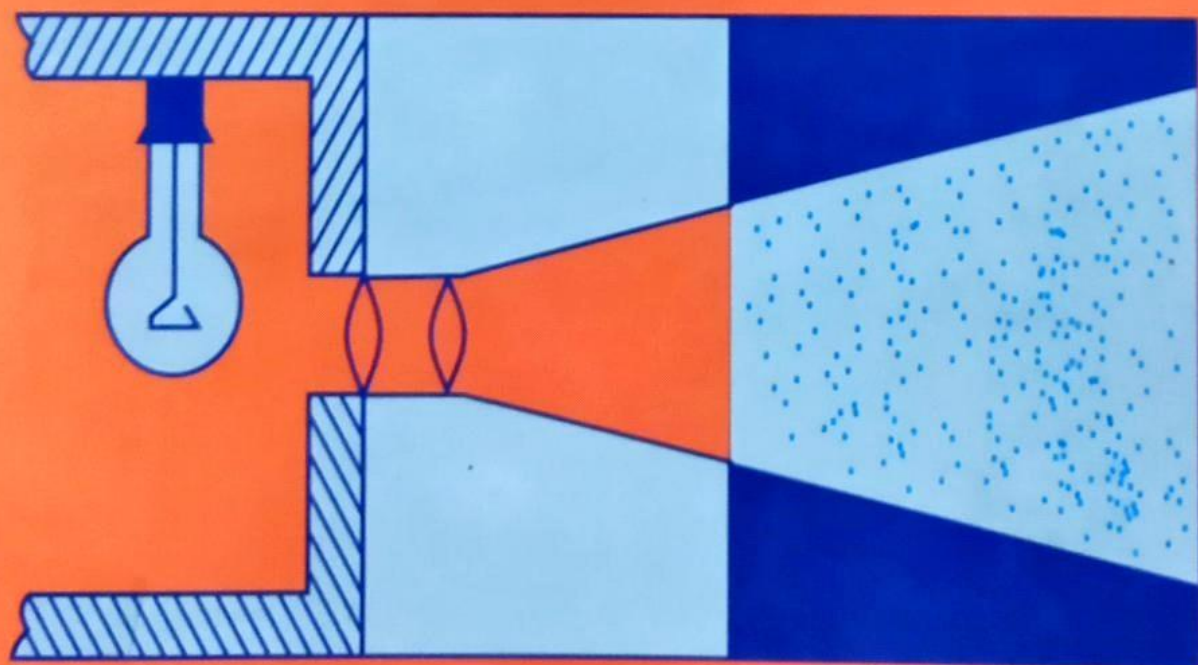


NGUYỄN HỮU PHÚ

HÓA LÝ & HÓA KEO



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

NGUYỄN HỮU PHÚ

HÓA LÝ VÀ HÓA KEO

*Giáo trình dùng cho sinh viên, học viên cao học, nghiên cứu sinh...
các trường đại học và cao đẳng... thuộc các hệ đào tạo*
(IN LẦN THỨ BA, CÓ SỬA CHỮA VÀ BỔ SUNG)



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI – 2009

LỜI GIỚI THIỆU

Tôi xin hân hạnh giới thiệu với bạn đọc cuốn giáo trình "Hoá lý và Hoá keo" do tác giả Nguyễn Hữu Phú biên soạn. Sau 40 năm hoạt động giảng dạy và nghiên cứu trong lĩnh vực Hoá lý và Hoá keo, tác giả đã tích lũy được nhiều kiến thức và kinh nghiệm để biên soạn cuốn giáo trình này.

Cuốn giáo trình "Hoá lý và Hoá keo" chứa đựng các nội dung cơ bản về Nhiệt động hoá học, Động hoá học - Xúc tác, Điện hoá học và Hoá keo.

Đây là một cuốn giáo trình được viết một cách hợp lý về khối lượng kiến thức khoa học và cũng như về phương pháp diễn đạt. Ngoài ra, trong giáo trình này, tác giả còn cung cấp thêm một số thông tin khoa học mới nhất trong lĩnh vực Hoá lý và Hoá keo, ví dụ như về các lý thuyết hấp phụ, động học các quá trình kết tinh, về zeolit và các vật liệu tương tự zeolit, về chất hoạt động bề mặt, v.v...

Tôi nghĩ rằng, đây là một trong các cuốn giáo trình tốt về Hoá lý và Hoá keo dành cho các sinh viên cao đẳng, đại học, cao học và nghiên cứu sinh theo chuyên ngành Hoá học hoặc liên quan đến Hoá học, đặc biệt là, đối với các trường khoa học kỹ thuật.

Tôi hy vọng rằng, cuốn "Hoá lý và Hoá keo" này sẽ giúp ích nhiều cho các bạn sinh viên trong học tập và nghiên cứu.

Phó Chủ tịch Hội Hoá học Việt Nam
Chủ tịch Phân hội Giảng dạy Hoá học Việt Nam
GS. TSKH. HOÀNG TRỌNG YÊM

LỜI NÓI ĐẦU

Ngày nay, Hoá lý đã trở thành một trong các môn học của chương trình giảng dạy cho sinh viên các trường đại học có chuyên ngành Hoá học hoặc liên quan đến Hoá học.

Để "thành danh" như hôm nay, môn Hoá lý đã phải trải qua một chặng đường lịch sử lâu dài và phức tạp để tự khẳng định mình.

Quả thực, đối tượng và nhiệm vụ nghiên cứu của môn Hoá lý không được thể hiện một cách tự nhiên và rõ ràng, như các môn Hoá vô cơ và Hoá hữu cơ..., và tự bản thân tên gọi của mình, Hoá lý đã bao hàm ý nghĩa là một khoa học chứa đựng các nội dung học thuật của hai ngành khoa tự nhiên quan trọng là Hoá học và Vật lý. Nhiều quan điểm cho rằng: 1) Hoá lý là một khoa học ứng dụng (chủ thuần ứng dụng!) các phương pháp vật lý khác nhau để giải quyết các "bài toán" hoá học, 2) Hoá lý là một khoa học trung gian nằm ở biên giới của Hoá học và Vật lý, và 3) Hoá lý là khoa học nghiên cứu các dạng chuyển động hoá - lý của vật chất, v.v...

Mỗi một quan điểm nêu trên đều chứa đựng những yếu tố hợp lý và những cách nhìn chưa toàn diện, chưa bản chất của mình.

Phải chờ thời gian, phải trải qua nhiều suy xét, thảo luận và nhất là phải nhờ vào các thành tựu khoa học vĩ đại như: lý thuyết nguyên tử - phân tử, định luật bảo toàn năng lượng, định luật tuần hoàn của các nguyên tố, lý thuyết cấu tạo các chất hữu cơ, lý thuyết cân bằng trong dung dịch, v.v... môn học Hoá lý mới khẳng định nội dung khoa học của mình. Theo các tài liệu lịch sử, thì người ta cho rằng, môn học (khoa học) Hoá lý được hình thành trong quãng thời gian từ nửa cuối thế kỷ thứ XIX và đầu thế kỷ XX. Đó là chưa kể đến mốc lịch sử được ghi nhận về sự xuất hiện đầu tiên của thuật ngữ "Hoá lý" do một nhà bác học Đức nêu ra trong các công trình của mình năm 1599 (H. Kunrath. *Symbolum physico - chymicum. Hanoviae, 1599*).

Ngày nay, hầu như mọi người đều chấp nhận một định nghĩa cho môn học Hoá lý như sau:

"Hoá lý là một môn khoa học tổng hợp, liên ngành; nghiên cứu mối quan hệ tương hỗ giữa hai dạng biến đổi hoá học và vật lý của vật chất, nghiên cứu mối liên hệ và sự phụ thuộc giữa các tính chất hoá - lý với thành phần hoá học, với cấu tạo của vật chất, trong đó bao gồm các nghiên cứu về cơ chế, tốc độ của các quá trình hoá học và các yếu tố bên ngoài ảnh hưởng đến các quá trình đó".

Dựa vào định nghĩa trên, hầu hết các giáo trình Hoá lý thường bao gồm các nội dung sau:

- **Cấu tạo chất:** nghiên cứu cấu tạo nguyên tử, phân tử và các trạng thái tập hợp của các chất.
- **Nhiệt động hoá học:** nghiên cứu sự ứng dụng của hai nguyên lý nhiệt động học để khảo sát các hiệu ứng nhiệt của phản ứng, xác định khả năng tự diễn biến của các quá trình hoá học, vị trí cân bằng và sự chuyển dịch cân bằng của các phản ứng hoá học, các quá trình chuyển pha, v.v...
- **Động hoá học và Xúc tác:** nghiên cứu tốc độ phản ứng và các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng, đặc biệt, của nhiệt độ, của chất xúc tác, v.v...
- **Điện hoá học:** nghiên cứu các tính chất của dung dịch điện ly và các quá trình điện cực (phản ứng hoá học xảy ra tại bề mặt phân cách pha, rắn - lỏng), v.v...
- **Hoá keo:** nghiên cứu về các hệ vi dị thể bằng các quy luật, định luật của Hoá lý.

Giáo trình này chỉ bao gồm bốn phần: Nhiệt động học, Động hoá học và Xúc tác, Điện hoá học và Hoá keo. Phần cấu tạo chất được trình bày trong một phần riêng.

Trong mỗi một phần, ngoài các kiến thức cơ bản, giáo trình còn giới thiệu thêm một số thông tin khoa học, các tính toán định lượng bổ sung, v.v... để người đọc tham khảo (dấu ký hiệu ♡ (phần tham khảo) ♡). Ngoài ra, giáo trình còn cung cấp các bảng phụ lục để sinh viên có đủ số liệu, dữ kiện cần thiết khi giải các bài tập.

Tác giả

LỜI TỰA

(Xuất bản lần thứ nhất)

Tôi viết cuốn giáo trình này sau nhiều năm giảng dạy và nghiên cứu trong lĩnh vực Hoá lý và Tổng hợp vật liệu.

Quãng thời gian làm việc đó giúp tôi hình dung và xác định được mục đích, mức độ và các nội dung cần thiết của một giáo trình "Hoá lý và Hoá keo" dành cho các sinh viên theo học ở các trường đại học có chuyên ngành về Hoá học hoặc các chuyên ngành liên quan đến Hoá học (Luyện kim, Môi trường, Mỏ - Địa chất, Hoá thực phẩm, Vật liệu v.v...). Do đó, trong giáo trình này, tôi cố gắng trình bày các nội dung thiết thực nhất, những kiến thức cơ bản và cập nhật nhất, với cách viết đơn giản dễ hiểu để các sinh viên có thể tự tìm hiểu được các vấn đề mình cần tham khảo và nghiên cứu.

Đó là ý định và là sự mong muốn của tôi. Song điều đó có thực hiện được hay không còn tùy thuộc vào khả năng và trình độ của người biên soạn.

Nhân đây, tôi xin chân thành cảm ơn sự đóng góp ý kiến của đồng nghiệp, của các thầy giáo, cô giáo và các anh chị em sinh viên khi sử dụng cuốn giáo trình này.

Một lần nữa, xin chân thành cảm ơn !

Tác giả

MỤC LỤC

	Trang
Lời giới thiệu	3
Lời nói đầu	5
Lời tựa	7
Phần I. Nhiệt động hoá học	9
Chương 1. Ứng dụng nguyên lý thứ nhất nhiệt động học vào hóa học - Nhiệt hoá học	11
1.1. Nhắc lại nguyên lý thứ nhất nhiệt động học	11
1.1.1. Một vài khái niệm và định nghĩa	11
1.1.2. Nhắc lại nguyên lý thứ nhất nhiệt động học	12
1.2. Nhiệt hoá học	17
1.2.1. Một vài khái niệm và định nghĩa	17
1.2.2. Định luật Hess	19
1.2.3. Nhiệt dung	23
1.2.4. Sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ	25
Phương trình Kirchhoff	
Câu hỏi và bài tập	30
Chương 2. Ứng dụng nguyên lý thứ hai nhiệt động học để xác định chiều và điều kiện cân bằng các quá trình	33
2.1. Chiều và điều kiện cân bằng của các quá trình trong hệ cô lập - Entropi	34
2.1.1. Quá trình thuận nghịch và bất thuận nghịch nhiệt động học	34
2.1.2. Nhắc lại nguyên lý thứ 2 nhiệt động học	35
2.1.3. Một vài tính toán về entropi	41
2.1.4. Entropi và độ trật tự của hệ	44
2.2. Chiều và điều kiện cân bằng của các quá trình trong hệ không cô lập	46
2.2.1. Thế đẳng áp	46
2.2.2. Thế đẳng tích	59

2.2.3.	Thế hoá học	61
	Câu hỏi và bài tập	65
Chương 3.	Cân bằng hoá học	69
3.1.	Cân bằng hoá học của các phản ứng đồng thể	69
3.1.1.	Khái niệm về cân bằng hoá học	69
3.1.2.	Sự liên hệ giữa hằng số cân bằng hoá học và biến thiên thế đẳng áp của phản ứng	70
3.1.3.	Tính toán thành phần hỗn hợp cân bằng	72
3.2.	Cân bằng hoá học của các phản ứng dị thể	78
3.2.1.	Phương trình đẳng nhiệt Van t Hoff	78
3.2.2.	Một vài phản ứng dị thể thường gặp	80
3.3.	Các yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng hoá học	82
3.3.1.	Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hằng số cân bằng	82
3.3.2.	Ảnh hưởng của áp suất và khí trơ đến cân bằng hoá học	86
3.4.	Định đề nhiệt Nernst	87
3.4.1.	Định đề nhiệt Nernst	88
3.4.2.	Ứng dụng định đề nhiệt Nernst để xác định hằng số tích phân J và I	89
3.5.	Các phương pháp xác định hằng số cân bằng	92
3.5.1.	Phương pháp nhiệt	92
3.5.2.	Phương pháp xác định thành phần hỗn hợp cân bằng	92
3.5.3.	Phương pháp gián tiếp	93
3.5.4.	Phương pháp điện hoá	93
	Câu hỏi và bài tập	95
Chương 4.	Cân bằng pha	99
4.1.	Quy tắc pha Gibbs	99
4.1.1.	Một vài khái niệm và định nghĩa	99
4.1.2.	Điều kiện cân bằng pha	101
4.1.3.	Quy tắc Gibbs	102

4.2.	Hệ một cấu tử	104
4.2.1.	Phương trình Clausius - Clapeyron	104
4.2.2.	Biểu đồ trạng thái của hệ một cấu tử	109
4.3.	Hệ hai cấu tử	112
4.3.1	Hệ hai cấu tử ở trạng thái lỏng tan lẫn vào nhau có giới hạn	113
4.3.2.	Hệ hai cấu tử không tạo thành hợp chất hoá học và ở trạng thái rắn không tạo thành dung dịch (dung dịch rắn)	119
4.3.3.	Hệ hai cấu tử tạo thành hợp chất hoá học và không tạo thành dung dịch rắn	123
4.3.4.	Hệ hai cấu tử không tạo thành hợp chất hoá học nhưng tạo thành dung dịch rắn	128
4.4.	Hệ ba cấu tử	129
4.4.1.	Cách biểu diễn thành phần hệ ba cấu tử bằng tam giác đều	129
4.4.2.	Hệ ba cấu tử không tạo thành hợp chất hoá học, không tạo thành dung dịch rắn	131
4.5.	Khái niệm về phép phân tích nhiệt	135
	Câu hỏi và bài tập	139
Chương 5.	Dung dịch	143
5.1.	Một số khái niệm và định nghĩa	143
5.1.1.	Định nghĩa	143
5.1.2.	Khái niệm về đại lượng mol riêng phần	145
5.2.	Sự hoà tan khí lỏng	148
5.2.1.	Ảnh hưởng của áp suất đến độ tan của khí trong lỏng. Định luật Henry	148
5.2.2.	Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ hoà tan của khí	150
5.3.	Sự hoà tan lỏng trong lỏng	151
5.3.1.	Trường hợp hai chất lỏng tan lẫn hoàn toàn	151
5.3.2.	Trường hợp hai chất lỏng hoàn toàn không tan lẫn vào nhau	163
5.4.	Sự hoà tan rắn trong lỏng	165
5.4.1.	Độ hòa tan của chất rắn phụ thuộc nhiệt độ. Phương trình Sreder	166

5.4.2.	Độ tăng điểm sôi của dung dịch loãng có chất tan không bay hơi	169
5.4.3.	Sự hạ điểm kết tinh của dung dịch loãng	170
5.5.	Sự phân bố chất tan trong hai dung môi không tan lẫn	172
5.5.1.	Định luật phân bố Nernst	172
5.5.2.	Ứng dụng định luật phân bố Nernst	173
5.6.	Hoạt độ dung dịch	177
5.6.1.	Khái niệm	177
5.6.2.	Chọn trạng thái chuẩn	178
5.6.3.	Phương pháp xác định toạ độ	180
	Câu hỏi và bài tập	183
Chương 6.	Hiện tượng bề mặt và hấp phụ	185
6.1.	Sự hấp phụ khí và hơi trên bề mặt rắn	185
6.1.1.	Các khái niệm và định nghĩa	185
6.1.2.	Các phương trình hấp phụ đẳng nhiệt	187
6.1.3.	Sự hấp phụ trên bề mặt vật liệu mao quản trung bình	197
6.1.4.	Giới thiệu về zeolit và các vật liệu tương tự zeolit	200
6.2.	Sự hấp phụ trong pha lỏng	203
6.2.1.	Sự hấp phụ trên bề mặt lỏng - khí. Phương trình Gibbs	203
6.2.2.	Sự hấp phụ chất tan trong dung dịch trên bề mặt rắn	206
	Câu hỏi và bài tập	210
Phần II.	Động hoá học và xúc tác	213
Chương 7.	Động học các phản ứng hoá học đồng thể	215
7.1.	Những khái niệm cơ bản	215
7.1.1.	Tốc độ phản ứng	215
7.1.2.	Định luật tác dụng khối lượng	218
7.1.3.	Phân tử số và bậc phản ứng	219
7.2.	Động học các phản ứng đồng thể đơn giản một chiều	222
7.2.1.	Phản ứng bậc 1	222

7.2.2.	Phản ứng bậc 2	225
7.2.3.	Phản ứng bậc 3	228
7.3.	Động học các phản ứng đồng thể phức tạp	229
7.3.1.	Phản ứng thuận nghịch	230
7.3.2.	Phản ứng song song	233
7.3.3.	Phản ứng nối tiếp	235
7.4.	Các phương pháp xác định bậc phản ứng	239
7.5.	Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng hóa học	245
7.5.1.	Phương trình Arrhenius	245
7.5.2.	Cách xác định năng lượng hoạt hoá	246
7.5.3.	Ý nghĩa của năng lượng hoạt hóa	249
7.6.	Các thuyết động học về phản ứng đồng thể	250
7.6.1.	Thuyết va chạm hoạt động	250
7.6.2.	Thuyết phức chất hoạt động	253
7.7.	Phản ứng quang hoá	256
7.7.1.	Các giai đoạn của phản ứng quang hoá	256
7.7.2.	Hiệu suất lượng tử	257
7.7.3.	Một vài phản ứng quang hoá đặc biệt	259
7.8.	Phản ứng dây chuyền	260
7.8.1.	Các đặc điểm của phản ứng dây chuyền	260
7.8.2.	Sự nổ dây chuyền và nổ nhiệt	262
7.8.3.	Cơ sở lý thuyết định lượng về phản ứng chuỗi	263
	Câu hỏi và bài tập	267
Chương 8.	Động học các phản ứng dị thể	271
8.1.	Sự khuếch tán	271
8.1.1.	Định luật Fick I	272
8.1.2.	Định luật Fick II	273
8.1.3.	Động học khuếch tán ổn định	274

	275
8.2. Động học một số phản ứng dị thể	275
8.2.1. Động học các phản ứng bề mặt	279
8.2.2. Các miền phản ứng	280
8.2.3. Động học các phản ứng xúc tác	283
8.2.4. Động học quá trình hoà tan	284
8.2.5. Động học quá trình kết tinh	290
Câu hỏi và bài tập	293
Chương 9. Xúc tác	293
9.1. Khái niệm chung	296
9.2. Xúc tác đồng thể	296
9.2.1. Động học các phản ứng xúc tác đồng thể	298
9.2.2. Xúc tác axit - bazơ	300
9.2.3. Hiệu ứng muối - ảnh hưởng của lực ion đến tốc độ phản ứng	302
9.3. Xúc tác dị thể	302
9.3.1. Đặc điểm của xúc tác dị thể	304
9.3.2. Thuyết xúc tác đa vị	309
9.3.3. Thuyết cụm tâm hoạt động	312
9.3.4. Thuyết xúc tác electron	317
9.3.5. Giới thiệu sơ lược về các thuyết xúc tác khác	320
Câu hỏi và bài tập	323
Phần III. Điện hoá học	323
Chương 10. Dung dịch điện ly	325
10.1. Tính chất dẫn điện của dung dịch điện ly	325
10.1.1. Hai loại dây dẫn	327
10.1.2. Độ dẫn điện của dung dịch điện ly	330
10.1.3. Chất điện ly yếu và chất điện ly mạnh	336
10.1.4. Ảnh hưởng của nồng độ đến độ dẫn điện của dung dịch chất điện ly	338
10.2. Linh độ ion và định luật chuyển động độc lập của ion trong dung dịch vô	

cùng loãng. Số chuyển vận ion

10.2.1.	Linh độ ion và định luật Kohlrausch	338
10.2.2.	Số chuyển vận ion	343
10.3.	Dung dịch điện ly mạnh	346
10.3.1.	Hoạt độ và hệ số hoạt độ	346
10.3.2.	Hiệu ứng điện di và hiệu ứng bất đối	349
10.4.	Một số ứng dụng về phép đo độ dẫn điện	350
10.4.1.	Xác định độ dẫn điện đương lượng	350
10.4.2.	Xác định độ phân ly α và hằng số phân ly của chất điện ly yếu	351
10.4.3.	Phép chuẩn độ bằng độ dẫn điện	352
	Câu hỏi và bài tập	354
Chương 11.	Điện cực và pin	357
11.1.	Điện cực	358
11.1.1.	Cơ chế xuất hiện điện thế điện cực trên bề mặt phân cách pha	359
11.1.2.	Phân loại các điện cực	362
11.1.3.	Sự phụ thuộc của thế điện cực vào nồng độ của dung dịch	363
11.1.4.	Các điện cực so sánh	367
11.1.5.	Bảng thế điện cực tiêu chuẩn	370
11.2.	Pin hoá học	374
11.2.1.	Sức điện động của pin	374
11.2.2.	Tính chất nhiệt động học của hệ pin hóa học	377
11.3.	Pin nồng độ	381
11.4.	Một số ứng dụng của phương pháp phản ứng điện hoá	386
11.4.1.	Pin mẫu Weston	386
11.4.2.	Đo pH của dung dịch	387
11.5.	Các nguồn điện hoá học thông dụng	393
11.5.1.	Các loại pin	393
11.5.2.	Acquy	396

	Câu hỏi và bài tập	398
Chương 12.	Động học các quá trình điện cực	401
12.1.	Động học các phản ứng điện hóa	401
12.1.1.	Các định nghĩa	401
12.1.2.	Tốc độ của phản ứng điện hoá	404
12.1.3.	Sự khuếch tán. Mật độ dòng khuếch tán i_k . Mật độ dòng giới hạn i_{ph}	406
12.2.	Quá thế - Sự phân cực	409
12.2.1.	Quá thế	409
12.2.2.	Các loại quá thế	413
12.2.3.	Lý thuyết động học điện hoá	415
12.3.	Một số ứng dụng về động học các quá trình điện cực	423
12.3.1.	Điện phân	423
12.3.2.	Ăn mòn và bảo vệ kim loại	431
12.3.3.	Phương pháp cực phổ	435
	Câu hỏi và bài tập	441
Phần IV.	Hoá keo	445
Chương 13.	Dung dịch keo	447
13.1.	Một số khái niệm cơ bản	447
13.1.1.	Hệ phân tán	447
13.1.2.	Cấu tạo của hạt keo	449
13.1.3.	Điều chế và làm sạch dung dịch keo	452
13.2.	Các tính chất cơ bản của dung dịch keo	458
13.2.1.	Tính chất động học - phân tử của dung dịch keo	458
13.2.2.	Tính chất quang học của dung dịch keo	465
13.2.3.	Tính chất điện tích của dung dịch keo	470
13.2.4.	Sự keo tụ của dung dịch keo	478
	Câu hỏi và bài tập	488
Chương 14.	Các hệ bán keo và phân tán thô. Dung dịch hợp chất cao phân tử (CPT)	491

14.1.	Các hệ bán keo và phân tán thô	491
14.1.1.	Các hệ bán keo (dung dịch các chất hoạt động bề mặt)	491
14.1.2.	Các hệ phân tán thô	504
14.2.	Dung dịch hợp chất cao phân tử	510
14.2.1.	Các đặc điểm chính của hợp chất CPT	510
14.2.2.	Các đặc điểm của dung dịch hợp chất CPT (dung dịch CPT)	512
14.2.3.	Một số tính chất cơ bản của dung dịch CPT	515
	Câu hỏi ôn tập	523
	Phụ lục	525
	Tài liệu tham khảo	545
	Mục lục	547