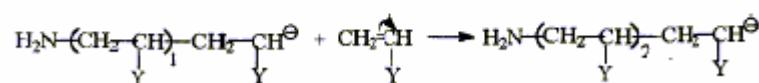
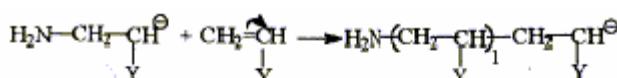
Dung môi NH_3 có khả năng sonvat hóa rất mạnh, làm cho NaNH_2 phân li ra ion và tồn tại ở dạng ion.

Khả năng phân li của NaNH_2 được đặc trưng bằng hằng số cân bằng K và $K = \frac{[\text{Na}^+][\text{NH}_2^-]}{[\text{NaNH}_2]}$, trong đó NH_2^- sẽ khơi mào cho phản ứng trùng hợp anion.



$$v_k = k_k [\text{NH}_2^-] \cdot M = k_k \cdot \frac{K \cdot [\text{NaNH}_2]}{[\text{Na}^+]} \cdot M \quad (\text{XIII-19})$$

ii. Giai đoạn phát triển mạch:



$$v_p = k_p \cdot M \cdot R^- \quad (\text{XIII-20}).$$

iii. Giai đoạn ngắt mạch: được thực hiện nhờ sự tham gia của các carbanion đại phân tử đang phát triển. Đặc điểm của chúng là có tính hoạt động rất cao nhưng lại tương đối ổn định. Do đó, trong nhiều trường hợp phản ứng có thể xảy ra đến cùng khi không còn monomer nữa như trong hệ không có tạp chất có khả năng làm ngắt mạch. Kết quả là ta nhận được polimer còn chứa các trung tâm hoạt động, tức là vẫn còn có khả năng khơi mào cho phản ứng trùng hợp khác. Các polimer đó gọi là các polimer "sống".

Do đó, ở giai đoạn ngắt mạch, đa số các trường hợp không xảy ra và khi đó $v_{ng} = 0$ và $v_{pu} = v_p = k_p \cdot M \cdot R^-$ (XIII-21).

Có thể cho rằng nồng độ của các trung tâm phản ứng bằng nồng độ chất xúc tác, tức là $R^- = C_{xt}$ và ta có: $v_{pu} = v_p = k_p \cdot M \cdot C_{xt}$ (XIII-22).

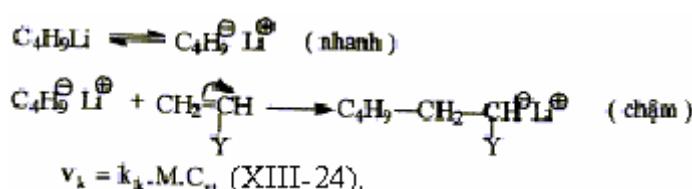
Nhận xét: *Tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nồng độ xúc tác, nồng độ monomer và nhiệt độ, còn $\bar{P} = \frac{v_p}{v_{ng}} = \infty$ (XIII-23), tức là phản ứng xảy ra đến cùng khi không còn monomer nữa.*

b. *Phản ứng trùng hợp anion theo cơ chế cặt ion:*

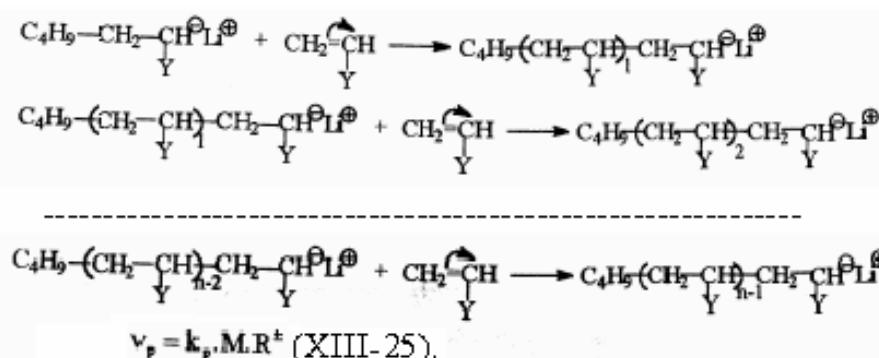
Xét phản ứng trùng hợp dãy vinyl với xúc tác là hợp chất cơ kim C_4H_9Li .

Phản ứng xảy ra theo 3 giai đoạn sau:

i. Giai đoạn khởi mào:



ii. Giai đoạn phát triển mạch:



iii. Giai đoạn ngắt mạch: Nếu phản ứng xảy ra trong môi trường khan, không có dung môi thì ta sẽ nhận được polimer "sống".

$$v_{pu} = v_p = k_p \cdot M \cdot R^{\pm} \quad (\text{XIII-26}) \text{ và } \bar{P} = \frac{v_p}{v_{ng}} = \infty \quad (\text{XIII-27}).$$

CHƯƠNG XIV. TỔNG HỢP POLIMER BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRÙNG NGƯNG.

I. Một số khái niệm:

1. Định nghĩa phản ứng trùng ngưng:

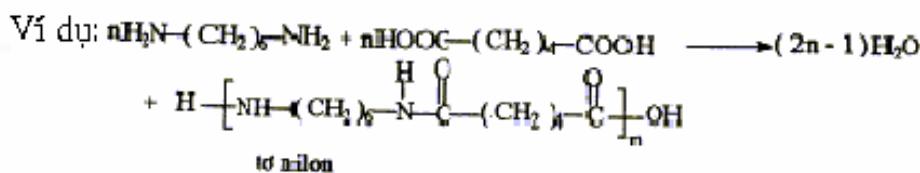
Phản ứng trùng ngưng là quá trình liên kết các monomer lại với nhau để tạo thành polimer, có kèm theo sự tách các sản phẩm phụ thấp phân tử như nước, amoniac, khí carbonic, ...

2. Điều kiện để monomer tham gia phản ứng trùng ngưng:

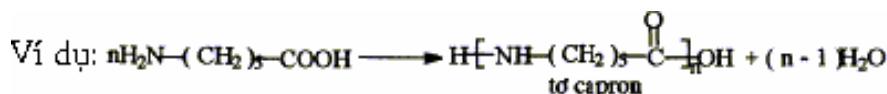
Là các monomer phải chứa ít nhất 2 nhóm chức trong phân tử, các nhóm chức thường gặp là: $-COOH$, $-NH_2$, $-OH$, $-COCl$, ...

3. Đặc điểm của phản ứng trùng ngưng:

+ Phản ứng trùng ngưng khác với phản ứng trùng hợp là sản phẩm của phản ứng trùng ngưng có thành phần nguyên tố khác với thành phần của monomer ban đầu.

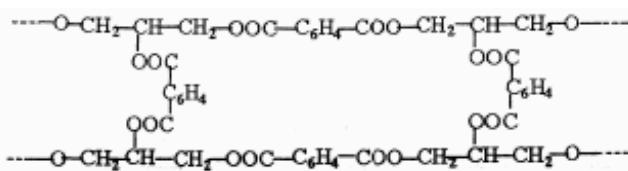


Quá trình trùng ngưng trên là giữa các monomer khác loại được gọi là phản ứng đồng trùng ngưng hay trùng ngưng khác loại, còn quá trình trùng ngưng chỉ có 1 loại monomer tham gia phản ứng gọi là phản ứng trùng ngưng cùng loại.



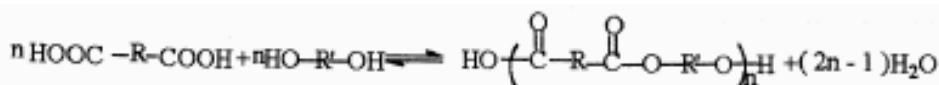
+ Nếu monomer có 3 nhóm chức trở lên thì khi trùng ngưng sẽ nhận được polimer có cấu trúc mạng lưới không gian.

Ví dụ: Khi cho acid terephthalic tác dụng với glycerin thì ta nhận được nước và nhựa glyptal có cấu trúc mạng lưới không gian như sau:

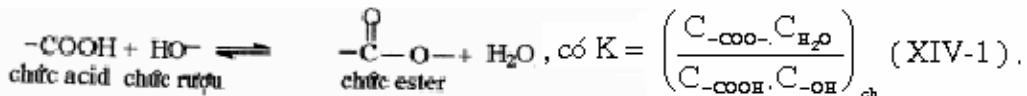


II. Cân bằng trùng ngưng và khối lượng phân tử của polimer:

Xét phản ứng tổng quát:



Phản ứng này xảy ra là do tương tác của nhóm cacboxyl (-COOH) và nhóm hidroxyl (-OH). Hằng số cân bằng K chỉ phụ thuộc vào bản chất của các nhóm chức, không phụ thuộc vào R và R'; vì vậy, chúng ta xem phản ứng ester hóa trên là phản ứng của -COOH và -OH như sau:



Đặc điểm của phản ứng trùng ngưng là phản ứng thuận nghịch, tức là phản ứng xảy ra theo cả 2 chiều, và K có giá trị tương đối thấp.

Ví dụ: Phản ứng trùng ngưng tạo thành polietylenterephthalat có K là 4,9 ở 280°C và phản ứng trùng ngưng tạo thành poliamid có K là 305 ở 260°C. Do K nhỏ nên khối lượng phân tử của polimer thu được thấp, thường có giá trị từ 1.000 đến 15.000 đvc, trong khi đó khối lượng phân tử của polimer thu được từ phản ứng trùng hợp thường từ 100.000 đến 1.000.000 đvc.

Các yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng trùng ngưng:

1. Ảnh hưởng của nhiệt độ:

Nhiệt độ rất ít ảnh hưởng đến độ trùng hợp, tức là rất ít ảnh hưởng đến khối lượng phân tử của polimer. Tuy nhiên, phản ứng trùng ngưng luôn luôn thu nhiệt ($\Delta H = 8 \rightarrow 10 \text{kcal/mol}$); do vậy, người ta phải thường xuyên cung cấp nhiệt cho hệ phản ứng. Nếu ngừng cung cấp nhiệt thì phản ứng sẽ ngừng ngay tức khắc.

Khi tăng nhiệt độ thì tốc độ phản ứng tăng nên phản ứng nhanh đạt đến trạng thái cân bằng nhưng không thể tăng nhiệt độ lên mãi vì đòi hỏi trang thiết bị kỹ thuật hiện đại. Khi tăng nhiệt độ thì làm cho cân bằng trùng ngưng chuyển dịch về phía thuận tạo ra polimer có khối lượng phân tử lớn hơn do có sự tách các chất thấp phân tử ra khỏi hệ phản ứng như nước, khí cacbonic, ...

Mặt khác, khi tăng nhiệt độ thì cũng làm tăng khả năng của phản ứng đóng vòng. Do vậy, người ta chỉ tăng nhiệt độ đến 1 nhiệt độ tối ưu nào đó, thường nhiệt độ tối ưu là 100 đến 200°C.

2. Ảnh hưởng của xúc tác:

Phản ứng trùng ngưng mang tính chất ion, rất nhạy với chất xúc tác. Xúc tác có tác dụng làm tăng tốc độ phản ứng và tăng độ trùng hợp.

Ví dụ: xúc tác cho phản ứng tạo thành polyester là acid vô cơ, các muối acid, oxit kim loại, ..., của phản ứng formaldehit với phenol và với urea là kiềm và acid.

3. Ảnh hưởng của hợp chất đơn chức:

Nếu trong hệ phản ứng có chứa hợp chất đơn chức, có khả năng phản ứng với 1 trong các nhóm chức của monomer thì chúng sẽ làm phong tỏa các nhóm chức đó gây nên sự ngắt mạch, làm cho phản ứng trùng ngưng có thể bị ngừng lại khi một loại nhóm chức đã phản ứng hết.

4. Ánh hưởng của monomer:

Hằng số cân bằng không phụ thuộc vào nồng độ monomer nhưng tốc độ phản ứng sẽ tăng khi nồng độ monomer tăng, làm cho cân bằng trùng ngưng nhanh đạt được và do vậy, polimer thu được có khối lượng phân tử lớn hơn. Mặt khác, để cho khối lượng phân tử của polimer lớn hơn, ta phải tách các sản phẩm phụ ra khỏi hệ phản ứng.

Nếu muốn polimer thu được có khối lượng phân tử lớn thì ta phải lấy 2 monomer có tỷ lệ về số mol là 1:1 (nếu số nhóm chức trong 2 monomer như nhau).

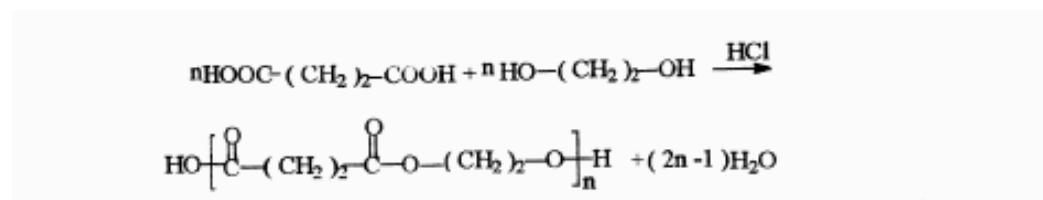
III. Động học của phản ứng trùng ngưng:

+ Đặc điểm chung của phản ứng trùng ngưng là xảy ra tương đối chậm, từng bước một, trong khi đó các monomer lại bị biến đổi tương đối nhanh. Phản ứng phát triển mạch xảy ra là do tương tác giữa các phân tử có khối lượng phân tử khác nhau. Do đó, động học của phản ứng trùng ngưng phải là tổng của các phản ứng khác nhau và vì vậy, rất khó khăn trong việc nghiên cứu.

Để đơn giản, Flory đã nêu ra 3 giả thiết sau đây:

- Hằng số cân bằng của phản ứng giữa các nhóm chức không phụ thuộc vào độ dài của mạch phân tử, tức là khả năng phản ứng của các nhóm chức không phụ thuộc vào khối lượng phân tử của các mạch polimer và monomer.
- Khả năng phản ứng của cả hai nhóm chức trong các monomer đều như nhau.
- Khả năng phản ứng của mỗi nhóm chức không phụ thuộc nhóm chức thứ 2 đã phản ứng hay chưa.

+ Nay ta sẽ xét động học của phản ứng tổng hợp poliester.



$$v = -\frac{dC_{\text{acid}}}{dt} = -\frac{dC_r}{dt} = k \cdot C_{\text{-COOH}} \cdot C_{\text{-OH}} \quad (\text{phản ứng bậc 2}).$$

+ Người ta thấy rằng đối với phản ứng trùng ngưng thì tỷ lệ về thành phần của các monomer sẽ quyết định đến khối lượng phân tử của polimer tạo thành.

Nếu 2 monomer đều có 2 nhóm chức trong phân tử và nếu lấy số mol của 2 monomer đó như nhau thì ta sẽ thu được polimer có khối lượng phân tử lớn nhất.

Ta chứng minh điều đó như sau:

Giả sử có 2 monomer thứ 1 và thứ 2 là X-R-X và Y-R'-Y (X, Y là các nhóm chức) và số mol của chúng tương ứng là x_o và y_o (ban đầu); gọi x_t và y_t là số mol monomer thứ 1 và thứ 2 ở thời điểm t trong hỗn hợp phản ứng. Nếu đặt x_o > y_o thì

ta có: $\bar{P}_t = \frac{x_o + y_o}{x_t + y_t}$; theo giả thiết khi $t \rightarrow \infty$ thì $y_{t \rightarrow \infty} \rightarrow 0$ và $\bar{P}_{t \rightarrow \infty} = \frac{x_o + y_o}{x_{t \rightarrow \infty}}$; mà
khi $t \rightarrow \infty$ thì $x_{t \rightarrow \infty} = x_o - y_o$ nên ta suy ra: $\bar{P}_{t \rightarrow \infty} = \frac{x_o + y_o}{x_o - y_o} = \frac{\frac{x_o}{y_o} + 1}{\frac{x_o}{y_o} - 1} = \frac{m+1}{m-1}$ (XIV-
2), trong đó: $m = x_o/y_o$.

m	2	1,1	1,01	1,001	1,0001
$\bar{P}_{t \rightarrow \infty}$	3	21	201	2001	20001

Qua kết quả trên, ta dễ dàng thấy rằng khi $x_o = y_o$ thì $\bar{P}_{t \rightarrow \infty}$ có giá trị cao nhất.

+ Ta cũng cần biết rằng độ trùng hợp phụ thuộc vào thời gian; thời gian càng lớn thì độ trùng hợp càng lớn. Do vậy, nếu phản ứng trùng ngưng nào đó được tiến hành với thời gian bé thì sẽ thu được polimer có khối lượng phân tử bé (chất lượng sản phẩm không tốt).

CHƯƠNG XV. TÍNH CHẤT CƠ LÍ CỦA POLIMER.

I. Tính mềm dẻo của polimer:

1. Nguyên nhân xuất hiện tính mềm dẻo:

a. Đặt vấn đề:

Polimer là những hợp chất có khối lượng phân tử lớn, có kích thước chiều dài (l) lớn hơn nhiều so với chiều ngang (a). Mà đối với 1 vật thể bất kì dù thấp phân tử hay cao phân tử khi mà chiều dài lớn hơn nhiều chiều ngang đều có tính mềm dẻo.

Ngoài sự khác nhau nhiều về l và a, đối với polimer, tính mềm dẻo còn do nguyên nhân khác.

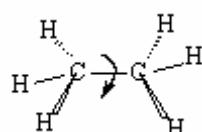
b. Xét phân tử polietylen:

+ Để đơn giản, trước tiên, ta xét phân tử etan.

Một trong những loại đồng phân điển hình của etan và dãy đồng đẳng của nó là sự hình thành các đồng phân cấu dạng.

Đồng phân cấu dạng là sự phân bố trong không gian của các nguyên tử hay nhóm nguyên tử khi quay quanh trục liên kết hóa trị.

Trong phân tử etan có 7 liên kết như sau:

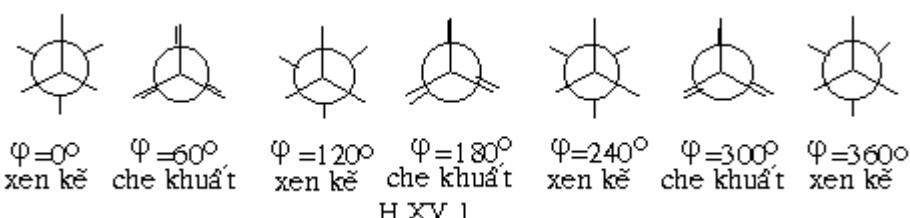


Lúc đầu, Vanhöp cho rằng các nguyên tử có thể quay hoàn toàn tự do và như thế có vô số đồng phân cấu dạng khác nhau.

Trên thực tế, để đảm bảo các góc liên kết luôn bằng $109^{\circ}28'$ vì carbon trong etan có lai hóa sp^3 và do xuất hiện các tương tác đẩy của các nguyên tử hydro khi ở gần nhau nên các nhóm $-CH_3$ sẽ quay không hoàn toàn tự do, sẽ bị hạn chế bởi các yếu tố nói trên. Vì vậy, hiện tượng quay ở trên được gọi là hiện tượng nội quay bị hãm.

Nếu chúng ta đặt mắt nhìn từ phía nhóm $-CH_3$ thứ 1 thì nhóm $-CH_3$ thứ 1 nhìn thấy được kí hiệu là và nhóm $-CH_3$ thứ 2 bị che khuất được kí hiệu là .

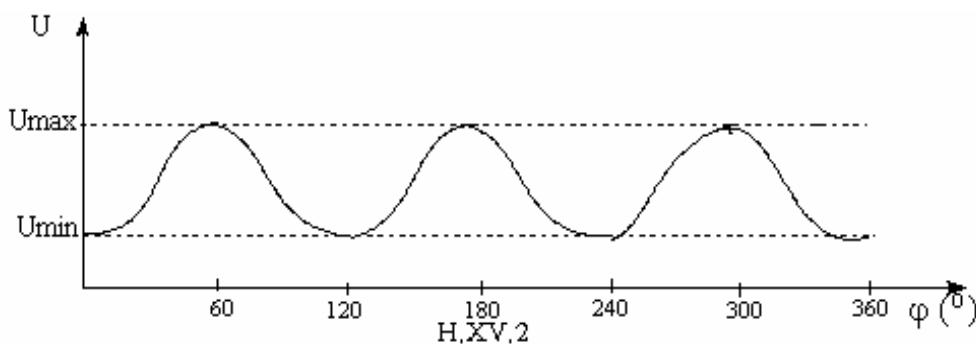
Khi khảo sát các cấu dạng của nó bằng cách cố định C_1 , quay C_2 các góc từ 0°



đến 360° thì chúng ta sẽ nhận được các cấu dạng ở H.XV.1.

Như vậy, khi quay nhóm $-CH_3$ xung quanh trục liên kết chính C-C một vòng 360° thì hệ xuất hiện 3 cấu dạng che khuất và 3 cấu dạng xen kẽ. Ở cấu dạng xen kẽ, các nguyên tử H của C_1 ở vào vị trí xen kẽ với các nguyên tử H của C_2 nên chúng ở xa nhau nhất; do vậy, chúng ít tương tác với nhau nhất và do đó, hệ có năng lượng cực tiểu. Ở dạng che khuất, các nguyên tử H của C_1 ở vào vị trí che khuất với các nguyên tử H của C_2 nên chúng tương tác với nhau nhiều nhất và vì vậy, hệ kém bền, ứng với năng lượng cực đại. Hiệu của 2 mức năng lượng của 2 cấu dạng che khuất và xen kẽ là $\Delta U = U_{max} - U_{min} = 2,8 \text{ kcal/mol}$.

Khi biểu diễn sự phụ thuộc của nội năng U vào góc quay φ thì ta sẽ nhận được đường cong có dạng hình sin ứng với cực đại là cấu dạng che khuất và cực tiểu là



cấu dạng xen kẽ (xem H.XV.2).

+ Xét phân tử polietylen:

Ta ký hiệu phân tử polietylen là R-CH₂-CH₂-R' (ở 2 đầu mạch là R và R'). Trong trường hợp đặc biệt, khi R trùng với R' thì ta có: R-CH₂-CH₂-R. Ta ký hiệu nhóm RCH₂- thứ 1 nhìn thấy là



và nhóm RCH₂- thứ 2 bị che khuất là

Giữ nguyên C_1 , quay C_2 từ 0° đến 360° , ta sẽ nhận được các cấu dạng ở H.XV.3.

Như vậy, sau khi quay 1 vòng 360° xung quanh trục liên kết C-C thì ta sẽ nhận được 6 đồng phân cấu dạng ứng với 4 loại cấu dạng khác nhau (có 1 đồng phân cấu dạng xen kẽ nhau ứng với $U_1 = U_7 = U_{min}$, bền nhất; 1 đồng phân cấu dạng che khuất ứng với $U_4 = U_{max}$, kém bền vững nhất; 2 đồng phân cấu dạng ứng với $U_2 = U_6$; 2 đồng phân cấu dạng ứng với $U_3 = U_5$).



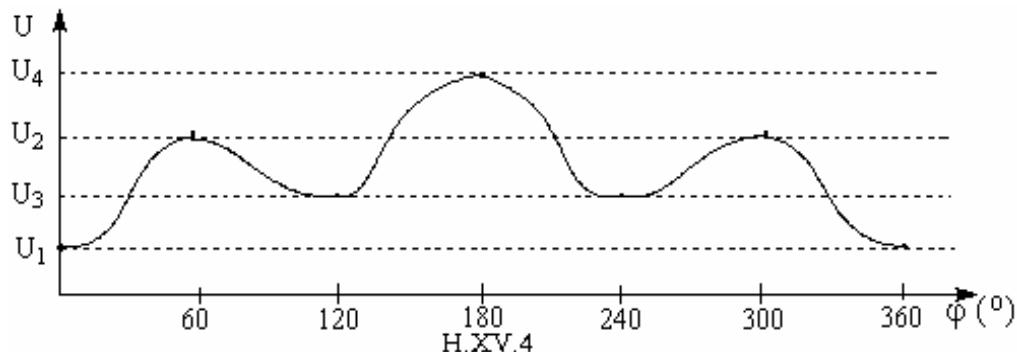
$\Phi = 0^\circ, \Phi = 60^\circ, \Phi = 120^\circ, \Phi = 180^\circ, \Phi = 240^\circ, \Phi = 300^\circ, \Phi = 360^\circ$
 các H, R, xk, H ck, R ln, H ln, R ln, H ck, R ck, H ln, R ln, H ck, R ln, các H, R, xk
 $U_1 = U_{min}, U_2, U_3 < U_2, U_4 = U_{max}, U_5 = U_3, U_6 = U_2, U_7 = U_1$

Khi biểu diễn sự phụ thuộc của nội năng U vào góc quay ϕ thì ta sẽ nhận được đường cong có dạng như trên H.XV.4.

Như vậy, khi chỉ xét 1 liên kết C-C thì đã có 4 loại đồng phân cấu dạng khác nhau.

Nếu xét hiện tượng nội quay xung quanh các liên kết của phân tử PE thì hệ sẽ trải qua rất nhiều đồng phân cấu dạng khác nhau. Phân tử càng dài thì các đồng phân cấu dạng có thể có càng nhiều. Đó là nguyên nhân sinh ra tính mềm dẻo của polimer.

+ **Kết luận:** Nguyên nhân gây ra tính mềm dẻo của polimer là khả năng nội quay của các nhóm nguyên tử và nguyên tử xung quanh trực tiếp liên kết hóa trị của mạch chính cho ra nhiều đồng phân cấu dạng khác nhau.



2. Các yếu tố ảnh hưởng đến tính mềm dẻo của polimer:

a. Yếu tố nhiệt động:

Giả sử ở trạng thái đầu, polimer ở trạng thái ứng với mức năng lượng U_1 ; do chuyển động nhiệt hoặc do tác dụng của ngoại lực, các phân tử polimer chuyển sang trạng thái 2 ứng với mức năng lượng U_2 .

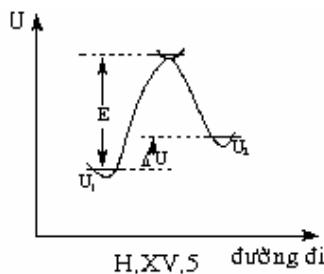
Nếu biểu diễn sự phụ thuộc của U vào đường đi thì ta sẽ có đồ thị có dạng như trên H.XV.5.

Từ đồ thị, ta có: $\Delta U = U_2 - U_1$. Nếu ΔU càng nhỏ thì mạch polimer càng dễ dàng chuyển từ trạng thái 1 (ban đầu) sang trạng thái 2 (cuối). Do vậy, ΔU có ảnh hưởng đến tính mềm dẻo của polimer và được gọi là độ mềm dẻo nhiệt động học.

b. Yếu tố động học:

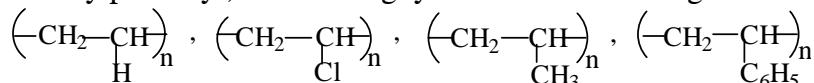
Muốn chuyển từ trạng thái 1 sang trạng thái 2, hệ phải vượt qua 1 hàng rào năng lượng E (năng lượng hoạt hóa). E là yếu tố quyết định đến tốc độ của quá trình và E được gọi là độ mềm dẻo động học.

Nếu ΔU càng nhỏ và E càng nhỏ thì mạch polimer càng mềm dẻo.



c. *Ảnh hưởng của các nhóm thế:*

Xét dãy polivinyl, khi thế 1 nguyên tử H của PE bằng 1 nhóm thế khác như sau:



Nếu nhóm thế càng phân cực và càng có kẽm kẽm thì khả năng tương tác của các nhóm đó càng lớn và vì vậy, càng làm cản trở sự quay của mạch polimer; do đó, tính mềm dẻo của polimer càng giảm.

Trong dãy trên, PVC và polistyren kém mềm dẻo hơn so với PP và PE.

Cũng vì lí do trên mà đa số các polimer trùng ngưng có độ mềm dẻo thấp hơn so với polimer trùng hợp.

d. *Ảnh hưởng của khối lượng phân tử của polimer:*

Khối lượng phân tử của polimer ảnh hưởng không đáng kể đến độ mềm dẻo của polimer. Tuy nhiên, polimer có mạch càng dài, tức là khối lượng phân tử càng lớn, thì làm cho tốc độ của quá trình chuyển từ trạng thái này sang trạng thái kia càng chậm.

e. *Ảnh hưởng của mật độ mạng lưới không gian:*

Các polimer có mạng lưới không gian thừa thì ít ảnh hưởng đến độ mềm dẻo, còn các polimer có mạng lưới không gian dày thì có ảnh hưởng.

Ví dụ: cao su thiên nhiên khi đưa lưu huỳnh vào lưu hóa từ 1 đến 2% thì có khả năng đàn hồi từ 10 đến 20 lần nhưng khi hàm lượng lưu huỳnh không dưới 5% thì chúng rất cứng và khi đó, chúng là nhựa ebonit, do các cầu nối lưu huỳnh làm cản trở sự quay của phân tử.

f. *Ảnh hưởng của nhiệt độ:*

Khi tăng nhiệt độ thì linh độ chuyển động nhiệt của phân tử tăng lên nên tính mềm dẻo tăng lên.

II. Các trạng thái vật lí cơ bản của polimer:

1. Trạng thái tập hợp của polimer:

a. Đối với hợp chất thấp phân tử:

Các hợp chất thấp phân tử có thể tồn tại 3 trạng thái tập hợp là khí (K), lỏng (L) và rắn (R).

b. Đối với polimer:

Polimer chỉ tồn tại 2 trạng thái là rắn và lỏng, không tồn tại trạng thái khí. Do khối lượng phân tử của polimer rất lớn nên năng lượng tương tác giữa các phân tử rất lớn; do đó, nhiệt hóa hơi của polimer lớn hơn nhiệt phân hủy và vì vậy, polimer bị phân hủy trước khi hóa hơi.

2. Trạng thái tương ứng của polimer:

a. Đối với hợp chất thấp phân tử:

Theo quan điểm nhiệt động học, dựa vào sự biến đổi nhiệt độ và các thông số nhiệt động khác, vật thể có thể tồn tại ở 3 trạng thái tương ứng là R, L và K.

Định nghĩa tương ứng: là 1 phần của hệ, ngăn cách với những phần khác bởi bề mặt phân cách. Trong 1 tương phải có thành phần và các tính chất nhiệt động đồng nhất hoặc biến đổi liên tục theo tọa độ không gian.

Nếu chúng ta so sánh trạng thái tập hợp và trạng thái tương ứng thì chúng ta có:

Trạng thái tập hợp:

Trạng thái tương ứng: tương tinh thể tương vô định hình tương lỏng tương khí

b. Đối với polimer:

Dựa vào cách sắp xếp các phân tử trong không gian, người ta chia polimer thành 2 tương là tương tinh thể và tương vô định hình.

+ **Tương vô định hình** của polimer: trong đó các phân tử được sắp xếp theo 1 trật tự trật tự gần.

Trật tự gần: trong đó kích thước vùng có trật tự nhỏ hơn nhiều kích thước phân tử.

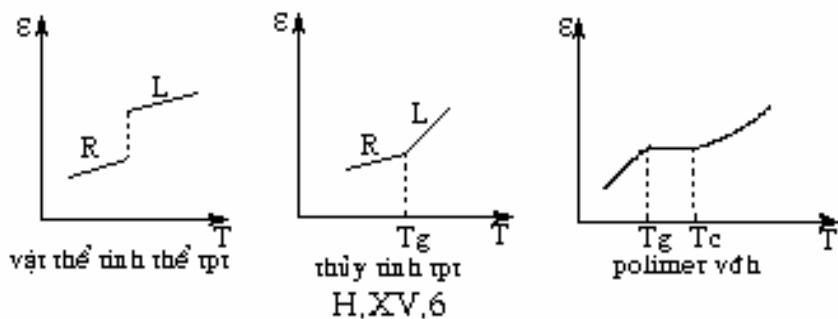
+ **Tương tinh thể** của polimer: trong đó các phân tử được sắp xếp theo 1 trật tự xa.

Trật tự xa: trong đó kích thước vùng có trật tự lớn hơn nhiều kích thước phân tử.

3. Sự chuyển trạng thái vật lí của các vật thể:

Ta sẽ xét 3 loại mẫu vật là vật thể tinh thể thấp phân tử, thủy tinh thấp phân tử và polimer vô định hình.

Khi tác dụng 1 lực F không đổi vào 3 loại mẫu vật trên, với tốc độ lực không đổi, tăng dần nhiệt độ lên thì khi khảo sát sự biến dạng của mẫu vật (ε) vào nhiệt độ (T) thì ta sẽ nhận được các dạng đồ thị trên H.XV.6.



+ Đối với vật thể tinh thể thấp phân tử, quá trình chuyển hệ từ trạng thái rắn sang trạng thái lỏng là quá trình chuyển tương, xảy ra ở 1 nhiệt độ nhất định, gọi là nhiệt độ nóng chảy. Tại nhiệt độ nóng chảy, các thông số nhiệt động như nội năng U, entanpi H, entropi S, độ biến dạng ε , ... đều biến thiên nhảy vọt.

Ở đây, ε biến thiên nhảy vọt là do sự biến dạng từ thuận nghịch sang bất thuận nghịch -đó là sự biến dạng chảy.

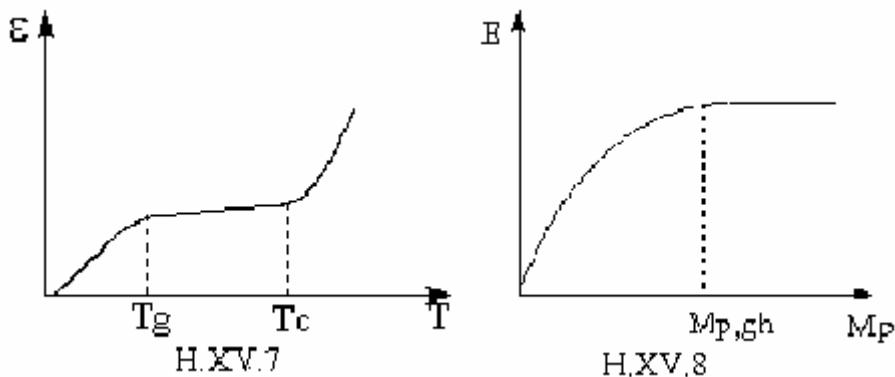
+ Đối với thủy tinh thấp phân tử, quá trình chuyển từ trạng thái thủy tinh sang trạng thái chảy không phải là quá trình chuyển tương. Đây chỉ là quá trình chuyển từ trạng thái vật lí rắn sang trạng thái vật lí lỏng được xác định bằng nhiệt độ hóa thủy tinh (T_g). T_g không phải là 1 đại lượng xác định mà T_g có thể giao động trong một khoảng $10 \rightarrow 20^\circ$ là tùy thuộc vào bản chất của cấu tử và điều kiện bên ngoài như tốc độ đun nóng hay làm lạnh, lực tác dụng cơ học, ...

+ Đối với polimer vô định hình, đồ thị của nó được chia thành 3 vùng ứng với 3 trạng thái vật lí khác nhau là:

- Từ T_d đến T_g , hệ tồn tại ở trạng thái thủy tinh, ε thường có giá trị nhỏ; tại vùng này, polimer nằm ở trạng thái rắn.
- Từ T_g đến T_c , hệ tồn tại ở trạng thái co giãn có độ mềm dẻo cao. Trạng thái vật lí này chỉ thấy ở các polimer, còn các chất thấp phân tử không có.
- Từ T_c đến T_∞ , polimer ở trạng thái chảy.

Ví dụ: poliisobutylene ở nhiệt độ thường tồn tại ở trạng thái co giãn, có tính đàn hồi cao, khi đun nóng thì có thể chuyển sang trạng thái chảy nhớt, còn khi làm lạnh thì có thể chuyển sang trạng thái thủy tinh (giòn).

III. Đường cong cơ nhiệt của polimer vô định hình: xem H.XV.7.



1. Trạng thái co giãn:

- + Chỉ xuất hiện ở polimer.
- + Bản chất co giãn của polimer khác hẳn bản chất đàn hồi của chất rắn nhưng lại tương tự như bản chất đàn hồi của chất khí.

Chẳng hạn, nếu ta có một mẫu cao su và ta tác dụng vào đó lực F thì mạch phân tử đang ở trạng thái cuộn cong (tương tự như cái lò xo) lập tức bị duỗi ra. Khi không có lực tác dụng nữa thì do chuyển động nhiệt, mạch phân tử lại co lại.

+ Bây giờ, ta sẽ xét xem lúc duỗi ra hay co vào đó thì yếu tố nào thay đổi và yếu tố nào quyết định đến tốc độ biến dạng của polimer.

Theo nguyên lý I của nhiệt động học, khi cung cấp cho hệ 1 lượng nhiệt để vật liệu polimer bị biến dạng là $\delta Q = dU + \delta A$ (XV-1).

Mặt khác, theo nguyên lý II của nhiệt động học, đối với quá trình thuận nghịch thì $\delta Q = TdS$ (XV-2).

Từ (XV-1,2), ta suy ra: $TdS = dU + \delta A$ (XV-3).

Khi kéo mẫu ra thì công kéo mẫu là $\delta A = -Fdl$ (XV-4), trong đó: F là lực tác dụng, dấu trừ là do lực từ bên ngoài, dl là độ biến dạng.

$$\text{Từ (XV-3,4), ta suy ra: } Fdl = dU - TdS \Rightarrow F = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T \quad (\text{XV-5}).$$

Biểu thức này cho biết rằng khi tác dụng 1 lực từ bên ngoài vào hệ thì gây ra 2 sự biến đổi là U và S .

- Đối với các chất ở trạng thái tinh thể, khi có ngoại lực tác dụng lên hệ thì các vật rắn sẽ giao động xung quanh vị trí cân bằng và do đó, S của hệ thay đổi không đáng kể, tức là: $\left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T \approx 0$, nên $F = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T$ (XV-6).

- Đối với polimer có độ co giãn cao, khi kéo thì công của ngoại lực hoàn toàn biến thành nhiệt, chỉ cần 1 năng lượng nhỏ thì S của hệ sẽ thay đổi rất mạnh và

giảm đi rất nhanh do phân tử bị duỗi ra tương tự như sự giảm thể tích trong quá trình nén khí tức là

$$F = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T \quad (\text{XV-7}).$$

Vậy, bản chất của sự biến dạng co giãn là chuyển động nhiệt của các đoạn mạch quyết định, hoàn toàn phụ thuộc vào yếu tố entropi.

2. Trạng thái thủy tinh:

+ Các hợp chất thấp phân tử và polimer đều có tồn tại ở trạng thái thủy tinh.

Ở trạng thái này, các chất ở trạng thái rắn vô định hình. Cấu tạo của polimer ở trạng thái thủy tinh là các phân tử ở những hình dạng ngẫu nhiên, không tuân theo 1 trật tự nào cả. Do kích thước lớn, cồng kềnh nên ở trạng thái thủy tinh hóa, các polimer không thể sắp xếp chặt chẽ được và giữa các mạch polimer với nhau thường xuất hiện những khoang trống; vì vậy, chúng thường có cấu trúc xốp. Chính vì vậy mà linh độ chuyển động nhiệt của các nhóm trong polimer tương đối cao, làm cho polimer vẫn có khả năng bị biến dạng, nhưng sự biến dạng không cao như ở trạng thái co giãn; trong khi đó, độ bền cơ học lại cao hơn và khả năng chịu nhiệt cũng tốt hơn.

+ Các yếu tố ảnh hưởng đến Tg:

- Độ phân cực của mạch:

Polimer có độ phân cực càng lớn thì Tg càng cao vì năng lượng tương tác giữa các phân tử có cực lớn hơn không có cực.

- Mật độ và kích thước của nhóm thế:

Nếu nhóm thế càng lớn và càng cồng kềnh thì Tg càng cao bởi vì các nhóm thế có ảnh hưởng đến linh độ chuyển động nhiệt của mạch phân tử. Mặt khác, trong phân tử có nhóm thế, các nhóm thế sẽ được phân bố đều đặn hơn và do đó, Tg cao.

Ví dụ: Copolimer butadien-styren gọi là CKC: nếu CKC-10 (tức 10% styren) thì Tg = -80°C; nếu CKC-50 thì Tg = -46°C; nếu CKC-90 thì Tg = +34°C.

- Khối lượng phân tử của polimer:

Ban đầu, khi khối lượng phân tử của polimer tăng thì Tg tăng nhưng sau đó, khi khối lượng phân tử của polimer tăng đến 1 giá trị nào đó (giá trị giới hạn), khi trong hệ đã xuất hiện trạng thái co giãn, thì Tg không phụ thuộc vào khối lượng phân tử của polimer nữa.

3. Trạng thái chảy:

+ Trạng thái chảy là polimer ở trạng thái lỏng có độ nhớt η rất cao.

+ Cơ chế của sự chảy là: theo lí thuyết về cấu trúc chất lỏng, ở trạng thái lỏng, các phân tử có cấu trúc giống như mạng lưới xốp, chứa nhiều lỗ trống. Bình thường, các phân tử luôn luôn chuyển động giao động xung quanh vị trí cân bằng và luôn

luôn thay đổi vị trí bằng cách nhảy vào các lỗ trống và để lại các lỗ trống khác sau nó. Những lỗ trống này chuyển động hỗn loạn trong thể tích chất lỏng.

+ Khi 1 phân tử này muốn tách ra khỏi các phân tử xung quanh để nhảy vào các lỗ trống thì cần phải có 1 năng lượng đủ lớn để vượt qua hàng rào thế năng (năng lượng lớn hơn hoặc bằng năng lượng hoạt hóa của sự chảy). Biểu thức biểu diễn sự phụ thuộc của độ nhớt vào năng lượng hoạt hóa và nhiệt độ như sau: $\eta = A \cdot e^{-E/RT}$ (XV-8).

Sự phụ thuộc của năng lượng hoạt hóa E vào Mp như trên H.XV.8. Từ sự phụ thuộc đó, ta thấy rằng: ban đầu, khi Mp tăng thì E tăng nhưng sau đó, khi Mp đã tăng đến Mp_{gh} thì E không tăng nữa và không phụ thuộc vào Mp nữa.

Kết hợp các dữ kiện trên ta có thể đưa ra kết luận sau: cơ chế của sự chảy của polimer là do chuyển động nhiệt. Đơn vị của chuyển động nhiệt là những đoạn mạch độc lập. Do đó, dưới tác dụng của ngoại lực, các đoạn mạch di chuyển theo chiều tác dụng của lực, tương tự như sự di chuyển của con sâu đo, làm cho trung tâm phân tử di chuyển theo.

+ Đặc điểm quan trọng của sự chảy của polimer là trong quá trình chảy, độ nhớt của hệ không ngừng tăng lên do phân tử polimer bị duỗi ra làm cho năng lượng tương tác giữa các phân tử tăng lên, bởi vì năng lượng tương tác giữa các phân tử duỗi thẳng lớn hơn năng lượng tương tác giữa các phân tử khi cuộn cong.

+ Hiệu ứng tăng độ nhớt trong quá trình chảy của polimer được ứng dụng rộng rãi trong kỹ thuật kéo sợi và tạo màng mỏng (trong kỹ nghệ sơn).

+ Trong thực tế, người ta thấy có 2 phương pháp làm tơ sợi sau đây:

- Chuyển polimer sang trạng thái chảy nhớt, rồi nén qua một khuôn giống như khuôn làm bún, rồi dùng không khí nóng sấy khô.
- Hoà tan polimer vào dung môi thích hợp, rồi nén qua 1 lỗ thành dòng vào chất có khả năng gây keo tụ, ta thu được polimer ở dạng sợi.

IV. Trạng thái tinh thể của polimer:

+ So sánh hợp chất thấp phân tử và polimer: xem B.XV.1.

Hợp chất thấp phân tử	Polimer
<ul style="list-style-type: none"> - Tinh thể là 1 hệ đồng nhất, giữa các tinh thể có bề mặt phân chia rõ rệt. - Khi kết tinh thì toàn bộ hệ đều ở trạng thái tinh thể. 	<ul style="list-style-type: none"> - Tinh thể không đồng nhất, giữa các tinh thể không có bề mặt phân chia. - Khi kết tinh thì hệ vừa tồn tại ở trạng thái tinh thể, vừa tồn tại ở trạng thái vô định hình nhưng vùng có trật tự lớn hơn vùng không có trật tự, độ kết tinh bao giờ cũng nhỏ hơn 100%. - Nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ kết tinh

<p>-Nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ kết tinh là hằng số, là 1 đại lượng vật lý có thể dùng để xác định chất đó.</p>	<p>chỉ là 1 đại lượng có tính chất thống kê, trung bình.</p>
--	--

B.XV.1

- + Đặc điểm của polimer khi kết tinh là bao giờ cũng có hiện tượng định hướng, làm cho mạch polimer bị duỗi ra, do đó độ nhớt tăng lên; vì vậy, khả năng tạo màng, kéo sợi của polimer tinh thể cũng dễ dàng hơn.
- + Khả năng biến dạng đàn hồi của polimer tinh thể bé hơn polimer vô định hình.
- + Tính bất đẳng hướng và độ bền cơ học:

Trong polimer tinh thể, các phân tử được sắp xếp theo 1 chiều nhất định. Nếu tác dụng 1 lực theo phương định hướng thì polimer có độ bền cơ học rất cao. Ngược lại, nếu lực tác dụng theo phương vuông góc với phương thẳng đứng thì độ bền cơ học thấp bởi vì độ bền cơ học theo phương định hướng được quyết định bởi các liên kết hóa học ở mạch chính, còn theo phương nằm ngang được quyết định bởi các liên kết vật lí yếu hơn.

- + Điều kiện để kết tinh 1 polimer là:

- Mạch polimer phải có 1 độ mềm dẻo nhất định. Nếu mạch cứng quá thì khả năng linh động kém nên khó có điều kiện để sắp xếp theo 1 trật tự ổn định. Nếu mạch mềm quá thì cũng không kết tinh được vì nó sẽ linh động quá nên có tác dụng phá vỡ những trình tự sắp xếp khác nhau.
- Đòi hỏi polimer phải có 1 độ phân cực nhất định. Nếu lưỡng cực lớn thì mạch sẽ cứng nên khó kết tinh. Ngược lại, nếu không lưỡng cực thì mạch sẽ mềm làm hạn chế quá trình kết tinh.
- Nhóm thế không quá cồng kềnh.
- Chế độ nhiệt độ: tốc độ làm lạnh cho quá trình kết tinh phải thích hợp. Nếu làm lạnh đột ngột (nhanh quá) thì polimer không kết tinh được.

CHƯƠNG XVI. DUNG DỊCH POLIMER.

Dung dịch polimer là dung dịch thật. Nó khác với dung dịch keo ở chỗ ở dung dịch thật quá trình hòa tan là quá trình tự dien biến, tức là $\Delta G_{ht} < 0$.

I. Quá trình hòa tan polimer:

+ Khi cho polimer vào 1 dung môi thích hợp thì khác với các chất thấp phân tử (do khối lượng phân tử thấp nên quá trình hòa tan là quá trình khuếch tán tương hỗ của cả chất tan lẫn dung môi), các polimer quá trình hòa tan bao giờ cũng xảy ra qua 2 giai đoạn sau: giai đoạn trương và giai đoạn hòa tan.

+ Do kích thước phân tử của polimer rất lớn so với kích thước phân tử của chất thấp phân tử nên đầu tiên, dung môi sẽ khuếch tán vào polimer, làm cho polimer bị trương phồng lên; khi đó, kích thước của polimer tăng lên nhưng hình dạng polimer không thay đổi. Giai đoạn này cần phải có thời gian tương đối lớn (hàng ngày).

Sau khi kết thúc giai đoạn trương thì linh độ chuyển động nhiệt của mạch polimer tăng dần lên và sự hòa tan chuyển sang giai đoạn mới—đó là giai đoạn khuếch tán tương hỗ của cả 2 chất vào nhau.

+ Giai đoạn hòa tan:

- Nếu polimer mạch thẳng hoặc mạch phân nhánh, không có mạng lưới không gian, thì quá trình hòa tan cứ tiếp diễn cho đến khi tạo thành dung dịch thật.

- Nếu polimer có cấu tạo mạng lưới không gian thì quá trình hòa tan chỉ xảy ra cho đến khi kết thúc giai đoạn trương; sau đó, kích thước mẫu polimer sẽ không đổi vì quá trình hòa tan không thể làm phá vỡ các liên kết cầu nối cấu tạo nên mạng lưới trong polimer.

+ Trong thực tế, người ta dùng cả dung dịch đậm đặc và dung dịch loãng. Dung dịch loãng là dung dịch có nồng độ cỡ từ 0,5% trở xuống.

+ Nếu gọi độ trương là α thì $\alpha = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \cdot 100\%$ (XVI-1) hoặc $\alpha = \frac{V_1 - V_0}{V_0} \cdot 100\%$

(XVI-2), trong đó: m_1 và m_0 là khối lượng polimer sau khi trương lên và khối lượng polimer ban đầu, V_1 và V_0 là thể tích polimer sau khi trương lên và thể tích polimer ban đầu.

II. Đặc tính của dung dịch polimer đậm đặc:

+ Do bản thân polimer có độ nhớt rất cao nên ngay cả các dung dịch polimer loãng cũng có độ nhớt rất lớn, còn các dung dịch chứa 20 đến 30% dung môi thì về tính năng cơ học vẫn giống polimer ban đầu.

Điều khác nhau cơ bản về tính chất của các dung dịch đó với polimer là nhiệt độ hóa thủy tinh và nhiệt độ chảy lỏng giảm khi tăng hàm lượng dung môi. Tuy nhiên, lúc đó, các tính chất khác cũng bị biến đổi ít nhiều.

+ Các dung môi như thế mềm hơn và dẻo hơn so với polimer ban đầu. Từ đó, người ta gọi các chất thấp phân tử đưa vào trong polimer là chất làm mềm hay chất hóa dẻo.

Sau đây là một số chất hóa dẻo thường dùng:

- Nguồn gốc thiên nhiên:

* Dầu thực vật: dầu béo, ...

* Dầu thông và các sản phẩm từ dầu thông.

* Sản phẩm chưng than đá, dầu mỏ, ...

- Nguồn gốc tổng hợp: chủ yếu là ester như DBP (dibutylphthalat), DOP (dioctylphthalat), DOA (dioctyladipat), ...

Những ester này thường dùng chất dẻo hóa cho sơn, nhựa, ...

+ Khi đưa 1 lượng lớn chất hóa dẻo vào polimer thì độ bền của hệ bị giảm đi nhiều. Điều đó giới hạn liều dùng chất hóa dẻo trong thực tế.

+ Khi đưa 1 lượng lớn dung môi vào thì làm cho dung dịch polimer có độ chảy lớn trong một khoảng nhiệt độ tương đối rộng. Các loại sơn và các loại keo khác nhau là những dung dịch như thế. Tuy nhiên, các hệ này rất linh động so với polimer tinh khiết và vẫn giữ được toàn bộ các tính chất đàn hồi cao phức hợp và các tính chất khác, có chăng chỉ khác là tốc độ của các quá trình này tương đối cao.

+ Tính chất của các dung dịch polimer đậm đặc rất đáng được quan tâm vì không những để hiểu biết quá trình điều chế và xử lí các dung dịch polimer mà còn để sử dụng các polimer đã được hóa dẻo trong các sản phẩm khác nhau sao cho hợp lí nhất.

III. Dung dịch loãng của polimer và phương pháp xác định khối lượng phân tử của polimer:

1. Dung dịch loãng của polimer:

+ Khái niệm dung dịch loãng: là dung dịch polimer trong đó thực tế không xảy ra sự va chạm giữa các đại phân tử.

+ Giới hạn giữa dung dịch loãng và dung dịch không loãng của polimer phụ thuộc vào khối lượng phân tử của polimer. Polimer có khối lượng phân tử càng lớn thì nồng độ giới hạn của dung dịch loãng càng nhỏ, có nghĩa là polimer có độ trùng hợp càng cao thì nồng độ giới hạn của dung dịch loãng càng nhỏ, và ngược lại.

+ Các dung dịch loãng cũng tuân theo các định luật về dung dịch như định luật Raun, Vanhöp, ...

2. Các phương pháp xác định khối lượng phân tử của polimer:

Polimer là hệ đa phân tán nên giá trị khối lượng phân tử của nó xác định được dù bằng phương pháp này hay phương pháp khác đều là giá trị khối lượng phân tử

trung bình. Thông thường, có 3 phương pháp chính để xác định khối lượng phân tử của polimer là phương pháp trung bình số, phương pháp trung bình trọng lượng và phương pháp đo độ nhớt, tuy nhiên sau đây chúng ta chỉ xét 1 phương pháp để xác định khối lượng phân tử của polimer là phương pháp đo độ nhớt:

Đây là 1 trong những phương pháp thông dụng nhất (để làm, tương đối chính xác). Cơ sở của phương pháp này là dựa vào sự phụ thuộc của độ nhớt vào khối lượng phân tử chất tan.

Trong khái niệm độ nhớt, người ta phân biệt độ nhớt tuyệt đối, độ nhớt tương đối, độ nhớt riêng, độ nhớt rút gọn và độ nhớt đặc trưng.

+ Độ nhớt tuyệt đối: theo Poaday, khi 1 chất lỏng chảy qua 1 mao quản có bán kính r dưới tác dụng của áp suất P , sau thời gian chảy t chất lỏng chảy được thể tích V thì độ nhớt tuyệt đối là: $\eta = k \cdot d \cdot t$ (XVI-3), trong đó: k là hệ số nhớt kế, d là tỷ trọng của chất lỏng và t là thời gian chảy.

+ Độ nhớt tương đối: $\eta_{td} = \frac{\eta_{dd}}{\eta_{dm}} = \frac{t}{t_0}$ (XVI-4), trong đó t và t_0 là thời gian chảy của dung dịch và dung môi tương ứng.

+ Độ nhớt riêng: $\eta_r = \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_{td} - 1$ (XVI-5).

+ Độ nhớt rút gọn: $\eta_{rg} = \frac{\eta_r}{C}$ (XVI-6), trong đó C là nồng độ dung dịch (số gam chất tan/100ml dung môi).

+ Độ nhớt đặc trưng: $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_r}{C}$ (XVI-7).

Giữa độ nhớt đặc trưng và khối lượng phân tử của polimer liên hệ với nhau bằng hệ thức sau:

$[\eta] = K \cdot M^\alpha$ (XVI-8), trong đó: K là hằng số phụ thuộc vào bản chất của dung môi và nhiệt độ và α có giá trị từ 0,5 đến 0,8. Biểu thức (XVI-8) là biểu thức do Mak-Euvin nêu ra.

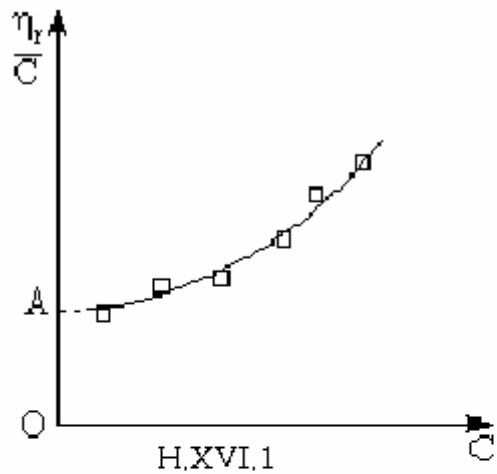
$[\eta]$ được xác định bằng thực nghiệm như sau:

Pha các dung dịch polimer có nồng độ là $C_1, C_2, \dots, C_{max}=1$ g/100 ml, rồi đo độ nhớt (qua thời gian chảy) và từ đó, suy ra: $\eta_{r1}, \eta_{r2}, \dots, \eta_{r_{max}}$.

Sau đó, ta tính ra được độ nhớt rút gọn ứng với các nồng độ khác nhau là: $\frac{\eta_{r1}}{C_1}, \frac{\eta_{r2}}{C_2}, \dots, \frac{\eta_{r_{max}}}{C_{max}}$. Vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\frac{\eta_r}{C}$ vào C (xem H.XVI.1)

và từ đồ thị, ta suy ra được độ nhớt đặc trưng $[\eta] = OA$.

Biết độ nhớt đặc trưng, ta suy ra được M theo biểu thức như sau:
 $M = 10^{\frac{\lg[\eta] - \lg K}{\alpha}}$ (XVI-9).



Mục Lục

Phân I. ĐỘNG HÓA HỌC	2
<i>Chương I. MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN.....</i>	2
I. Tốc độ của phản ứng hóa học:	2
II. Sự phân loại động học các phản ứng hóa học:.....	3
III. Phương trình động học và hằng số tốc độ của phản ứng hóa học:.....	6
<i>Chương II. ĐỘNG HỌC CỦA MỘT SỐ PHẢN ỨNG HÓA HỌC.</i>	8
I. Phản ứng một chiều bậc một:	8
II. Phản ứng một chiều bậc hai:	8
III. Phản ứng một chiều bậc ba:.....	9
IV. Phản ứng một chiều bậc không:	10
V. Phản ứng một chiều bậc n:	11
VI. Các phương pháp xác định bậc phản ứng:	11
VII. Phản ứng thuận nghịch:	14
VIII. Phản ứng song song:	16
IX. Phản ứng nối tiếp:	18
<i>Chương III. LÝ THUYẾT VỀ CÁC QUÁ TRÌNH SƠ CẤP.</i>	21
I. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng:.....	21
II. Thuyết va chạm hoạt động và thuyết phức chất hoạt động:.....	23
<i>Chương IV. PHẢN ỨNG QUANG HÓA, PHẢN ỨNG DÂY CHUYÊN VÀ KHÁI NIỆM VỀ XÚC TÁC.</i>	25
I. Phản ứng quang hóa:.....	25
II. Phản ứng dây chuyên:	27
III. Nguyên lý nồng độ ổn định và việc áp dụng nguyên lý này trong việc xác định phương trình động học của phản ứng phức tạp:	32
IV. Khái niệm về xúc tác:.....	33
Phân II. ĐIỆN HÓA HỌC.....	38
<i>Chương V. DUNG DỊCH CÁC CHẤT ĐIỆN GIẢI.</i>	38
I. Tính chất chung của dung dịch:	38
II. Dung dịch các chất điện giải:.....	38
III. Độ dẫn điện của dung dịch chất điện giải:.....	39
IV. Phương pháp đo độ dẫn điện và ứng dụng của nó:.....	41
<i>Chương VI. NGUYÊN TỐ GANVANIC.....</i>	43
I. Các khái niệm mở đầu:.....	43
II. Thế của tảng điện cực:	43
III. Phương pháp đo sức điện động:	44
IV. Các quá trình xảy ra trong nguyên tố ganvanic:	45

<i>Chương VII. NHIỆT ĐỘNG HỌC CỦA CÁC MẠCH ĐIỆN HÓA VÀ THẾ ĐIỆN CỤC</i>	47
I. Mối liên hệ giữa thế đẳng nhiệt đẳng áp ΔG và sức điện động của nguyên tố galvanic E và phương trình thế điện cực:	47
II. Thế điện cực:	47
Phân III. HÓA HỌC CHẤT KEO.	56
<i>Chương VIII. KHÁI NIỆM VỀ CHẤT KEO VÀ PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ DUNG DỊCH KEO</i>	56
I. Khái niệm về chất keo:.....	56
II. Điều chế dung dịch keo:	57
<i>Chương IX. TÍNH CHẤT ĐỘNG HỌC PHÂN TỬ VÀ SỰ PHÂN TÁN ÁNH SÁNG CỦA CÁC HỆ PHÂN TÁN</i>	59
I. Tính chất động học phân tử của các hệ phân tán:	59
II. Sự phân tán ánh sáng:	59
<i>Chương X. Sự hấp phụ, tính chất điện của các hệ keo và sự keo tụ</i>	61
I. Sự hấp phụ:.....	61
II. Tính chất điện của các hệ keo và sự keo tụ:	68
<i>Chương XI. Các hệ với môi trường phân tán khí, lỏng và rắn và xà phòng</i>	72
I. Các hệ với môi trường phân tán khí, lỏng và rắn:	72
II. Xà phòng:	77
Phân IV. HÓA HỌC POLIMER.	83
<i>Chương XII. MỎ ĐẦU</i>	83
I. Định nghĩa và một số tính chất cơ lý đặc trưng của các polimer:	83
II. Phân loại polimer:.....	84
III. Một số polimer tiêu biểu:.....	85
<i>Chương XIII. TỔNG HỢP POLIMER BẰNG PHẢN ỨNG TRÙNG HỢP</i>	95
I. Một số khái niệm:	95
II. Tổng hợp polimer bằng phương pháp trùng hợp gốc:	95
III. Tổng hợp polimer bằng phương pháp trùng hợp cation:	100
IV. Tổng hợp polimer bằng phương pháp trùng hợp anion:.....	104
<i>Chương XIV. tổng hợp polimer bằng phương pháp trùng ngưng</i>	107
I. Một số khái niệm:	107
II. Cân bằng trùng ngưng và khối lượng phân tử của polimer:.....	107
III. Động học của phản ứng trùng ngưng:.....	109
<i>Chương XV. TÍNH CHẤT CƠ LÍ CỦA POLIMER</i>	111
I. Tính mềm dẻo của polimer:	111
II. Các trạng thái vật lí cơ bản của polimer:.....	115
III. Đường cong cơ nhiệt của polimer vô định hình: xem H.XV.7.....	117
IV. Trạng thái tinh thể của polimer:	119

<i>Chương XVI. DUNG DỊCH POLIMER.....</i>	121
I. Quá trình hòa tan polimer:.....	121
II. Đặc tính của dung dịch polimer đậm đặc:	121
III. Dung dịch loãng của polimer và phương pháp xác định khối lượng phân tử của polimer:	122