

TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
Bộ môn Hoá đại cương & vô cơ

CƠ SỞ LÝ THUYẾT HÓA HỌC
PHẦN THÍ NGHIỆM

Hà nội, tháng 09/2018

LƯU Ý

I. YÊU CẦU:

- 1) Sinh viên phải đi làm thí nghiệm đúng theo tổ thí nghiệm và lịch thí nghiệm đã đăng kí với phòng đào tạo.
- 2) Sinh viên phải chuẩn bị bài (trả lời các câu hỏi cuối bài thí nghiệm ra giấy để nộp cho giáo viên hướng dẫn thí nghiệm trước khi vào làm thí nghiệm), nắm chắc mục đích bài thí nghiệm, lý thuyết bài thí nghiệm, quy trình làm thí nghiệm.
- 3) Giáo viên kiểm tra sự chuẩn bị bài của sinh viên (kiểm tra bài chuẩn bị và hỏi vấn đáp) nếu không đạt thì sinh viên sẽ không được làm bài thí nghiệm đó.
- 4) Tất cả các trường hợp nghỉ thí nghiệm hoặc không được làm thí nghiệm (do chuẩn bị bài không đạt) chỉ được giải quyết vào cuối kỳ thí nghiệm.

II. ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ THÍ NGHIỆM

- 1) Trọng số điểm kiểm tra thí nghiệm: chiếm 25% số điểm môn Hóa Đại cương
- 2) Hình thức kiểm tra: Vấn đáp
- 3) Thời gian kiểm tra vấn đáp buổi cuối của đợt thí nghiệm Hóa đại cương (theo lịch đã đăng kí trên trang web <http://sis.hut.edu.vn>)
- 4) Thang điểm: 10/10 (mỗi bài báo cáo trong quá trình làm thí nghiệm không đạt sẽ trừ 2 điểm trong kết quả kiểm tra).



1. Trước khi đến phòng thí nghiệm:

- Chuẩn bị bài ra giấy.
- Ghi nhớ những kiến thức đã chuẩn bị.

2. Tại phòng thí nghiệm:

- Hỏi và đáp trước khi thao tác.
- Thực hiện thao tác chính xác, hiệu quả.
- Viết báo cáo kết quả thí nghiệm.

3. Khi kết thúc đợt thí nghiệm:

- Bài báo cáo được đánh giá Đạt/ Không đạt.

- **Kiểm tra vấn đáp.**

BÀI 1

LÀM QUEN VỚI PHÒNG THÍ NGHIỆM VÀ CHUẨN ĐỘ THEO PHƯƠNG PHÁP SO MÀU

I. VAI TRÒ QUAN TRỌNG CỦA THỰC NGHIỆM TRONG HÓA

Đối với môn hoá học, thực nghiệm đóng vai trò rất quan trọng. Phương pháp nghiên cứu của hoá học là: “Thực nghiệm – Lý thuyết – Thực nghiệm”. Như vậy Hoá học là một khoa học vừa lý thuyết vừa thực nghiệm. Nó có cơ sở lý luận khoa học, nhưng những cơ sở lý luận đó đều được đúc kết lại và phát triển qua những công trình nghiên cứu, thực nghiệm được tích lũy lại.

Trong quá trình học tập môn Hoá học, thực nghiệm giúp cho sinh viên làm quen thực tế, kết hợp giữa lý thuyết và thực hành, bồi dưỡng cho sinh viên cách nhận xét nhanh và chính xác các hiện tượng, rèn luyện cho sinh viên tác phong cẩn thận, tỉ mỉ, chính xác. Mặt khác thực nghiệm Hoá học giúp sinh viên ôn tập và kiểm tra lại các vấn đề lý thuyết đã học, trên cơ sở đó hiểu sâu sắc và nhớ lâu những nội dung cơ bản trong giáo trình lý thuyết.

II. CÁCH TIẾN HÀNH THÍ NGHIỆM

Mỗi buổi thí nghiệm phải qua 3 giai đoạn:

1. Chuẩn bị trước bài thí nghiệm ở nhà:

Trước khi đến làm thí nghiệm sinh viên phải chuẩn bị trước bài thí nghiệm ở nhà (viết ra giấy) các phần:

- Lý thuyết vận dụng cho bài thí nghiệm.
- Dự kiến các hiện tượng xảy ra, tính toán số liệu, viết và cân bằng các phương trình phản ứng.
- Giải thích và kết luận những vấn đề sẽ làm thí nghiệm.

Sinh viên nào chưa chuẩn bị bài thí nghiệm kỹ ở nhà thì các cán bộ hướng dẫn thí nghiệm sẽ không cho phép sinh viên được làm bài thí nghiệm của hôm đó.

2. Tiến hành thí nghiệm

Làm thí nghiệm Hoá học đòi hỏi sinh viên phải có ý thức tự rèn luyện mình một cách nghiêm khắc để nâng cao trình độ thao tác, xây dựng cho mình một kỹ năng về thí nghiệm Hoá học. Tuyệt đối không làm ẩu, làm qua loa, đại khái.

Mỗi sinh viên phải chú ý một số điểm cơ bản sau đây:

- Tất cả dụng cụ thủy tinh trước khi đem dùng cần phải rửa lại sạch (nếu cần, phải tráng bằng nước cất, sấy khô).
- Các lọ hóa chất phải luôn được đặt trên giá, không xáo trộn vị trí, không được mang đi lại lung tung. Mỗi lọ hoá chất có một ống nhỏ giọt riêng, không cắm nhầm sang lọ khác.
- Khi sử dụng thiết bị, máy móc phải có sự hướng dẫn của cán bộ phụ trách. Không tự động điều chỉnh khi chưa nắm được qui trình hoạt động của thiết bị, máy móc.
- Mỗi nhóm làm thí nghiệm tại một chỗ qui định, không đi lại lộn xộn, không gây ồn ào mất trật tự.

3. Viết bài báo cáo thí nghiệm

Khi thí nghiệm xong, sinh viên phải tự rửa sạch ống nghiệm, dụng cụ. Thu dọn sạch sẽ chỗ làm việc.

III. GIỚI THIỆU MỘT SỐ DỤNG CỤ TRONG THÍ NGHIỆM HÓA

1. Đo khối lượng – cân

Cân là dụng cụ quan trọng nhất trong phòng thí nghiệm Hoá học. Tùy mức độ chính xác của công việc mà cân được chia làm nhiều loại với độ chính xác khác nhau; thông thường trong phòng thí nghiệm Hoá học dùng 2 loại cân chính:

- a. Cân kỹ thuật: độ chính xác 0,01g

b. Cân phân tích: độ chính xác 0,0001g

Trong các loại cân nêu trên đang được sử dụng tại các phòng thí nghiệm Hoá học bao gồm nhiều chủng loại, nhiều thế hệ như:

- Cân cơ học: (quang treo)
- Cân cơ học dùng điện: (quang treo)
- Cân điện tử: (hiện số)

Hiện nay thế hệ của cân điện tử hiện số đang được sử dụng rộng rãi với ưu điểm nổi trội là: dễ sử dụng, kết quả cân có độ ổn định cao.

Sau đây là một số qui tắc chính trong sử dụng cân điện tử hiện số:

- Đặt cân ngay ngắn trên bàn ở trong phòng không có gió (tốt nhất là trong phòng điều hoà nhiệt độ 20°C). Độ thăng bằng cân được kiểm tra bằng bột nước của cân (nếu có).
- Cắm điện vào nguồn 220V. Bật công tắc (ON/OFF) cho cân làm việc, đợi khoảng 1÷2 phút cho cân ổn định là có thể cân được.
- Hoá chất đem cân phải có bao bì mà không để trực tiếp lên đĩa cân (thí dụ: cân hoá chất rắn cần phải gói vào giấy không hút ẩm).
- Vật đem cân không được nóng quá hoặc lạnh quá. Nếu không phải chờ vật đạt đến nhiệt độ phòng mới đặt lên đĩa cân.
- Không cân vật có khối lượng lớn hơn trọng tải cho phép của cân.
- Không được dùng tay cân thử (đè lên đĩa cân). Không được đặt vật nặng lên đĩa cân (kể cả khi cân không cắm điện).

2. Đo thể tích

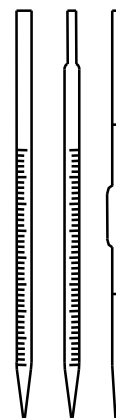
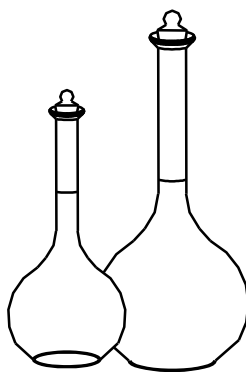
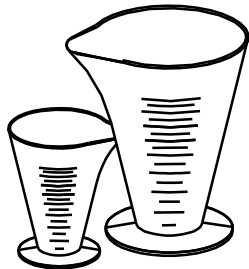
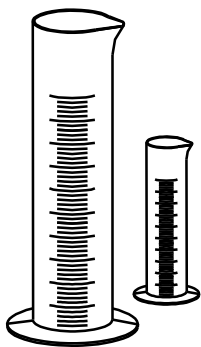
a. *Ống đong*: Dùng để pha chế hoá chất với các nồng độ hoá chất dùng làm thuốc thử, hoá chất cơ bản trong phòng thí nghiệm (hình 1). ống đong có nhiều dung tích khác nhau: 5ml, 10ml, ... , 1000ml, 2000ml.

b. *Cốc loa chia độ* (hình 2): Dùng để pha chế dung dịch huyền phù, nhũ tương. Cốc loa chia độ có nhiều dung tích: 50ml, 100ml, ... , 1000ml, 2000ml.

c. *Bình định mức* (hình 3): Dùng pha hoá chất chuẩn, độ chính xác cao. Bình định mức có nhiều kích cỡ: 5ml, 10ml, ... , 1000ml, 2000ml.

d. *Pipet* (hình 4): Dùng để lấy thể tích chất lỏng chính xác thông thường trong phòng thí nghiệm hoá học. Có 2 loại pipet thẳng và 1 loại pipet bầu. Dung tích pipet từ 1ml, 2ml, ... , 100ml, 200ml.

e. *Buret* (hình 5): Dùng để đo thể tích chất lỏng chính xác. Buret có nhiều dung tích khác nhau 1ml, 2ml, ... , 50ml, 100ml.



Hình 1: ống đong

Hình 2: Cốc loa

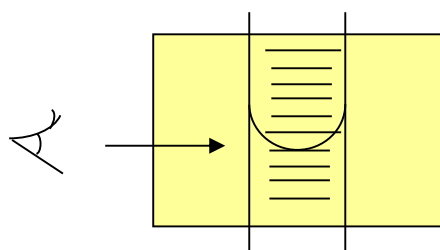
Hình 3: Bình định mức

Hình 4: Pipet

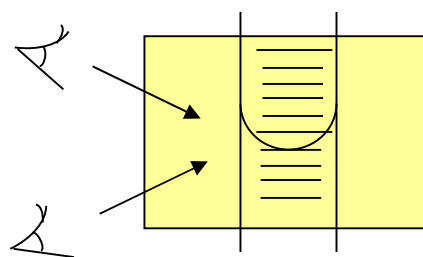
Hình 5: Buret

Cách đọc thể tích:

Trên các pipet, buret và bình định mức, thể tích được đánh dấu bằng vạch. Phải để mắt trong mặt phẳng nằm ngang tiếp tuyến với đáy cong trùng với vạch xác định thể tích.

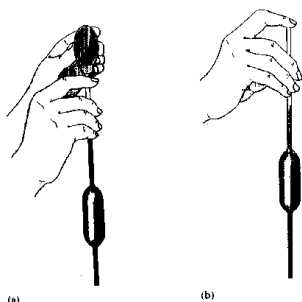


Cách đọc đúng

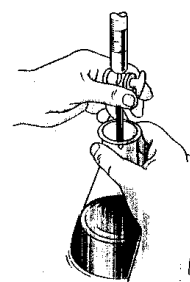


Cách đọc sai

Thao tác với pipet và buret



Thao tác với pipet



Thao tác với buret

IV. MỘT SỐ THAO TÁC CƠ BẢN TRONG PHÒNG THÍ NGHIỆM

1. Cách làm sạch các loại dụng cụ thủy tinh, sành sứ

a. Rửa sạch bằng cơ học:

Dùng giẻ, chổi lông cọ rửa sạch các chất bẩn bám trên thành các dụng cụ, nếu rửa ống nghiệm chú ý không va chạm mạnh đầu và đuôi chổi (bằng sắt) vào miệng và đáy ống nghiệm.

b. Rửa bằng hoá học:

- Ngâm (hoặc rửa) trong hỗn hợp sunfôcrômíc

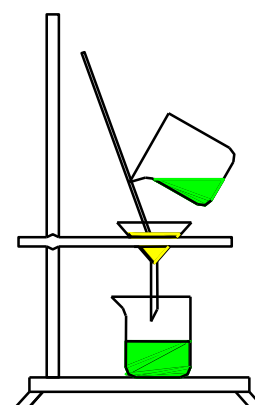
Cách điều chế hỗn hợp sunfôcrômíc: nghiền nhỏ 5g $K_2Cr_2O_7$ rồi cho vào 100ml H_2SO_4 đặc, đun nhẹ $60-70^\circ$ đến tan hết.

- Nếu dụng cụ dính dầu mỡ hay hợp chất hữu cơ rửa dụng cụ này bằng dung dịch $KMnO_4$. Đợi 10 phút tại chỗ bám các chất hữu cơ sẽ có kết tủa MnO_2 , sau đó rửa sạch kết tủa này bằng dung dịch HCl đặc hay dung dịch $H_2C_2O_4$.

2. Cách lọc và rửa kết tủa

Muốn tách kết tủa ra khỏi dung dịch ta phải lọc và rửa kết tủa: dùng phễu lọc. Các bước tiến hành như sau:

- Rửa sạch phễu lọc.
- Gấp giấy lọc đặt vào phễu. Dùng nước cất thấm ướt đều giấy lọc áp sát vào thành phễu.
- Đổ dung dịch chảy theo đũa thủy tinh vào giấy lọc. Chất lỏng sẽ chui qua giấy lọc, kết tủa được giữ lại.
- Muốn rửa kết tủa trên giấy lọc: để dung dịch rửa chảy theo đũa thủy tinh rưới đều trên bề mặt kết tủa (hình 6)



Hình 6

3. Cách đun nóng và dùng đèn cồn

Các dụng cụ thủy tinh trong phòng thí nghiệm hoá học có thể dùng để đun nóng gồm: cốc có mỏ, bình cầu, bình tam giác, ống nghiệm, các loại bình chưng cất ... tóm lại những dụng cụ thủy tinh chịu nhiệt thì phần đáy (tiếp xúc với nhiệt) phải mỏng và có chiều dày đồng đều.

Đun nóng có thể đun cách thủy, cách cát, đun trực tiếp trên bếp điện hoặc đèn cồn.

Những điều cần lưu ý khi đun nóng:

- Khi châm lửa đèn cồn tuyệt đối không được ghé bắc đèn mà phải dùng môi để lấy lửa.

- Khi tắt đèn còn phải dùng nắp đậy mà không được thổi tắt.
- Muốn đun nóng dung dịch trong ống nghiệm phải dùng kẹp gỗ giữ ống nghiệm. Chú ý: Không hướng miệng ống nghiệm khi đun nóng về hướng có người, để phòng chất lỏng khi sôi sẽ phụt ra gây bỏng.

V. PHẦN THỰC HÀNH

* Mục đích của chuẩn độ là xác định thể tích tương đương V_e . Trong khoảng V_1 , V_2 tương ứng với sự đổi màu của chất chỉ thị. Điều này cần thiết cho việc khai thác các đường cong như việc lựa chọn chỉ thị màu trong phép so màu.

1. Chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh:

- Chuẩn độ lần đầu – phép so màu nhanh: Dùng pipet loại 10ml lấy 10ml axit clohydric và 2 giọt chỉ thị bromothymol xanh vào bình tam giác loại 100ml. Dung dịch chuyển sang màu vàng. Dùng buret nhỏ dần từng ml xút không cần chính xác về thể tích, lắc bình tam giác. Ghi lại khoảng trong đó màu dung dịch chuyển từ vàng sang xanh lơ.

Dung dịch có màu vàng tới $V_1 = \dots\dots$ ml

Dung dịch có màu xanh bắt đầu từ thể tích $V_2 = \dots\dots$ ml

- Chuẩn độ lần 2 – phép đo chính xác: Dùng pipet loại 10ml lấy 10ml axit clohydric và 2 giọt chỉ thị bromothymol xanh vào bình tam giác loại 100ml. Dùng buret nhỏ dần từng ml xút tới $(V_1 - 0,5)$ ml. Sau đó nhỏ dần từng giọt cho tới $(V_2 + 0,5)$ ml. Ghi lại V_e tại đó màu chuyển từ vàng sang xanh lơ.

- Kết quả thực nghiệm:

Phản ứng hóa học: $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ $K = 10^{14} \Rightarrow$ phản ứng hoàn toàn

Hệ thức tại điểm tương đương: $C_A V_A = C_B \cdot V_e$

2. Chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh:

Tiến hành tương tự như trong phần V.1. có điều khác là sử dụng axit acetic với chỉ thị màu phenolphthalein, dung dịch sẽ chuyển từ không màu sang màu hồng.

Phản ứng hóa học: $CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$

$K = K_a/K_c = 10^{9,2} \Rightarrow$ do đó phản ứng hoàn toàn

Hệ thức tại điểm tương đương: $C_A V_A = C_B \cdot V_e$

3. Chuẩn độ $FeSO_4$ (muối Mohr) bằng $KMnO_4$

- Chuẩn độ bằng phép so màu nhanh để xác định V_e : Dùng pipet lấy vào bình nón 10ml dung dịch sắt II có nồng độ chưa biết C_A . Dùng ống đong thêm vào đó 20ml dung dịch H_2SO_4 nồng độ 6N. Dùng buret nhỏ từng ml dung dịch $KMnO_4$ nồng độ (C_B M). Không cần chú ý lắm đến thể tích sử dụng V . Khuấy đều dung dịch. Ghi lại khoảng dung dịch có sự thay đổi màu (từ không màu sang màu tím).

Dung dịch không màu tới $v = V_1 = \dots\dots$ ml

Dung dịch xuất hiện màu tím từ $v = V_2 = \dots\dots$ ml

- Chuẩn độ chính xác: Dùng pipet lấy vào bình nón 10ml dung dịch sắt II có nồng độ chưa biết C_A . Thêm vào đó 20ml dung dịch H_2SO_4 nồng độ 6N. Thêm từng ml dung dịch $KMnO_4$ cho tới $(V_1 - 0,5)$ ml. Sau đó thêm từng giọt tới $(V_2 + 0,5)$ ml. Ghi lại V_e tại đó màu chuyển từ không màu sang màu tím.

BÀI 2

CÂN BẰNG HÓA HỌC VÀ CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG

I. TÓM TẮT LÝ THUYẾT

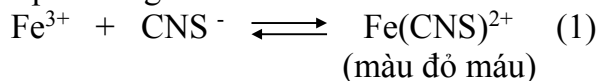
1. Cân bằng hoá học

Cân bằng hoá học là trạng thái của hệ phản ứng thuận nghịch tại đó vận tốc phản ứng thuận bằng vận tốc phản ứng nghịch và nồng độ các chất không biến đổi nữa.

Về mặt nhiệt động học trạng thái cân bằng ứng với trạng thái bền của hệ, tại đó hàm Gibbs (hay hàm thế đẳng áp) G của hệ đạt tới giá trị cực tiểu.

Hằng số cân bằng là một đại lượng đặc trưng cho trạng thái cân bằng của hệ. Đối với phản ứng thuận nghịch trong dung dịch người ta thường dùng hằng số cân bằng theo nồng độ (K_c).

Ví dụ: Hằng số cân bằng của phản ứng sau:



$$K_c = \frac{[\text{Fe}(\text{CNS})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{CNS}]}$$

K_c chỉ phụ thuộc vào bản chất của các chất trong phản ứng và nhiệt độ, không phụ thuộc vào nồng độ.

2. Các yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng hoá học

Nguyên lý chuyển dịch cân bằng Le Chatelier:

Trong một hệ đang cân bằng nếu ta thay đổi một trong các điều kiện (nhiệt độ, nồng độ, áp suất) thì cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều chống lại sự thay đổi đó.

áp dụng cụ thể:

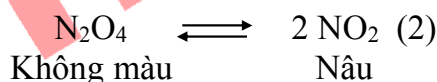
a) *Ảnh hưởng của nồng độ*: Nếu ta tăng nồng độ của một chất cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều làm giảm nồng độ của chất đó. Nếu ta giảm nồng độ của một chất cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều làm tăng nồng độ của chất đó.

Ví dụ đối với cân bằng (1) đã viết ở trên:

- Nếu tăng nồng độ FeCl_3 hoặc nồng độ NH_4CNS thì cân bằng (1) chuyển dịch theo chiều thuận (màu đỏ đậm hơn).

b) *Ảnh hưởng của nhiệt độ*: Nếu ta tăng nhiệt độ cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều thu nhiệt. Nếu ta hạ nhiệt độ cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều phát nhiệt.

Ví dụ: Xét cân bằng hoá học sau ở thể khí:

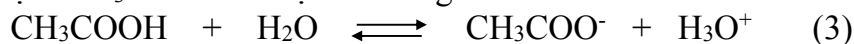


Phản ứng thuận thu nhiệt, phản ứng nghịch tỏa nhiệt. Nên: nếu ta tăng nhiệt độ cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều thuận làm cho màu nâu đậm lên. Nếu ta hạ nhiệt độ cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều nghịch làm cho màu nhạt đi.

3. Cân bằng trong dung dịch axit yếu và bazơ yếu

a) *Cân bằng trong dung dịch axit yếu*

Ví dụ trong dung dịch CH_3COOH tồn tại cân bằng:



Dung dịch có nồng độ ion H_3O^+ lớn hơn 10^{-7}M nên có tính axit làm cho chất chỉ thị mêtyl da cam có màu đỏ cam.

Nếu ta thêm vào dung dịch một lượng muối CH_3COONa :



Thì cân bằng (3) sẽ chuyển dịch theo chiều nghịch làm giảm nồng độ $[\text{H}_3\text{O}^+]$ do đó màu đỏ da cam chuyển sang màu vàng.

b) *Cân bằng trong dung dịch bazơ yếu*

Ví dụ xét cân bằng:



Dung dịch có tính kiềm nên làm hồng phenolphthalêin.

Nếu ta thêm vào dung dịch một lượng muối NH_4Cl :

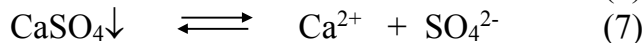
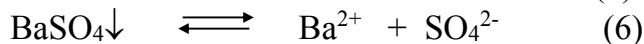


Thì cân bằng (4) sẽ chuyển dịch theo chiều nghịch làm nhạt màu hồng.

4. Cân bằng của chất điện ly ít tan

a) Tích số tan

Một chất điện ly dù được gọi là ít tan hay không tan khi bỏ vào nước cũng luôn luôn hoà tan một phần nhỏ đồng thời điện ly và đạt tới trạng thái cân bằng giữa kết tủa với các ion có trong dung dịch. Ví dụ:



Khi đạt tới trạng thái cân bằng (tức là dung dịch bão hoà) tích số nồng độ các ion của chất điện ly ít tan trong dung dịch bằng một hằng số gọi là tích số tan ký hiệu là T_t :

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = T_{\text{CaSO}_4} = 6,1 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = T_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = T_{\text{CaCO}_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$$

Chất điện ly càng ít tan thì T_t có giá trị càng nhỏ.

T_t chỉ phụ thuộc bản chất chất điện ly ít tan và nhiệt độ mà không phụ thuộc nồng độ.

b) Điều kiện để tạo thành chất kết tủa là tích số nồng độ các ion của chất điện ly ít tan trong dung dịch phải lớn hơn tích số tan. Ví dụ:

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] > 6,1 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] > 1,1 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] > 4,8 \cdot 10^{-9}$$

c) Điều kiện để hoà tan chất điện ly ít tan là phải làm cho tích số nồng độ ion của nó trong dung dịch nhỏ hơn tích số tan. Ví dụ:

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] < 4,8 \cdot 10^{-9}$$

5. Sự thủy phân của muối

a) Định nghĩa: Thủy phân muối là phản ứng giữa anion gốc axit yếu của muối với nước hoặc cation gốc bazơ yếu của muối với nước và làm thay đổi pH của dung dịch.

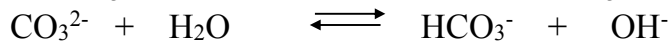
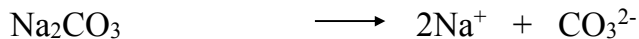
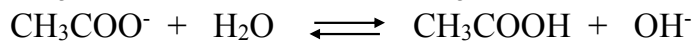
b) Đặc điểm của phản ứng thủy phân muối:

- Phản ứng thủy phân là phản ứng thuận nghịch và thu nhiệt. Phản ứng thủy phân tuân theo các quy luật cân bằng hoá học.

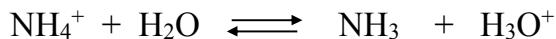
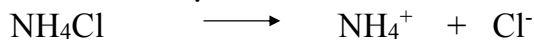
c) Các trường hợp thủy phân:

Chỉ có anion gốc axit yếu và cation gốc bazơ yếu trong muối mới bị thủy phân, gốc axit mạnh và gốc bazơ mạnh trong muối không bị thủy phân.

- Muối tạo thành từ anion gốc axit yếu và cation gốc bazơ mạnh thì gốc axit yếu bị thủy phân tạo ra OH^- .



- Muối tạo thành từ cation gốc bazơ yếu và anion gốc axit mạnh thì cation gốc bazơ yếu bị thủy phân tạo ra H_3O^+ . Ví dụ:



- Muối tạo thành từ anion gốc axit yếu và cation gốc bazơ yếu thì cả hai gốc đều bị thủy phân.: $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$.

I. Phần thực nghiệm.

1. Các yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng hoá học

1.1. Ảnh hưởng của nồng độ

Xét sự chuyển dịch cân bằng của phản ứng sau:

10. Dung dịch nước của muối NH_4Cl , CH_3COONa có môi trường axit hay bazơ? Giải thích bằng phương trình ion.

BÀI 3

PHẢN ỨNG OXY HÓA – KHỬ VÀ ĐIỆN HÓA

I. TÓM TẮT LÝ THUYẾT

I.1. Chiều phản ứng oxy hoá - khử

I.1.1. *Cặp oxy hóa - khử* là cặp gồm dạng oxy hóa và dạng khử của cùng 1 nguyên tố

Ví dụ:	Dạng oxy hóa	Dạng khử
	Cu^{2+}	Cu
	Cl_2	2Cl^-
	AsO_4^{3-}	AsO_3^{3-}

I.1.2. Thế khử và thế khử chuẩn

Với mục đích so sánh người ta quy ước các phản ứng điện cực được viết dưới dạng quá trình khử sau:

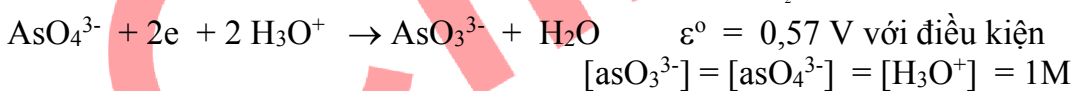


và thế của điện cực này gọi là *thế khử*, ký hiệu ε [V].

Thế khử chuẩn được ký hiệu là ε° [V] khi:

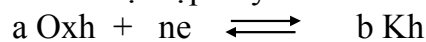
- Nồng độ (đúng hơn là hoạt độ) của các ion hoặc phân tử tham gia phản ứng điện cực bằng 1M, nếu là chất khí thì áp suất (đúng hơn là hoạt áp) riêng phần của chất khí bằng 1atm.
- Ở nhiệt độ xác định (thường ở 25°C).

Ví dụ ở 25°C:



I.1.3. Các yếu tố ảnh hưởng tới thế khử

Trường hợp tổng quát cho một cặp oxy hóa - khử i:



ta có biểu thức Nernst biểu thị ảnh hưởng nhiệt độ, nồng độ đến thế khử của cặp oxy hóa - khử:

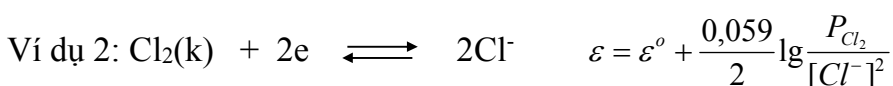
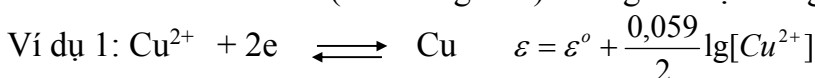
$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^\circ + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{Oxh}]^a}{[\text{Kh}]^b}$$

ở 25°C, biểu thức Nernst có dạng:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^\circ + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Oxh}]^a}{[\text{Kh}]^b}$$

trong đó:

- n số e trao đổi giữa dạng oxy hóa và dạng khử của 1 cặp oxy hóa - khử.
- $[\text{Oxh}]$, $[\text{Kh}]$ nồng độ các dạng Oxh - Kh tính theo $[\text{mol.l}^{-1}]$.
- Chất rắn và nước (làm dung môi) không có mặt trong biểu thức Nernst.



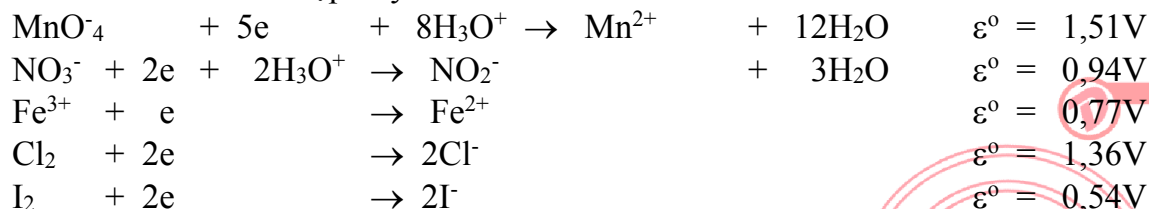
Để biểu diễn quá trình điện phân người ta dùng sơ đồ điện phân.

II. PHẦN THỰC NGHIỆM

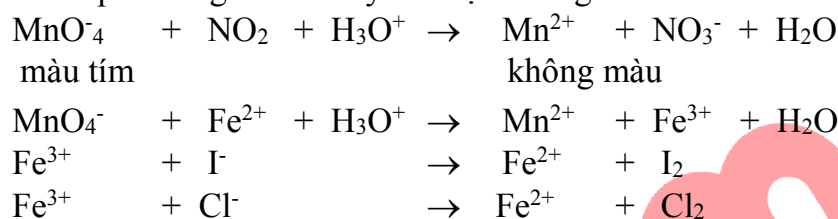
II.1. Phản ứng oxy hóa - khử

II.1.1. Chiều của phản ứng oxy hóa - khử

Cho thế khử chuẩn của các cặp oxy hoá - khử sau:



Xét xem các phản ứng sau có xảy ra được không:



Hãy làm các thí nghiệm sau để chứng minh:

Thí nghiệm 1: Lấy vào ống nghiệm 5-6 giọt dung dịch KMnO_4 0,05M và 2-3 giọt dung dịch H_2SO_4 2N. Sau đó thêm từng giọt dung dịch NaNO_2 0,1M cho tới khi dung dịch mất màu tím.

Thí nghiệm 2: Chuẩn bị dung dịch KMnO_4 và H_2SO_4 vào một ống nghiệm như thí nghiệm 1. Sau đó thêm từng giọt dung dịch muối Morh (dung dịch chứa ion Fe^{2+}). Quan sát sự mất màu của dung dịch.

Thí nghiệm 3: Lấy vào một ống nghiệm 5-6 giọt dung dịch FeCl_3 0,1 M và 2-3 giọt dung dịch H_2SO_4 2N. Sau đó thêm từng giọt dung dịch KI 0,05 M. Quan sát sự xuất hiện màu vàng nâu của iot trong dung dịch.

Thí nghiệm 4: Lấy vào một ống nghiệm 5-6 giọt dung dịch FeCl_3 0,1 M. Sau đó thêm vài giọt dung dịch NaCl 0,1 M. Quan sát hiện tượng. Giải thích.

Chú ý: H_2SO_4 trong các thí nghiệm 1 và 2 chỉ dùng để tạo môi trường axit cho phản ứng nên không cho vào quá nhiều.

II.1.2. ảnh hưởng của môi trường đến chiều của phản ứng oxy hoá - khử

Cho: $\text{AsO}_4^{3-} + 2e + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{AsO}_3^{3-} + 3\text{H}_2\text{O} \quad \varepsilon^\circ = 0,57\text{V}$

- Lấy vào ống nghiệm 2 giọt nước iôt (coi pH = 7), nhận xét màu. Thêm từng giọt dung dịch Na_3AsO_3 1M. Quan sát sự mất màu. Viết phương trình phản ứng dưới dạng ion.
- Sau đó thêm từng giọt dung dịch H_2SO_4 4M vào ống nghiệm. Quan sát sự xuất hiện trở lại của màu.
- Giải thích hiện tượng.

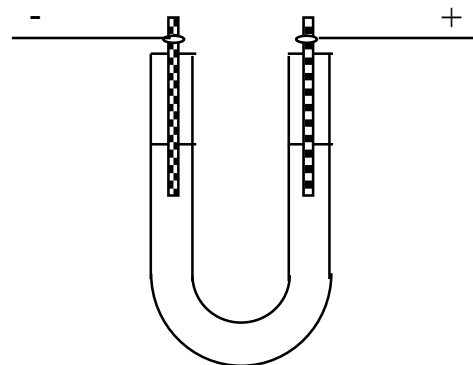
Chú ý: có thể nhận biết I_2 bằng vài giọt hồ tinh bột.

II.2. Điện phân

II.2.1. Điện phân dung dịch KI

Cho dung dịch KI loãng có thêm vài giọt hồ tinh bột và vài giọt phenolphthalêin vào trong ống chữ U. Cắm vào đó hai điện cực bằng graphit và nối với nguồn điện một chiều có hiệu điện thế 5-10 V.

Quan sát hiện tượng điện phân xảy ra trong ống chữ U. Giải thích? Viết các phương trình phản ứng xảy ra ở điện cực.



II.2.2. Điện phân dung dịch Na_2SO_4

Rót vào gần đầy ống chữ U dung dịch Na_2SO_4 1M. Thêm vào mỗi nhánh ống chữ U 1 giọt mêtyl da cam. Cắm vào ống chữ U hai điện cực bằng graphit và cho dòng điện một chiều đi qua khoảng 7 phút. Quan sát sự biến đổi màu của dung dịch và giải thích bằng sơ đồ điện phân.

II.2.3. Điện phân dung dịch CuSO_4 với điện cực trơ

Rót vào gần đầy ống chữ U dung dịch CuSO_4 1M. Tiến hành điện phân tương tự như thí nghiệm trên với điện cực graphit. Quan sát hiện tượng xảy ra và giải thích? Lập sơ đồ điện phân. (Chú ý: Không cho chất chỉ thị vào ống chữ U)

II.2.4. Điện phân dung dịch CuSO_4 với điện cực bằng đồng

Sử dụng ống chữ U ở thí nghiệm trên (II.2.3) nhưng bây giờ thay cực nào có đồng bám vào ở trên làm anốt, còn điện cực than kia làm catot.

Quan sát hiện tượng xảy ra và giải thích? Lập sơ đồ điện phân. Hiện tượng này được ứng dụng làm gì?

CÂU HỎI

1. Thế nào là cặp oxy hoá - khử? Thế nào là thế khử (thế oxy hoá - khử)?
2. Hãy so sánh tính oxy hoá của các chất oxy hoá và tính khử của các chất khử của các cặp oxy hoá - khử đã cho trong phần II.1.1 của bài này.
3. Viết phương trình phản ứng xảy ra ở dạng ion và dạng phân tử khi trộn lẫn dung dịch các chất sau:
 - Các dung dịch KMnO_4 , NaNO_2 , H_2SO_4
 - Các dung dịch KMnO_4 , FeSO_4 , H_2SO_4
 - Các dung dịch FeCl_3 , KI
 - Các dung dịch KI , Cl_2
4. Cho phản ứng oxy hoá - khử:
$$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{I}^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{AsO}_3^{3-} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$$
5. Hãy cho biết pH của môi trường ảnh hưởng như thế nào đến chiều của phản ứng trên? Khi phản ứng xảy ra ở môi trường pH = 7 và pH = 0, bằng tính toán cụ thể xét chiều trên.
6. Thế nào là sự điện phân?
7. Khi điện phân dung dịch nước, thứ tự khử trên catot như thế nào?
8. Khi điện phân dung dịch nước với anốt bằng graphit thường thứ tự oxy hoá trên anốt như thế nào?
9. Khi nào anốt tan? Trong trường hợp nào anốt bị tan khi điện phân?
10. Viết sơ đồ điện phân lần lượt của các dung dịch: KI , Na_2SO_4 , CuSO_4 dùng graphit làm anốt? Cách nhận biết các sản phẩm sinh ra trên anốt và catot?
11. Viết sơ đồ điện phân dung dịch CuSO_4 dùng đồng làm anốt?

BÀI 4

CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG

I. TÓM TẮT LÝ THUYẾT

1. **Vận tốc phản ứng v:** là đại lượng đặc trưng cho độ nhanh chậm của phản ứng.

Vận tốc phản ứng được đo bằng độ biến thiên nồng độ của một trong các chất tham gia hoặc tạo thành trong một đơn vị thời gian.

$$\text{Vận tốc trung bình của phản ứng : } \bar{v} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

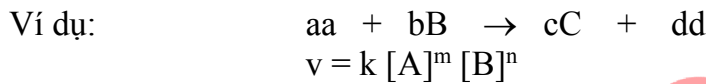
ΔC : sự biến thiên nồng độ mol/l của chất khảo sát từ C_1 đến C_2 trong khoảng thời gian từ t_1 đến t_2 .

$$\text{Vận tốc tức thời của phản ứng : } v = \pm \lim \frac{\Delta C}{\Delta t} = \pm \frac{dC}{dt}$$

2. Các yếu tố ảnh hưởng đến vận tốc phản ứng

2.1. Ảnh hưởng của nồng độ :

Vận tốc phản ứng tỷ lệ thuận với tích số nồng độ các chất tham gia phản ứng với số mũ thích hợp (định luật tác dụng khối lượng).



Trong đó: $[A], [B]$: nồng độ mol/l của chất A và B

m, n : là những số xác định bằng thực nghiệm, được gọi là bậc phản ứng đối với chất A và chất B.

$m+n$: bậc chung của phản ứng.

k : hệ số tỷ lệ, phụ thuộc vào bản chất của chất tham gia và nhiệt độ. Đối với một phản ứng xác định và nhiệt độ không đổi, $k = \text{const}$ còn được gọi là *hằng số vận tốc*.

2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ:

* Quy tắc Van't Hoff

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

γ - hệ số nhiệt độ, có giá trị từ 2 đến 4.

Đây là quy tắc kinh nghiệm, nó chỉ gần đúng trong khoảng nhiệt độ không cao.

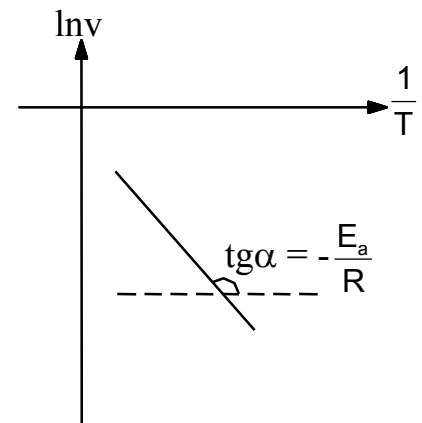
* Phương trình Arrhenius

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln C$$

C : hằng số đặc trưng cho mỗi phản ứng

E_a : năng lượng hoạt hoá, có thể xác định bằng thực

th nghiệm theo đồ thị $\ln k - \frac{1}{T}$ (hoặc $\ln v - \frac{1}{T}$)



Khi tăng nhiệt độ vận tốc phản ứng tăng lên vì:

- Do vận tốc chuyển động nhiệt của các phân tử tăng lên làm tăng tần số va chạm giữa các phân tử.
- Do ở nhiệt độ cao các phân tử trở nên kém bền hơn nên dễ xảy ra phản ứng.

2.3. Ảnh hưởng của chất xúc tác

- Chất xúc tác là chất làm biến đổi vận tốc phản ứng nhưng bản thân nó không thay đổi về lượng và chất sau phản ứng.

- Khi chất xúc tác và các chất phản ứng ở cùng một pha thì xúc tác gọi là xúc tác đồng thể, ở khác pha thì xúc tác gọi là xúc tác dị thể.

II. PHẦN THỰC NGHIỆM

1. Ảnh hưởng của nồng độ

Để nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ đến v , người ta sử dụng phản ứng sau:



Phản ứng tạo thành lưu huỳnh không tan trong nước kết tủa màu trắng. Vận tốc trung bình của phản ứng được xác định bằng biến thiên nồng độ của một trong các chất tạo thành trong một đơn vị thời gian, tính theo công thức:

$$v = \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Ở đây với các lần thí nghiệm biến thiên nồng độ của một chất sản phẩm phản ứng từ thời điểm bắt đầu phản ứng (lúc nồng độ chất đó bằng không) cho đến khi nhìn rõ kết tủa lưu huỳnh có giá trị không đổi và qui ước bằng một đơn vị ($\Delta C = 1$). Khi đó vận tốc phản ứng được tính ra đơn vị qui ước như sau:

$$v = \frac{1}{\Delta t}$$

Dùng đồng hồ bấm giây xác định Δt (là khoảng thời gian bắt đầu phản ứng đến khi nhìn thấy xuất hiện kết tủa).

Cách tiến hành:

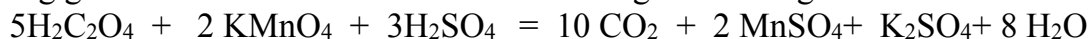
- Dùng pipet lấy vào 5 ống nghiệm mỗi ống 2,5 ml dung dịch H_2SO_4 1M (2N).
- Dùng pipet lấy vào 5 ống nghiệm khác hỗn hợp H_2O và dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1M theo tỉ lệ ghi trong bảng.
- Lần lượt tiến hành các thí nghiệm bằng cách rót nhanh 1 ống đựng dung dịch H_2SO_4 vào 1 ống đựng dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ đã chuẩn bị, lắc đều.
- Dùng đồng hồ bấm giây ghi thời gian mỗi thí nghiệm từ lúc rót 2 dung dịch vào với nhau cho đến khi bắt đầu xuất hiện kết tủa lưu huỳnh.

TT	1	2	3	4	5
V(ml) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	2,5	2	1,5	1	0,5
V(ml) H_2O	0	0,5	1	1,5	2

Vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào nồng độ dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ và từ đó hãy suy ra bậc của phản ứng đối với $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Rút ra kết luận gì về ảnh hưởng của nồng độ chất tham gia đến tốc độ phản ứng?

2. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Xét phản ứng giữa KMnO_4 với axit oxalic $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ trong môi trường axit sunfuric H_2SO_4 :



Dung dịch KMnO_4 ban đầu có màu tím. Khi phản ứng kết thúc dung dịch trở nên trong suốt không màu. Vì vậy ở thí nghiệm với phản ứng này, Δt là khoảng thời gian bắt đầu phản ứng tới khi dung dịch bắt đầu mất màu hoàn toàn. Vận tốc quy ước của phản ứng cũng được tính theo công thức:

$$v = \frac{1}{\Delta t}$$

Cách tiến hành:

- Lấy vào 5 ống nghiệm mỗi ống 2 ml dung dịch KMnO_4 0,05N và lấy vào 5 ống nghiệm khác mỗi ống 2 ml dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1M (đã được axit hoá bằng H_2SO_4). Tiến hành đo vận tốc của phản ứng ở 5 nhiệt độ khác nhau (cách nhau 10°C).

- Với mỗi thí nghiệm, ngâm 2 ống nghiệm : 1 ống chứa dung dịch $KMnO_4$ và 1 ống chứa dung dịch $H_2C_2O_4$ vào trong bình điều nhiệt đến nhiệt độ cần thiết giữ trong khoảng 5 phút. Ghi nhiệt độ. Trộn lẫn 2 dung dịch trên vào nhau và lắc đều. Đo thời gian từ lúc bắt đầu trộn cho tới khi mất màu dung dịch.

Chú ý: Sau khi trộn hỗn hợp phản ứng phải được ngâm trong bình điều nhiệt.

- Ghi kết quả thí nghiệm thu được. Xác định năng lượng hoạt hoá E_a và rút ra kết luận về ảnh hưởng của nhiệt độ đến vận tốc phản ứng.

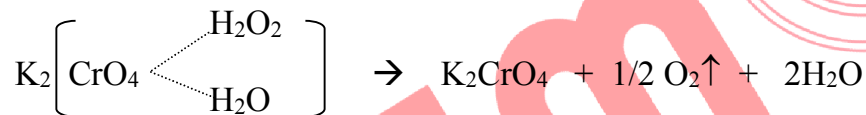
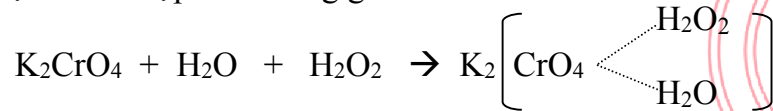
3. Ảnh hưởng của chất xúc tác

Xét phản ứng phân huỷ H_2O_2



ở nhiệt độ thường H_2O_2 cũng bị phân huỷ nhưng với tốc độ chậm.

- Khi có mặt chất xúc tác ví dụ K_2CrO_4 thì H_2O_2 phân huỷ rất nhanh. Cơ chế của sự xúc tác này là sự tạo thành hợp chất trung gian có màu nâu sẫm kém bền.



Cách tiến hành

Lấy vào ống nghiệm khoảng 1 ml H_2O_2 10%. Quan sát xem có bọt khí O_2 thoát ra không? Thêm vào ống nghiệm đó vài giọt dung dịch K_2CrO_4 bão hoà. Quan sát sự biến đổi màu sắc qua các giai đoạn và tốc độ thoát khí từ dung dịch.

- Thay dung dịch K_2CrO_4 bằng một ít bột MnO_2 (màu đen). Cơ chế của sự xúc tác dị thể là thuyết hấp phụ. Quan sát hiện tượng và tốc độ thoát khí.

Kết luận về ảnh hưởng của chất xúc tác tới vận tốc phản ứng.

CÂU HỎI

- Nồng độ các chất tham gia ảnh hưởng lên vận tốc của phản ứng như thế nào? Tại sao? Biểu thức toán học của định luật tác dụng khối lượng và ý nghĩa của mỗi một đại lượng?
- Nhiệt độ ảnh hưởng lên vận tốc của phản ứng như thế nào? Tại sao?
- Bản chất của chất xúc tác? Chất xúc tác có làm chuyển dịch cân bằng không? Tại sao?
- Thiosunfat natri bị phân huỷ trong dung dịch bởi axit sunfuric theo phương trình phản ứng



Xác định bậc của phản ứng đối với $Na_2S_2O_3$ biết rằng nếu giữ nguyên nồng độ H_2SO_4 mà giảm nồng độ $Na_2S_2O_3$ đi p lần thì thời gian phản ứng tăng lên p lần.

- Tính nồng độ của $Na_2S_2O_3$ khi trộn lẫn a ml dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,1M với b ml nước cất và c ml dung dịch H_2SO_4 1M theo bảng sau :

V(ml)			$C_{Na_2S_2O_3} = \frac{0,1.a}{(a + b + c)}$ (mol/l)
$Na_2S_2O_3$ (a)	H_2O (b)	H_2SO_4 (c)	
0,5	2	2,5	
1	1,5	2,5	
1,5	1	2,5	
2	0,5	2,5	
2,5	0	2,5	

6. ý nghĩa của E_a ? E_a phụ thuộc vào những yếu tố nào?

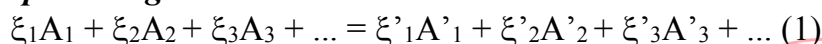
BÀI 5

ÁP DỤNG PHƯƠNG PHÁP ĐO MẬT ĐỘ QUANG ĐỂ XÁC ĐỊNH BẬC CỦA PHẢN ỨNG OXI HÓA HCOOH BẰNG $KMnO_4$

I. TÓM TẮT LÝ THUYẾT

1. Nguyên tắc chung xác định bậc phản ứng

a. Tổng quát xét phản ứng:



Phương trình động học phản ứng trên được viết:

$$v = k[A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2} [A_3]^{n_3} \dots \quad (2)$$

Trong đó: n_1, n_2, n_3, \dots là bậc theo A_1, A_2, A_3, \dots

k : hằng số tốc độ

Tổng $n = n_1 + n_2 + n_3, \dots$ được gọi là bậc phản ứng

Muốn xác định được bậc phản ứng, trước hết phải xác định bậc theo từng chất tham gia phản ứng.

Để xác định bậc theo từng chất (ví dụ n_1 theo A_1), ta tìm điều kiện sao cho chỉ có nồng độ $[A_1]$ thay đổi theo thời gian, còn nồng độ các chất tham gia phản ứng khác $[A_2], [A_3], \dots$ là hầu như không đổi, nghĩa là nồng độ các chất này phải rất lớn so với nồng độ $[A_1]$. Khi đó phương trình (2) được viết như sau:

$$v = k[A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2} [A_3]^{n_3} \dots = k_1 [A_1]^{n_1} \quad (3)$$

$$\text{(với } k_1 = k[A_2]^{n_2} [A_3]^{n_3} \dots = \text{const)}$$

Theo định nghĩa vận tốc $v = -\frac{d[A_1]}{dt}$ nên (3) có thể viết thành:

$$-\frac{d[A_1]}{dt} = k_1 [A_1]^{n_1} \Leftrightarrow \frac{d[A_1]}{[A_1]^{n_1}} = -k_1 dt \quad (4)$$

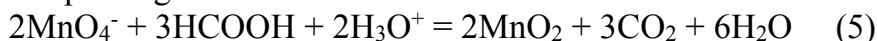
Như vậy, để xác định bậc n_1 ta cần khảo sát quan hệ nồng độ – vận tốc ($C - v$; phương trình 3) hay nồng độ – thời gian ($C - t$; phương trình 4). Đối chiếu các kết quả thực nghiệm thu được với các phương trình động học của các phản ứng có bậc đã biết (0, 1, 2 - xem bảng) sẽ xác định được bậc của phản ứng cần nghiên cứu:

Bậc phản ứng	$C - v$	$C - t$
0	$v = k$	$C - C_0 = -kt$
1	$V = kC$	$\ln \frac{C}{C_0} = -kt$
2	$V = kC^2$	$\frac{1}{C_0} - \frac{1}{C} = -kt$

Tiến hành các thí nghiệm tương tự sẽ thu được n_2, n_3, \dots và từ đó xác định được bậc phản ứng n .

b. Xác định bậc phản ứng oxy hoá HCOOH bằng $KMnO_4$

Phản ứng xảy ra theo phương trình sau:



Phương trình động học của phản ứng là:

$$v = k[MnO_4^-]^{n_1} [HCOOH]^{n_2} [H_3O^+]^{n_3} \quad (6)$$

ở bài thí nghiệm này ta sẽ xác định bậc theo KMnO_4 (n_1). Theo nguyên tắc chung ta phải giữ sao cho $[\text{HCOOH}]$ và $[\text{H}_3\text{O}^+]$ không đổi, chỉ có $[\text{MnO}_4^-]$ thay đổi theo thời gian.

Khi đó phương trình động học của phản ứng (5) sẽ là:

$$v = -\frac{d[\text{MnO}_4^-]}{dt} = k_1 [\text{MnO}_4^-]^{n_1} \text{ hay } \frac{d[\text{MnO}_4^-]}{[\text{MnO}_4^-]^{n_1}} = -k_1 dt \quad (6')$$

Để xác định bậc n_1 đối với KMnO_4 ta cần khảo sát quan hệ nồng độ $[\text{MnO}_4^-]$ – thời gian t .

2. Phương pháp đo mật độ quang xác định bậc phản ứng.

Phương pháp đo mật độ quang cũng như các phương pháp dụng cụ nói chung khác với các phương pháp hoá học thông thường, không khảo sát trực tiếp quan hệ nồng độ C – thời gian t . Phương pháp này nghiên cứu mối quan hệ gián tiếp giữa đại lượng vật lý là mật độ quang D với thời gian t . Trên cơ sở đã biết sự liên hệ giữa D và nồng độ C theo định luật Beer-Lambert.

$$D = \varepsilon(\lambda).l.C \quad (7)$$

a. Nguyên lý

Khi có một chùm ánh sáng đơn sắc có bước sóng λ , có cường độ ban đầu I_0 đi qua một dung dịch chất hấp thụ quang đựng trong cuvet có chiều dày l thì một phần ánh sáng I_a sẽ bị hấp thụ, một phần khác sẽ được truyền qua I_t , phần khác sẽ bị khúc xạ I_r . Theo định luật bảo toàn:

$$I_0 = I_a + I_t + I_r \quad (8)$$

Tỉ số $\frac{I_t}{I_0} = T$ (%) được gọi là độ truyền qua. Đại lượng $\lg \frac{I_0}{I_t} = A = D$ là độ hấp thụ (A) hay mật độ quang (D).

Cơ sở của phương pháp đo mật độ quang là dựa trên định luật Beer-Lambert:

$$A = \varepsilon(\lambda).l.C \quad (9)$$

Trong đó: A : độ hấp thụ; l : chiều dày cuvet; C : nồng độ dung dịch; $\varepsilon(\lambda)$: hệ số hấp thụ mol. Hệ số này thay đổi theo λ và có giá trị đặc trưng cho từng chất.

Như vậy nếu đo A của một chất xác định ở một bước sóng λ xác định, với $l = \text{const}$ thì $A = k.C$, nghĩa là A chỉ phụ thuộc vào C .

Điều đó có nghĩa là mối quan hệ gián tiếp $A - t$ hoàn toàn có thể thay thế được cho việc khảo sát trực tiếp mối quan hệ $C - t$.

Định luật Beer-Lambert áp dụng cho dung dịch chứa nhiều chất hấp thụ:

$$A = \sum A_i = l \sum \varepsilon_i.C_i \quad (10)$$

Trong đó: ε_i ; C_i : là độ hấp thụ mol và nồng độ của chất i trong dung dịch.

b. Điều kiện thực hiện phép đo

Mật độ quang D (A) được đo trên máy Spectrophotometer 20D. Vì máy Spectrophotometer làm việc ở vùng ánh sáng nhìn thấy và tử ngoại gần (Visible – UV), do đó chỉ áp dụng cho dung dịch những chất hấp thụ ở vùng ánh sáng này, tức là những chất có màu như KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$... ở thí nghiệm này KMnO_4 là chất có màu tím, MnO_2 có màu nâu.

Định luật Beer-Lambert chỉ đúng trong khoảng nồng độ loãng.

Độ nhạy của phép đo là $S = \frac{dA}{dC} = \varepsilon(\lambda).l \Rightarrow S$ càng lớn nếu $\varepsilon(\lambda)$ càng lớn ($l = \text{const}$). Vì ε phụ

thuộc vào λ nên trước khi tiến hành đo cần phải tiến hành xây dựng đường cong phổ hấp thụ $\varepsilon = f(\lambda)$, từ đó xác định giá trị λ mà tại đó ε đạt cực đại (ε_{max}). Các phép đo mật độ quang sau đó sẽ được tiến hành tại giá trị λ này. Khi đó độ nhạy phép đo sẽ là lớn nhất, sai số cho phép sẽ là nhỏ nhất.

II. PHẦN THỰC NGHIỆM

1. Các bước tiến hành

Bước 1: Chuẩn bị

- Hoá chất và dụng cụ:
 - KMnO_4 0,03M
 - HCOOH 0,1M
 - K_2HPO_4 0,04M
 - Đồng hồ bấm giây
 - Máy khuấy từ
 - Ống đong 50ml
 - Cốc 100ml
 - Pipét 5ml, 1ml
- Bật máy 15 phút trước khi tiến hành đo.

Bước 2: Xây dựng phổ hấp thụ của KMnO_4 (mục đích tìm λ ứng với A_{\max})

- Chuẩn máy (đặt về 0,0A) với dung dịch so sánh là nước cất.
- Lấy 50ml nước cất vào cốc 100ml sau đó dùng pipét lấy 0,5ml KMnO_4 rồi cho thêm vào cốc ta sẽ được dung dịch làm việc.
- Đo mật độ quang của dung dịch trên (trong chế độ hấp thụ A) tại các giá trị $\lambda = 510; 515; 520; 525; 530; 535\text{nm}$. Xây dựng đường cong phổ hấp thụ từ đó xác định λ ứng với A_{\max} . Các phép đo mật độ quang trong thí nghiệm sẽ được tiến hành tại giá trị λ_{\max} này (xem phần điều kiện đo).

Chú ý: mỗi khi λ thay đổi tức là đã thay đổi chế độ đo, do đó cần phải chuẩn lại máy.

Bước 3:

Tiến hành đo sự biến thiên mật độ quang của dung dịch phản ứng.

Dùng pipét 5ml lấy 5ml HCOOH 0,1M cho vào cốc 100ml.

- Dùng ống đong cho 50ml K_2HPO_4 cho tiếp vào cốc trên.
- Nghiêng cốc, nhẹ nhàng đặt viên khuấy từ vào cốc. Đặt cốc lên máy khuấy từ và bật máy.
- Dùng pipét 1ml thêm nhanh 0,5ml KMnO_4 vào cốc đã chuẩn bị ở trên.
- Dùng đồng hồ bấm giây tính thời gian phản ứng từ lúc thêm 0,5ml KMnO_4 vào cốc.
- Sau khoảng thời gian từ 5÷10giây lấy nhanh hỗn hợp đã được khuấy đều cho vào cuvet và đặt vào máy Spectrophotometer.
- Theo dõi và ghi lại sự biến thiên giá trị của mật độ quang A theo thời gian. A sẽ giảm dần tới giá trị $A_{\infty} = \text{const}$ trong khoảng 10phút. Khi đó phản ứng kết thúc.

2. Khai thác kết quả thực nghiệm

Như đã trình bày, để xác định bậc phản ứng theo KMnO_4 ta phải giữ sao cho $[\text{HCOOH}]$ và $[\text{H}_3\text{O}^+]$ không đổi hoặc lớn hơn nhiều so với $[\text{MnO}_4^-]$.

- Thật vậy khi sử dụng dung dịch đệm K_2HPO_4 , pH của dung dịch gần như không đổi và được tính theo biểu thức:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \approx \text{pK}_a = 6 \quad (11)$$

- Nồng độ $[\text{HCOOH}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \gg [\text{MnO}_4^-] = 0,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

Và được coi như không đổi trong quá trình xảy ra phản ứng.

Để xác định bậc theo KMnO_4 (n_1) cần khảo sát sự phụ thuộc $[\text{MnO}_4^-] - t$. Giả sử bậc phản ứng là 1, khi đó ta phải khảo sát sự tuyến tính của đồ thị $\ln([\text{MnO}_4^-]) - t$ (xem phần nguyên tắc chung). Nếu đồ thị là tuyến tính thì $n_1 = 1$. (Nếu đồ thị này không tuyến tính thì tiếp tục giả thiết $n = 2, 3 \dots$ và khảo sát cho tới khi kết quả thực nghiệm phù hợp với các phương trình động học lý thuyết).

Từ những dữ kiện thực nghiệm đo được sự biến thiên giá trị mật độ quang A theo thời gian t, áp dụng định luật Beer-Lambert cho hỗn hợp dung dịch ta có:

- Tại thời điểm ban đầu ($t = 0$), chưa xảy ra phản ứng, trong dung dịch chỉ có KMnO_4 : giá trị mật độ quang tương ứng là A_0 chỉ phụ thuộc vào nồng độ $[\text{MnO}_4^-]_0$ ban đầu.

$$A_0 = \varepsilon_1 [\text{MnO}_4^-]_0 \cdot l \quad (12)$$

với ε_1 : hệ số hấp thụ mol của MnO_4^- .

- Tại thời điểm t, do xảy ra phản ứng một phần KMnO_4 bị khử thành MnO_2 : dung dịch lúc này gồm cả MnO_4^- và MnO_2 , giá trị mật độ quang đo được là:

$$A = (\varepsilon_1 \cdot [\text{MnO}_4^-] + (\varepsilon_2 \cdot [\text{MnO}_2 \cdot \text{aq}] \cdot l) \quad (13)$$

$$A_\infty = \varepsilon_2 [\text{MnO}_2 \cdot \text{aq}]_\infty \cdot l = \varepsilon_2 [\text{MnO}_4^-]_0 \cdot l \quad (14)$$

Trong đó:

$[\text{MnO}_4^-]$, $[\text{MnO}_2 \cdot \text{aq}]$: là nồng độ của MnO_4^- , $\text{MnO}_2 \cdot \text{aq}$ tại thời điểm t:

ε_2 : là các hệ số hấp thụ mol của $\text{MnO}_2 \cdot \text{aq}$.

Dựa vào định luật bảo toàn khối lượng:

$$[\text{MnO}_4^-]_0 = [\text{MnO}_4^-] + [\text{MnO}_2] \cdot \text{aq} \quad (15)$$

Từ (12), (13), (14) và (15) rút ra:

$$\ln \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{MnO}_4^-]_0} = \ln \frac{(A - A_\infty)}{(A_0 - A_\infty)} \quad (16)$$

Đối với 1 dung dịch cho trước đo ở bước sóng λ xác định thì A_0 , A_∞ là hằng số. Như vậy, thay cho việc kiểm tra sự tuyến tính của đồ thị $\ln[\text{MnO}_4^-] - t$ ta chỉ cần kiểm tra sự tuyến tính của đồ thị $\ln(A - A_\infty) - t$.

Nếu đồ thị $\ln(A - A_\infty) - t$ là đường thẳng thì bậc riêng của phản ứng theo MnO_4^- bằng 1.

CÂU HỎI

1. Nêu nguyên tắc chung xác định bậc phản ứng?
2. Nguyên tắc của phương pháp đo mật độ quang để xác định bậc phản ứng?
3. Nêu mục đích của bài thí nghiệm.
4. Tại sao lại phải dùng HCOOH có nồng độ rất lớn so với nồng độ KMnO_4 ? Vai trò của K_2HPO_4 ?

1. A_∞ trong thí nghiệm được xác định như thế nào? Hãy chứng minh biểu thức (16).

BÀI 6

CÂN BẰNG TRONG DUNG DỊCH AXIT – BAZƠ

Mục đích:

- Mục đích của bài thí nghiệm là sử dụng máy đo pH (pH - met) để:
 - Xác định hằng số cân bằng của axit yếu.
 - Chuẩn độ axit - bazơ, từ đó tính nồng độ ban đầu của axit.

I. PHƯƠNG PHÁP ĐO:

1. Nguyên tắc của phương pháp: Nguyên tắc của phương pháp đo pH là xác định nồng độ (chính xác hơn là hoạt độ, tuy nhiên dung dịch loãng thì có thể coi hoạt độ bằng nồng độ) của ion H^+ trong dung dịch dựa vào sự thay đổi điện thế của điện cực thủy tinh (điện cực chỉ thị) là loại điện cực mà điện thế của nó phụ thuộc vào nồng độ của ion H^+ trong dung dịch. Như vậy phương pháp đo pH được thực hiện một cách gián tiếp qua việc đo điện thế của điện cực thủy tinh nhúng vào dung dịch khảo sát. Để làm được việc đó người ta thiết lập một pin Galvanic gồm điện cực thủy tinh và một điện cực có điện thế cố định được gọi là điện cực so sánh, được nhúng vào dung

dịch cần đo độ pH. Do vậy, suất điện động của pin có quan hệ với $[H^+]$ trong dung dịch thông qua điện thế của điện cực thủy tinh. Thiết bị đọc suất điện động của pin là milivôn kế điện tử mà thang đo đã được chuyển trực tiếp sang thang pH ta đã tạo được một pH – mét.

Ngày nay người ta thường lắp điện cực thủy tinh và điện cực so sánh trên cùng một giá đỡ và nối với vôn kế bằng một dây dẫn đồng trục ta được loại điện cực kép.

2. Giới thiệu máy đo pH

Cách sử dụng pH – mét, các bước tiến hành khi đo ... được chỉ dẫn trực tiếp tại phòng thí nghiệm.

II. XÁC ĐỊNH HẰNG SỐ CÂN BẰNG CỦA AXIT YẾU CH_3COOH (KÍ HIỆU HA)

1. Nguyên tắc của phương pháp:

Trong dung dịch HA, tồn tại cân bằng:



Hằng số cân bằng của phản ứng (1) được gọi là hằng số điện ly của axit HA (K_a):

$$K_a = \frac{[H_3O^+].[A^-]}{[HA]} \quad (2)$$

ở một nhiệt độ xác định K_a có một giá trị xác định

$$\text{Từ (2) ta có } [H_3O^+] = \frac{[HA]}{[A^-]} \cdot K_a \quad (3)$$

$$\Rightarrow -\lg[H_3O^+] = \lg \frac{[A^-]}{[HA]} - \lg K_a \quad \lg X$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \lg \frac{[A^-]}{[HA]} + \text{p}K_a \quad (4)$$

Trong (4), giá trị pH của dung dịch đo đã biết (hiện trên máy đo), để xác định $\text{p}K_a$ thì phải biết tỷ số

$\frac{[A^-]}{[HA]}$. Để xác định tỷ số $\frac{[A^-]}{[HA]}$, ở đây dùng phương

pháp gần đúng sau: Vì HA là axit yếu nên độ phân li của nó nhỏ và nếu thêm ion đồng loại vào thì độ phân li của nó càng nhỏ nữa, do đó nếu trộn muối NaA (tức ion A^-) vào dung dịch HA thì một cách gần đúng có thể coi $[HA] \approx C_a$ và $[A^-] \approx C_m$ (C_a, C_m : nồng độ ban đầu tương ứng của axit và muối sau khi trộn).

Từ đó phương trình (4) có thể viết:

$$\text{pH} = \lg \frac{C_m}{C_a} + \text{p}K_a = \lg X + \text{p}K_a \quad (5) \quad \left(X = \frac{C_m}{C_a} \right)$$

Biểu diễn phương trình (5) trên đồ thị hình 1, có thể xác định được $\text{p}K_a$

2. Thực nghiệm và kết quả:

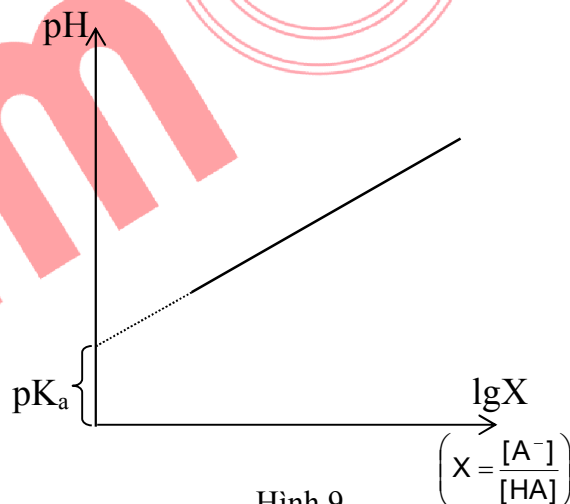
- Pha 5 mẫu theo tỷ lệ thể tích (như trong bảng 1 của mẫu báo cáo thí nghiệm) của 2 dung dịch CH_3COOH và CH_3COONa .

- Đo pH từng mẫu và ghi vào bảng 1.

- Tính X và ghi vào bảng 1, vẽ đồ thị, xác định $\text{p}K_a$.

III. CHUẨN ĐỘ AXIT MẠNH (HCl) BẰNG BAZƠ MẠNH (NaOH):

Phương trình phản ứng chuẩn độ: $HCl + NaOH = NaCl + H_2O$



Hình 9



1. Nguyên tắc của phương pháp:

- Phương pháp chuẩn độ là phương pháp để xác định nồng độ chưa biết của một dung dịch theo nồng độ đã biết của một dung dịch khác bằng cách xác định thể tích của dung dịch tương tác.
- Nguyên tắc của chuẩn độ là dựa vào định luật đương lượng biểu thị qua phương trình:

$$C_{N_A} \cdot V_A = C_{N_B} \cdot V_B$$

Trong đó: $C_{N_A}; C_{N_B}$: nồng độ đương lượng gam tương ứng của axit và bazơ
 $V_A; V_B$: thể tích của dung dịch axit và bazơ tác dụng vừa đủ với nhau.

Từ phương trình này ta rút ra: $C_{N_A} = C_{N_B} \cdot \frac{V_B}{V_A}$

Như vậy trong thí nghiệm này điều cần thiết là phải xác định được đúng điểm mà tại đó 2 chất tác dụng vừa đủ với nhau, điểm đó gọi là điểm tương đương (điểm kết thúc của phản ứng trung hoà). Để xác định điểm này, phương pháp hoá học thông thường là dựa vào sự biến đổi màu của chất chỉ thị thích hợp hoặc sự đổi màu của một trong các chất phản ứng. Trong phép chuẩn độ dùng máy đo pH, để xác định điểm tương đương người ta dựa vào sự thay đổi pH đột ngột ở vùng gần điểm tương đương, cụ thể: khi thêm từ từ dung dịch NaOH vào dung dịch HCl thì $[H^+]$ sẽ giảm dần và độ pH tăng dần; trước và sau điểm tương đương, pH tăng chậm, ở vùng gần điểm tương đương pH thay đổi đột ngột tạo ra bước nhảy. Một cách gần đúng có thể coi: trước điểm tương đương $pH = -\lg[H^+]_{dur}$, ở điểm tương đương $pH = 7$, sau điểm tương đương $pH = 14 + \lg[OH^-]_{dur}$.

Ví dụ: nếu chuẩn độ 10ml HCl bằng NaOH 0,1M thì có thể lập được bảng sau

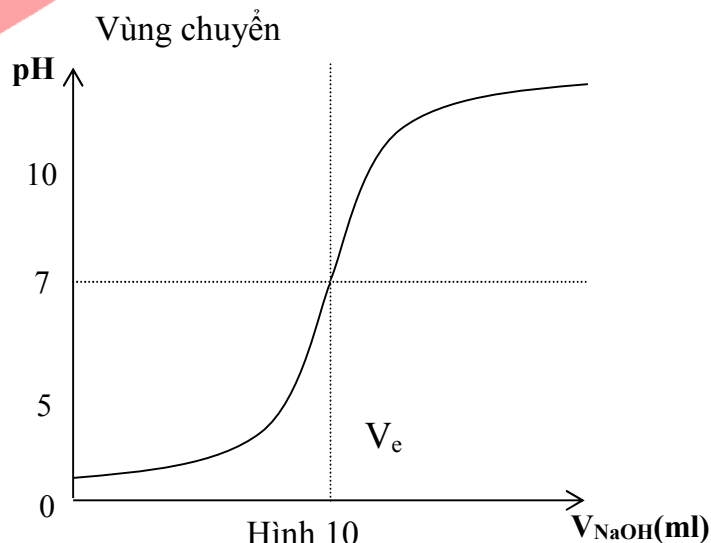
$V_{NaOH}(ml)$	0	2	4	6	8	9	9,9	10	10,1	11	12
pH (lấy xấp xỉ)	1	1,2	1,4	1,6	2	2,3	3,3	7	10,7	11,7	12

(xem hình 10)

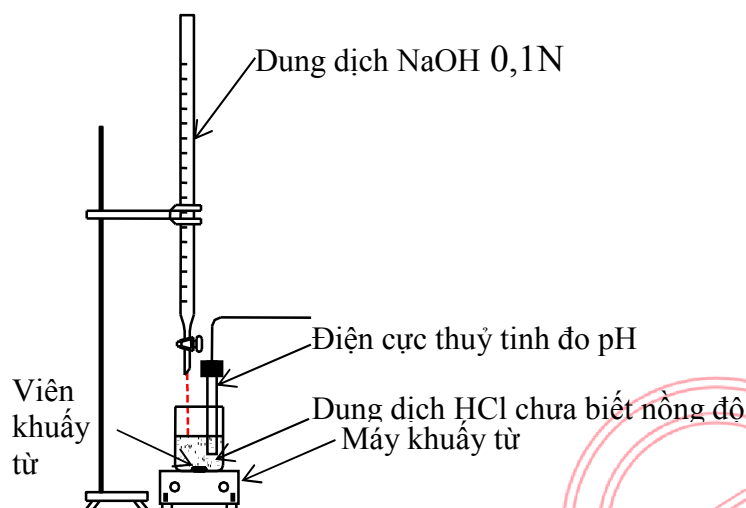
Như vậy giữa pH của dung dịch và thể tích NaOH thêm vào có một mối quan hệ. Vẽ đồ thị sự phụ thuộc $pH = f(V_{NaOH})$ sẽ xác định được điểm tương đương.

2. Thực nghiệm và kết quả:

- Dùng pipet lấy chính xác 10ml dung dịch HCl (chưa biết nồng độ) cho vào cốc dung tích 100ml đã có sẵn viên khuấy từ.
- Bổ sung thêm 20-40 ml nước cất vào cốc (mục đích làm tăng thể tích cho ngập điện cực đo).
- Đặt cốc lên máy khuấy từ, điều chỉnh tốc độ vừa phải để khuấy dung dịch trong cả thời gian đo (lắp dụng cụ như hình vẽ 11).
- Rót NaOH 0,1N vào buret 25 ml
- Cho từ từ 10ml NaOH 0,1N từ buret xuống cốc đựng axit HCl và đo giá trị pH của dung dịch. Tiếp tục làm như vậy với 5; 7; 9; 9,5; 10; 10,5; 11; 13; 15ml NaOH.
- Ghi các giá trị pH đo được và lập bảng 2 (trong mẫu báo cáo thí nghiệm).



Hình 10



Hình 11

- Vẽ đồ thị $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$, xác định V_{NaOH} ứng với điểm tương đương (V_e): kẻ đường thẳng đi qua điểm có $\text{pH} = 7$ và song song với trục V_{NaOH} , nó sẽ cắt đường cong chuẩn độ tại điểm tương đương, từ điểm tương đương chiếu xuống trục hoành sẽ được điểm ứng với $V = V_e$ (hình 10).
- Tính nồng độ dung dịch HCl.

CÂU HỎI

1. Nêu mục đích của bài thí nghiệm?
2. Trình bày nguyên tắc xác định hằng số cân bằng của axit CH_3COOH ?
3. Nguyên tắc của phương pháp chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh?
4. Cách xác định điểm tương đương trong phép chuẩn độ axit mạnh – bazơ mạnh bằng phương pháp đo pH.