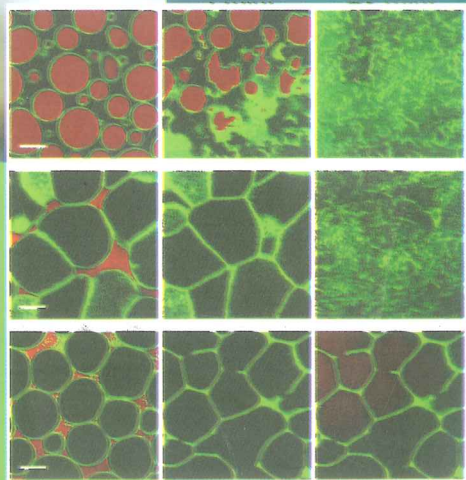
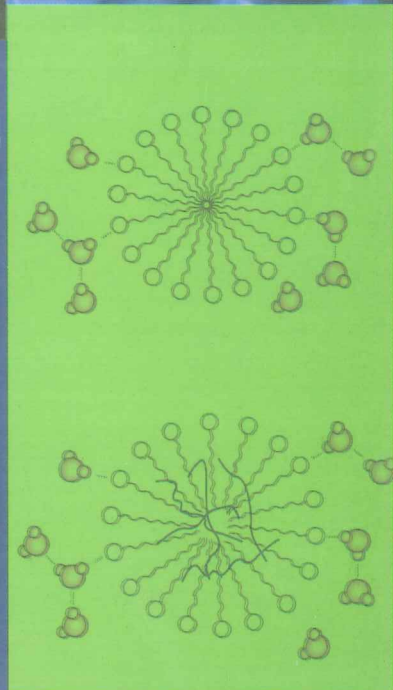


DH2.89

TRƯỜNG ĐẠI HỌC DƯỢC HÀ NỘI
BỘ MÔN VẬT LÝ - HÓA LÝ



HÓA LÝ DƯỢC

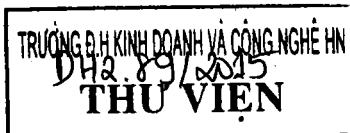


NHÀ XUẤT BẢN Y HỌC

TRƯỜNG ĐẠI HỌC DƯỢC HÀ NỘI
BỘ MÔN VẬT LÝ - HÓA LÝ

HÓA LÝ DƯỢC

(Sách đào tạo dược sĩ đại học)



NHÀ XUẤT BẢN Y HỌC
HÀ NỘI - 2014

CHỦ BIÊN:

PGS. TS. Phạm Ngọc Bùng

THAM GIA BIÊN SOẠN:

PGS. TS. Phạm Ngọc Bùng

ThS. Võ Quốc Ánh

DS. Lê Xuân Kỳ

DS. Đào Văn Nam

ThS. Lê Thị Thu Trang



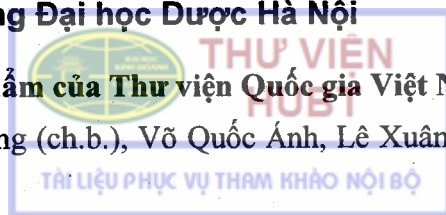
Bản quyền © Trường Đại học Dược Hà Nội

Biên mục trên xuất bản phẩm của Thư viện Quốc gia Việt Nam

Hóa lý dược / B.s.: Phạm Ngọc Bùng (ch.b.), Võ Quốc Ánh, Lê Xuân Kỳ... - H. :
Y học, 2014. - 340tr. ; 27cm

1. Dược học 2. Hoá lí 3. Giáo trình

615.1 - dc23



YHF0013p-CIP

LỜI MỞ ĐẦU

Hóa Lý Dược là môn học cơ sở trong chương trình đào tạo Dược sĩ đại học, đề cập những nguyên tắc Hóa Lý áp dụng trong các lĩnh vực Dược học. Các tác giả đã tham khảo tài liệu Hóa Lý và Hóa Lý Dược của một số trường đại học trong và ngoài nước trong những năm gần đây để biên soạn.

Sách được viết ở mức độ đảm bảo kiến thức cốt lõi của Hóa Lý, đồng thời cập nhật kiến thức hiện đại về Hóa Lý Dược cần thiết cho sinh viên khi học tập các môn chuyên ngành, cũng như cần cho các Dược sĩ hoạt động nghề nghiệp và nghiên cứu khoa học. Do quy định khung chương trình rất hạn chế về thời lượng giảng dạy nên nội dung được in chữ nhỏ là phần mở rộng để sinh viên tham khảo.

Giáo trình gồm 9 chương, trong đó chương 1 tóm tắt một số khái niệm và đại lượng nhiệt động lực học trong Hóa Lý Dược, một số phương trình cơ bản biểu thị mối quan hệ của các đại lượng này, tạo điều kiện thuận lợi khi tìm hiểu các chương tiếp theo. Chương 2 bao gồm cân bằng pha tiếp nối với dung dịch, cũng như trong chương 8 hấp phụ tiếp nối với chất hoạt động bề mặt để nội dung ngắn gọn và logic. Chương 3 và 4 là nội dung về điện hóa học. Chương 5 đề cập về động học các phản ứng hóa học, chương 6 - động học quá trình khuếch tán và hòa tan. Chương 7 trình bày một số tính chất của polyme và ứng dụng trong Dược học. Chương 9 đề cập đến hệ phân tán bao gồm hệ keo, hỗn dịch, nhũ tương. Trong các chương có đưa ra một số ví dụ và bài tập vận dụng, bước đầu gợi ý các ứng dụng trong Dược học để tham khảo.

Mặc dù các tác giả đã có nhiều cố gắng trong việc biên soạn nhưng không tránh khỏi những thiếu sót. Chúng tôi chân thành mong nhận được sự góp ý của các đồng nghiệp.

Các tác giả





MỤC LỤC

CHƯƠNG I. Một số khái niệm và đại lượng nhiệt động lực học trong Hóa Lý được	11
<i>(Phạm Ngọc Bùng, Võ Quốc Anh)</i>	
1. HÓA LÝ VÀ HÓA LÝ DƯỢC	11
1.1. Sơ lược lịch sử phát triển Hoá Lý	11
1.2. Nội dung của môn học Hoá Lý	12
1.3. Nội dung môn Hoá Lý được	13
2. MỘT SỐ KHÁI NIỆM NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC TRONG HÓA LÝ	14
2.1. Khái niệm về các hệ, các trạng thái	14
2.2. Khái niệm về các quá trình, hàm và thông số	16
3. CÁC ĐẠI LƯỢNG CƠ BẢN TRONG NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC	17
3.1. Nội năng - hiệu ứng nhiệt của quá trình đẳng nhiệt đẳng tích	17
3.2. Enthalpy - hiệu ứng nhiệt của quá trình đẳng nhiệt đẳng áp	18
3.3. Entropy - tiêu chuẩn tự diễn biến trong hệ cô lập	20
3.4. Thế đẳng áp đẳng nhiệt - tiêu chuẩn diễn biến trong hệ không cô lập	23
3.5. Thế đẳng tích đẳng nhiệt - tiêu chuẩn diễn biến trong hệ không cô lập	24
3.6. Hoá thế - biến thiên các hàm nhiệt động theo thành phần của hệ	25
4. MỐI QUAN HỆ GIỮA CÁC ĐẠI LƯỢNG NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC	29
4.1. Các thế nhiệt động - các hàm đặc trưng	29
4.2. Các phương trình cơ bản của nhiệt động lực học	32
CHƯƠNG 2. Cân bằng pha và dung dịch	40
<i>(Phạm Ngọc Bùng, Lê Thị Thu Trang)</i>	
1. CÂN BẰNG PHA	40
1.1. Một số khái niệm	40
1.2. Điều kiện cân bằng pha và quy tắc pha	41
1.3. Giảm đồ pha của hệ 1 cấu tử	42
1.4. Giảm đồ pha của hệ 2 cấu tử	45
1.5. Giảm đồ pha hệ ba cấu tử	50
1.6. Phân tích nhiệt và phân tích hoá lý	54
2. DUNG DỊCH	56
2.1. Dung dịch rắn và hệ phân tán rắn	56
2.2. Dung dịch lỏng	59
2.3. Dung dịch khí và các chất bay hơi	75

CHƯƠNG 3. Tính chất dẫn điện của dung dịch điện ly	79
(Lê Xuân Kỳ, Đào Văn Nam)	
1. ĐẠI CƯƠNG VỀ DUNG DỊCH ĐIỆN LY	79
1.1. Sự tồn tại của ion trong dung dịch điện ly	79
1.2. Thuyết điện ly Arrhenius	81
1.3. Hoạt độ và hệ số hoạt độ của chất điện ly	82
1.4. Phương pháp xác định hệ số hoạt độ theo thuyết Debye - Huckel	86
2. HAI LOẠI VẬT DẪN VÀ PHƯƠNG PHÁP ĐO ĐỘ DẪN	90
2.1. Vật dẫn loại 1	90
2.2. Vật dẫn loại 2	91
2.3. Phương pháp đo độ dẫn	92
3. CÁC ĐẠI LƯỢNG ĐỘ DẪN ĐIỆN CỦA DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LY	93
3.1. Độ dẫn điện riêng	93
3.2. Độ dẫn điện đương lượng (λ)	95
3.3. Độ dẫn điện mol ($\bar{\lambda}$)	97
3.4. Độ dẫn điện độc lập của ion	98
4. XÁC ĐỊNH VẬN TỐC ION VÀ SỐ VẬN TẢI ION TRONG DUNG DỊCH	103
4.1. Khái niệm số chuyển vận ion	103
4.2. Cách xác định số vận tải ion	104
5. MỘT SỐ ỨNG DỤNG CỦA PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐỘ DẪN ĐIỆN	105
5.1. Chuẩn độ đo độ dẫn	105
5.2. Xác định độ tan của muối khó tan	106
5.3. Xác định độ phân ly và hằng số điện ly của chất điện ly yếu	106
CHƯƠNG 4. Sức điện động của pin và các quá trình điện cực	109
(Lê Xuân Kỳ, Đào Văn Nam)	
1. PIN VÀ SỨC ĐIỆN ĐỘNG CỦA PIN	109
1.1. Nguyên lý chuyển hoá năng thành điện năng, cấu tạo pin	109
1.2. Sức điện động của pin điện hoá và phương pháp đo	113
1.3. Phân loại pin điện hóa	120
2. ĐIỆN CỰC VÀ ĐIỆN THẾ CỦA ĐIỆN CỰC	124
2.1. Điện cực, phản ứng điện cực và thế điện cực	124
2.2. Đo điện thế của điện cực. Điện cực chuẩn và điện cực so sánh	126
2.3. Điện thế nguyên chuẩn của điện cực và các đại lượng nhiệt động	127
2.4. Phân loại điện cực	128

3. CÁC ỨNG DỤNG CỦA PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐO THỂ	140
3.1. Xác định thế điện cực chuẩn và hệ số hoạt độ ion trung bình	141
3.2. Xác định các loại hằng số cân bằng	144
3.3. Đo pH bằng phương pháp điện hóa	150
3.4. Chuẩn độ đo thể	154
CHƯƠNG 5. Động học các phản ứng hóa học	163
	<i>(Võ Quốc Ánh, Lê Thị Thu Trang)</i>
1. CÁC KHÁI NIỆM CƠ BẢN	163
1.1. Tốc độ phản ứng	163
1.2. Định luật tác dụng khối lượng	165
1.3. Phân loại động học phản ứng	165
2. ĐỘNG HOÁ HỌC CÁC PHẢN ỨNG ĐƠN GIẢN	169
2.1. Phản ứng bậc nhất	170
2.2. Phản ứng bậc hai	172
2.3. Phản ứng bậc không	176
3. CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH BẬC VÀ HẰNG SỐ TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG	178
3.1. Phương pháp thế	178
3.2. Phương pháp đồ thị	178
3.3. Phương pháp tốc độ ban đầu	179
3.4. Phương pháp chu kỳ bán hủy	179
3.5. Xác định bậc phản ứng toàn phần (n) thông qua bậc riêng phần	180
4. ĐỘNG HOÁ HỌC CÁC PHẢN ỨNG PHỨC TẠP	181
4.1. Phản ứng thuận nghịch	181
4.2. Phản ứng song song	182
4.3. Phản ứng nối tiếp	187
5. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN TỐC ĐỘ CỦA PHẢN ỨNG	193
5.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới tốc độ phản ứng	193
5.2. Ảnh hưởng của chất xúc tác	197
6. ĐỘNG HOÁ HỌC CÁC PHẢN ỨNG DỊ THỂ	206
6.1. Đại cương động học các phản ứng dị thể	206
6.2. Phương trình động học phân hủy thuốc dạng rắn	206
CHƯƠNG 6. Động học quá trình khuếch tán và hòa tan	213
	<i>(Võ Quốc Ánh, Đào Văn Nam)</i>
1. SỰ KHUẾCH TÁN	213
1.1. Hiện tượng khuếch tán	213

1.2. Một số mô hình đánh giá khả năng khuếch tán của thuốc	219
1.3. Một số hiện tượng khuếch tán trong dược học	221
2. SỰ GIẢI PHÓNG VÀ HÒA TAN THUỐC	222
2.1. Hiện tượng hòa tan	222
2.2. Một số mô hình giải phóng thuốc	224
CHƯƠNG 7. Polyme	231
(Phạm Ngọc Bùng, Đào Văn Nam)	
1. ĐỊNH NGHĨA VÀ PHÂN LOẠI POLYME	231
1.1. Định nghĩa polyme	231
1.2. Phân loại các polyme	231
2. TÍNH CHẤT CỦA POLYME	233
2.1. Khối lượng phân tử trung bình của polyme	233
2.2. Trạng thái tồn tại của polyme	234
2.3. Sự trương nở, hòa tan polyme trong dung môi	234
2.4. Tính hấp phụ và tính thấm của các polyme	235
3. TÍNH CHẤT CỦA DUNG DỊCH POLYME	237
3.1. Độ nhớt của dung dịch polyme	237
3.2. Áp suất thẩm thấu của dung dịch polyme	238
3.3. Sự tán xạ ánh sáng	239
3.4. Sự biến đổi cấu hình polyme do ảnh hưởng của pH môi trường	240
3.5. Độ bền nhiệt động học của dung dịch polyme	241
3.6. Polyme được dùng làm chất ổn định trạng thái tập hợp của hệ phân tán	241
3.7. Sự chuyển thể sol-gel của các dung dịch polyme	242
3.8. Cân bằng màng Donnan	242
4. ỨNG DỤNG CỦA POLYME TRONG CÔNG NGHỆ DƯỢC	243
4.1. Dùng polyme làm vật liệu bao màng mỏng	243
4.2. Dùng polyme làm vật liệu tạo cốt chứa dược chất	245
4.3. Dùng polyme tạo màng bán thấm để bao viên giải phóng kéo dài theo cơ chế bơm thẩm thấu	246
4.4. Dùng polyme tạo vỏ vi nang	247
4.5. Dùng polyme tạo hệ tiểu phân nano	247
CHƯƠNG 8. Hấp phụ và chất hoạt động bề mặt	250
(Phạm Ngọc Bùng, Lê Thị Thu Trang)	
1. HIỆN TƯỢNG BỀ MẶT VÀ SỰ HẤP PHỤ	250
1.1. Một số khái niệm	250
1.2. Bản chất lực hấp phụ. Hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học	252



1.3. Hấp phụ trao đổi ion	253
2. HẤP PHỤ CÁC CHẤT KHÍ LÊN BỀ MẶT RẮN	254
2.1. Sự hấp phụ lên bề mặt đồng nhất. Phương trình Langmuir	254
2.2. Sự hấp phụ trên bề mặt không đồng nhất. Phương trình Freundlich và phương trình Temkin	256
2.3. Sự hấp phụ vật lý nhiều lớp. Phương trình Brunauer-Emmett-Teller	257
2.4. Sự hấp phụ trên bề mặt vật liệu xốp có mao quản	258
2.5. Cách tính diện tích bề mặt chất hấp phụ	259
3. HẤP PHỤ CHẤT TAN TỪ DUNG DỊCH LÊN BỀ MẶT RẮN	260
3.1. Phương trình Langmuir về sự hấp phụ từ dung dịch	260
3.2. Phương trình Freundlich về sự hấp phụ từ dung dịch	261
3.3. Phương trình BET hấp phụ chất tan từ dung dịch	262
3.4. Phương trình về sự hấp phụ cạnh tranh hai chất tan	264
3.5. Các yếu tố ảnh hưởng sự đến hấp phụ chất tan	267
4. HẤP PHỤ LÊN BỀ MẶT CHẤT LỎNG. PHƯƠNG TRÌNH GIBBS	269
4.1. Thiết lập phương trình Gibbs biểu thị sự hấp phụ chất tan lên bề mặt dung dịch	269
4.2. Ý nghĩa của phương trình Gibbs về hấp phụ chất tan trên bề mặt lỏng	270
5. CHẤT ĐIỆN HOẠT	271
5.1. Đặc điểm cấu trúc phân tử và phân loại chất điện hoạt	271
5.2. Sự tạo thành micell và cơ chế làm tăng độ tan của chất điện hoạt	275

CHƯƠNG 9. Hệ phân tán

284

(Phạm Ngọc Bùng, Võ Quốc Ánh)

1. HỆ PHÂN TÁN KEO	284
1.1. Phân loại hệ keo	285
1.2. Tính chất quang học của hệ keo	286
1.3. Tính chất động học của hệ keo	288
1.4. Tính chất điện học của hệ keo	290
1.5. Các phương pháp điều chế và tinh chế hệ keo	303
1.6. Ứng dụng của hệ keo trong dược học	305
2. HỆ PHÂN TÁN THÔ	306
2.1. Hỗn dịch	306
2.2. Nhũ tương	313





Chương I

MỘT SỐ KHÁI NIỆM VÀ ĐẠI LƯỢNG NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC TRONG HÓA LÝ DƯỢC

MỤC TIÊU HỌC TẬP

1. Trình bày được định nghĩa các hệ, các quá trình thường gặp trong Hóa Lý Dược.
2. Thiết lập được biểu thức của nội năng, enthalpy, entropy, thế đẳng áp và thế hóa học. Viết được tính chất và ý nghĩa của các đại lượng này trong Hóa học và Dược học.
3. Viết được phương trình và ý nghĩa của phương trình Clausius - Clapeyron, phương trình Gibbs - Helmholtz, phương trình Van't Hoff, phương trình Kirchhoff.

1. HÓA LÝ VÀ HÓA LÝ DƯỢC

Hoá Lý là môn khoa học trung gian giữa Hoá học và Vật lý, nghiên cứu mối quan hệ giữa hai dạng biến đổi hoá học và vật lý của vật chất, giữa các tính chất hoá lý với thành phần hoá học và cấu tạo của vật chất, nghiên cứu cơ chế, tốc độ của các quá trình biến đổi cũng như các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình đó.

Hoá Lý được hình thành trong quá trình phát triển phân ngành và liên ngành của hoá học. Bốn ngành hoá học lớn tồn tại hiện nay là Hoá Vô cơ, Hoá Hữu cơ, Hoá Phân tích và Hoá Lý. Khoa học phát triển càng cao càng có sự xen phủ lẫn nhau giữa các ngành. Ngày nay Hoá Lý được coi là môn khoa học liên ngành, ngày càng thâm nhập đan xen vào các ngành liên quan đến hoá học như luyện kim, mỏ, địa chất, môi trường, hoá thực phẩm, vật liệu, y dược..., góp phần tích cực thúc đẩy sự tiến bộ của các ngành này.

Từ năm 1960 trở lại đây, một số nhà khoa học đã viết tài liệu về các nguyên tắc hóa lý áp dụng trong ngành Dược, thường được đơn giản gọi là Dược Vật lý hay Hóa lý Dược.

1.1. Sơ lược lịch sử phát triển Hoá Lý

Khái niệm "Hoá Lý" được đưa ra đầu tiên năm 1752, nhưng khoa học này chỉ thực sự hình thành và phát triển vào thế kỷ XIX, thế kỷ XX là thời kỳ phát triển các nội dung chuyên sâu của Hóa Lý. Lịch sử phát triển Hóa Lý có thể tóm tắt như sau [4]:

Nhiệt động học ra đời gắn liền với lịch sử chế tạo động cơ nhiệt. Nguyên lý 1 và nguyên lý 2 của nhiệt động học được rút ra từ nghiên cứu của các nhà khoa học Carnot (1796 - 1832), Clausius (1822 - 1888), Thomson (1824 - 1907). Cân bằng pha và các quy tắc pha được Gibbs công bố năm 1878. Van't Hoff (1884) đưa ra nguyên lý về cân bằng đồng thể. Hess (1840) đã nghiên cứu về hiệu ứng nhiệt của các phản ứng hoá học. Thomson và Berthelot có nhiều nghiên cứu về nhiệt hoá học.

Trong thế kỷ XX, nhiệt động học tập trung nghiên cứu phản ứng hoá học, Nerst (1901 - 1911) đưa ra nguyên lý 3 của nhiệt động học, giúp cho việc tính toán dễ dàng các đại lượng nhiệt động học cơ bản của nhiều phản ứng.

Lý thuyết dung dịch được nghiên cứu nhiều ở thế kỷ XIX. Hiện tượng thẩm thấu được Nolte (1748), Traube (1867), Van't Hoff (1845 - 1920) nghiên cứu. Raoult (1830 - 1910) đã thiết lập các định luật về áp suất hơi trên dung dịch.

Thuyết điện ly được Arrhenius đưa ra năm 1889, Nerst đã phát triển đưa ra lý thuyết thế điện cực. Gibbs đưa ra khái niệm hoạt độ thay cho nồng độ ion trong dung dịch. Lý thuyết thế điện cực đã thúc đẩy sự nghiên cứu về các pin điện và điện hóa học. Trong thế kỷ XX các nhà khoa học chú ý đi sâu nghiên cứu về lý thuyết chất điện ly mạnh, về lớp điện kép và động học các quá trình điện cực.

Động hoá học được bắt đầu từ nghiên cứu tốc độ các phản ứng hữu cơ trong pha lỏng với sự mở đầu của Williamson, Wilhelmi (1812 - 1864), Berthelot, Guldberg, Waage (1822 - 1902). Van't Hoff và Arrhenius trong những năm 1880 đã đưa ra khái niệm về năng lượng hoạt hoá, giải thích ý nghĩa của bậc phản ứng trên cơ sở lý thuyết động học.

Trong thế kỷ XX đối tượng nghiên cứu được tập trung vào các phản ứng phức tạp như phản ứng quang hoá với các công trình của Bondestein (1871 - 1942), Einstein (1879 - 1955). Phản ứng dây chuyền được Semenov (1896) và Hinshelwood (1926) nghiên cứu. Lý thuyết tốc độ tuyệt đối của phản ứng hoá học được Eyring, Evans và Polanyi nghiên cứu trong những năm 1940.

Trong thế kỷ XXI, các công trình nghiên cứu hóa lý liên quan chặt chẽ với công nghệ sinh học. Đặc điểm cấu trúc và cách điều chế các hệ chứa tiểu phân micro, nano được quan tâm nghiên cứu, như vi nhũ tương, vi nang, vi cầu, siêu vi nang, siêu vi cầu, liposom... và được ứng dụng rộng rãi trong các ngành công nghệ thực phẩm, hóa mỹ phẩm, y dược...

1.2. Nội dung của môn học Hoá Lý

Chương trình Hoá Lý giảng dạy ở đại học thường bao gồm nội dung sau:

- Cấu tạo chất: nghiên cứu cấu tạo nguyên tử, phân tử và trạng thái tập hợp của các chất.
- Nhiệt động lực hoá học: nghiên cứu 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, cân bằng và sự chuyển dịch cân bằng của các phản ứng hoá học, các quá trình chuyển pha...
- Động hoá học - xúc tác: nghiên cứu tốc độ phản ứng và các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng, đặc biệt là ảnh hưởng của nhiệt độ, của chất xúc tác... Nghiên cứu phản ứng được kích thích bằng ánh sáng vùng nhìn thấy và tử ngoại là nội dung của quang hoá học.
- 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 tiếp xúc hai pha rắn - lỏng).

– Hoá keo, chính xác hơn là hoá lý học về các hệ phân tán và các hiện tượng bề mặt: nghiên cứu các điều kiện tạo thành và tính chất của các tiểu phân trong hệ phân tán, các màng làm bền giữa các pha, tương tác tiếp xúc... Môn Cơ Hoá Lý học, Lưu biến học là những hướng mới trong Hoá Lý về các hệ phân tán.

– Hoá học cao phân tử: nghiên cứu các quá trình trùng hợp và trùng ngưng cao phân tử, tính chất cơ lý và hoá lý của cao phân tử. Hoá học cao phân tử có thể được coi là môn học liên ngành giữa Hoá Hữu cơ và Hoá Lý.

Trong nước, các trường đại học chuyên ngành hóa hoặc liên quan đến hóa học đều có giáo trình Hóa Lý được xuất bản làm tài liệu học tập cho sinh viên.

Trường Đại học Dược Hà Nội từ năm 1964 đã có tài liệu “Hướng dẫn thực hành Hóa Lý” và năm 1970 có sách “Hoá Lý” (tác giả PGS. Mai Long, NXB Y học Hà Nội) [3].

1.3. Nội dung môn Hoá Lý Dược

Nội dung của Hóa Lý Dược là một phần kiến thức cơ sở cần thiết đối với dược sĩ thuộc các chuyên ngành dược khác nhau:

– Các đại lượng nhiệt động, tính chất cơ lý, hóa lý của tá dược, dung môi, dược chất là thước đo kỹ thuật trong Công nghệ Dược và Bảo chế thuốc.

– Đặc điểm cấu trúc, tính chất hóa lý của các hệ phân tán như dung dịch, hỗn dịch, nhũ tương, hệ keo, hệ chứa các tiểu phân nano liên quan đến hiệu lực điều trị và độ an toàn của thuốc, là cơ sở để nghiên cứu thiết kế dạng bào chế của thuốc và quản lý chất lượng thuốc.

– Độ tan, sự phân bố chất tan, hấp phụ, điện hóa học, động học xúc tác là cơ sở lý thuyết của các phương pháp phân tích hóa lý ứng dụng trong kiểm nghiệm thuốc, độc chất, chiết xuất hoạt chất khi nghiên cứu dược liệu, sinh dược học, dược động học.

Người đi đầu xây dựng học thuật áp dụng các nguyên tắc hóa lý cho lý thuyết và thực hành của khoa học Dược là *Alfred N. Martin* với cuốn sách “Dược Vật lý: Các nguyên tắc hóa lý áp dụng trong khoa học Dược” xuất bản lần đầu ở Mỹ năm 1960, được các học trò của ông tái bản lần thứ 5 năm 2006 và lần thứ 6 năm 2011 để ghi nhớ công lao của ông [14].

Tài liệu “Các nguyên tắc hóa lý của Dược học” được xuất bản lần thứ nhất ở Anh năm 1981, tác giả *A.T.Florence* và *D.Attwood*, sau đó đã được tái bản nhiều lần với mục đích cung cấp kiến thức cơ bản của hóa lý cần cho thiết kế các dạng thuốc và sử dụng thuốc [11].

Trong nước, trường Đại học Dược Hà Nội [1] đã có một số tài liệu giảng dạy: “Hoá Lý Dược” (Đào Minh Đức, Phạm Văn Nguyên, Nguyễn Quang Thường, Nguyễn Thị Thom, 1997), “Hoá Lý Dược” (Đào Minh Đức, 2004), “Thực tập Hoá Lý” (Đào Minh Đức, Nguyễn Thị Thom, 2004). Khoa Dược của trường Đại học Y Dược Thành phố Hồ Chí Minh có tài liệu “Hóa Lý Dược” (Đỗ Minh Quang, 2010) [7]. Hiện nay nội dung Hóa Lý Dược cần được cập nhật bổ sung kiến thức khoa học hiện đại trong những năm gần đây nhằm phục vụ tốt cho công tác đào tạo dược sĩ.

2. MỘT SỐ KHÁI NIỆM NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC TRONG HÓA LÝ

Nhiệt động lực học là một ngành khoa học trong Hóa Lý, quan tâm đến mối quan hệ định lượng giữa nhiệt năng và các dạng khác của năng lượng bao gồm: cơ năng, hóa năng, điện năng, năng lượng bức xạ... Sự chuyển hóa giữa các dạng năng lượng này được sử dụng để giải thích các quá trình hóa lý xảy ra trong các hệ cân bằng nói chung và được học nói riêng.

2.1. Khái niệm về các hệ, các trạng thái

2.1.1. Khái niệm về các hệ

Hệ nhiệt động là một vật thể hay một tập hợp các vật thể được khảo sát, bao gồm một số lớn các tiểu phân (phân tử, nguyên tử, electron...) có kích thước không gian và thời gian tồn tại đủ lớn để có thể tiến hành các phép đo thông thường các thông số đặc trưng cho trạng thái của hệ (như nhiệt độ, áp suất, thể tích...). Các vật thể nằm xung quanh được gọi là môi trường ngoài.

Hệ cô lập là hệ không trao đổi năng lượng và vật chất với môi trường bên ngoài. *Hệ kín* là hệ không trao đổi vật chất nhưng có trao đổi năng lượng với môi trường ngoài. *Hệ hở* là hệ có khả năng trao đổi vật chất và năng lượng với môi trường ngoài.

Thể tích của hệ kín và hệ hở có thể thay đổi. Ví dụ: phản ứng giữa Zn và HCl sinh H_2 trong 1 bình kín tạo áp suất có vô cách nhiệt, vật chất và năng lượng không trao đổi được với bên ngoài, là hệ cô lập. Cũng phản ứng trên nếu thực hiện trong một xy lanh có piston, năng lượng có thể được trao đổi với môi trường dưới dạng sinh công do dẫn nở thể tích, nhưng vật chất (H_2) không trao đổi được với bên ngoài, hệ là hệ kín. Nếu phản ứng trên xảy ra trong một bình hở, hệ là hệ hở.

Ngoài các khái niệm trên còn có các khái niệm thường gặp trong hoá lý như sau:

Hệ phân tán là hệ bao gồm các tiểu phân phân tán và môi trường phân tán, trong đó môi trường phân tán có tính liên tục, không bị phân chia, còn tiểu phân phân tán có tính gián đoạn, tách biệt khỏi nhau và được phân bố trong môi trường phân tán. Dựa trên sự phân loại theo kích thước tiểu phân, hệ phân tán được phân biệt thành các hệ khác nhau, bao gồm hệ phân tán phân tử (dung dịch), hệ keo và hệ phân tán thô (hỗn dịch, nhũ tương).

Dung dịch là hệ phân tán chứa các tiểu phân phân tán là phân tử, nguyên tử và ion có kích thước nhỏ hơn nanomet.

Hệ keo là hệ phân tán chứa các tiểu phân phân tán có kích thước từ 1nm tới 0,5 μ m. Cần lưu ý dung dịch polyme và các chất phân tử lớn có chứa các tiểu phân phân tán có chiều dài lớn hơn kích thước tiểu phân keo, nhưng bản chất là dung dịch thật, có các tính chất của dung dịch nhưng cũng có một số tính chất của hệ keo. Hệ keo ở trạng thái lỏng có thể gọi là dịch keo, không gọi là dung dịch keo.

Hệ phân tán thô chứa các tiểu phân có kích thước lớn hơn 0,5 μ m, trong đó hỗn dịch là hệ chứa các tiểu phân phân tán là chất rắn, nhũ tương là hệ chứa các tiểu phân phân tán là chất lỏng. Môi trường phân tán trong hỗn dịch, nhũ tương thường là chất

lỏng. Tuy nhiên, khái niệm cấu trúc hỗn dịch, cấu trúc nhũ tương có thể mở rộng cho hệ có môi trường phân tán ở trạng thái bán rắn, như thuốc mỡ có vaselin, thuốc đạn có bơ ca cao, polyme... Các dạng thuốc này có cấu trúc hỗn dịch khi dược chất là chất rắn không tan trong vaselin, bơ cacao hoặc có cấu trúc nhũ tương khi dược chất là chất lỏng hay dung dịch lỏng không tan trong vaselin, bơ cacao phân tán thành các tiểu phân nhỏ trong môi trường phân tán.

Các hệ phân tán khi chứa các tiểu phân phân tán rất nhỏ, phân loại theo trạng thái của tiểu phân rắn (R), lỏng (L), khí (K) có các tên gọi tương ứng: hệ rắn trong khí (viết tắt R/K) - khói, bụi, L/K - sương, K/L - bọt, K/R - bọt rắn, R/L - hỗn dịch, bột nhão; L/R - nhũ tương rắn; R/R - hỗn dịch rắn; L/L - nhũ tương.

Các hệ vi tiểu phân xét về cấu trúc được phân loại thành vi cầu, vi nang và liposom. Vi nang là tiểu phân có vỏ bao bọc một hay nhiều nhân. Vi cầu là tiểu phân hình cầu cấu trúc đồng nhất. Liposom là tiểu phân hình cầu tạo bởi một hay nhiều lớp lipid kép lồng vào nhau, cách nhau bởi các ngăn nước hoặc dung dịch nước.

Đặc điểm cấu trúc, tính chất hóa lý của các hệ phân tán nêu trên sẽ được xem xét ở các chương sau.

Hệ đồng thể là hệ trong đó không tồn tại các bề mặt phân chia, các tính chất của hệ không thay đổi hoặc thay đổi liên tục từ điểm này đến điểm khác trong hệ. Dung dịch là một ví dụ về hệ đồng thể. Pha là tập hợp những phần đồng thể giống nhau, giới hạn với các phần khác bởi bề mặt phân chia hay bề mặt tiếp xúc, liên bề mặt hai pha. Như vậy hệ đồng thể chỉ có một pha.

Hệ dị thể ngược lại với hệ đồng thể, trong hệ có bề mặt phân chia, tính chất của các phần trong hệ khác nhau và biến đổi một cách đột biến qua bề mặt phân chia. Ví dụ: hỗn hợp nước đá với nước lỏng, hỗn hợp muối tan quá bão hòa chứa pha rắn - tinh thể và pha lỏng - dung dịch, là các hệ dị thể.

Hệ đồng nhất là hệ có thành phần và tính chất ở mọi phần của hệ như nhau. Ngược lại là *hệ không đồng nhất*.

Hệ đồng thể có thể đồng nhất hoặc không đồng nhất. Ví dụ dung dịch lỏng là hệ đồng thể nhưng các chất tan chưa được phân tán đều, nồng độ, tỉ trọng trong các phần của dung dịch không như nhau, nhiệt độ trên lớp bề mặt khác với lớp dưới..., dung dịch sẽ là hệ không đồng nhất.

Khái niệm đồng thể, dị thể, đồng nhất, không đồng nhất thường gặp trong Dược học. Ví dụ, khi hoà tan đường saccharose, glucose trong nước bằng cách hoà tan nguội (treo túi đường ngập trên phần trên của nước không khuấy trộn). Sau khi đường đã hoà tan hết bỏ túi vải thu được dung dịch đường là hệ đồng thể nhưng không đồng nhất, chỉ đồng nhất sau khi khuấy trộn kỹ. Tương tự khi hoà tan các keo bạc để làm thuốc nhỏ mắt, thuốc nhỏ mũi bằng cách rắc các mảnh nhỏ keo bạc lên bề mặt nước, sau khoảng mười phút thu được dung dịch đồng thể, chỉ đồng nhất sau khi khuấy. Như vậy dung dịch thuốc khi điều chế là hệ đồng thể nhưng chưa chắc đã đồng nhất nếu không khuấy kỹ.

Khái niệm đồng nhất trong ngành Dược có nghĩa rộng hơn, liên quan tới chất lượng thuốc, sự đồng đều giữa các lô sản xuất, giữa các đơn vị phân liều thuốc. Thuốc

bột chứa nhiều loại dược chất, tá dược là khối bột đồng nhất. Khối bột, khối hạt đem dập viên cần phải đảm bảo đồng nhất: các tính chất (độ ẩm, tỉ trọng, độ trơn chảy, độ chịu nén, hàm lượng dược chất, phân bố kích thước tiểu phân...) của các phần ở mọi vị trí trong khối bột phải như nhau. Độ đồng nhất của khối bột, hạt cốm đem dập viên sẽ quyết định chất lượng của viên nén như đảm bảo độ chính xác phân liều, độ đồng đều giải phóng dược chất...

Diễn hình về hệ dị thể là các hệ phân tán thô, như hỗn dịch, nhũ tương. Yêu cầu về cảm quan phải đồng nhất. Với hỗn dịch, nhũ tương lỏng phải lắc đều trước khi dùng để đảm bảo đồng nhất.

2.1.2. Khái niệm về các trạng thái

Trạng thái nhiệt động là trạng thái vĩ mô của hệ được xác định bằng tập hợp tất cả các tính chất lý học và hoá học của nó, có thể đo được trực tiếp hay gián tiếp (như: khối lượng, thể tích, nhiệt độ, áp suất, nồng độ dung dịch...). Sự thay đổi bất kỳ tính chất nào của hệ đều dẫn đến sự thay đổi trạng thái nhiệt động của hệ.

Trạng thái cân bằng nhiệt động là trạng thái có các tính chất đặc trưng cho hệ không thay đổi theo thời gian.

Trạng thái tồn tại là thuật ngữ dùng để chỉ dạng tồn tại của vật chất ở thể rắn, thể lỏng, thể khí và thể bán rắn.

Trạng thái tập hợp là thuật ngữ dùng để chỉ cấu trúc của hệ bao gồm các đặc tính của các tiểu phân phân tán và môi trường phân tán về cấu tạo, kích thước, cách sắp xếp phân bố.

Trạng thái chuẩn của chất và điều kiện chuẩn: để có sự đối chiếu thống nhất giữa các đại lượng nhiệt động cũng như các số liệu nhiệt hóa học, điều kiện chuẩn được quy ước: áp suất $1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa} = 0,98623\text{ atm}$ và nhiệt độ $25^\circ\text{C} = 298,15\text{ K}$. Trạng thái chuẩn của chất là trạng thái thực của chất đó dạng nguyên chất bền và thường gặp nhất, chỉ quy định ở áp suất 1 bar, không bắt buộc nhiệt độ phải ở 25°C . Nếu nhiệt độ 25°C ta có trạng thái chuẩn của chất đó ở nhiệt độ chuẩn. Ví dụ trạng thái chuẩn của carbon là than chì không phải là kim cương, của oxy là O_2 không phải là O_3 ...

Các đại lượng nhiệt động chuẩn được ký hiệu thêm số 0 ở bên phải phía trên, chỉ điều kiện áp suất chuẩn, giá trị của nhiệt độ được ghi bên phải phía dưới. Ví dụ ΔH_{298}^0 là nhiệt hình thành chuẩn ở nhiệt độ chuẩn, ΔH_T^0 là nhiệt hình thành chuẩn ở nhiệt độ T.

2.2. Khái niệm về các quá trình, hàm và thông số

2.2.1. Khái niệm về các quá trình

Quá trình nhiệt động là sự thay đổi trạng thái nhiệt động của hệ. Khi hệ chuyển từ trạng thái này sang trạng thái khác, hệ đã thực hiện một quá trình.

Quá trình vòng kín hay chu trình là quá trình hệ xuất phát từ trạng thái ban đầu, đi qua một loạt các trạng thái trung gian, cuối cùng lại trở lại trạng thái ban đầu.

Quá trình hở là quá trình trong đó trạng thái đầu và cuối của hệ không trùng nhau.

Quá trình cân bằng là quá trình đi qua hàng loạt các trạng thái cân bằng hay các trạng thái chỉ sai lệch vô cùng nhỏ so với trạng thái cân bằng. Do đó những thông số nhiệt động của hệ khi thực hiện quá trình cân bằng không biến đổi hoặc biến đổi vô cùng chậm. Quá trình cân bằng còn được gọi là quá trình gần tĩnh.

Quá trình thuận nghịch là quá trình hệ có thể trở về trạng thái đầu theo đúng con đường nó đi qua mà không để lại một biến đổi nào trong môi trường.

2.2.2. Khái niệm về các hàm và thông số

Thông số nhiệt động bao gồm thông số trạng thái và thông số quá trình.

Một đại lượng nhiệt động là *hàm trạng thái* của hệ nếu sự biến thiên của đại lượng đó không phụ thuộc vào đường đi hay cách tiến hành quá trình, chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối của hệ. Những đại lượng vật lý, hoá lý đặc trưng cho trạng thái như thể tích V , áp suất P , nhiệt độ T , nội năng U , hoá thế μ ... là các thông số trạng thái. Các đại lượng đặc trưng cho quá trình như nhiệt q , công A là các thông số quá trình không phải là hàm trạng thái, do q và A có sự phụ thuộc vào cách tiến hành quá trình ngoài sự phụ thuộc vào trạng thái đầu và cuối của hệ.

Thông số khuếch độ là những thông số tỷ lệ thuận với khối lượng ví dụ như thể tích, trọng lượng, năng lượng. Đối với một hệ đồng nhất thông số khuếch độ của hệ có tính chất cộng tính có giá trị bằng tổng các giá trị của từng phần.

Thông số cường độ là các thông số không phụ thuộc vào khối lượng và không có tính chất cộng tính, biểu thị đặc tính chung của toàn hệ, giống nhau ở các phần của hệ khi hệ đồng nhất và ở trạng thái cân bằng. Ví dụ: nhiệt độ, áp suất, nồng độ...

Cần lưu ý, thông số nhiệt động học của một hệ chỉ có ý nghĩa khi hệ ở trạng thái cân bằng.

Trong các biểu thức quy ước dùng ký hiệu δ để chỉ lượng vô cùng nhỏ của các đại lượng không phải là hàm trạng thái, còn ký hiệu d (hay ∂) chỉ những biến thiên vô cùng nhỏ của các đại lượng là hàm trạng thái. Ví dụ: δq , δA , dT , dV ...

3. CÁC ĐẠI LƯỢNG CƠ BẢN TRONG NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

Một số các đại lượng nhiệt động cơ bản thường gặp trong Hóa Lý như nội năng, enthalpy, entropy, thế đẳng áp, thế hóa học... Biểu thức của các đại lượng nhiệt động được thiết lập từ các biểu thức toán học của nguyên lý 1, nguyên lý 2 nhiệt động học.

3.1. Nội năng - hiệu ứng nhiệt của quá trình đẳng nhiệt đẳng tích

Năng lượng là thước đo sự vận động của vật chất trong mọi biến đổi của nó. Nội dung cơ bản của nguyên lý thứ nhất là sự bảo toàn và biến hoá năng lượng, áp dụng cho các quá trình có trao đổi nhiệt, có thể phát biểu như sau:

“Trong một quá trình bất kỳ nhiệt q do hệ hấp thụ dùng để tăng nội năng ΔU và sinh công A ”.

Biểu thức toán học của nguyên lý 1 có thể viết dưới dạng:

$$q = \Delta U + A \quad (1.1)$$

Hay $\delta q = dU + \delta A.$

3.1.1. Biểu thức của nội năng

Từ biểu thức của nguyên lý 1 ta có biểu thức của nội năng:

$$\Delta U = q - A \quad (1.2)$$

Hay $dU = \delta q - \delta A.$

Nội năng là năng lượng dự trữ trong hệ bao gồm năng lượng chuyển động tịnh tiến, chuyển động quay của các phân tử, năng lượng dự trữ trong các nguyên tử và nhóm nguyên tử trong phân tử, năng lượng của các mức electron, năng lượng hạt nhân và năng lượng tương tác giữa các phân tử.

3.1.2. Tính chất và ý nghĩa của nội năng

Trong định nghĩa và biểu thức của nội năng, q và A phụ thuộc vào khối lượng của hệ cho thấy nội năng là một thuộc tính (hay thông số) khuếch độ của hệ.

Nội năng là một hàm trạng thái của hệ do biến thiên của nội năng chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối của hệ. Trong biểu thức vi phân của nội năng δq , δA không phải là vi phân toàn phần nhưng $dU = \delta q - \delta A$ là một vi phân toàn phần.

Trong quá trình đẳng tích, đẳng nhiệt biến thiên nội năng bằng hiệu ứng nhiệt của quá trình đẳng tích $q_V = \Delta U$ do không có sự giãn nở, không sinh công. Toàn bộ nhiệt do hệ hấp thụ dùng để tăng nội năng của hệ.

3.2. Enthalpy - hiệu ứng nhiệt của quá trình đẳng nhiệt đẳng áp

3.2.1. Biểu thức của Enthalpy

Trong quá trình đẳng nhiệt, đẳng áp có thể viết biểu thức (1.1) của nguyên lý 1 như sau:

$$q_P = \Delta U + P\Delta V = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta(U + PV)$$

Đặt $U + PV = H$ ta có một đại lượng mới H có tên gọi là Enthalpy. Gốc từ Hy Lạp "enthal" nghĩa là "bên trong, ẩn chứa" nên có tài liệu gọi Enthalpy là nhiệt ẩn chứa của hệ. Biểu thức của Enthalpy như sau:

$$H = U + PV \quad (1.3)$$

Hay $dH = dU + PdV + VdP.$

3.2.2. Tính chất và ý nghĩa của Enthalpy

Tương tự như nội năng, Enthalpy là một hàm trạng thái, là một thông số khuếch độ tỷ lệ với khối lượng của hệ. Biến thiên Enthalpy bằng hiệu ứng nhiệt trong quá trình đẳng áp, đẳng nhiệt. Ý nghĩa của Enthalpy gắn liền với ý nghĩa của hiệu ứng nhiệt và định luật Hess.

Trên cơ sở của hai biểu thức $\Delta U = q_V$, $\Delta H = q_P$ và tính chất của hàm trạng thái, định luật Hess được xây dựng và phát biểu như sau:

“Hiệu ứng nhiệt đẳng tích đẳng nhiệt và hiệu ứng nhiệt đẳng áp đẳng nhiệt của một phản ứng hoá học không phụ thuộc vào cách tiến hành và cơ chế của phản ứng, nghĩa là không phụ thuộc vào các giai đoạn phản ứng trung gian, mà được xác định bởi bản chất và trạng thái của các chất đầu và các chất cuối của hệ”.

Khi không thể đo trực tiếp hiệu ứng nhiệt của một phản ứng, định luật Hess cho phép dễ dàng tính toán được hiệu ứng nhiệt: nhiệt hình thành (*sinh nhiệt*) và nhiệt đốt cháy (*thieu nhiệt*) của các chất hoá học.

Nhiệt hình thành của một số chất hữu cơ ở điều kiện tiêu chuẩn (ΔH_{f25}^0 , kcal/mol) được nêu trong bảng 1.1.

Bảng 1.1. Nhiệt hình thành chuẩn (kCal/mol) của một số chất hữu cơ ở 25°C

CHẤT	TRẠNG THÁI	ΔH_{f25}^0	CHẤT	TRẠNG THÁI	ΔH_{f25}^0
Acid acetic	Lỏng	-115,72	Glycin	Rắn	-128,39
Acetaldehyd	Khí	-58,99	Ion glycinate	Dung dịch nước	-114,39
Aceton	Lỏng	-58,99	Glycylglycin	Rắn	-178,29
L-alanin	Rắn	-134,49	Glycylglycinat	Dung dịch nước	-164,88
Ion L-alanin	Dung dịch nước	-133,34	Acid L(+)-lactic	Rắn	-165,87
Ion L-alaninat	Dung dịch nước	-121,79	Ion L(+)-lactat	Dung dịch nước	-164,10
L-arginin	Rắn	-148,59	α -lactose	Rắn	-530,97
Acid DL-aspartic	Rắn	-233,49	β -lactose	Rắn	-534,58
Acid L-aspartic	Rắn	-232,43	DL-leucin	Rắn	-155,29
Acid oleic	Rắn	-178,9	L-leucin	Rắn	-154,59
Ion L-aspartat	Dung dịch nước	-216,49	Ion L-leucinat	Dung dịch nước	-143,54
Benzen	Lỏng	11,72	Acid L-malic	Rắn	-263,69
Acid butyric	Lỏng	-127,89	Ion L-malat	Dung dịch nước	-201,39
Ion butyrat	Dung dịch nước	-127,99	α -maltose	Dung dịch nước	-534,93
Carbonic	Khí	-94,04	β -maltose	Dung dịch nước	-534,81
Acid citric	Rắn	-368,98	Methanol	Lỏng	-57,04
Ion citrat	Dung dịch nước	-362,10	L-methionin	Rắn	-181,89
Creatin	Rắn	-128,21	Acid oxaloacetic	Rắn	-235,29
L-cystein	Rắn	-127,29	Ion oxaloacetat	Dung dịch nước	-189,59
L-cystin	Rắn	-249,59	Acid palmitic	Rắn	-212,89
Ethanol	Lỏng	-66,20	Acid pyruvic	Lỏng	-139,99
Ethyl acetat	Lỏng	-115,19	Ion pyruvat	Dung dịch nước	-142,49
Acid formic	Lỏng	-97,80	2-propanol	Lỏng	-75,97
Ion format	Dung dịch nước	-97,99	Acid succinic	Rắn	-224,85
Acid fumaric	Rắn	-193,74	Ion succinat	Dung dịch nước	-217,17
Ion fumarat	Dung dịch nước	-185,79	Sucrose	Rắn	-530,97
α -D-glucose	Rắn	-304,59	DL-valin	Rắn	-147,69
β -D-glucose	Rắn	-303,06	L-valin	Rắn	-147,69
Glycerin	Lỏng	-160,29	Methyl oleat	Lỏng	-174,2
Acid L-glutamic	Rắn	-241,19	Ion L-valinat	Dung dịch nước	-135,61
Ion L-glutamat	Dung dịch nước	-224,59	Nước	Lỏng	-68,32

Các quá trình thường xảy ra trong điều kiện đẳng áp, đẳng nhiệt cho nên biến thiên Enthalpy của quá trình đẳng áp là thước đo của quá trình biến đổi hóa học, các quá trình chuyển pha. Ý nghĩa của Enthalpy được thấy rõ trong nhiều phương trình nhiệt động học như phương trình Van't Hoff, phương trình Clausius – Clapeyron được xét kỹ ở cuối chương.

3.3. Entropy - tiêu chuẩn tự diễn biến trong hệ cô lập

3.3.1. Biểu thức của Entropy

Nội dung cơ bản của nguyên lý 2 phát biểu về chiều hướng và mức độ xảy ra (điều kiện cân bằng) của các quá trình. Phát biểu đơn giản: nhiệt không thể tự truyền từ vật lạnh sang vật nóng hơn, hoặc không thể chế tạo được động cơ hoạt động theo chu trình chuyển hoàn toàn nhiệt thành công mà không mất nhiệt cho môi trường.

Biểu thức toán học của nguyên lý 2 đối với một chu trình:

$$\oint \frac{\delta q}{T} \leq 0 \quad (1.4)$$

Trong đó $\frac{\delta q}{T}$ là nguyên tố nhiệt thu gọn, dấu “=” ứng với chu trình thuận nghịch, dấu “<” ứng với chu trình không thuận nghịch.

Biểu thức của entropy được thiết lập từ nguyên lý 2 như sau:

Áp dụng biểu thức (1.4) của nguyên lý 2 nhiệt động học đối với chu trình thuận nghịch. Tổng nhiệt thu gọn của chu trình thuận nghịch bằng 0:

$$\text{Ta có: } \oint \frac{\delta q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta q_a}{T} + \int_2^1 \frac{\delta q_b}{T} = 0 \quad \text{suy ra} \quad \int_1^2 \frac{\delta q_a}{T} = - \int_2^1 \frac{\delta q_b}{T}$$

Biểu thức cho thấy tổng nhiệt thu gọn trong quá trình thuận nghịch từ trạng thái 1 sang 2 không phụ thuộc vào đường đi mà phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối. Điều đó có nghĩa là tổng nhiệt thu gọn trong quá trình thuận nghịch phải bằng biến thiên của một hàm trạng thái nào đó của hệ. H. Clausius đã đề nghị đặt tên hàm này là entropy (gốc từ Hy Lạp, “entropos” là diễn biến, biến hóa).

Hay:

$$\left(\frac{\delta q}{T} \right)_{\text{thuận nghịch}} = dS$$

$\int_1^2 \left(\frac{\delta q}{T} \right)_{\text{thuận nghịch}} = S_2 - S_1 = \Delta S$

Ta có biểu thức của entropy: $\Delta S = \frac{q}{T}$ hay $dS = \frac{\delta q}{T}$ (1.5)

Với quá trình thuận nghịch $\Delta S = \frac{q}{T}$ hay $dS = \frac{\delta q}{T}$

Với quá trình không thuận nghịch $\Delta S > \frac{q}{T}$ hay $dS > \frac{\delta q}{T}$

Như vậy biểu thức của nguyên lý 2 có thể viết ở dạng mới:

$$dS \geq \frac{\delta q}{T} \quad (1.6)$$

Do đó, biểu thức tổng quát của hai nguyên lý 1 và 2 từ (1.1) và (1.6) có dạng như sau:

$$TdS \geq dU + \delta A \quad (1.7)$$

3.3.2. Tính chất và ý nghĩa của Entropy

Tương tự như nội năng và enthalpy, entropy là thông số khuếch độ phụ thuộc vào khối lượng của hệ.

Như trên đã nêu về biểu thức (1.1) nguyên lý 1 không có sự phân biệt giữa quá trình thuận nghịch và không thuận nghịch, do đó không xác định được chiều của quá trình. Biểu thức (1.6) của entropy có sự khác nhau giữa quá trình thuận nghịch và không thuận nghịch, do đó nguyên lý 2 có khả năng xét đoán chiều diễn biến của quá trình.

Nếu trong hệ cô lập chỉ xảy ra quá trình thuận nghịch S của hệ không đổi ($S = \text{const}$, $\Delta S = 0$).

Nếu trong hệ cô lập xảy ra những quá trình không thuận nghịch S của hệ tăng ($\Delta S > 0$) và đạt tới cân bằng khi entropy cực đại ($S_{\max}$, $\Delta S = 0$, $dS = 0$, $d^2S < 0$).

Như vậy biến thiên entropy là tiêu chuẩn xét đoán chiều hướng tự diễn biến và mức độ (điều kiện cân bằng) của các quá trình trong hệ cô lập. Cần lưu ý biến thiên entropy của hệ không cô lập không có ý nghĩa xác định chiều của quá trình trong hệ, chỉ có thể biểu thị mức độ trật tự của hệ.

Entropy được coi là thước đo mức độ trật tự của hệ, bao gồm trật tự phân bố và trật tự chuyển động. Trật tự phân bố là số cách sắp xếp những phần tử trong một hệ có nhiều tiểu phân khác nhau. Trật tự chuyển động là số mức giống nhau về tốc độ và hướng chuyển động của các phần tử trong hệ.

Nếu hệ cô lập $\Delta S > 0$, entropy tăng, quá trình xảy ra dẫn đến mức độ trật tự nhỏ hơn, hay đến trạng thái "hỗn loạn" hơn.

Nếu hệ không cô lập khi ΔS của hệ dương hay âm đều không có thể kết luận về chiều tự xảy ra của hệ, chỉ có thể nói rằng: nếu $\Delta S > 0$ hệ đi đến trạng thái có độ trật tự nhỏ hơn, nếu $\Delta S < 0$ hệ đi đến trạng thái có độ trật tự lớn hơn.

Ví dụ: benzen kết tinh ở 278°K , ΔS quá trình kết tinh là $-35,71\text{J/mol.K}$ chứng tỏ benzen ở trạng thái rắn có độ trật tự lớn hơn ở trạng thái lỏng.

Đun nóng Al từ 298°K đến 873°K , $\Delta S = 28,65\text{J/mol.K}$, chứng tỏ Al ở 298°K có độ trật tự lớn hơn ở 873°K .

Xác suất nhiệt động của một hệ phân tử là số trạng thái vi mô, hay là số cách sắp xếp khác nhau của các phân tử ở các mức năng lượng khác nhau ứng với một giá trị năng lượng chung của hệ. Giữa entropy và xác suất nhiệt động W có quan hệ:

$$S = k \ln W \quad (1.8)$$

Trong đó k là hằng số Boltzmann, $k = \frac{R}{N_0}$

R là hằng số khí, N_0 là số Avogadro.

Biến thiên entropy ở điều kiện tiêu chuẩn (cal/mol.K) của một số chất được nêu trong bảng 1.2.

Bảng 1.2. Entropy chuẩn (cal/mol.K) của một số chất hữu cơ ở 25°C

CHẤT	TRẠNG THÁI	ΔS_{25}^0	CHẤT	TRẠNG THÁI	ΔS_{25}^0
Acid acetic	Lỏng	38,20	Ion fumarat	Dung dịch nước	25,20
Acetaldehyd	Khí	63,15	α -D-Glucose	Rắn	50,70
Aceton	Lỏng	47,50	β -D-Glucose	Rắn	54,50
L-alanin	Rắn	30,88	Glycerol	Lỏng	48,90
Ion L-alanin	Dung dịch nước	45,90	Acid L-glutamic	Rắn	44,98
Ion L-alaninat	Dung dịch nước	29,10	L-glutamat	Dung dịch nước	30,50
L-arginin	Rắn	59,90	Glycin	Rắn	24,74
Acid L-aspartic	Rắn	40,66	Glycylglycin	Rắn	45,40
Ion acid L-aspartic	Dung dịch nước	54,80	Acid L(+)-lactic	Rắn	34,30
Ion L-Aspartat	Dung dịch nước	21,50	α -lactose	Rắn	92,30
Benzen	Lỏng	29,76	DL-leucin	Rắn	49,50
Acid butyric	Lỏng	54,10	L-leucin	Rắn	50,10
Carbonic	Khí	51,05	Ion L-leucinat	Dung dịch nước	39,30
Ion citrat	Dung dịch nước	22,00	α -maltose	Rắn	96,40
Creatin	Rắn	45,30	β -maltose	Rắn	95,70
L-Cystein	Rắn	40,60	Methanol	Lỏng	30,30
L-Cystin	Rắn	67,06	L-methionin	Rắn	55,32
Enthanol	Lỏng	38,49	2-propanol	Lỏng	43,16
Ethyl acetat	Lỏng	62,80	Acid Succinic	Rắn	42,00
Acid formic	Rắn	30,82	Sucrose	Rắn	86,10
Ion format	Dung dịch nước	21,90	L-valin	Rắn	42,72
Acid fumaric	Rắn	39,70	Nước	Lỏng	16,70

Giống như nội năng và enthalpy, về nguyên tắc có thể dùng entropy để dự đoán quá trình với các điều kiện diễn biến như sau:

$\Delta S_{\text{hệ}} + \Delta S_{\text{môi trường xung quanh}} = 0$, hệ ở trạng thái cân bằng.

$\Delta S_{\text{hệ}} + \Delta S_{\text{môi trường xung quanh}} > 0$, quá trình tự xảy ra trong hệ.

$\Delta S_{\text{hệ}} + \Delta S_{\text{môi trường xung quanh}} < 0$, quá trình không tự xảy ra.

Trong các quá trình sinh học (xảy ra trong thực vật và động vật), rất khó xác định được biến thiên entropy của hệ và của môi trường xung quanh, do đó cần dùng các đại lượng khác để dự đoán điều kiện xảy ra của các quá trình trong hệ không cô lập.

3.4. Thế đẳng áp đẳng nhiệt - tiêu chuẩn diễn biến trong hệ không cô lập

Trong thực tế thường gặp những quá trình xảy ra trong hệ không cô lập. Để thuận tiện cho việc xét chiều hướng và điều kiện cân bằng của các quá trình đó, người ta không dùng entropy mà dùng các hàm khác thích hợp hơn. Đó là thế đẳng áp đẳng nhiệt và thế đẳng tích đẳng nhiệt thường được gọi tắt là thế đẳng áp và thế đẳng tích.

3.4.1. Biểu thức của thế đẳng áp

Biểu thức của thế đẳng áp có xuất xứ từ sự kết hợp nguyên lý 1 và nguyên lý 2 nhiệt động học trong quá trình đẳng áp đẳng nhiệt.

Theo nguyên lý 1 (1.1): $\delta q = dU + \delta A$.

Công A do hệ sinh ra gồm 2 phần: Công dẫn nờ PdV và công hữu ích A' (công điện, công từ, công tạo bề mặt...).

Nên: $\delta q = dU + PdV + \delta A'$

Mặt khác theo nguyên lý 2 (1.6) $\delta q \leq TdS$

Vậy: $\delta A' \leq TdS - dU - PdV$.

Khi $P, T = \text{const}$, với quá trình không thuận nghịch $\delta A' > d(U + PV - TS)$, với quá trình thuận nghịch $-\delta A' = d(U + PV - TS)$.

Đặt $U + PV - TS = G$ ta có một thế nhiệt động G gọi là thế đẳng áp đẳng nhiệt.

Do $H = U + PV$ nên $G = H - TS$. (1.9)

Như vậy biểu thức của thế đẳng áp là:

$G = U + PV - TS$ hay $dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP$. (1.10)

3.4.2. Tính chất và ý nghĩa của thế đẳng áp

Phương trình (1.9) cho thấy không phải toàn bộ năng lượng của hệ mà chỉ một phần có thể tự do chuyển thành các dạng năng lượng khác (nhiệt năng, cơ năng, điện năng...). Đại lượng TS được gọi là năng lượng ràng buộc bởi vì trong hệ bắt buộc phải có các tiểu phân có chuyển động nhiệt (T) và có trật tự phân bố và trật tự chuyển động (S), tích của hai đại lượng (TS) là năng lượng luôn tồn tại trong hệ. Phần năng lượng được giải phóng ra chính là G , vì vậy G được coi là năng lượng tự do Gibbs.

Biểu thức (1.9) cho thấy tính chất của thế đẳng áp là một hàm trạng thái, là thông số khuếch độ của hệ.

Biến thiên thế đẳng áp là tiêu chuẩn tự xảy ra và mức độ cân bằng của các quá trình trong hệ đẳng áp - đẳng nhiệt:

– *Quá trình thuận nghịch* khi $A' = -\Delta G$, nếu $A' > 0$ thì $\Delta G < 0$: quá trình tự xảy ra và có sinh công hữu ích.

– *Quá trình bất thuận nghịch* khi $A' < -\Delta G$, nếu $A' > 0$ thì $\Delta G < 0$ quá trình tự xảy ra và có sinh công hữu ích. Khi $A' = 0$, $\Delta G < 0$: quá trình tự xảy ra và không sinh công hữu ích.

Tóm lại với quá trình tự xảy ra luôn luôn có sự giảm G , $\Delta G < 0$; khi đạt đến trạng thái cân bằng G cực tiểu, $\Delta G = 0$.

3.5. Thế đẳng tích đẳng nhiệt - tiêu chuẩn diễn biến trong hệ không cô lập

3.5.1. Biểu thức của thế đẳng tích đẳng nhiệt

Biểu thức của hệ đẳng tích có xuất xứ từ sự kết hợp nguyên lý 1 và nguyên lý 2 nhiệt động học trong quá trình đẳng tích đẳng nhiệt.

$$dS \geq \frac{\delta q}{T}$$

Từ biểu thức (1.6) của nguyên lý 2:

Có thể viết $\delta q \leq TdS$ hay $q \leq T\Delta S$.

Từ biểu thức của nguyên lý 1: $q = \Delta U + A$ ta có $\Delta U = q - A$.

Thay $q < T\Delta S$ vào biểu thức trên và biến đổi, ta có:

$$A \leq T\Delta S - \Delta U$$

$$A \leq TS_2 - TS_1 - U_2 + U_1$$

$$A \leq (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2)$$

Đặt $F = U - TS$ (1.11)

Ta có một thế nhiệt động F được gọi là thế đẳng tích đẳng nhiệt.

3.5.2. Tính chất và ý nghĩa của thế đẳng tích

Tương tự như đối với thế đẳng áp phương trình $U = F + TS$ cho thấy nội năng của hệ chỉ có một phần chuyển thành công được giải phóng ra chính là thế đẳng tích F được gọi là năng lượng tự do của hệ. Thế đẳng tích là tiêu chuẩn xét đoán chiều tự xảy ra và điều kiện cân bằng của các quá trình đẳng tích - đẳng nhiệt.

Bảng 1.3. Năng lượng tự do hình thành (kcal/mol) của một số chất ở 25°C.

CHẤT	TRẠNG THÁI	ΔG_f^0	CHẤT	TRẠNG THÁI	ΔG_f^0
Acid acetic	Lỏng	-93,08	Glycerol	Lỏng	-114,60
Acetaldehyd	Khí	-33,24	Acid L-glutamic	Rắn	-174,69
Aceton	Lỏng	-36,70	Ion L-glutamat	Dung dịch nước	-153,79
L-alanin	Rắn	-88,48	Glycin	Rắn	-90,27
Ion L-alanin	Dung dịch nước	-91,91	Ion glycinate	Dung dịch nước	-77,46
Ion L-alaninat	Dung dịch nước	-75,25	Glycylglycin	Rắn	-117,47
L-arginin	Rắn	-156,99	Glycylglycinat	Dung dịch nước	-106,53
Acid DL-aspartic	Rắn	-174,29	Acid L(+)-lactic	Rắn	-125,05
Acid L-aspartic	Rắn	-174,31	Ion L(+)-lactat	Dung dịch nước	-123,49
Ion acid L-aspartic	Rắn	-175,39	α -lactose	Rắn	-374,48
L-aspartat ion	Dung dịch nước	-152,64	DL-leucin	Rắn	-85,70
Benzen	Lỏng	-41,30	L-leucin	Rắn	-85,20
Acid butyric	Lỏng	-90,60	Ion L-leucinat	Dung dịch nước	-70,89
Ion butyrate	Dung dịch nước	-88,92	α -maltose	Dung dịch nước	-376,08
Carbonic	Khí	-94,26	β -maltose	Dung dịch nước	-375,74
Ion citrate	Rắn	-277,88	Methanol	Lỏng	-39,75
Creatin	Rắn	-63,10	L-methionin	Rắn	-121,50
L-Cystein	Rắn	-81,90	Acid palmitic	Rắn	-108,80
L-Cystin	Rắn	-163,89	Ion pyruvat	Dung dịch nước	-41,00
Ethanol	Lỏng	-41,63	2-Propanol	Lỏng	-43,16
Ethyl acetate	Lỏng	-80,70	Acid succinic	Rắn	-42,00
Acid formic	Lỏng	-82,70	Ion succinat	Dung dịch nước	-22,20
Ion format	Dung dịch nước	-80,00	Sucrose	Rắn	-86,10
Acid fumaric	Rắn	-156,12	DL-valin	Rắn	-43,30
Ion fumarat	Dung dịch nước	-143,84	L-valin	Rắn	-42,72
α -D-glucose	Rắn	-217,62	Ion L-valine	Dung dịch nước	-57,40
β -D-glucose	Rắn	-217,22	Nước	Lỏng	-56,69

Trong hệ đẳng tích đẳng nhiệt quá trình thuận nghịch khi $A_{max} = -\Delta F$, nếu $\Delta F < 0$ quá trình tự xảy ra.

Quá trình không thuận nghịch khi $A < -\Delta F$, nếu $\Delta F < 0$ quá trình tự xảy ra. Khi quá trình đạt tới trạng thái cân bằng $\Delta F = 0$ và F đạt giá trị cực tiểu.

3.6. Hoá thế - biến thiên các hàm nhiệt động theo thành phần của hệ

Các phương trình, biểu thức viết cho các hàm nhiệt động nêu trên chỉ áp dụng cho hệ có thành phần và tỷ lệ giữa các pha không đổi. Trong thực tế thường gặp các hệ không đáp ứng yêu cầu này. Ví dụ: các phân tử chuyển từ pha lỏng sang pha hơi làm thay đổi thành phần và tỷ lệ giữa các pha, năng lượng chung của hệ cũng có thể thay đổi. Trong các phản ứng hoá học luôn luôn kèm theo sự tăng giảm số mol của các cấu tử có trong các

pha. Rõ ràng sự thay đổi thành phần hoá học hoặc lượng chất ảnh hưởng đến tất cả các tính chất nhiệt động học của hệ. Năm 1875, Gibbs đã đưa ra khái niệm thế hóa học (gọi tắt là hóa thế) khi xem xét biến thiên các hàm nhiệt động theo thành phần của hệ.

3.6.1. Biểu thức của hóa thế

Trong trường hợp có sự biến đổi số mol của các cấu tử trong hệ, các hàm nhiệt động được viết có thêm biến số mol (n):

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_i) \text{ hoặc } dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.12)$$

$$H = H(S, P, n_1, n_2, \dots, n_i) \text{ hoặc } dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.13)$$

$$F = F(T, V, n_1, n_2, \dots, n_i) \text{ hoặc } dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.14)$$

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i) \text{ hoặc } dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.15)$$

Trong các biểu thức nêu trên đại lượng μ_i là hoá thế của cấu tử i .

Từ các phương trình trên biểu thức của hoá thế có thể viết như sau:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j (j \neq i)} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j (j \neq i)} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j (j \neq i)} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j (j \neq i)} \quad (1.16)$$

Như vậy có thể định nghĩa hoá thế của cấu tử i là đạo hàm riêng của một trong các hàm đặc trưng U, H, F, G theo số mol của cấu tử i khi các thông số tương ứng và số mol của tất cả các cấu tử khác không đổi.

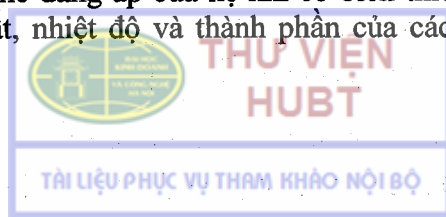
Trong thực tế, người ta thường biểu diễn hoá thế qua hàm của thế đẳng áp vì có định 2 thông số T, P dễ dàng hơn trong thực nghiệm.

Từ đó, có thể định nghĩa hoá thế đơn giản và thực tế hơn:

Hoá thế μ_i của chất i là biến thiên thế đẳng áp của hệ khi có biến thiên một mol chất i trong điều kiện giữ nguyên áp suất, nhiệt độ và thành phần của các chất khác trong hệ.

Khi đó biểu thức của hoá thế sẽ là:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j (j \neq i)} \quad (1.17)$$



Đại lượng về phải của biểu thức là thế đẳng áp mol riêng phần, như vậy hoá thế chính là thế đẳng áp mol riêng phần.

Ngoài ra, còn có thể giải thích việc chọn hàm của thế đẳng áp để xác định hoá thế như sau:

Từ các biểu thức vi phân của các hàm nhiệt động ta có:

$$dU = \sum_i \mu_i dn_i (S, V = \text{const})$$

$$dH = \sum_i \mu_i dn_i (S, P = \text{const})$$

$$dF = \sum_i \mu_i dn_i (S, T = \text{const})$$

Không thể lấy tích phân các biểu thức này vì không thể tự do thay đổi số mol của cấu tử i mà không làm thay đổi Entropy hoặc thể tích chung của hệ. Chỉ có biểu thức vi phân của thế đẳng áp có thể đáp ứng yêu cầu này.

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i (T, P = \text{const}) \quad \text{hay} \quad G = \sum_i \mu_i n_i \quad (1.18)$$

$$\text{Trong khi đó: } U \neq \sum_i \mu_i n_i, H \neq \sum_i \mu_i n_i, F \neq \sum_i \mu_i n_i$$

3.6.2. Tính chất và ý nghĩa của hóa thế

Việc đưa ra một đại lượng mới là hóa thế và cách thiết lập biểu thức cho thấy tính chất của hóa thế là thông số cường độ, động lực của sự biến đổi chất về bản chất hóa học cũng như về lượng chất. Hóa thế biểu thị khả năng tham gia phản ứng hoá học của một số chất, khả năng chuyển chất từ pha này sang pha khác, giống như nhiệt độ là động lực của sự truyền nhiệt, áp suất là động lực sinh công cơ học.

Khác với biến thiên entropy là tiêu chuẩn xét đoán chiều xảy ra của các quá trình trong hệ cô lập, biến thiên thế đẳng áp là tiêu chuẩn xét đoán chiều xảy ra của các quá trình trong hệ không cô lập có thành phần không thay đổi, hóa thế là tiêu chuẩn xét đoán chiều xảy ra trong hệ có sự thay đổi thành phần.

Chất sẽ chuyển từ pha 1 sang pha 2 nếu hoá thế của nó ở pha 1 lớn hơn ở pha 2 và sẽ đạt trạng thái cân bằng khi hoá thế của chúng ở 2 pha bằng nhau. Hoá thế có vai trò quan trọng trong nghiên cứu sản xuất thuốc, thiết kế công thức thuốc. Ví dụ, khi thiết kế lựa chọn công thức thuốc mỡ, cần đảm bảo hoá thế của dược chất trong pha thuốc mỡ lớn nhiều so với hoá thế của dược chất trong tổ chức dưới da nhằm tăng độ hấp thu của thuốc.

Trong các quá trình khi hệ đạt trạng thái cân bằng, hoá thế của một cấu tử bất kỳ trong hệ có giá trị như nhau trong mọi phần của hệ. Trong hệ phản ứng hóa học xảy ra

khi tổng hóa thế của các chất ban đầu lớn hơn tổng hóa thế của các chất cuối. Khi cân bằng tổng hóa thế các chất đầu và tổng hóa thế các chất cuối bằng nhau.

Hoá thế của một chất nguyên chất là thế đẳng áp của một mol chất đó. Từ (1.17) áp dụng cho một chất nguyên chất, ta có :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad G = \sum_i \mu_i n_i$$

Nếu hệ gồm một cấu tử rõ ràng ta thấy:

$$\mu = \frac{G}{n} \quad (1.19)$$

Trong trường hợp sự di chuyển khối lượng cấu tử từ phần này sang phần khác của hệ có kèm theo sự sinh các loại công khác (như công điện, công từ...) hoá thế của cấu tử bằng thế toàn phần trừ đi các công khác liên quan đến sự di chuyển của cấu tử. Tổng các công đã nêu và hóa thế được gọi là thế toàn phần của hệ.

Hoá thế là thước đo sự chuyển chất, nên có quan hệ với áp suất P và nồng độ C của chất, biểu thị bằng các phương trình đối với khí lý tưởng và dung dịch lý tưởng như sau:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i \quad (1.20)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i \quad (1.21)$$

μ_i^0 là hoá thế ở điều kiện nhiệt độ T , áp suất 1 atm.

Biểu thức của $\mu \sim P$ được thiết lập khi lấy đạo hàm.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V = \frac{RT}{P}$$

$$dG = RT \frac{dP}{P} = RT \ln P$$

$$G - G^0 = RT \ln P$$

Nếu tính theo đại lượng mol từ (1.19) : $\mu_i = \frac{G}{n_i}$ khi $n_i = 1$

Ta có : $\mu_1 - \mu_i^0 = G - G^0 = RT \ln P_i$ hay $\mu_1 = \mu_i^0 + RT \ln P_i$

Với khí thực và dung dịch thực, cần thay giá trị áp suất bằng hoạt áp, nồng độ bằng hoạt độ, là những đại lượng có sự điều chỉnh do có tương tác giữa các phân tử khí hoặc giữa các phân tử, ion trong dung dịch.

4. MỐI QUAN HỆ GIỮA CÁC ĐẠI LƯỢNG NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

4.1. Các thể nhiệt động - các hàm đặc trưng

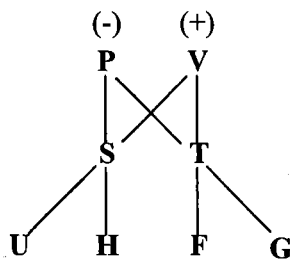
Thể nhiệt động: các đại lượng U, H, S, G, F nêu trên được gọi là các thể nhiệt động do các quá trình tự xảy ra theo chiều giảm các đại lượng này tương tự như khi vật rơi theo chiều giảm thế năng, dòng điện chạy từ nơi có điện thế cao đến nơi có điện thế thấp...

Hàm đặc trưng: các hàm nhiệt động (hay các thể nhiệt động) được gọi là một *hàm đặc trưng* nếu qua nó và đạo hàm các cấp của nó theo các biến số tương ứng có thể biểu thị đầy đủ các tính chất nhiệt động của hệ.

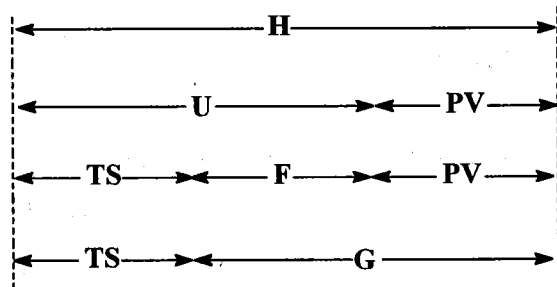
Có hai sơ đồ biểu diễn mối quan hệ giữa các hàm nhiệt động và các biến số tương ứng như trong sơ đồ 1.1 và sơ đồ 1.2.

Trong sơ đồ 1.1, hàng dưới cùng ghi các thông số năng lượng là hàm đặc trưng, hai hàng trên ghi cặp thông số liên hợp tương ứng: P liên hợp với V , S liên hợp với T .

Trong ba thông số cùng nằm trên một đường thẳng, một đại lượng là hàm đặc trưng, còn lại là cặp biến số tương ứng, ví dụ $S=S(U, V)$, $H=H(S, P)$, $U=U(S, V)$...



Sơ đồ 1.1. Liên hệ giữa các hàm đặc trưng và các biến số tương ứng



Sơ đồ 1.2. Tương quan giữa bốn thể nhiệt động

Giá trị của các thông số cường độ P, T hoặc khuếch độ S, V bằng đạo hàm bậc 1 của hàm đặc trưng tương ứng lấy theo biến số liên hợp với thông số cần tính, với hai thông số P, S ở cột bên trái cần thêm dấu trừ.

Các hàm U, H, F, G được chứng minh là các hàm đặc trưng và các tính chất nhiệt động biểu diễn qua nó được trình bày trong các phần dưới đây.

4.1.1. Nội năng $U=U(V, S)$

Vi phân của U theo các biến số tương ứng:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

So sánh với (1.7) $dU = TdS - PdV$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

Rút ra:

(1.22)

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (1.23)$$

và

Như đã biết, nhiệt dung C là tỉ số giữa lượng nhiệt cung cấp cho hệ và sự biến đổi tương ứng nhiệt độ của hệ: $C = \frac{\delta q}{dT}$. Ta có thể biểu thị nhiệt dung C_V qua đạo hàm bậc 2 của U .

Lấy đạo hàm bậc 2 của U theo S , ta có:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{T \partial T}{T \partial S} \right)_V = T \left(\frac{\partial T}{\partial q} \right)_V = \frac{T}{C_V}$$

Rút ra:

$$C_V = \frac{T}{\left(\partial^2 U / \partial S^2 \right)_V} \quad (1.24)$$

4.1.2. Enthalpy $H = H(S, P)$

Vi phân của H theo các biến số tương ứng :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP$$

So sánh với (1.3) : $H = U + PV$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

Thay (1.7) $dU = TdS - PdV$ vào phương trình ta được:

$$dH = TdS + VdP \quad (1.25)$$

Từ đó rút ra:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \quad (1.26)$$

Và

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \quad (1.27)$$

Lấy đạo hàm bậc 2 của H theo S ta có:

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P = \left(\frac{T \partial T}{T \partial S} \right)_P = T \left(\frac{\partial T}{\partial q} \right)_P = \frac{T}{C_P}$$

Rút ra:

$$C_P = \frac{T}{\left(\partial^2 H / \partial S^2 \right)_P} \quad (1.28)$$

4.1.3. Thế đẳng tích: $F = F(T, V)$

Vi phân của F theo các biến tương ứng:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV$$

So sánh với (1.13) $F = U - TS$

$$dF = dU - TdS - SdT$$



Thay (1.7) $dU = TdS - PdV$ vào phương trình ta được

$$dF = -PdV - SdT \quad (1.29)$$

Từ đó rút ra:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (1.30)$$

Và

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (1.31)$$

Lấy đạo hàm bậc 2 của F theo T ta có:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{T\partial S}{T\partial T}\right)_V = -\frac{1}{T}\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_V = -\frac{C_V}{T}$$

Rút ra:

$$C_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V \quad (1.32)$$

4.1.4. Thế đẳng áp $G = G(P, T)$

Vi phân của G theo các biến tương ứng :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP$$

So sánh với (1.10): $G = U - TS + PV$

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP$$

Thay (1.7) $dU = TdS - PdV$ vào phương trình ta được

$$dG = -SdT + VdP \quad (1.33)$$

Từ đó rút ra

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad (1.34)$$

Và

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \quad (1.35)$$

Lấy đạo hàm bậc 2 của G theo T ta có:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{T\partial S}{T\partial T}\right)_P = -\frac{1}{T}\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_P = -\frac{C_P}{T}$$

Rút ra:

$$C_P = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P$$

(1.36)

4.1.5. Entropy $S = S(U, V)$

Vi phân của S theo các biến số tương ứng :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV$$

So sánh với (1.7) $dU = TdS - PdV$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T}$$

Rút ra
$$T = \frac{1}{(\partial S / \partial U)_V} \quad (1.37)$$

Và
$$P = \frac{(\partial S / \partial V)_U}{(\partial S / \partial U)_V} \quad (1.38)$$

Trong các hàm đặc trưng nêu trên, hàm G có ứng dụng rộng rãi nhất, vì sử dụng hai thông số T, P thuận lợi hơn cả về mặt thực nghiệm.

Bài tập 1: xét điều kiện cân bằng và chuyển hóa giữa 2 dạng thù hình của carbon là than chì và kim cương. Ở điều kiện chuẩn 25°C , người ta xác định được $\Delta H^0 = 453,2\text{cal/mol}$; $\Delta S^0 = -0,778\text{cal/mol.K}$; $\Delta V = -1,91\text{cm}^3/\text{mol}$. Tính ΔG^0 và áp suất cần thiết để quá trình chuyển than chì thành kim cương có khả năng xảy ra ở 25°C .

Lời giải: $\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 = 685\text{cal/mol}$, với $T = 298^\circ\text{K}$

Nhận xét $\Delta G^0 > 0$, quá trình không tự xảy ra, ở $P_1 = 1\text{atm}$, áp suất cần nâng cao tới P_2 được tính như sau:

Từ (1.35) ta có:
$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = \Delta V$$

Hoặc $\Delta G_{P_2} - \Delta G_{P_1} = \Delta V(P_2 - P_1)$

Nếu đặt $\Delta G_{P_2} = 0$ thì $-\Delta G_{P_1} = \Delta V(P_2 - P_1)$

Với $\Delta V = -1,91\text{cm}^3/\text{mol}$, $1\text{cal} = 41,3\text{cm}^3.\text{atm}$

Suy ra $P_2 - P_1 = -\frac{\Delta G_{P_1}}{\Delta V}$; thay các giá trị đã có tính được $P_2 = 14816\text{atm}$

Như vậy, về lý thuyết ở áp suất cao hơn 15000atm , quá trình chuyển than chì thành kim cương tự xảy ra, mặc dù tốc độ rất chậm. Muốn tăng tốc độ phải tăng nhiệt độ và áp suất. Trong thực tế, quá trình được tiến hành cần có mặt chất xúc tác (Ni + Cr + ...) ở nhiệt độ trên 1500°C và áp suất khoảng 50000atm .

4.2. Các phương trình cơ bản của nhiệt động lực học

4.2.1. Phương trình Clausius - Clapeyron

Một mol chất tồn tại ở trạng thái cân bằng giữa hai pha, T và P của hai pha bằng nhau và không đổi. Khi có sự biến đổi dT và dP hệ chuyển đến trạng thái cân bằng mới:

$$dG_1 = dG_2$$

Thay biểu thức của dG (1.35) ta có $-S_1dT + V_1dP = -S_2dT + V_2dP$

Sau khi biến đổi đại số ta có:
$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (1.39)$$

Thay giá trị $\Delta S = \Delta H / T$ vào phương trình trên, ta có phương trình *Clausius – Clapeyron* dạng vi phân:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (1.40)$$

Trong đó, ΔH là nhiệt chuyển pha, ΔV là biến thiên thể tích của 1 mol chất khi chuyển pha.

Trong cân bằng lỏng - hơi: $\Delta V = V_{\text{hơi}} - V_{\text{lỏng}}$

Trong cân bằng hơi - rắn: $\Delta V = V_{\text{hơi}} - V_{\text{rắn}}$

Trong cân bằng lỏng - rắn: $\Delta V = V_{\text{lỏng}} - V_{\text{rắn}} = M(d'_{\text{lỏng}} - d'_{\text{rắn}})$, với M là trọng lượng phân tử, d là tỉ trọng của chất ở trạng thái tương ứng.

Bài tập 2: Để nước nóng chảy hoặc đóng băng ở -1°C , áp suất cần tăng thêm bao nhiêu? Cho biết nhiệt nóng chảy của nước đá ở 0°C là 80 cal/g , ở 0°C , thể tích riêng của nước lỏng $V_{\text{lỏng}} = 1,00013 \text{ cm}^3/\text{g}$ và của nước đá $V_{\text{rắn}} = 1,0907 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Lời giải: áp dụng phương trình (1.40)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{nóng chảy}}}{T\Delta V_{\text{nóng chảy}}} = \frac{80,41,3}{273,1(1,00013 - 1,0907)} = -134 \text{ atm} \quad (\text{với } 1 \text{ cal} = 41,3 \text{ cm}^3/\text{atm})$$

Ở -1°C , $\Delta T = -1\text{K}$, áp suất phải tăng thêm 134 atm , có nghĩa là nước có sự chuyển pha giữa hai pha lỏng và rắn ở -1°C (nóng chảy hay đóng băng) áp suất ở 135 atm . Điều này giải thích sự giãn nở của nước khi đóng băng trong các khe hốc núi đá cũng như trong các đường ống có sức phá hủy rất lớn đối với thiên nhiên và thiết bị máy móc.

Phương trình Clausius - Clapeyron có thể viết ở dạng tích phân với giả định ΔH là hằng số trong khoảng nhiệt độ T_1 đến T_2 .

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT \rightarrow \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1.41)$$

Phương trình Clapeyron - Clausius biểu diễn sự phụ thuộc của áp suất hơi bão hòa P vào nhiệt độ T ở trạng thái cân bằng giữa hai pha của một chất nguyên chất. Từ sự phụ thuộc đó, ta có thể xác định được nhiệt chuyển pha ΔH và sự phụ thuộc của nó vào nhiệt độ.

Bài tập 3: Tính nhiệt thăng hoa của iod, biết áp suất hơi bão hòa của iod rắn ở 45°C là $P_1 = 1,488 \text{ mmHg}$; ở 55°C là $P_2 = 3,084 \text{ mmHg}$.

Lời giải: áp dụng phương trình (1.41)

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R,2,303} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right); \lg \frac{3,084}{1,488} = \frac{\Delta H}{4,575} \left(\frac{1}{318} - \frac{1}{328} \right)$$

Tính được $\Delta H = 15.100 \text{ cal/mol}$

4.2.2. Phương trình Gibbs - Helmholtz

Với quá trình đẳng nhiệt đẳng áp giữa hai trạng thái 1 và 2

$$G_2 - G_1 = (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1)$$

Từ biểu thức (1.11) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ và (1.36) $S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$

Ta có :

$$\begin{aligned}
 -\Delta S &= -(S_2 - S_1) = \left(\frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_P \\
 -\Delta S &= \left[\frac{\partial(G_2 - G_1)}{\partial T} \right]_P = \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_P \\
 \Delta G &= \Delta H - T \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_P
 \end{aligned} \tag{1.42}$$

Đây là một dạng của phương trình Gibbs - Hemholtz.

Nếu hiệu ứng nhiệt coi như không thay đổi trong khoảng nhiệt độ $T_1 - T_2$ ta có thể tính được ΔG_{T_2} khi biết ΔG_{T_1} và ΔH theo phương trình dạng tích phân thu được qua các phép biến đổi như sau :

Phương trình (1.42) được biến đổi thành

$$T \left(\frac{d\Delta G}{dT} \right)_P - \Delta G = -\Delta H$$

Chia hai vế cho T^2 , ta được:

$$\frac{T \left(\frac{d\Delta G}{dT} \right)_P - \Delta G}{T^2} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

Vế trái của phương trình có dạng đạo hàm bậc nhất của u/v với $u = \Delta G$, $v = T$ theo công thức:

$$\left(\frac{u}{v} \right)' = \frac{vu' - uv'}{v^2} \text{ hay } \left(\frac{\Delta G}{T} \right)' = \frac{d(\Delta G/T)}{dT} = \frac{T \left(\frac{d\Delta G}{dT} \right)_P - \Delta G}{T^2}$$

Như vậy ta có:

$$\frac{d(\Delta G/T)}{dT} = -\frac{\Delta H}{T^2} \tag{1.43}$$

Sau khi phân ly biến số và lấy tích phân ta được phương trình dạng tích phân:

$$\Delta G_{T_2} = T_2 \left[\frac{\Delta G_{T_1}}{T_1} + \Delta H \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] \tag{1.44}$$

Bài tập 4: Tính biến thiên thế đẳng áp của một phản ứng ở $T^0 = 600^\circ\text{K}$, $P = 1\text{atm}$, biết hiệu ứng nhiệt và biến thiên thế đẳng áp của phản ứng ở 298°K , 1atm là $\Delta H_{298}^0 = 195894,88\text{J}$; $\Delta G_{298}^0 = 140289,00\text{J}$

Lời giải: Thay các số liệu ΔG_{T_1} , ΔH , T_1 , T_2 vào phương trình (1.44) dạng tích phân ở trên ta được $\Delta G_{600} = 83781\text{J}$

Phương trình Gibbs - Hemholtz viết cho thế đẳng tích đẳng nhiệt và cách thiết lập tương tự, đi từ các phương trình $F = U - TS$ và $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$

Ta được:

$$\Delta F = \Delta U + T \left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T} \right]_V \quad (1.45)$$

Công hữu ích cực đại $A' \max_{T,V} = -\Delta F$; $A' \max_{T,P} = -\Delta G$

Ta có:

$$A' \max_{T,V} = -\Delta U + T \left(\frac{\partial A' \max}{\partial T} \right)_V \quad (1.46)$$

$$A' \max_{T,P} = -\Delta H + T \left(\frac{\partial A' \max}{\partial T} \right)_P \quad (1.47)$$

Do đó phương trình Gibbs - Helmholtz cho phép tính được công hữu ích cực đại thông qua hiệu ứng nhiệt của quá trình (ΔU hoặc ΔH) và hệ số nhiệt của công đó. Ở đây hiệu ứng nhiệt của quá trình không thuận nghịch cho nên có thể nói phương trình Gibbs - Helmholtz cho phép đặt mối liên hệ giữa công hữu ích cực đại của một quá trình thuận nghịch và hiệu ứng nhiệt của cùng quá trình đó xảy ra không thuận nghịch.

Sự phụ thuộc của năng lượng tự do vào thể tích theo biểu thức (1.35) $\left(\frac{dG}{dP} \right)_T = V$ và phụ thuộc vào áp suất theo biểu thức (1.30) $\left(\frac{dF}{dV} \right)_T = -P$

Khi $T = \text{const}$, $dG = VdP$; $\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{P_1}^{P_2} VdP$

Với khí lý tưởng $V = nRT / P$, thay vào phương trình và lấy tích phân:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} \quad \Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = 2,303 \cdot nRT \lg \frac{P_2}{P_1} \quad (1.48)$$

Đối với chất tan trong dung dịch, khi thay đổi nồng độ hay hoạt độ từ a_1 đến a_2 , biến thiên năng lượng tự do là: $\Delta G = nRT \ln \frac{a_2}{a_1} = 2,303 \cdot nRT \lg \frac{a_2}{a_1}$ (1.49)

Bài tập 5: Nồng độ ure trong huyết tương là 0,005mol/lit, nồng độ ure trong nước tiểu là 0,333mol/lit. Tính năng lượng tự do vận chuyển 0,1mol ure từ máu vào nước tiểu.

Lời giải: Cho rằng tỉ lệ nồng độ ure bằng tỉ lệ hoạt độ ure, áp dụng phương trình (1.49) ta có:

$$\Delta G = 2,303 \cdot 0,1 \cdot 1,987 \cdot \lg \frac{0,333}{0,005} = 259 \text{ cal}$$

Đây chính là năng lượng thân tiêu tốn trong quá trình vận chuyển ure từ nơi có nồng độ thấp (trong máu) sang nơi có nồng độ cao (trong nước tiểu) trong quá trình bài tiết ure ra khỏi cơ thể.

4.2.3. Phương trình Van't Hoff

Xét phản ứng $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ trong một hệ kín có T và P không đổi.

$$\Delta G = \sum \Delta G_{\text{các chất tạo thành sau phản ứng}} - \sum \Delta G_{\text{các chất tham gia phản ứng}}$$

Như đã biết, $G_i = n\mu_i$, do đó ở cân bằng ($\Delta G = 0$)

$$\Delta G = (a\mu_A + b\mu_B) - (c\mu_C + d\mu_D) = 0$$

Thay biểu thức của hóa thế $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ (chú ý rằng a_i ở đây là ký hiệu của hoạt độ của chất i , khác với hệ số a trong phương trình phản ứng), ta được:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = 0, \text{ trong đó } \Delta G^0 = c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0$$

$$\text{Rút ra} \quad \Delta G^0 = -RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (1.50)$$

$$\text{Hoặc viết tổng quát } \Delta G^0 = -RT \ln \frac{\sum a_{\text{chất tạo thành sau phản ứng}}^n}{\sum a_{\text{chất tham gia phản ứng}}^n}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (1.51)$$

Với K là hằng số cân bằng của phản ứng đã cho.

Phương trình (1.51) là phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff biểu thị quan hệ giữa năng lượng tự do và hằng số cân bằng.

Bài tập 6: Tính hằng số cân bằng K của quá trình chuyển hóa glycogen trong bắp cơ của người tạo ra lactat, gluco-1-phosphat chuyển thành gluco-6-phosphat với sự có mặt của men phosphoglucomutase. Quá trình thực nghiệm tìm ra biến thiên năng lượng tự do tiêu chuẩn của quá trình $\Delta G^0 = -1727 \text{ cal/mol}$

Lời giải: Áp dụng phương trình (1.51) có giá trị K :

$$K = \frac{[\text{Sản phẩm}]}{[\text{Chất phản ứng}]} = \frac{[\text{Gluco 6-phosphat}]}{[\text{Gluco 1-phosphat}]}$$

$$\text{và phương trình (1.20)} \quad \Delta G^0 = \sum n\mu^0_{\text{sản phẩm}} - \sum n\mu^0_{\text{chất phản ứng}}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

Từ đó tính được $K = 18,45$.

Một dạng khác của phương trình Van't Hoff biểu thị sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến hằng số cân bằng

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (1.52)$$

được thiết lập qua một số phép biến đổi như sau:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \rightarrow \ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT}$$

Lấy vi phân theo T , ta có:

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d(\Delta G^0 / T)}{dT}$$

$$\text{Thay (1.43) vào phương trình } \frac{d \ln K}{dT} \text{ ta có (1.52)} \quad \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

Sau khi lấy tích phân từ T_1 đến T_2 với giả thiết ΔH^0 không đổi trong khoảng nhiệt độ hẹp, ta có:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \quad (1.53)$$

Có thể viết dạng khác của phương trình Van't Hoff $\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT}$ qua một số biến đổi:

Thay $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ vào biểu thức trên ta có:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (1.54)$$

$$\lg K = -\frac{\Delta H^0}{2,303 R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{2,303 R} \quad (1.55)$$

Bài tập 7: Tính ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0 của quá trình ion hóa pilocarpin (trong nghiên cứu sự hấp thu pilocarpin qua giác mạc của mắt liên quan đến hiệu quả điều trị bệnh tăng nhãn áp).

Lời giải: Từ các tư liệu thực nghiệm K ion hóa (K_a) $\sim T^0$:

Nhiệt độ		$1/T \cdot 10^3$	$K_a \cdot 10^{-7}$	$\lg K_a$
$T(^{\circ}\text{C})$	$T(^{\circ}\text{K})$			
15	288	3,47	0,47	-7,13
20	293	3,41	1,07	-6,97
25	298	3,35	1,26	-6,90
30	303	3,30	1,58	-6,80
35	308	3,24	2,14	-6,67
40	313	3,19	2,95	-6,53
45	318	3,14	3,98	-6,40

Theo phương trình van't Hoff (1.54) đã biến đổi: $\ln K = \frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$

Vẽ đồ thị $\ln K \sim 1/T$, từ đó tính được:

$$\Delta H^0 = 9784 \text{ cal/mol}; \Delta S^0 = 1,3 \text{ cal/mol.K}; \Delta G = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 9397 \text{ cal/mol.}$$

4.2.4. Phương trình Kirchoff

Xét phản ứng: $aA + bB + \dots = cC + dD + \dots$

Hiệu ứng nhiệt của phản ứng: $\Delta H = H_2 - H_1$

với H_2 : Enthalpy của các chất sau phản ứng,

H_1 : Enthalpy của các chất tham gia phản ứng.

Lấy đạo hàm ΔH theo T ta có:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \frac{dH_2}{dT} - \frac{dH_1}{dT} = C_{P_2} - C_{P_1} = \Delta C_P \quad (1.56)$$

Trong đó: C_{P_2} là tổng nhiệt dung của các chất sau phản ứng,

C_{P_1} là tổng nhiệt dung của các chất tham gia phản ứng.

Phương trình $\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_P$ là phương trình Kirchoff, có thể phát biểu như sau:

“Trong quá trình cân bằng, hệ số nhiệt độ của hiệu ứng nhiệt bằng biến thiên nhiệt dung của hệ”.

Phương trình Kirchoff dạng tích phân:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_P(T_2 - T_1) \quad (1.57)$$

Có thể cho phép tính được hiệu ứng nhiệt ở một nhiệt độ bất kỳ khi đã biết hiệu ứng nhiệt ở một nhiệt độ khác của một quá trình nào đó.

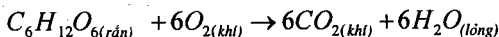
Phương trình (1.57) thu được từ phép tích phân $\int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} d\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT$ với điều kiện khoảng $T_1 - T_2$ tương đối hẹp coi như $\Delta C_P = \text{const}$

Còn các trường hợp khác, ΔC_P phụ thuộc nhiệt độ theo một hàm nhiều bậc:

$$\Delta C_P = a + bT + cT^2 + \dots \quad (1.58)$$

Bài tập 8: Tính $\Delta H_{37^\circ}^0$ của quá trình hô hấp tế bào đối với glucose ở nhiệt độ sinh lý cơ thể 37°C dựa trên số liệu nhiệt hình thành trong bảng, cho rằng nhiệt dung của các chất ở vùng nhiệt độ thấp là hằng số và có giá trị tương ứng với glucose, O_2 , CO_2 và H_2O là 52,32; 7,02; 8,87 và 6,87 kcal/mol.

Lời giải: Quá trình hô hấp tế bào tiêu thụ glucose diễn ra theo phản ứng:



Biến thiên enthalpy của phản ứng trên theo (1.57):

$$\Delta H_{25}^0 = 6 \cdot (-94,05) + 6 \cdot (-68,32) - (-304,66) = 669,56 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_P(T_2 - T_1)$$

$$\Delta C_P = 6 \cdot 8,87 + 6 \cdot 8,87 - 52,31 - 6 \cdot 7,02 = 0,01 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_{37}^0 = \Delta H_{25}^0 + 0,01 \cdot 10^{-3} \cdot (310,15 - 298,15) = 669,56 \text{ kcal/mol}$$

Như vậy $\Delta H > 0$, nhiệt độ tăng sẽ làm giảm hô hấp tế bào.

CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ VÀ BÀI TẬP

Câu hỏi

1. Định nghĩa hệ đồng thể, hệ dị thể, hệ đồng nhất, hệ không đồng nhất. Ví dụ minh họa, giải thích hệ đồng thể, hệ dị thể có thể đồng nhất hoặc không đồng nhất.

2. Thiết lập biểu thức, trình bày tính chất và ý nghĩa của nội năng và enthalpy.



3. Thiết lập biểu thức, trình bày tính chất và ý nghĩa của entropy S .
4. Thiết lập biểu thức, trình bày tính chất và ý nghĩa của thể đẳng áp đẳng nhiệt. Giải thích tại sao thể đẳng áp đẳng nhiệt được gọi là năng lượng tự do.
5. Định nghĩa hóa thế. Thiết lập biểu thức, trình bày tính chất và ý nghĩa của hóa thế.
6. Viết phương trình Clausius – Clapeyron, phương trình Gibbs – Helmholtz, phương trình Van't Hoff, phương trình Kirchhoff, ý nghĩa và ứng dụng.

Bài tập

1. Tính biến thiên nội năng và công của quá trình 1mol ethanol hóa hơi ở nhiệt độ $78,3^{\circ}\text{C}$, áp suất 1atm. Biết rằng nhiệt hóa hơi của ethanol là 204cal/g .

Đáp số: $\Delta U = 8686\text{cal}$; $A = 698\text{cal}$.

2. Tính biến thiên nội năng, biến thiên enthalpy và công của quá trình giãn nở đẳng áp 1 mol khí lý tưởng từ 25°C đến 75°C , biết rằng nhiệt dung mol của khí $C_p = 8,96\text{cal/mol.K}$

Đáp số: $\Delta U = 348,65\text{cal}$; $\Delta H = 448\text{cal}$; $A = 99,35\text{cal}$.

3. Tính hiệu ứng nhiệt $\Delta H_{25^{\circ}}^0$ của quá trình este hóa acid oleic với methanol dựa trên nhiệt hình thành các chất nêu trong bảng ΔH^0 .

Đáp số: $\Delta H_{25^{\circ}}^0 = 61,74\text{kcal/mol}$.

4. Tính biến thiên entropy của 1 mol khí lý tưởng giãn nở thuận nghịch từ 5 lít đến 15 lít, trong quá trình đó nhiệt độ giảm từ 65°C xuống 25°C .

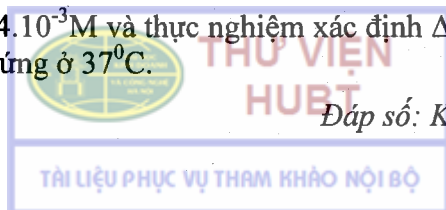
Đáp số: $1,81\text{kcal}$.

5. Năng lượng tự do của quá trình thủy phân ATP (adenosin triphosphat) ở trạng thái chuẩn (với nồng độ của mỗi chất là 1M) là $-7,3\text{kcal/mol}$. Hãy tính biến thiên năng lượng tự do khi nồng độ của ATP , ADP (adenosin diphosphat) và phosphat (P) trong hồng cầu người ở pH 7,0 tương ứng là 2,25; 0,25; 1,65 mM. Coi như dung dịch là lý tưởng.

Đáp số: $-12,4\text{kcal/mol}$.

6. Phản ứng enzym hóa L-aspartat thành fumarat và ion amoni diễn ra theo phương trình: $L\text{-aspartat}_{(nước)} \rightleftharpoons \text{Fumarat}_{(nước)} + \text{NH}_4^+_{(nước)}$. Biết K_{CB} của phản ứng ở 29°C là $7,4 \cdot 10^{-3}\text{M}$ và thực nghiệm xác định $\Delta H_{310}^0 = 14,5\text{kcal/mol}$. Hãy tính K_{CB} và ΔS^0 của phản ứng ở 37°C .

Đáp số: $K_{CB} = 0,0138\text{M}$; $\Delta S^0 = 38,2\text{cal/mol.K}$.



Chương 2

CÂN BẰNG PHA VÀ DUNG DỊCH

MỤC TIÊU HỌC TẬP

1. Trình bày được khái niệm về cân bằng pha, điều kiện cân bằng pha, cách thiết lập quy tắc pha.
2. Phân tích được giản đồ pha, vận dụng được quy tắc pha và quy tắc đòn bẩy cho các hệ trong giản đồ pha.
3. Phân biệt được dung dịch rắn với hệ phân tán rắn và hỗn hợp eutecti. Trình bày được điều kiện hình thành dung dịch rắn, các yếu tố làm tăng độ hòa tan của một chất rắn ít tan trong nước từ hệ phân tán rắn.
4. Trình bày được nguyên tắc đo áp suất thẩm thấu, đơn vị đo dùng trong y dược. Định nghĩa được dung dịch đẳng trương, trình bày được cách tính để pha dung dịch đẳng trương.

1. CÂN BẰNG PHA

Trong thực tế cuộc sống và công nghệ thường gặp các hệ dị thể. Nghiên cứu điều kiện cân bằng giữa các pha trong các hệ dị thể giúp ta hiểu rõ đặc điểm, tính chất của các quá trình xảy ra như hòa tan, kết tinh, bay hơi, thăng hoa, nóng chảy...

1.1. Một số khái niệm

Pha là tập hợp những phần đồng thể giống nhau của một hệ, giới hạn với những phần khác bởi bề mặt phân chia.

Cân bằng pha là dạng cân bằng trong đó xảy ra sự vận chuyển vật chất giữa các pha.

Chất hợp phần là chất hóa học trong hệ có thể tách riêng và tồn tại ở dạng độc lập trong một khoảng thời gian nào đó.

Cấu tử là chất hợp phần mà thành phần mỗi pha trong hệ được xác định bởi nồng độ của nó. Số cấu tử của hệ là số chất hợp phần tối thiểu cần thiết đủ để xác định thành phần một pha bất kỳ của hệ ở trạng thái cân bằng.

Số cấu tử bằng số chất hợp phần trong hệ nếu các chất hợp phần không tương tác hoá học với nhau (không có phản ứng hoá học) và các pha có thành phần khác nhau.

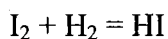
Nếu trong hệ có phản ứng hoá học, lượng của chất hợp phần tham gia vào cân bằng hoá học phải phụ thuộc vào nhau. Khi đó chỉ cần biết lượng của một số hợp phần là đủ để xác định thành phần của các pha trong hệ cân bằng. Các chất hợp phần này là

các chất hợp phần độc lập, số các hợp phần này chính là số cấu tử. Số chất còn lại có thành phần phụ thuộc vào cân bằng của các phản ứng trong hệ. Như vậy, có thể rút ra biểu thức về mối quan hệ giữa số cấu tử và số chất hợp phần.

Số cấu tử = Số chất hợp phần - Số phương trình hoá học liên quan giữa các chất hợp phần.

Ví dụ: trong hỗn hợp làm lạnh chứa nước đá, nước lỏng và các tinh thể NaCl. ở 0°C hệ có 3 pha: 2 pha rắn (nước đá và tinh thể muối NaCl), 1 pha lỏng (dung dịch NaCl), chất hợp phần của hệ là NaCl và H_2O . Ion Na^+ và Cl^- không phải là chất hợp phần.

Trong một bình kín chứa I_2 , H_2 , HI. Hệ có 2 pha: pha rắn (tinh thể iod) và pha khí (I_2 , HI), có cân bằng pha là cân bằng vận chuyển các phân tử I_2 qua lại trên bề mặt phân cách giữa 2 pha rắn - khí. Ngoài ra còn có cân bằng hoá học.



Số chất hợp phần của hệ là 3 ($\text{I}_2 + \text{H}_2 = \text{HI}$), số cấu tử là 2 (I_2 , H_2 hoặc H_2 , HI là đủ để thiết lập hệ).

Số bậc tự do: là số thông số tối đa có thể tùy ý thay đổi (trong giới hạn nào đó), mà vẫn không làm thay đổi số pha trong hệ, không làm biến mất hoặc xuất hiện pha mới. Các thông số của hệ bao gồm: nhiệt độ, áp suất của các pha, thế hoá học và nồng độ (thành phần) của các cấu tử trong các pha...

1.2. Điều kiện cân bằng pha và quy tắc pha

Điều kiện để hệ dị thể có cân bằng pha là:

Nhiệt độ của tất cả các pha như nhau.

Áp suất trong các pha như nhau.

– Thế hoá học của mỗi cấu tử trong các pha như nhau.

Ở điều kiện cân bằng pha số các thông số độc lập chính là số bậc tự do của hệ. Biểu thức tổng quát về số bậc tự do như sau:

Số bậc tự do = Tổng số thông số - Tổng số phương trình liên hệ giữa các thông số.

Thiết lập quy tắc pha dựa vào biểu thức nêu trên về số bậc tự do như sau:

Tổng số thông số: với hệ có K cấu tử và ϕ pha trong mỗi pha có 1 nồng độ riêng của mỗi cấu tử. Như vậy, hệ có ϕK thông số về nồng độ và 2 thông số về nhiệt độ, áp suất ở điều kiện cân bằng.

Tổng số thông số = $\phi K + 2$

Tổng số phương trình liên hệ về nồng độ: trong mỗi pha có 1 phương trình biểu thị quan hệ về nồng độ của các cấu tử:

$$C_1\% + C_2 + \dots + C_k\% = 100\%$$

Hệ có ϕ pha sẽ có ϕ phương trình liên hệ về nồng độ.

Tổng số phương trình liên hệ về thế hoá học: ở điều kiện cân bằng pha thế hoá học của mỗi cấu tử trong tất cả các pha phải bằng nhau. Nếu ký hiệu các pha bằng dấu

phẩy và các cấu tử bằng chỉ số, ta có hệ các phương trình gồm K hàng và mỗi hàng có $\phi - 1$ phương trình liên hệ hóa thế.

[illegible]

Tổng cộng có $K(\phi - 1)$ phương trình liên hệ về hóa thế.

Thay các giá trị về tổng thông số $(\phi K + 2)$ và tổng số phương trình liên hệ về nồng độ ϕ , tổng số phương trình liên hệ về thể hoá học $K(\phi - 1)$ vào biểu thức của số bậc tự do (F), ta có:

$$F = \phi K + 2 - [\phi + K.(\phi - 1)] \text{ tính được } \phi = K - \phi + 2$$

Đây là biểu thức quy tắc pha của Gibbs: số bậc tự do của hệ bằng số cấu tử trừ đi số pha có trong hệ và cộng 2. Quy tắc pha là 1 định luật chính xác, đúng cho mọi cân bằng pha, cho phép tính được số bậc tự do dựa vào số cấu tử và số pha có trong hệ ở trạng thái cân bằng pha.

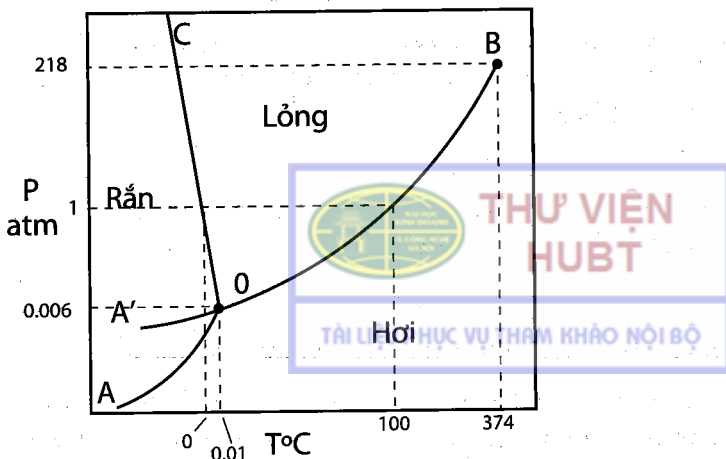
Quy tắc pha được J. Williard Gibbs thiết lập năm 1876 với giả thiết mỗi cấu tử có thể chuyển tự do từ pha này sang pha khác, không áp dụng cho các hệ gồm các pha ngăn cách nhau bởi màng bán thấm.

1.3. Giảm đồ pha của hệ 1 cấu tử

Giản đồ pha là đồ thị biểu diễn những mối quan hệ cơ bản giữa các thông số trạng thái (như nhiệt độ, áp suất, thành phần...) của một hệ ở cân bằng pha. Giản đồ pha còn được gọi là giản đồ trạng thái.

1.3.1. Giảm đồ pha của hệ nước ở áp suất trung bình

Để đơn giản, xét giản đồ pha của nước ở vùng áp suất trung bình biểu thị trạng thái của nước phụ thuộc vào hai thông số áp suất P và nhiệt độ T .



Hình 2.1. Giảm đồ pha của nước ở áp suất trung bình

Ba đường: OA (đường thăng hoa), OB (đường sôi), OC (đường nóng chảy) gặp nhau ở điểm 0 (điểm ba) chia giản đồ ra 3 vùng, mỗi vùng tương ứng với 1 pha (nước đá, nước lỏng, hơi nước).

Mỗi đường là tập hợp những điểm biểu diễn hệ ở cân bằng pha: OA - ứng với cân bằng rắn - hơi, OB - cân bằng lỏng - hơi, OC - cân bằng rắn - lỏng.

Đoạn OA' kéo dài của đường OB xác định áp suất hơi bão hoà trên nước chậm đông.

Các đường OA , OB , OC có độ dốc khác nhau, được giải thích dựa trên phương trình Clausius - Clapeyron (1.40)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

Với quá trình nóng chảy $\Delta H > 0$, nước đá ở dưới 0°C sẽ giảm thể tích khi tăng nhiệt độ nên $\Delta V < 0$. Do đó $\frac{dP}{dT} < 0$, đường OC nghiêng về bên trái. Ở gần điểm ba OA có độ dốc lớn hơn OB do $\Delta H_{\text{thăng hoa}} > \Delta H_{\text{hoá hơi}}$.

Điểm ba có tọa độ $T = 0,0098^{\circ}\text{C} = 273,15^{\circ}\text{K}$; $P = 4,58\text{mmHg} = 0,006\text{bar}$

Đường sôi dừng lại tại điểm tới hạn B có tọa độ $T = 374^{\circ}\text{C}$, $P = 218\text{atm}$. Vượt quá nhiệt độ tới hạn (374°C) hơi nước không thể hoá lỏng.

Áp dụng quy tắc pha tính số bậc tự do của hệ biểu diễn tại các điểm trong vùng, trên đường và tại điểm ba trên giản đồ như sau:

Ở trong vùng: $K = 1$, $\phi = 1$, ta có $F = 1 - 1 + 2 = 2$ (các điểm trong vùng biểu diễn hệ được phép biến đổi hai thông số tùy ý - hệ nhị biến).

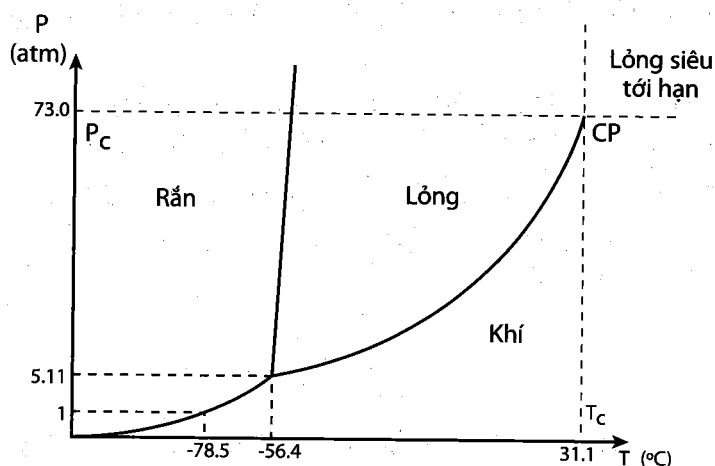
Ở trên đường OA , OB , OC : $K = 1$, $\phi = 2$, ta có $F = 1 - 2 + 2 = 1$ (các điểm trên đường biểu diễn hệ chỉ được phép biến đổi một thông số - hệ nhất biến).

Ở điểm O : $K = 1$, $\phi = 3$, ta có $F = 1 - 3 + 2 = 0$ (tại điểm ba biểu diễn hệ không được phép biến đổi bất kỳ thông số nào - hệ bất biến).

1.3.2. Giản đồ pha của hệ khí nén tạo ra trạng thái lỏng siêu tới hạn

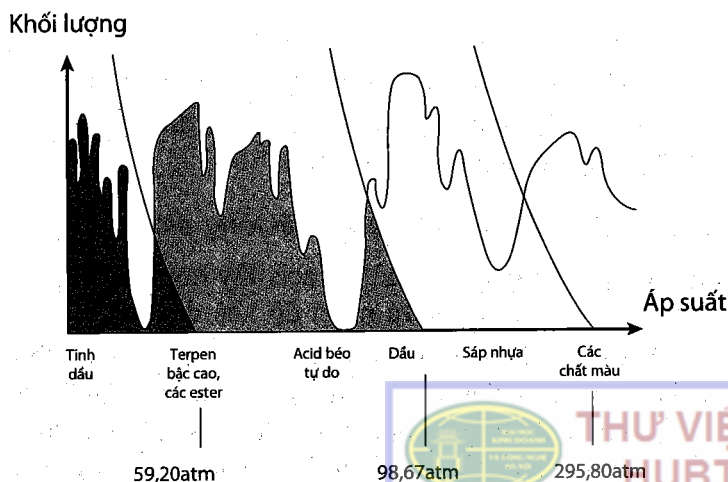
Trạng thái lỏng siêu tới hạn đã được mô tả cách đây hơn 100 năm. Nhiều chất khí thông thường như CO_2 khi nén ở áp suất và nhiệt độ xác định có thể tạo ra trạng thái lỏng siêu tới hạn. Các chất lỏng siêu tới hạn có tính chất trung gian giữa chất lỏng và chất khí, có khả năng thâm sâu vào chất rắn (giống như chất khí) và có tỷ trọng cao khi điều chỉnh áp suất (giống như chất lỏng). Chất lỏng siêu tới hạn là pha trung gian tạo ra từ trạng thái khí khi đồng thời nhiệt độ và áp suất được nâng cao vượt quá điểm tới hạn của chất khí đó (hình 2.2)

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ



Hình 2.2. Giảm đồ pha của khí CO₂ nén tới trạng thái lỏng siêu tới hạn (CP là điểm tới hạn)

Chất khí ở trên nhiệt độ tới hạn T_C vẫn giữ được tính chất vốn có của khí không liên quan với áp suất. Áp suất tới hạn P_C là áp suất tối thiểu cần để hóa lỏng khí ở nhiệt độ đã cho. Nếu tiếp tục tăng áp suất lên cao hơn, tỷ trọng của khí hóa lỏng sẽ tăng, độ nhớt tăng không đáng kể nhưng khả năng hòa tan các chất của chất lỏng siêu tới hạn sẽ tăng lên. Một chất khí không có khả năng hòa tan hoặc hòa tan rất ít ở điều kiện áp suất và nhiệt độ phòng nhưng có khả năng hòa tan hoàn toàn một số chất ở áp suất cao trong vùng siêu tới hạn. Giảm đồ hình 2.3 biểu thị khả năng hòa tan chọn lọc của CO₂ siêu tới hạn đối với một số hợp chất tự nhiên ở cùng một nhiệt độ nhưng ở áp suất khác nhau.



Hình 2.3. Ảnh hưởng của áp suất đến khả năng hòa tan chọn lọc của CO₂ siêu tới hạn ở 60°C đối với một số hợp chất

Trong chiết xuất, để tăng khả năng hòa tan của chất lỏng siêu tới hạn đối với các hoạt chất, người ta cho thêm một chất khí hoặc chất lỏng (được gọi là “chất cộng dung môi” với

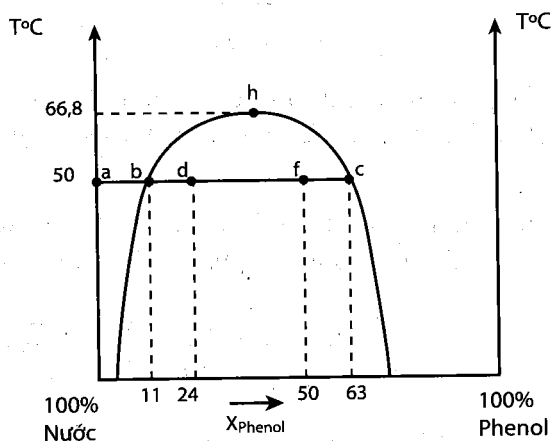
nghĩa là dung môi cộng hợp tăng độ tan) như nước hoặc ethanol. Sau khi hòa tan các chất cần thiết, dung môi lỏng siêu tới hạn dễ dàng bay hơi ở điều kiện áp suất và nhiệt độ phòng. Với ưu điểm về khả năng hòa tan cao có tính chọn lọc và dễ loại dung môi ở điều kiện thông thường. Do đó, chất lỏng siêu tới hạn (như CO_2 siêu tới hạn) đã được áp dụng rộng rãi trong công nghệ chiết xuất, kết tinh, chế tạo các hệ vi tiểu phân, các hệ nano. Ngoài các ưu điểm vượt trội của sản phẩm thu được khi sử dụng dung môi lỏng siêu tới hạn mà các dung môi khác không thể có được, CO_2 siêu tới hạn còn có một ưu điểm quan trọng là hạn chế được sự ô nhiễm độc hại môi trường so với các dung môi hữu cơ thông thường.

1.4. Giản đồ pha của hệ 2 cấu tử

1.4.1. Giản đồ pha của hệ 2 cấu tử chất lỏng hoà tan có hạn vào nhau

Hệ 2 cấu tử chứa các pha lỏng là hệ 2 chất lỏng tan có hạn vào nhau (chỉ tan vào nhau theo một tỷ lệ nào đó ở một nhiệt độ nhất định). Các hệ có thể có một nhiệt độ tan tới hạn trên như hệ phenol - nước (hình 2.4), nhiệt độ tan tới hạn dưới (hình 2.5) hoặc có hai nhiệt độ tan tới hạn (trên và dưới) như hệ nicotin - nước (hình 2.6).

Giản đồ pha của hệ phenol - nước được phân tích như sau:



Hình 2.4. Giản đồ pha của hệ phenol - nước

- Hệ phenol - nước có nhiệt độ tan tới hạn trên ở $66,8^\circ\text{C}$ ứng với điểm h (điểm cực đại của đường cong) có thành phần 34% phenol. Ở nhiệt độ cao hơn $66,8^\circ\text{C}$ phenol và nước tan vào nhau bất kỳ tỷ lệ nào. Đường cong biểu thị độ tan phenol trong nước.

- Vùng nằm trên và ngoài đường cong là hệ đồng thể (là một pha lỏng - dung dịch phenol - nước). Vùng nằm dưới đường cong là hệ dị thể có 2 pha lỏng.

- Để thấy rõ thành phần 2 cấu tử trong 2 pha lỏng và tỷ lệ khối lượng giữa 2 pha trong hệ dị thể ta xem xét sự diễn biến của hệ theo đường $a - b - d - f - c$ song song với trục hoành (biểu thị nhiệt độ hằng định ở 50°C).

Hệ ở điểm a (trên trục tung) là nước. Thêm dần lượng phenol vào bình chứa một lượng nước cố định, hệ sẽ tiến phenol trong nước có nồng độ phenol tăng dần từ 0% đến dưới 11%.

Tại b hệ chỉ có một pha là dung dịch bão hòa 11% phenol trong nước (Pha lỏng 1). Nếu tiếp tục thêm phenol hệ được biểu diễn ở các điểm sau b , nằm trong bc . Lúc này lượng phenol thêm vào vượt quá nồng độ bão hòa nên không tan trong pha lỏng 1, nước từ pha lỏng 1 sẽ tan vào phenol tới bão hòa tạo pha lỏng 2 (37% nước trong phenol). Khi tiếp tục thêm phenol vào hệ, pha lỏng 1 và pha lỏng 2 chỉ thay đổi khối lượng còn nồng độ vẫn giữ nguyên (do độ tan của nước trong phenol và phenol trong nước là hằng số ở một nhiệt độ không đổi).

Khi thêm phenol tới điểm c , tương ứng hệ có thành phần 63% phenol và 37% nước, pha lỏng 1 biến mất vì toàn bộ nước đã hòa tan vào phenol. Tại c hệ chỉ còn một pha lỏng 2.

Như vậy b là điểm nút, biểu diễn pha lỏng 1 (giàu nước) và c là điểm nút, biểu diễn pha lỏng 2 (giàu phenol). Các điểm nằm trong đoạn thẳng bc (sau b và trước c) là các điểm biểu diễn hệ dị thể chứa pha lỏng 1 và 2.

Xét điểm d (là điểm biểu diễn hệ dị thể gồm 2 pha lỏng 1, 2) sẽ có tỷ lệ khối lượng 2 pha được tính theo quy tắc đòn bẩy:

$$\frac{m_{\text{pha lỏng 1}}}{m_{\text{pha lỏng 2}}} = \frac{cd}{bd}$$

Quy tắc đòn bẩy phát biểu như sau: lượng mỗi pha trong hệ dị thể ở điều kiện cân bằng pha tỷ lệ nghịch với khoảng cách tính từ điểm biểu diễn pha đó đến điểm biểu diễn hệ trên giản đồ pha.

Độ dài các đoạn thẳng trong biểu thức được tính từ hiệu số tọa độ của các điểm trên trục hoành. Ta có tỷ lệ khối lượng hai pha của hệ tại điểm d như sau:

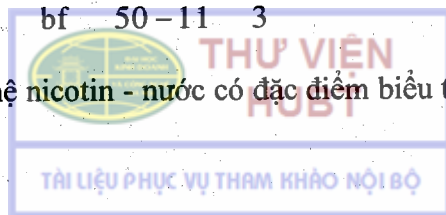
$$\frac{m_{\text{pha lỏng 1}}}{m_{\text{pha lỏng 2}}} = \frac{cd}{bd} = \frac{63 - 24}{24 - 11} = \frac{3}{1}$$

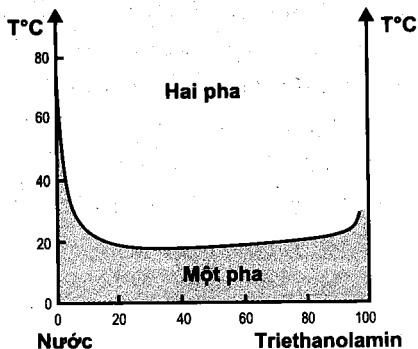
Bài tập 1: Tính tỷ lệ khối lượng 2 pha trong hệ phenol - nước ở điều kiện cân bằng pha nhiệt độ 50°C hệ có thành phần 50% phenol.

Lời giải: Ở điều kiện cân bằng pha hệ được biểu thị tại điểm f (trên hình 2.4). Áp dụng quy tắc đòn bẩy tính được tỷ lệ khối lượng hai pha :

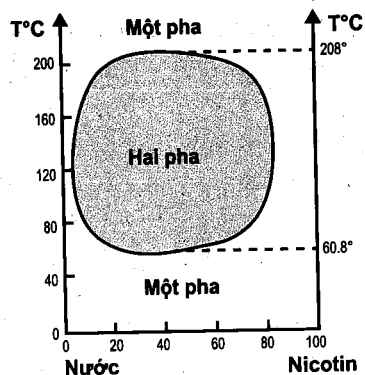
$$\frac{m_{\text{pha lỏng 1}}}{m_{\text{pha lỏng 2}}} = \frac{cf}{bf} = \frac{63 - 50}{50 - 11} = \frac{1}{3}$$

Giản đồ hệ triethanolamin - nước, hệ nicotin - nước có đặc điểm biểu thị trên hình 2.5, hình 2.6.





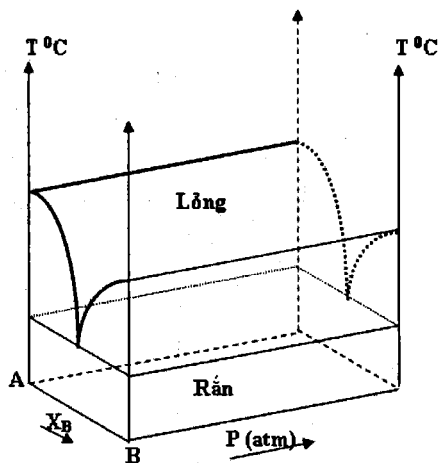
Hình 2.5. Giản đồ pha Hệ triethanolamin – nước



Hình 2.6. Giản đồ pha hệ nicotin – nước

1.4.2. Giản đồ pha hệ của 2 cấu tử hoà tan vào nhau ở pha lỏng và không hoà tan ở pha rắn - hỗn hợp eutecti

Giản đồ pha của hệ 2 cấu tử biểu thị 3 biến số độc lập là P , T và nồng độ ($C\%$ hoặc phân số mol X) ta có giản đồ không gian (hình 2.7).



Hình 2.7. Giản đồ của hệ 2 cấu tử hoà tan nhau ở pha lỏng không hoà tan nhau ở pha rắn

Để đơn giản ta xét giản đồ phẳng của hệ 2 cấu tử hoà tan vào nhau ở thể lỏng và không hoà tan ở pha rắn tạo hỗn hợp eutecti (không tạo dung dịch rắn).

Ví dụ, giản đồ pha hệ thymol - salol biểu thị trên hình 2.8:

Có thể phân tích giản đồ hệ thymol - salol như sau (gọi tắt thymol là B và salol là A):

- Đường cong T_{AE} là quỹ tích của các nhiệt độ bắt đầu kết tinh của A từ dung dịch AB nóng chảy. Đường T_{BE} là quỹ tích các nhiệt độ kết tinh của B từ lỏng AB .

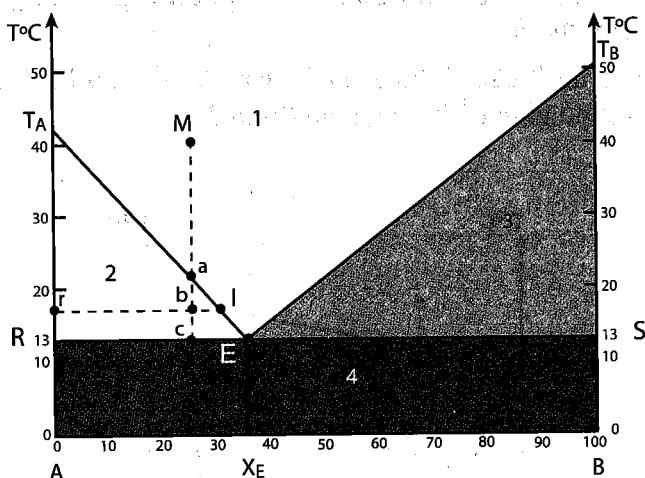
- T_{AE} và T_{BE} hợp thành đường nguội hay còn gọi là đường lỏng. Mỗi điểm trên đường lỏng chỉ có một pha lỏng AB và là đường biểu diễn thành phần của dung dịch lỏng AB phụ thuộc vào nhiệt độ tương ứng.

– Giảm đồ cho thấy, nếu xuất phát từ dung dịch giàu cầu tử A thì khi hạ nhiệt độ, chất A sẽ kết tinh trước. Ngược lại, đi từ dung dịch giàu cầu tử B , chất B kết tinh trước. Trong quá trình hạ nhiệt độ, tỷ lệ thành phần trong pha lỏng AB thay đổi theo đường T_AE và T_BE . Khi tới điểm E thành phần của hệ ứng với X_E , hỗn hợp có thành phần X_E được gọi là hỗn hợp eutecti. Trong hỗn hợp này hai cầu tử A, B cùng kết tinh khi hạ nhiệt độ.

– Điểm E giao điểm của 2 đường cong T_AE, T_BE là điểm eutecti (theo gốc từ Hy Lạp có nghĩa là có cấu trúc mịn đều, đẹp (eu = đều, đẹp, $tektos$ = cấu trúc).

– Đường thẳng ngang RES gọi là đường rắn.

– Đường lỏng và đường rắn chia giảm đồ ra làm 4 vùng. Vùng 1 trên đường lỏng là hệ đồng thể (dung dịch lỏng A, B). Ba vùng còn lại là hệ dị thể. Vùng 2 chứa rắn A và dung dịch lỏng AB . Vùng 3 chứa rắn B và dung dịch lỏng AB . Vùng 4 là hệ bao gồm hỗn hợp tinh thể A và tinh thể B .



Hình 2.8. Giảm đồ phẳng của hệ thymol - salol

– Để thấy rõ thành phần các cầu tử và các pha trong hệ ta xét quá trình kết tinh dung dịch nóng chảy của A, B theo đường $Mabc$ khi hạ thấp nhiệt độ.

Tại điểm a , chỉ tồn tại một pha lỏng AB (lỏng L). Nếu làm lạnh nhiệt độ hạ thấp tới điểm b , đường thẳng nằm ngang đi qua b cắt trục tung tại r , điểm nút r biểu diễn pha rắn A và điểm nút l biểu diễn pha lỏng L cân bằng với pha rắn là tinh thể A . Quy tắc đòn bẩy cho thấy khi nhiệt độ của hệ giảm dịch nóng chảy ngày càng giàu B . Tỷ lệ khối lượng của pha lỏng và pha rắn A được xác định theo quy tắc đòn bẩy:

$$\frac{m_{\text{pha lỏng } L}}{m_{\text{pha rắn } A}} = \frac{rb}{lb}$$

Khi tới điểm c , hệ có nhiệt độ eutectic T_E , lượng tương đối của hai pha là:

$$\frac{m_{\text{pha lỏng } L}}{m_{\text{pha rắn } A}} = \frac{cR}{cE}$$

Ở điểm c tồn tại pha lỏng L có thành phần X_E và pha rắn A . Ở nhiệt độ và áp suất không đổi, tại c bậc tự do của hệ bằng 0, thành phần của pha lỏng được giữ nguyên. Khi làm lạnh (ở nhiệt độ, áp suất không đổi) các tinh thể A và B không ngừng được sinh ra đồng thời từ pha lỏng L , quá trình kết tinh tỏa nhiệt làm cho nhiệt độ của hệ không đổi. Tỷ lệ khối lượng của A và B kết tinh phải bằng đúng tỷ lệ khối lượng đã cho tại điểm E . Có như vậy mới đảm bảo thành phần X_E của pha lỏng không đổi cho đến giọt cuối cùng. Trong quá trình này, điểm biểu diễn hệ đi từ c tới E . Sau khi pha lỏng trong hệ biến mất, nhiệt độ của hệ giảm xuống dưới T_E , hệ chỉ còn pha rắn A và B .

Trong quá trình kết tinh từ dung dịch eutecti, các tinh thể A và B sinh ra đồng thời, sắp xếp cạnh nhau nên có sự cản trở không gian, cản trở sự lớn lên của tinh thể, hệ chỉ tạo thành vi tinh thể A và B . Kết quả của quá trình kết tinh tạo ra hỗn hợp eutecti rắn có cấu trúc tinh thể nhỏ mịn đều.

Có thể định nghĩa hỗn hợp eutecti là hỗn hợp có tỷ lệ thành phần xác định, có nhiệt độ nóng chảy thấp nhất so với từng đơn chất cũng như so với hỗn hợp khác tỷ lệ thành phần của các cấu tử đã cho.

Hỗn hợp eutecti có hai đặc điểm về vật lý: kích thước tiểu phân rất nhỏ (vi tinh thể) và nhiệt độ nóng chảy thấp nhất. Từ đó hỗn hợp eutecti có hai ưu điểm về Dược học: có độ bền vững hóa học cao (do có cấu trúc tinh thể) và độ hòa tan cao (do kích thước tiểu phân nhỏ). Đây là hai yếu tố đảm bảo độ ổn định và hiệu lực điều trị của thuốc, do độ hòa tan cao, tốc độ hòa tan giải phóng thuốc nhanh giúp cho thuốc được hấp thu tốt.

Hỗn hợp eutecti có nhiệt độ eutecti đặc trưng cho từng cặp chất rắn do đó trong dược học nhiệt độ eutecti được sử dụng như một thông số hoá lý để định tính các dược chất.

Ví dụ: Các dược chất dưới đây có điểm chảy gần nhau nhưng có nhiệt độ eutecti của dược chất với benzanilid rất khác biệt:

Allobarbitan có điểm chảy 173°C nhiệt độ eutecti 144°C

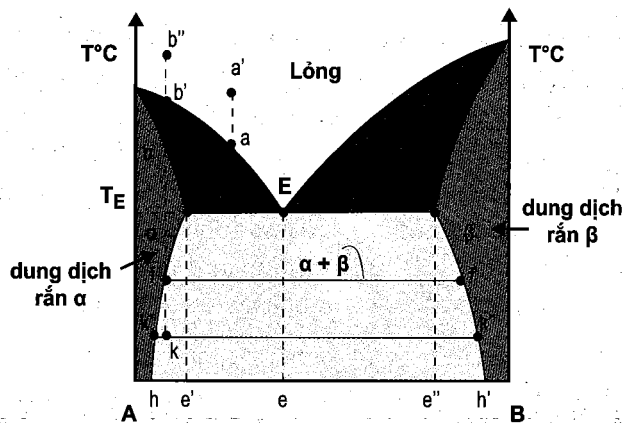
Ergotamin có điểm chảy 172°C - 174°C nhiệt độ eutecti 135°C

Imipramin HCl có điểm chảy 172°C - 174°C nhiệt độ eutecti 109°C

1.4.3. Hệ hai cấu tử hòa tan hoàn toàn ở pha lỏng nhưng hòa tan có hạn ở pha rắn (tạo thành dung dịch rắn)

Nếu hai cấu tử khác nhau nhiều về tính chất, khi sự sai lệch khỏi tính lý tưởng quá lớn thì đến một giới hạn nồng độ nhất định, dung dịch rắn tách thành hai pha khác nhau tương tự như sự tách lớp của dung dịch lỏng. Giản đồ nóng chảy trong trường hợp này được trình bày trên hình 2.9 có dạng tương tự giản đồ 2.8, có thêm sự tạo thành dung dịch rắn α và β . Giản đồ loại này đặc trưng cho các hệ kim loại trong luyện kim (như Cu - Ag, Pb - Sn) và các hệ phân tán trong Dược học chứa dược chất rắn hòa tan có hạn vào một tá dược rắn (như griseofulvin - acid succinic...).

Có thể phân tích giản đồ pha hệ hai cấu tử hòa tan hoàn toàn ở pha lỏng nhưng hòa tan có hạn ở pha rắn (tạo thành dung dịch rắn) như sau:



Hình 2.9. Biểu đồ nóng chảy của hệ hai cấu tử hoà tan hạn chế ở pha rắn

Nếu xuất phát từ điểm a' có thành phần nằm giữa e và e' khi làm lạnh hệ đến điểm a , tại a chỉ có một pha lỏng L . Nếu tiếp tục làm lạnh, quá trình kết tinh tạo dung dịch rắn α sẽ xảy ra, làm cho nhiệt độ của hệ không đổi, những tinh thể của dung dịch rắn α có thành phần ứng với điểm b . Trong quá trình nhiệt độ của hệ giảm, hệ gồm 2 pha lỏng L và pha rắn α . Tỷ lệ các chất trong pha lỏng L chạy theo đường aE , còn tỷ lệ thành phần pha rắn α chạy theo đường bg .

Nếu xuất phát từ dung dịch giàu cấu tử B hơn (thành phần nằm trong vùng $e''B$), trong quá trình kết tinh sẽ nhận được dung dịch rắn β . Điểm E được gọi là điểm eutecti. Trong quá trình kết tinh tại nhiệt độ eutecti hệ gồm 3 pha (pha lỏng L và hai pha rắn α và β có thành phần g và g' tương ứng). Khi kết tinh xong ($T_{\text{hệ}}^0 < T_E^0$) trong hệ còn lại hai dung dịch rắn α và β có thành phần biểu diễn bằng hai đường gh và $g'h'$ tương ứng.

Nếu xuất phát từ điểm b'' có thành phần nằm ở phía trái điểm e' (rất nghèo cấu tử B) quá trình kết tinh cũng xảy ra như trên. Trong quá trình làm lạnh nhiệt độ giảm, pha rắn α có thành phần không đổi (tương ứng với thành phần tại b) vì dung dịch rắn α không thể giàu cấu tử B hơn so với dung dịch xuất phát b'' . Nếu tiếp tục hạ nhiệt độ đến điểm f trong hệ chỉ còn một pha rắn α . Các điểm sau f nằm trong đường ff' xuất hiện pha rắn β có thành phần ứng với điểm f' nằm cân bằng với pha rắn α . Ở nhiệt độ thấp hơn nữa, trạng thái chung của hệ được đặc trưng bằng điểm k biểu diễn sự cân bằng giữa hai dung dịch rắn α và β có thành phần k' và k'' tương ứng.

Từ biểu đồ hình 2.9 ta nhận thấy nếu xuất phát từ dung dịch lỏng giàu A hơn thì khi làm nguội thu được dung dịch rắn giàu A hơn, ngược lại, từ dung dịch lỏng giàu B hơn sẽ thu được dung dịch rắn giàu B hơn.

1.5. Biểu đồ pha hệ ba cấu tử

1.5.1. Cách biểu thị thành phần trong biểu đồ pha hệ ba cấu tử

Trong biểu đồ pha của hệ ba cấu tử, thành phần của hệ được biểu diễn trong một tam giác đều (hình 2.10). Từ các đỉnh, hạ đường cao xuống các cạnh đáy đối diện, rồi chia mỗi đường cao ra làm 10 đoạn bằng nhau, mỗi đoạn này lại chia làm 10 đoạn nhỏ hơn bằng nhau (tương ứng 1% lượng chất có trong hệ). Qua mỗi điểm đã chia trên các cạnh, kẻ những đường thẳng song song với cạnh của tam giác đều, sẽ được mạng lưới tam giác.

Mạng lưới tam giác này biểu diễn thành phần của 3 cấu tử trong hệ như sau:

– Ba đỉnh của tam giác ứng với 3 cấu tử A, B, C nguyên chất. Mỗi cạnh ứng với một hệ 2 cấu tử ghi ở mỗi đỉnh nối 2 đầu của cạnh đó, hoàn toàn không có cấu tử thứ 3. Mỗi điểm trong tam giác (không nằm trên các cạnh) biểu thị thành phần của hệ 3 cấu tử.

Có thể xác định thành phần của hệ 3 cấu tử biểu thị tại 1 điểm trong giản đồ theo 2 cách:

– *Cách tính của Gibbs* dựa trên thuộc tính của tam giác đều: tổng của 3 khoảng cách tính từ 1 điểm bất kỳ trong tam giác đến 3 cạnh bằng đường cao của tam giác

$$Pa + Pb + Pc = h$$

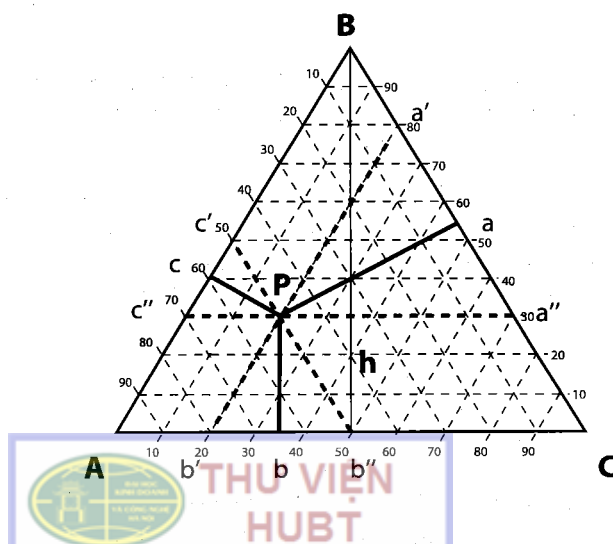
Đường cao là 100%, Pa biểu thị thành phần cấu tử A (50%), Pb biểu thị thành phần cấu tử B (30%), Pc biểu thị thành phần của cấu tử C (20%). Nếu biểu thị $h = 1$ các đoạn Pa, Pb, Pc sẽ tương ứng với phân số mol của 3 cấu tử A, B, C .

– *Cách tính của Roseboom* dựa trên thuộc tính của tam giác đều: tổng 3 đoạn thẳng kẻ từ một điểm bất kỳ trong tam giác song song với một trong hai cạnh bên tới cạnh đối diện bằng độ dài của một cạnh của tam giác.

$$Pa' + Pb' + Pc' = AB = BC = CA.$$

Lưu ý: $Pa' = Pa''$; $Pb' = Pb''$; $Pc' = Pc''$

Cạnh của tam giác là 100%. Pa' biểu thị thành phần A (50%); Pb' biểu thị thành phần B (30%); Pc' biểu thị thành phần C (20%).



Hình 2.10. Giản đồ tam giác đều biểu thị thành phần 3 cấu tử

Từ tính chất hình học của tam giác đều, các đường trong giản đồ pha 3 cấu tử có đặc điểm như sau:

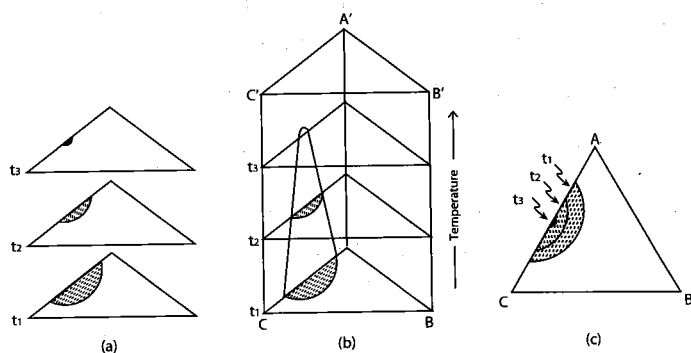
Mọi điểm nằm trên một đường thẳng bất kỳ đi qua đỉnh của tam giác đều biểu thị 1 tỷ lệ thành phần như nhau của 2 cấu tử thuộc cạnh đối diện với đỉnh đó.

Mọi điểm nằm trên một đường thẳng bất kỳ song song với 1 cạnh của tam giác đều biểu thị 1 thành phần không đổi của cấu tử thuộc đỉnh đối diện với cạnh đó.

1.5.2. Giản đồ pha hệ 3 cấu tử có 1 cặp chất lỏng hòa tan có hạn vào nhau

Giản đồ pha của hệ 3 cấu tử là các chất lỏng trong đó có 1 cặp chất lỏng hòa tan có hạn vào nhau. Ở điều kiện nhiệt độ và áp suất không đổi, giản đồ pha của hệ 3 cấu tử A, B, C (nước, alcol, benzen) được biểu thị trên hình 2.11, trong đó A và C hòa tan có hạn vào nhau.

Tương tự như trong giản đồ pha hệ gồm hai cấu tử phenol - nước, đường cong hình chuông biểu thị độ tan của A và C hòa tan trong nhau (các điểm tạo nên đường cong biểu diễn dung dịch AC bão hòa) khi có mặt cấu tử thứ 3 ở các nồng độ khác nhau. Khi có mặt cấu tử thứ 3 (B), hòa tan được trong từng cấu tử riêng rẽ sẽ làm tăng độ tan của 2 cấu tử A và C vào nhau. Khi cấu tử thứ 3 chỉ hòa tan được trong 1 cấu tử của cặp A - C, độ tan lẫn nhau của A và C sẽ giảm đi.



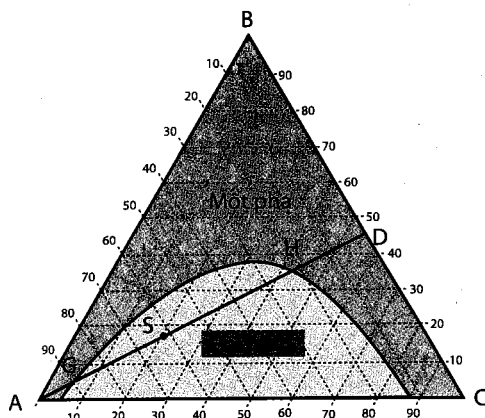
Hình 2.11. Giản đồ pha hệ 3 cấu tử có 1 cặp chất lỏng hòa tan có hạn vào nhau (a) là giản đồ 3 cấu tử ở nhiệt độ T_1 , T_2 , T_3 ; (b) là giản đồ 3 cấu tử khi nhiệt độ tăng; (c) là hình chiếu từ đỉnh xuống đáy.

Vùng trên đường cong là hệ đồng thể (dung dịch A, B, C chứa 3 cấu tử hòa tan vào nhau hoàn toàn). Dưới đường cong là hệ dị thể chứa 2 pha lỏng (L_1 và L_2), trong đó mỗi pha lỏng là dung dịch của 3 cấu tử A, B, C có các tỷ lệ thành phần khác nhau. Thành phần trong pha lỏng L_1 và L_2 được xác định theo 2 cách của Gibbs hoặc Roseboom theo các điểm biểu diễn L_1 , L_2 . Tỷ lệ hai pha lỏng L_1 và L_2 được xác định theo quy tắc đòn bẩy.

* Quy tắc đòn bẩy áp dụng cho hệ dị thể 3 cấu tử

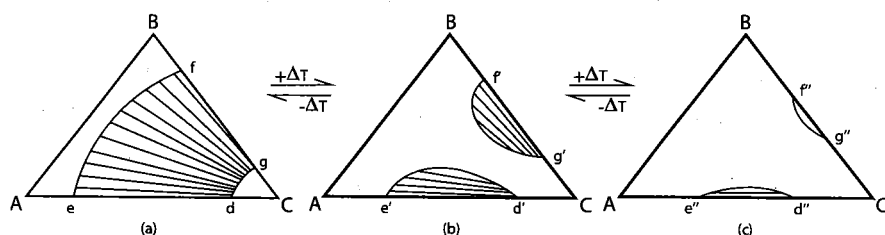
Xét hệ 3 cấu tử A, B, C (nước, alcol, benzen) nêu trên. Nếu thêm dần A vào dung dịch BC (có một nồng độ xác định biểu diễn tại điểm D trên hình 2.12) sẽ tạo nên dung dịch ABC (hệ đồng thể), hệ được biểu diễn bởi các điểm thuộc đường thẳng AG. Điểm G biểu thị pha lỏng L_1 là hệ dung dịch bão hòa 3 cấu tử. Thêm tiếp dung dịch BC vào A, ở cân bằng hệ xuất hiện pha lỏng L_2 tạo hệ dị thể. Khi tới điểm H, tại điểm H hệ trở thành dung dịch bão hòa (3 cấu tử tan hoàn toàn vào nhau). Điểm H là điểm biểu diễn pha lỏng L_2 .

Tỷ lệ khối lượng 2 pha ($m_{L_1} : m_{L_2}$) của hệ biểu diễn bởi điểm S được tính theo quy tắc đòn bẩy như đã nêu trong các giản đồ pha của hệ hai cấu tử : $\frac{m_{L_1}}{m_{L_2}} = \frac{HS}{GS}$.

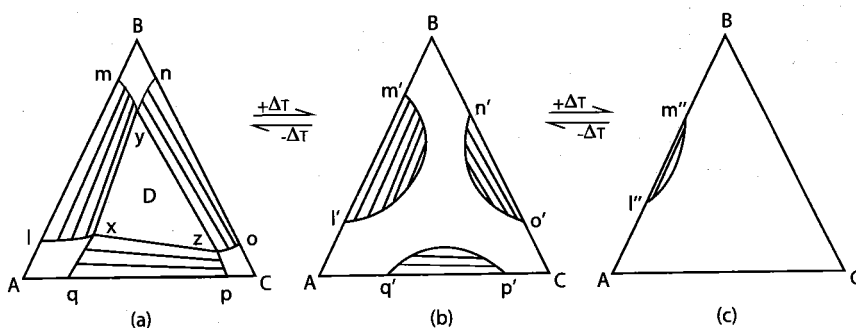


Hình 2.12. Giản đồ pha hệ 3 cấu tử nước - alcol - benzen

1.5.3. Giản đồ pha của hệ 3 cấu tử có 2 hoặc 3 cặp hòa tan có hạn vào nhau



Hình 2.13. Ảnh hưởng của nhiệt độ lên đường cong hòa tan của hệ 3 cấu tử có 2 cặp hòa tan có hạn vào nhau



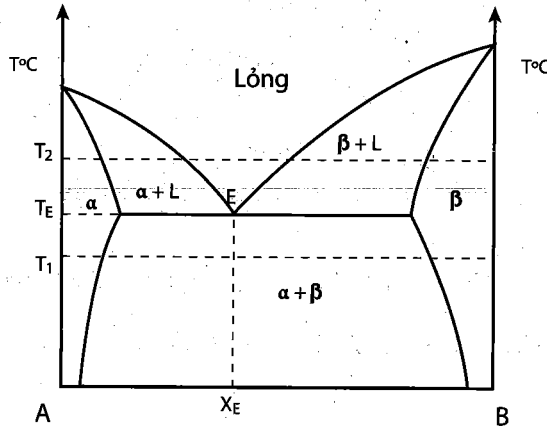
Hình 2.14. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến đường cong hòa tan trong giản đồ pha của hệ 3 cấu tử có 3 cặp hòa tan có hạn vào nhau

Các giản đồ pha hệ 3 cấu tử nêu trên được nghiên cứu áp dụng rộng rãi trong thiết kế công thức bào chế vì nhu cầu nhằm mục đích chọn thành phần và cấu trúc thích hợp làm tăng khả năng hấp thu dược chất. Việc xây dựng giản đồ pha được thực hiện nhờ các phương pháp phân tích nhiệt và phân tích hóa lý dựa trên mối quan hệ giữa các thông số nhiệt hay một thông số vật lý khác (ví dụ như độ dẫn điện) với thành phần của hệ.

1.6. Phân tích nhiệt và phân tích hoá lý

1.6.1. Giản đồ pha theo quan điểm nhiệt động học

Theo quan điểm nhiệt động, tiêu chuẩn chung của trạng thái cân bằng của một hệ ở $T, P = \text{const}$ là giá trị cực tiểu của thế đẳng áp G . Để làm ví dụ, ta hãy khảo sát hệ hai cấu tử hoà tan hạn chế ở pha rắn. Giản đồ pha kiểu này được vẽ trên hình 2.15.



Hình 2.15. Giản đồ pha của hệ 2 cấu tử hoà tan có hạn ở pha rắn

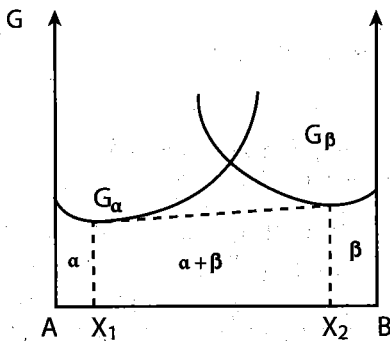
Tại nhiệt độ $T_1 < T_E$ tùy thuộc vào thành phần hệ có thể tồn tại ở pha rắn α , pha rắn β , hoặc hỗn hợp 2 pha rắn $\alpha + \beta$.

Về mặt nhiệt động học, điều này có thể giải thích trên cơ sở biểu đồ thế đẳng áp (hình 2.16) như sau:

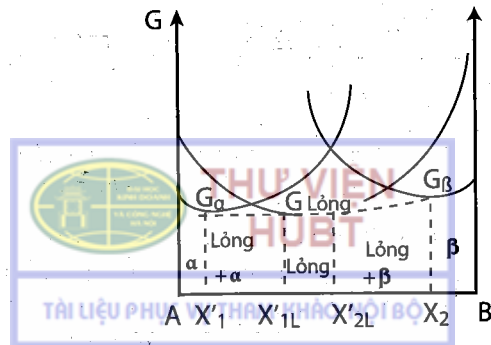
Nếu hệ có thành phần nằm trong các giới hạn từ A đến X_1 hoặc từ X_2 đến B thì hệ sẽ tồn tại ở dạng pha rắn α hoặc β riêng biệt tùy thuộc vào thành phần. Tại X_1 , G_α nhận giá trị nhỏ nhất và tại X_2 , G_β nhận giá trị nhỏ nhất.

Khi thành phần của hệ nằm trong giới hạn từ X_1 đến X_2 thế đẳng áp chung của hệ sẽ có giá trị nhỏ nhất được biểu diễn bằng đường tiếp tuyến chung với hai đường cong G_α và G_β , nếu trong vùng nồng độ này hệ tồn tại ở dạng hỗn hợp hai pha rắn $\alpha + \beta$ (hệ dị thể).

Tại nhiệt độ $T_2 > T_E$ nhưng thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của hai cấu tử A và B , khi thêm dần cấu tử B vào trong A , trạng thái của hệ sẽ chuyển lần lượt qua các pha: rắn α , rắn $\alpha +$ lỏng L , lỏng L , rắn β . Về mặt nhiệt động học, điều này có thể giải thích một cách tương tự trên cơ sở biểu đồ thế đẳng áp (hình 2.17).



Hình 2.16. Giản đồ thế đẳng áp của hệ hai cấu tử được biểu diễn trên hình 2.15 tại nhiệt độ $T_1 < T_E$



Hình 2.17. Giản đồ thế đẳng áp của hệ hai cấu tử được biểu diễn trên hình 2.15 tại nhiệt độ $T_2 > T_E$

Trong thực tế việc tính toán thể đẳng áp G phụ thuộc vào thành phần đối với các hệ thực rất phức tạp. Vì vậy, để xây dựng giản đồ trạng thái người ta sử dụng các phương pháp thực nghiệm như phương pháp phân tích nhiệt, phương pháp phân tích hoá lý.

1.6.2. Phương pháp phân tích nhiệt và phương pháp phân tích hoá lý

Các giản đồ trạng thái trình bày trong chương này, đặc biệt của các hệ nhiều cấu tử nói chung đều biểu diễn sự phụ thuộc của nhiệt độ nóng chảy hoặc kết tinh vào thành phần của hệ. Phương pháp phổ biến nhất để xác định nhiệt độ nóng chảy phụ thuộc thành phần của hệ là phương pháp phân tích nhiệt. Trong phương pháp này không những thành phần mà cả những hợp chất mới xuất hiện trong hệ cũng có thể xác định được không cần phải phá huỷ hệ như trong phương pháp phân tích hoá học thông thường.

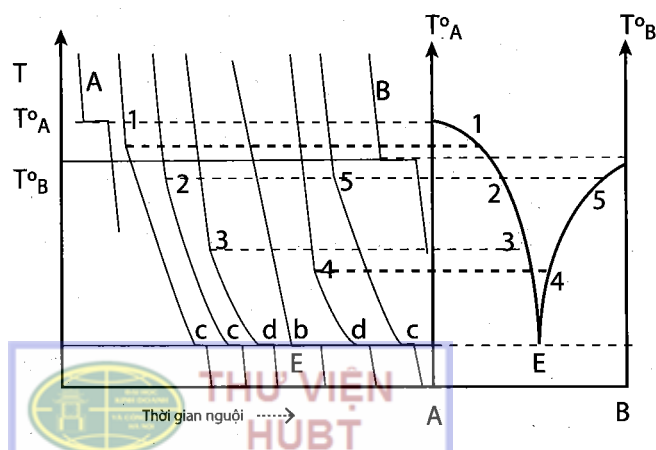
Đối với những hệ trong suốt ở vùng nhiệt độ trung bình, phương pháp đơn giản nhất để xác định nhiệt độ xuất hiện pha mới là quan sát bằng mắt thường. Bằng cách thay đổi chậm nhiệt độ của dung dịch đã biết trước thành phần, ta có thể xác định được nhiệt độ xuất hiện hoặc biến mất tinh thể.

Đối với những hệ đục hoặc nóng chảy ở nhiệt độ cao người ta xác định nhiệt độ nóng chảy hoặc kết tinh, bằng cách theo dõi sự biến thiên nhiệt độ của hệ khi làm lạnh hoặc đốt nóng hệ với tốc độ đều và chậm, kết quả được ghi thành đường cong nhiệt độ - thời gian. Quá trình thực nghiệm có thể được tự động hoá trên các máy phân tích nhiệt.

Cơ sở của phương pháp này là trong quá trình làm lạnh nếu trong hệ không xảy ra sự chuyển pha thì nhiệt độ của hệ sẽ giảm với tốc độ không đổi. Sự xuất hiện tinh thể từ pha lỏng hoặc sự chuyển tinh thể sang dạng thù hình khác kèm theo sự phát nhiệt, do đó sự giảm nhiệt độ sẽ chậm lại hoặc tạm thời ngừng hẳn.

Dựa vào các đường cong nhiệt độ (T) - thời gian (t) (đường cong $T - t$) của các dung dịch có nồng độ khác nhau, người ta xây dựng giản đồ nóng chảy của hệ như được minh hoạ trên hình 2.18.

Giản đồ trên cho thấy đường cong $T - t$ của các cấu tử tinh khiết A , B và của hỗn hợp eutecti khi kết tinh được đặc trưng bằng đoạn nằm ngang ($T = \text{const}$), vì thành phần của pha lỏng không biến đổi. Còn trên các đường cong $T - t$ khác xuất hiện điểm gãy ứng với sự giảm độ dốc (điểm 1, 2, 3, 4) khi bắt đầu kết tinh, vì thành phần của pha lỏng thay đổi trong quá trình kết tinh. Chỉ khi đạt đến thành phần eutecti mới xuất hiện đoạn nằm ngang.



Hình 2.18. Giản đồ xây dựng đường cong nóng chảy bằng phương pháp phân tích nhiệt

Phân tích nhiệt là phân tích sự thay đổi tính chất của mẫu vật chất trong quá trình tác động nhiệt lên mẫu đo. Các kỹ thuật phân tích nhiệt thông dụng xác định trực tiếp bốn thông số cơ bản của vật chất. Tên của kỹ thuật hay tên của phương pháp phân tích nhiệt tương ứng với thông số khảo sát như sau:

Bảng 2.1. Các phương pháp phân tích nhiệt

Phương pháp phân tích	Thông số khảo sát
Phân tích nhiệt vi sai	Nhiệt độ (ΔT – hiệu nhiệt độ mẫu đo và mẫu so sánh)
Đo nhiệt lượng vi sai quét	Nhiệt lượng (Q)
Phân tích khối lượng theo nhiệt độ	Khối lượng (m)
Phân tích cơ nhiệt	Kích thước dẫn nở (L)

Phương pháp phân tích nhiệt được áp dụng để xác định nhiệt chuyển pha (nhiệt nóng chảy kết tinh, nhiệt chuyển dạng thù hình...), nhiệt phản ứng, động học quá trình phân hủy (năng lượng hoạt hóa, hằng số tốc độ, bậc của phản ứng), xác định độ tinh khiết của dược chất....

Phân tích hoá lý: trong phân tích hoá lý người ta nghiên cứu các tính chất vật lý khác nhau phụ thuộc vào thành phần như tính chất nhiệt (độ dẫn nhiệt, nhiệt dung), tính chất chất điện (độ dẫn điện), tính chất quang (hệ số khúc xạ), tính chất cơ (độ cứng, hệ số nén) v.v...Phân tích hóa lý được sử dụng rộng rãi trong nghiên cứu khoa học và công nghệ để nghiên cứu các dung dịch đơn giản cũng như các hệ phức tạp gồm nhiều pha và nhiều cấu tử.

Ví dụ:

- Trong kỹ thuật đông khô người ta dùng giản đồ biểu thị sự phụ thuộc của điện trở vào nhiệt độ của mẫu để xác định nhiệt độ eutecti. Ở nhiệt độ eutectic có sự kết tinh vì tinh thể làm điện trở của mẫu tăng đột biến trong quá trình đông lạnh. Nhiệt độ kết thúc của giai đoạn sấy sơ cấp phải nhỏ hơn nhiệt độ eutectic để đảm bảo dược chất thu được có cấu trúc vi tinh thể trong khối xốp ở trạng thái bền và hòa tan nhanh.

- Phép đo độ dẫn điện trong nghiên cứu vi nhũ tương cho phép xây dựng giản đồ pha hệ ba cấu tử dựa trên nguyên tắc vi nhũ tương khi đảo pha có sự thay đổi độ dẫn điện một cách đột biến. Từ giản đồ pha có thể lựa chọn được công thức thuốc thích hợp để bào chế vi nhũ tương.

2. DUNG DỊCH

Cân bằng pha nêu trong phần trên chủ yếu khảo sát tương quan khối lượng và thành phần của các pha trong hệ ở trạng thái cân bằng. Nếu một pha có từ hai cấu tử trở lên sẽ được coi là một dung dịch. Dung dịch được chia thành ba loại theo trạng thái tồn tại: dung dịch rắn, dung dịch lỏng và dung dịch khí. Đặc điểm cấu trúc và các nguyên tắc hóa lý áp dụng cho dung dịch được trình bày trong phần này.

2.1. Dung dịch rắn và hệ phân tán rắn

Dung dịch rắn là hệ phân tán trong đó tiểu phân của các chất rắn phân tán vào nhau có kích thước phân tử hoặc nguyên tử.

Khi dung dịch có cấu trúc vô định hình phân tử các chất rắn phân bố sắp xếp không có trật tự. Khi có sự kết tinh trong mạng lưới tinh thể có chứa các phân tử khác loại, mỗi tinh thể được coi là một phần đồng thể với sự phân tán các tiểu phân ở kích thước phân tử. Khi đó dung dịch rắn được gọi là tinh thể hỗn hợp bởi vì tinh thể chứa các cấu tử cùng phân bố trong mạng lưới.

Điều kiện hình thành dung dịch rắn hay các tinh thể hỗn hợp là:

- Hai chất phải tương tự nhau về công thức hóa học, hai chất có cùng đặc điểm của các liên kết trong phân tử.

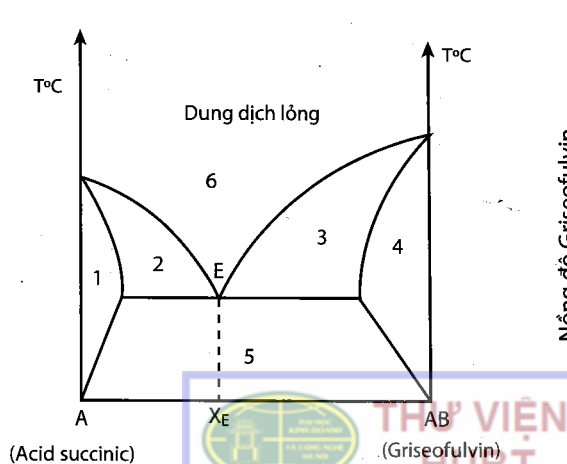
– Hai chất phải tương tự nhau về đặc điểm vật lý, là những chất đồng hình, có cùng kiểu cấu trúc tinh thể. Tỷ lệ tương đối của các đơn vị cấu trúc giữa các nguyên tử hay ion phải gần như nhau.

Trong công nghệ chế tạo hệ phân tán rắn bằng cách làm nóng chảy hỗn hợp các chất rắn, sau đó làm nguội nhanh hoặc bằng cách hòa tan các chất rắn trong một dung môi, sau đó dung môi được làm bay hơi nhanh. Trong cả hai cách này chỉ tạo được dung dịch rắn ở một tỷ lệ nhất định trong hệ do vẫn có sự kết tinh từng chất rắn riêng biệt (có thể tạo ra vi tinh thể hoặc tinh thể có các kích thước khác nhau). Như vậy hệ phân tán rắn có thể chỉ chứa 1 tỉ lệ dung dịch rắn hoặc hỗn hợp eutecti, khác với dung dịch rắn trong hệ phân tán rắn có các tinh thể trong mạng lưới chứa cùng một loại phân tử của một chất.

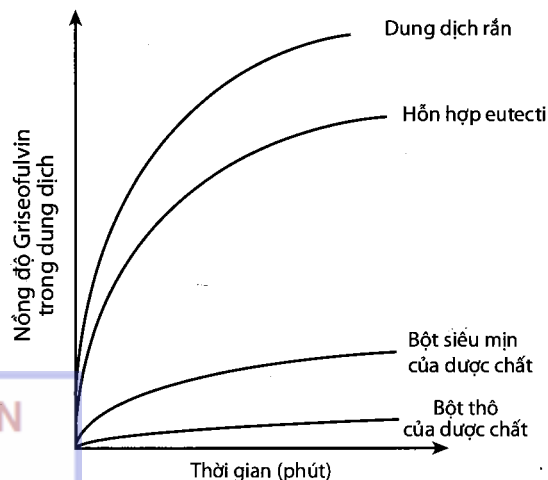
Để thấy rõ sự khác nhau giữa dung dịch rắn và hệ phân tán rắn ta xét ví dụ sau: kháng sinh chống nấm griseofulvin rất ít tan trong nước, để tăng độ tan có thể được chế tạo thành hệ phân tán rắn hai cấu tử với acid succinic. Hệ có giản đồ pha biểu diễn trên hình 2.19a.

Giản đồ pha của hệ griseofulvin - acid succinic cho thấy rõ tỉ lệ thành phần các cấu tử trong dung dịch rắn tạo thành theo mối quan hệ nhiệt độ, thành phần. Hệ có nhiệt độ eutecti ứng với thành phần phân số mol 0,29 (55% kl/kl) griseofulvin.

Hệ nằm trong vùng 6 là pha lỏng chứa dung dịch 2 chất AB nóng chảy. Trong vùng 1 và vùng 4 là vùng tạo dung dịch rắn (vùng 1 là dung dịch rắn α , vùng 4 là dung dịch rắn β). Trong vùng 2 hệ dị thể gồm các dung dịch rắn α và dung dịch lỏng AB. Trong vùng 3 gồm dung dịch rắn β và dung dịch lỏng AB. Vùng 5 là hệ phân tán rắn chứa hai pha rắn: dung dịch rắn α và dung dịch rắn β .



Hình 2.19a. Giản đồ pha hệ griseofulvin - acid succinic



Hình 2.19b. Đồ thị biểu diễn tốc độ hòa tan của dung dịch rắn, hỗn hợp eutecti và tinh thể griseofulvin

Kỹ thuật chế tạo dung dịch rắn và hệ phân tán rắn được áp dụng rộng rãi trong Dược học để tăng độ tan và tốc độ hòa tan của dược chất, từ đó tăng tốc độ và mức độ hấp thu dược chất từ các dạng thuốc, tăng hiệu lực điều trị của thuốc. Sự khác nhau về độ hòa tan của dược chất dưới dạng dung dịch rắn, hỗn hợp eutecti và bột nguyên liệu được biểu thị trên hình 2.19b. Hệ phân tán rắn chứa 2 pha riêng biệt, pha 1 là griseofulvin gần như tinh khiết chiếm 40%, còn pha kia là dung dịch rắn bão hòa của griseofulvin trong acid succinic chiếm 60%. Dung dịch rắn chứa khoảng 25% griseofulvin. Hình 2.19b cho thấy độ hòa tan của dung dịch rắn là lớn nhất, lớn hơn 6-7 lần so với griseofulvin đơn chất ở dạng nguyên liệu ban đầu.

Thuốc được chế tạo dưới dạng dung dịch rắn, hệ phân tán rắn có độ hòa tan, tốc độ hòa tan lớn hơn nhiều so với dạng nguyên liệu là do các yếu tố sau:

- Dược chất ở dạng các tiểu phân có kích thước rất nhỏ
- Không có sự tập hợp các tiểu phân
- Làm tăng sự thấm ướt các tiểu phân dược chất nhờ chất mang
- Chất mang có thể tạo ra lớp khuếch tán ngay trên bề mặt bao quanh tiểu phân, có tác dụng trợ tan.

Kích thước tiểu phân nhỏ làm tăng tốc độ hòa tan, có thể được giải thích dựa trên phương trình Fick về tốc độ khuếch tán:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{D.S(C_s - C_t)}{\eta.\delta} \quad (2.1)$$

Trong đó: D : Hệ số khuếch tán

S : Tổng diện tích bề mặt tiểu phân.

C_s : Nồng độ bão hòa, C_t - Nồng độ tại thời điểm t

η : Độ nhớt dung dịch, δ - Bề dày khuếch tán

Khi kích thước càng nhỏ, S càng lớn do đó dC/dt - tốc độ hòa tan tăng.

Kích thước tiểu phân nhỏ làm tăng độ tan được giải thích dựa trên phương trình

Hilbebrand - Scott: $\log \frac{S}{S_0} = \frac{2\sigma V}{2,303RT r} \quad (2.2)$

Trong đó: S : Độ tan của tiểu phân kích thước đã nghiền nhỏ

S_0 : Độ tan của tiểu phân kích thước tương đối lớn ban đầu

σ : Sức căng bề mặt của tiểu phân (dyn/cm)

V : Thể tích của một mol tiểu phân (cm³)

R : Hằng số khí, T : Nhiệt độ tuyệt đối

r : Kích thước tiểu phân đã nghiền nhỏ

Bài tập 2: Để độ hòa tan tăng lên 10%, cần nghiền nhỏ tiểu phân tới kích thước bao nhiêu? Cho biết $\sigma=100\text{dyn/cm}$, $V=50\text{cm}^3$, nhiệt độ 27°C .

Lời giải: Áp dụng phương trình (2.2) ta có:

$$r = \frac{2 \times 100 \times 50}{2,303 \times 8,314 \cdot 10^7 \times 300 \times 0,0414} = 4,2 \cdot 10^{-6} (\text{cm}) = 42 (\text{nanomet})$$

Trong đó 0,0414 là

$$\log \frac{S}{S_0} = \log \frac{110}{100}$$

2.2. Dung dịch lỏng

2.2.1. Sự hòa tan của chất khí trong chất lỏng

a. Định luật Henry về ảnh hưởng của áp suất đến độ tan của chất khí trong chất lỏng

Xét trường hợp giữa khí và lỏng không có tương tác hóa học với nhau độ tan tương đối nhỏ, được coi như dung dịch lý tưởng. Năm 1803, bằng thực nghiệm Henry đã tìm ra định luật: “Ở áp suất và nhiệt độ tương đối nhỏ, độ tan X_i của chất khí trong chất lỏng tỷ lệ với áp suất riêng phần P_i của khí trên dung dịch”.

$$X_i = KP_i \quad (2.3)$$

Trong đó độ tan X_i được biểu thị bằng nồng độ mol riêng phần. Bằng lý thuyết về cân bằng pha, có thể thiết lập biểu thức trên như sau:

Khi khí hòa tan vào lỏng đến cân bằng, hóa thế của chất i ở hai pha là như nhau.

$$\mu_i^{\text{lỏng}} = \mu_i^{\text{khí}}$$

$$\mu_i^{\text{lỏng}} = \mu_i^{\text{0lỏng}} + RT \ln X_i$$

$$\mu_i^{\text{khí}} = \mu_i^{\text{0khí}} + RT \ln P_i$$

Từ đó rút ra:

$$\ln \frac{X_i}{P_i} = \frac{\mu_i^{\text{0khí}} - \mu_i^{\text{0lỏng}}}{RT} = \ln \text{const} = \ln K$$

Ta có:

$$X_i = KP_i$$

Với dung dịch loãng, nồng độ biểu diễn theo các cách tỉ lệ bậc nhất với nhau nên có thể viết nồng độ C thay cho nồng độ mol riêng phần X_i

$$C_i = KP_i$$

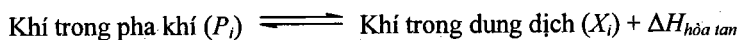
Nếu chất khí có sự phân ly hay liên hợp trong dung dịch với số phần tử phân ly là n , Siverte đưa ra biểu thức về sự hiệu chỉnh của n với P tính theo đơn vị atmosphe:

$$X_i = KP_i^{\frac{1}{n}}$$

b. Phương trình đẳng áp Van't Hoff về ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ tan của khí trong lỏng

Biểu thức $X_i = KP_i$ có dạng khác $K = \frac{X_i}{P_i}$ cho thấy K chính là hằng số cân bằng của quá trình hòa

tan khí trong lỏng:



$$\text{Áp dụng phương trình đẳng áp Van't Hoff ta có: } \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{hòa tan}}}{RT^2}$$

Thông thường $\Delta H_{\text{hòa tan khí trong lỏng}} > 0$, quá trình tỏa nhiệt, nhiệt độ tăng làm tăng khả năng khí chuyển từ pha dung dịch sang pha khí, làm giảm độ tan của khí trong lỏng.

Áp dụng trong dược học, cần tránh tương tác của CO_2 với một số chất khi hòa tan trong nước cần đun sôi nước để loại CO_2 khỏi nước khi pha chế. Khi bào chế dung dịch thuốc tiêm cần sục N_2 vào dung dịch trong quá trình pha chế và đóng ống nhằm giảm P_{O_2} trong pha khí và X_{O_2} trong dung dịch, làm giảm ảnh hưởng của O_2 phân hủy thuốc. Trong thực phẩm, làm lạnh nước giải khát rồi nạp CO_2 nhằm tăng độ tan của CO_2 , tạo nước giải khát có ga CO_2 ...

Ngược lại, trong luyện kim khi kim loại nóng chảy, các chất khí ở nhiệt độ cao có độ hòa tan cao trong kim loại chảy lỏng, vì cần năng lượng để cắt đứt phân tử khí thành nguyên tử và có động năng khuếch tán vào pha lỏng có độ nhớt cao. Khi nguội, độ tan của khí giảm, khí thoát ra khỏi pha lỏng tạo ra các lỗ rỗng trong vật liệu đúc từ kim loại. Do đó, trong quá trình luyện kim cần tạo độ chân không khi đúc khuôn để tránh các lỗ trống khiếm khuyết trong mẫu.

2.2.2. Sự hòa tan chất lỏng trong chất lỏng

a. Định luật Raoult về quan hệ giữa áp suất hơi và độ tan của chất lỏng

Xét trường hợp hai chất lỏng hòa tan hoàn toàn vào nhau tạo dung dịch lý tưởng, bằng thực nghiệm năm 1887 Raoult đã tìm ra định luật:

"Ở một nhiệt độ xác định áp suất hơi của cấu tử i trên dung dịch tỷ lệ với nồng độ mol riêng phần X_i của cấu tử đó trong dung dịch".

$$P_i = KX_i \quad (2.4)$$

Dựa trên lý thuyết về cân bằng pha có thể thiết lập được biểu thức của định luật Raoult như sau:

Khi quá trình hòa tan đạt tới cân bằng, nhiệt độ và áp suất ở các pha như nhau, và hóa thế của cấu tử i ở hai pha bằng nhau: $\mu_i^{\text{hơi}} = \mu_i^{\text{dung dịch}}$

$$\text{Từ đó: } \mu_i^{\text{hơi}} + RT \ln P_i = \mu_i^{\text{dung dịch}} + RT \ln X_i$$

$$\text{Ta có: } \ln \frac{P_i}{X_i} = \frac{\mu_i^{\text{dung dịch}} - \mu_i^{\text{hơi}}}{RT} = \ln \text{const} = \ln K$$

K được xác định bằng tích phân, khi $X = 1$, $P_i = P_i^0 \rightarrow K = P_i^0$

Do đó:

$$P_i = P_i^0 X_i$$

Biểu thức của định luật Raoult thực nghiệm có dạng giống biểu thức của định luật Henry nhưng đến đây cho thấy sự khác biệt: với dung dịch lý tưởng định luật Raoult đúng cho cả chất tan (B) và dung môi (A).

$$P_i = P_i^0 X_i \text{ đúng cho cả } P_A = P_A^0 X_A \text{ và } P_B = P_B^0 X_B$$

Với dung dịch lý tưởng (chất khí tan trong chất lỏng), định luật Henry chỉ đúng cho chất tan (khí), không đúng cho dung môi (lỏng).

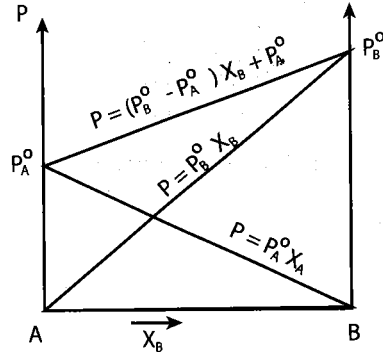
$$P_B = K_B X_B \text{ còn } P_A \neq K_A X_A, \text{ với } K_B, K_A \text{ là hệ số Henry.}$$

Áp suất hơi trên dung dịch bằng tổng áp suất hơi riêng phần của các cấu tử:

$$P = P_A + P_B = P_A^0 X_A + P_B^0 X_B = P_A^0 (1 - X_B) + P_B^0 X_B$$

$$P = (P_B^0 - P_A^0) X_B + P_A^0$$

Qua đó cho thấy: “Áp suất hơi của dung dịch lý tưởng lớn hơn áp suất hơi nguyên chất của cấu tử khó bay hơi và bé hơn áp suất hơi nguyên chất của cấu tử dễ bay hơi” (Hình 2.20).



Hình 2.20. Biểu đồ áp suất hơi - thành phần lỏng của hệ 2 chất lỏng hòa tan hoàn toàn vào nhau

b. Định luật Konovalop về thành phần hơi trên dung dịch hai chất lỏng

Với dung dịch lý tưởng, áp suất hơi riêng phần của cấu tử trong pha hơi được quyết định bởi nồng độ mol riêng phần.

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{X_A^{\text{hơi}}}{X_B^{\text{hơi}}}$$

Thay giá trị P_A và P_B vào ta có biểu thức của định luật Konovalop:

$$\frac{X_A^{\text{hơi}}}{X_B^{\text{hơi}}} = \frac{P_A^0 X_A}{P_B^0 X_B} = \alpha \frac{X_A}{X_B} \quad (2.5)$$

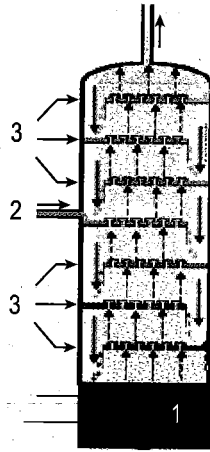
$\alpha = \frac{P_A^0}{P_B^0}$ được gọi là hệ số tách, biểu thị khả năng tách riêng A và B trong kỹ thuật chưng cất. Định

luật trên đây có thể phát biểu như sau: “Với dung dịch lý tưởng của hai chất lỏng khác nhau về áp suất hơi nguyên chất, ở cân bằng thành phần hơi khác thành phần lỏng và tỷ lệ của cấu tử dễ bay hơi trong pha hơi cao hơn trong pha lỏng”.

Áp dụng định luật Konovalop trong công nghệ chưng cất:

Chưng cất là quá trình tách dung dịch thành những cấu tử nguyên chất (hay gần nguyên chất) nhờ tính chất thành phần hơi và thành phần lỏng của dung dịch khác nhau.

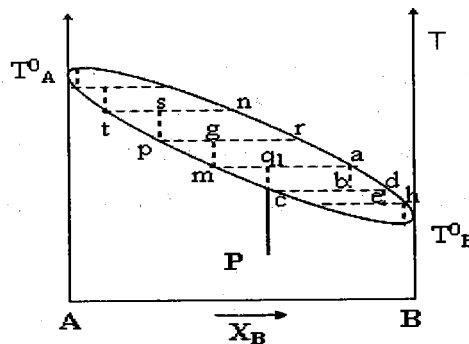
Sự chưng cất càng dễ nếu hệ số tách α càng khác 1. Trong công nghệ, phương pháp chưng cất tinh luyện dùng thiết bị tháp chưng cất tinh luyện (hình 2.21). Tháp gồm nhiều tầng đĩa thông nhau để hơi được chuyển qua các tầng đĩa lên trên đỉnh tháp, chất lỏng ngưng tụ tràn qua đĩa quay trở lại nồi đun dưới đáy tháp.



Hình 2.21. Sơ đồ tháp chưng cất tinh luyện

(1. Bộ phận đun nóng; 2. Ống dẫn nguyên liệu vào; 3. Đĩa, ---> bay hơi lên, → lỏng hồi lưu về.)

Trước tiên xét quá trình ngưng tụ hơi theo quá trình hơi đi lên trên các đĩa theo chiều cao tháp, do nhiệt độ càng lên cao càng giảm dần. Quá trình ngưng tụ hơi được phân tích trên giản đồ hình 2.22 như sau:



Hình 2.22. Giản đồ nhiệt độ sôi thành phần minh họa nguyên tắc chưng cất tinh luyện

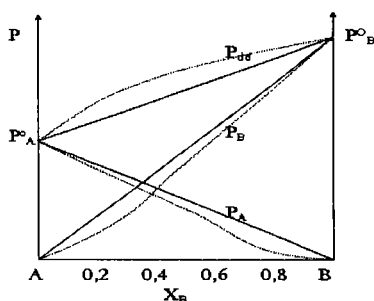
Khi hệ P được đun tới q_1 thì hơi được biểu diễn ở điểm a cân bằng với lỏng biểu diễn ở điểm m . Ngưng tụ hơi a đến b ta được lỏng ở c và hơi ở d . Hơi d giàu B hơn trong hơi a được ngưng tụ tiếp đến e được lỏng g và hơi h . Hơi h lại giàu B hơn trong hơi d . Tiếp tục ngưng tụ hơi thu được như thế qua nhiều đĩa theo chiều cao của cột ta được hơi B nguyên chất (hoặc gần nguyên chất) đi ra ở đỉnh tháp chưng cất.

Ngược lại quá trình ngưng tụ hơi A là quá trình bay hơi do đun nóng lỏng q_1 tới g , thu được hơi r và lỏng p . Trong lỏng p giàu A hơn trong lỏng m (cấu tử nhiệt độ sôi cao khó bay hơi). Tiếp tục đun nóng lỏng p tới s , thu được hơi n và lỏng t . Trong lỏng t lại giàu A hơn trong lỏng p . Cứ tiếp tục như vậy sẽ thu được lỏng A nguyên chất (hay gần nguyên chất) thu gom ở nồi dưới đáy tháp chưng cất.

c. Sự sai lệch khỏi định luật Raoult của dung dịch thật, dung dịch đẳng phí

Như đã nêu trên, định luật Henry và định luật Raoult chỉ áp dụng đúng cho dung dịch lý tưởng. Với dung dịch thật, mối quan hệ áp suất hơi và thành phần của các cấu tử sẽ sai lệch khỏi định luật Raoult.

Khi áp suất hơi của từng cấu tử và áp suất hơi của dung dịch lớn hơn áp suất tính theo định luật Raoult là có sự sai lệch dương (hình 2.23). Đường cong áp suất hơi - thành phần có thể có cực đại (hình 2.24).

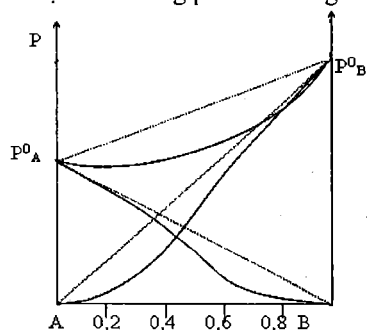


Hình 2.23. Giản đồ pha của hệ dung dịch AB có sai lệch dương so với dung dịch lý tưởng

Ngược lại, khi áp suất hơi của các cấu tử và áp suất hơi của dung dịch nhỏ hơn tính theo định luật Raoult là có sự lệch âm (hình 2.25) và đường cong đồ thị có thể có cực tiểu (hình 26).

Dung dịch đẳng phí: những dung dịch có thành phần ứng với các cực trị (cực đại và cực tiểu) được gọi là dung dịch đẳng phí. Dung dịch đẳng phí là dung dịch có thành phần pha hơi và pha lỏng như nhau.

Kết quả chưng cất dung dịch chứa 2 chất có khả năng tạo dung dịch đẳng phí chỉ thu được một cấu tử nguyên chất có nhiệt độ sôi thấp và dung dịch đẳng phí. Quá trình tách riêng 2 cấu tử dừng lại ở điểm đẳng phí, nếu cấp nhiệt tiếp tục chưng cất chỉ làm thay đổi tỷ lệ khối lượng 2 pha lỏng hơi còn thành phần 2 pha không đổi và như nhau. Đặc điểm này được ứng dụng để điều chế dung dịch chuẩn có thành phần chính xác tại điểm đẳng phí khi chưng cất.



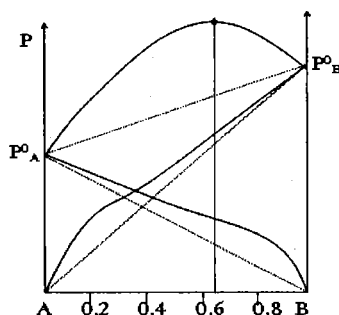
Hình 2.25. Giản đồ pha của hệ dung dịch AB có sai lệch âm so với dung dịch lý tưởng

Thành phần và nhiệt độ sôi của một số dung dịch đẳng phí được nêu trong bảng 2.2.

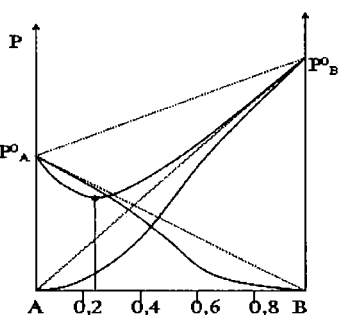
Bảng 2.2. Nhiệt độ sôi, thành phần của một số dung dịch đẳng phí

Dung dịch	Cấu tử		Nhiệt độ sôi (°C)			% A trong DDĐP
	A	B	A	B	DDĐP*	
Dung dịch có điểm cực đại trên đường áp suất hơi	Nước	Ethanol	100,00	78,30	78,13	4,43
	Nước	Isopropanol	100,00	82,41	80,34	12,10
	Methanol	Benzen	64,70	80,20	58,34	39,55
	Ethanol	Benzen	78,30	80,20	68,24	32,33
	CS ₂	Aceton	46,25	56,25	39,35	66,00
Dung dịch có điểm cực tiểu trên đường áp suất hơi	Nước	HNO ₃	100,00	86,00	120,5	32,00
	Nước	HCl	100,00	85,00	108,5	79,76

*Ghi chú: DDĐP- Dung dịch đẳng phí



Hình 2.24. Giản đồ pha của hệ dung dịch AB có sai lệch dương so với dung dịch lý tưởng có cực đại



Hình 2.26. Giản đồ pha của hệ dung dịch AB có sai lệch âm so với dung dịch lý tưởng có cực tiểu

d. Áp suất hơi của hệ hai chất lỏng hoàn toàn không hòa tan vào nhau

Khi hai chất lỏng hoàn toàn không tan vào nhau, áp suất hơi của mỗi cấu tử là áp suất hơi của nó ở trạng thái nguyên chất. Áp suất hơi của hệ bằng tổng áp suất hơi của hai cấu tử $P = P_A^0 + P_B^0$

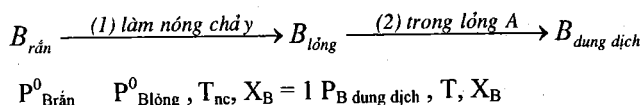
Thành phần hơi chỉ phụ thuộc vào tỷ lệ áp suất của hai cấu tử, không phụ thuộc vào tỷ lệ số lượng các cấu tử của hệ ở cân bằng pha.

$$\frac{X_A^{\text{hơi}}}{X_B^{\text{hơi}}} = \frac{P_A^0}{P_B^0} = \frac{n_A^{\text{hơi}}}{n_B^{\text{hơi}}}$$

Áp suất hơi của hệ lớn hơn áp suất hơi của từng cấu tử, do đó nhiệt độ sôi của hệ thấp hơn nhiệt độ sôi của từng cấu tử. Tính chất này được áp dụng để tách riêng, tinh chế các chất hữu cơ dễ bị phân hủy ở nhiệt độ sôi bằng phương pháp chưng cất theo hơi nước, với điều kiện các chất hữu cơ này không tan trong nước như tinh dầu, benzen, ... Chất hữu cơ sẽ được hóa hơi cùng hơi nước ở nhiệt độ sôi thấp, sau đó tự tách ra khỏi nước trong pha lỏng ngưng tụ qua hệ làm lạnh.

2.2.3. Sự hòa tan chất rắn trong chất lỏng

Giả sử quá trình hòa tan chất rắn B vào lỏng A theo cách sau:



Định luật Raoult $P_i = P_i^0 X_i$ áp dụng cho giai đoạn (2):

$$X_B = \frac{P_{\text{B dung dịch}}}{P_{\text{Blỏng}}^0} \rightarrow \frac{d \ln X_B}{dT} = \frac{d \ln P_{\text{B dung dịch}}}{dT} - \frac{d \ln P_{\text{Blỏng}}^0}{dT}$$

Khi hòa tan đạt đến cân bằng, $P_{\text{Blỏng}}^0 = P_{\text{B dung dịch}}, T = T_{\text{nóng chảy}}$

Áp dụng phương trình Clapeyron - Clausius, ta có:

$$\frac{d \ln P_{\text{Brắn}}^0}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{thăng hoa}}}{RT_{\text{nc}}^2} \quad \text{và} \quad \frac{d \ln P_{\text{Blỏng}}^0}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{bay hơi}}}{RT_{\text{nc}}^2}$$

Thay vào vế phải của phương trình $d \ln X_B / dT$ ta có:

$$\frac{d \ln X_B}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{thăng hoa}}}{RT_{\text{nc}}^2} - \frac{\Delta H_{\text{bay hơi}}}{RT_{\text{nc}}^2}$$

Theo định luật Hess:

$$\Delta H_{\text{thăng hoa}} = \Delta H_{\text{nóng chảy}} + \Delta H_{\text{bay hơi}}$$

Ta có:

$$\frac{d \ln X_B}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{nóng chảy}}}{RT_{\text{nc}}^2}$$

T_{nc} trong phương trình là nhiệt độ nóng chảy.

Phương trình trên có tên là phương trình Scroder biểu thị sự phụ thuộc của độ tan chất rắn trong chất lỏng vào nhiệt độ.

Quá trình nóng chảy thu nhiệt, $\Delta H_{\text{nóng chảy}} > 0$ nên $\frac{d \ln X_B}{dT} > 0$. Như vậy, về nguyên tắc nhiệt độ tăng làm tăng độ tan của chất rắn trong dung môi lỏng (khi không có sự solvat hóa).

Trường hợp hòa tan có sự solvat hóa:

$$\Delta H_{\text{hòa tan}} = \Delta H_{\text{nóng chảy}} + \Delta H_{\text{solvat}}$$

Trong đó $\Delta H_{\text{nóng chảy}} \approx \Delta H_{\text{phá vỡ cấu trúc rắn}}$ (tinh thể hoặc vô định hình),

Quá trình solvat hóa tỏa nhiệt là quá trình luôn luôn có $\Delta H_{\text{solvat}} < 0$

Quá trình hòa tan thu nhiệt, nếu $\Delta H_{\text{nóng chảy}} > \Delta H_{\text{solvat}}$, nhiệt độ tăng sẽ làm độ tan tăng. Ngược lại quá trình hòa tan tỏa nhiệt nếu $\Delta H_{\text{nóng chảy}} < \Delta H_{\text{solvat}}$, nhiệt độ tăng sẽ làm giảm độ tan của chất tan trong dung môi.

Dựa vào phương trình Sreder có thể tính được nhiệt nóng chảy và độ tan của một chất rắn ở nhiệt độ T_2 khi biết độ tan của nó ở nhiệt độ T_1 .

Dung dịch được xét là lý tưởng và ΔH gần như không phụ thuộc vào nhiệt độ.

Bài tập 3: Độ tan của chất rắn B ở 25°C là $X_B = 0,295$. Chất B nóng chảy ở 80°C . Tính nhiệt nóng chảy và độ tan của B ở 50°C .

Lời giải:

$$\frac{d \ln X_B}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{nóng chảy}}}{RT^2}$$

$$\int_1^X \frac{d \ln X_B}{dT} = \int_{T_{\text{nóng chảy}}}^T \frac{\Delta H_{\text{nóng chảy}}}{RT^2} dT = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{nóng chảy}}} - \frac{1}{T} \right)$$

Thay các trị số đã biết vào ta có:

$$\lg 0,295 = \frac{\Delta H}{19,11} \left(\frac{1}{353} - \frac{1}{298} \right)$$

Tính được $\Delta H = 19562,4 \text{ J/mol}$

$$\text{Từ đó: } \lg X_{B50^\circ\text{C}} = \frac{19562,4}{19,11} \left(\frac{1}{353} - \frac{1}{323} \right); X_{B50^\circ\text{C}} = 0,541$$

2.2.4. Các thuộc tính tập hợp của dung dịch và mối quan hệ

a. Các thuộc tính tập hợp của dung dịch

Các thuộc tính tập hợp của dung dịch là những tính chất phụ thuộc chủ yếu vào số lượng các tiểu phân chất tan có trong dung dịch (phân tử, ion), gần như không phụ thuộc vào đặc tính của các tiểu phân chất tan (như kích thước, số điện tích...).

Như vậy, các thuộc tính tập hợp của dung dịch loãng chỉ phụ thuộc vào nồng độ, không phụ thuộc vào đặc điểm riêng của tiểu phân chất tan.

Bốn thuộc tính tập hợp phụ thuộc vào nồng độ molan (m_B) của dung dịch, có các biểu thức sau:

$$\text{Độ hạ băng điểm của dung dịch} \quad \Delta T_b = K_b \cdot m_B \quad (2.6)$$

$$\text{Độ hạ điểm sôi của dung dịch } \Delta T_s = K_s \cdot m_B \quad (2.7)$$

Độ hạ tương đối áp suất hơi bão hòa của dung môi trên dung dịch (P_A) so với áp suất hơi bão hòa của dung môi trên dung môi nguyên chất (P_A^0):

$$\frac{\Delta P}{P_A^0} = \frac{P_A - P_A^0}{P_A^0} = \frac{M_A}{1000} \cdot m_B \quad (2.8)$$

– Áp suất thẩm thấu của dung dịch: $\pi = RTd_A \cdot m_B$

Trong đó: M_A : Phân tử lượng của dung môi,

d_A : Tỉ trọng của dung môi

K_s : Hằng số nghiệm sôi của dung môi

K_b : Hằng số nghiệm lạnh của dung môi

T_s, T_b , là nhiệt độ sôi, nhiệt độ kết băng

$$K_b = \frac{RT_b^2 M_A}{1000 \Delta H_{\text{nóng chảy}}} \quad K_s = \frac{RT_s^2 M_A}{1000 \Delta H_{\text{hóa hơi}}}$$

b. *Mối quan hệ giữa các thuộc tính tập hợp của dung dịch*

Từ các biểu thức (2.6), (2.7), (2.8) ta có các đẳng thức biểu thị mối quan hệ giữa các thuộc tính tập hợp:

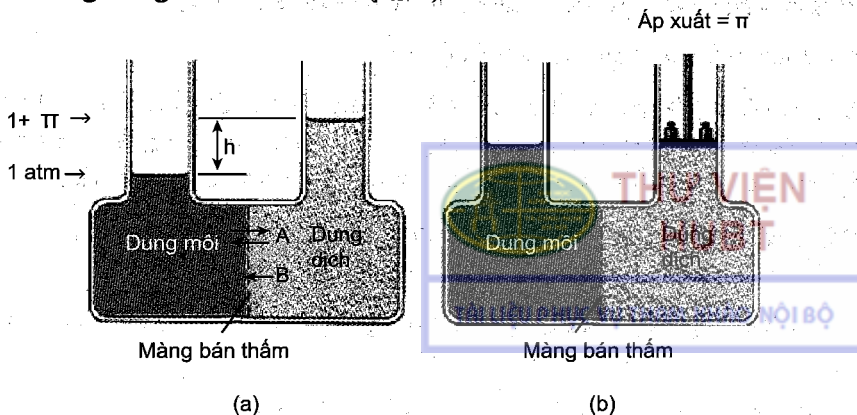
$$m_B = \frac{\pi}{RTd_A} = \frac{\Delta T_s}{K_s} = \frac{\Delta T_b}{K_b} = \frac{1000}{M_A} \frac{\Delta P}{P_A^0} \quad (2.9)$$

Mối quan hệ trên cho thấy dễ dàng xác định được áp suất thẩm thấu của dung dịch thông qua việc đo một trong các thuộc tính tập hợp còn lại.

c. *Áp suất thẩm thấu của dung dịch và phép đo*

Khái niệm và biểu thức của áp suất thẩm thấu

Khi hòa tan các chất không bay hơi vào dung môi, sự có mặt của các phân tử, ion chất tan sẽ làm thay đổi các tính chất của hệ dung môi nguyên chất: hóa thế của các phân tử dung môi trong dung dịch mới tạo thành (μ_A^{dd}) sẽ nhỏ hơn hóa thế của các phân tử dung môi trong dung môi tinh khiết (μ_A^{dm}).



Hình 2.27. Sơ đồ minh họa sự hình thành áp suất thẩm thấu

Trong hình 2.27, nếu ngăn cách dung môi và dung dịch bằng màng bán thấm (màng chỉ cho phân tử dung môi đi qua) các phân tử dung môi sẽ từ ngăn dung môi qua màng sang ngăn dung dịch (do $\mu_A^{dm} > \mu_A^{dd}$) cho đến khi đạt cân bằng về hóa thế ($\mu_A^{dm} = \mu_A^{dd}$). Ở cân bằng, hóa thế của dung môi tinh khiết μ_A^0 ở 1atm bằng hóa thế của dung môi trong dung dịch μ_A , ta có biểu thức :

$$\mu_A^0 = \mu_A^{dd} \quad (2.10)$$

Như vậy có thể định nghĩa áp suất thẩm thấu là áp suất gây ra bởi sự có mặt của chất tan trong dung dịch, làm giảm hóa thế của dung môi trong dung dịch so với trong dung môi nguyên chất. Sự chênh lệch hóa thế là động lực tạo ra áp suất thẩm thấu.

Van't Hoff đã lập phương trình biểu thị ảnh hưởng của 2 yếu tố: nồng độ chất tan X_B và áp suất P đến hóa thế từ đó thiết lập biểu thức của áp suất thẩm thấu như sau:

$$d\mu_A = \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial X_B} \right)_{T,P} dX_B + \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial P} \right)_{T,X_B} dP \quad (2.11)$$

Với các đại lượng nhiệt động học đã biết (1.19):

$$\mu_i = \frac{G}{n_i} \text{ và } \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,X_B} = V$$

Suy ra thể tích mol riêng phần của dung môi:

$$\bar{V}_A = \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial P} \right)_{T,X_B} \quad (2.12)$$

Từ phương trình tích phân của hóa thế đối với dung dịch lí tưởng

$$\mu_A = \mu_A^0 + R.T.\ln X_A = \mu_A^0 + R.T.\ln(1 - X_B)$$

Lấy vi phân các biểu thức trên thu được:

$$\frac{\partial \mu_A}{\partial X_B} = - \frac{RT}{1 - X_B} \quad (2.13)$$

Thay (2.13) và (2.12) vào (2.11) ta có: $d\mu_A = \bar{V}_A.dP - \frac{RTdX_B}{1 - X_B}$ (2.14)

Từ (2.10) ta có $d\mu_A=0$. Thay $X_B=1 - X_A$. Biểu thức (2.14) trở thành:

$$\bar{V}_A.dP = - \frac{RTdX_A}{X_A}$$

Lấy tích phân theo P trong giới hạn từ 1 đến $1 + \pi$ (π là áp suất trong dung dịch tăng lên do dung môi qua màng tạo ra ở cân bằng thẩm thấu) với giả thiết $\bar{V}_A$ không phụ thuộc P và X).

$$\int_1^{1+\pi} \bar{V}_A dP = -RT \int_0^{\ln X_A} d \ln X_A$$

$$\pi \cdot \bar{V}_A = -RT \cdot \ln X_A = -RT \cdot \ln(1 - X_B)$$

Với dung dịch loãng: $\ln(1 - X_B) \approx -X_B$

Ta có: $\pi \cdot \bar{V}_A = RT \cdot X_B$, $X_B \approx \frac{n_B}{n_A}$ và $\bar{V}_A = \frac{V}{n_A}$

$$\text{Suy ra } \pi V = n_B RT \quad (2.15)$$

Trong đó: V là thể tích dung dịch (lit)

Đây là phương trình Van't Hoff biểu thị quan hệ của áp suất thẩm thấu với số mol chất tan trong V (lit) dung dịch lý tưởng.

Thực nghiệm cho thấy khi thay nồng độ mol (n_B/V) bằng nồng độ molan (m_B), áp suất thẩm thấu tính theo công thức (2.15) gần đúng với giá trị đo được. Do đó, Morse và cộng sự đã đề xuất thay biểu thức (2.15) bằng biểu thức sau:

$$\pi = m_B \cdot R \cdot T \quad (2.16)$$

Công thức 2.15 và 2.16 chỉ áp dụng cho các dung dịch không ion hóa. Với dung dịch chất điện ly, biểu thức của áp suất thẩm thấu được hiệu chỉnh bằng hệ số thẩm thấu thực nghiệm g . Trong đó g có quan hệ với hệ số Van't Hoff (i) và số ion (ν) có trong một phân tử chất điện ly: $g = \frac{i}{\nu}$

$$\text{Khi đó } \pi = i \cdot m_B \cdot R \cdot T = g \cdot \nu \cdot m_B \cdot R \cdot T \quad (2.17)$$

Bài tập 4: Dung dịch 1g sacrose hòa tan trong 100ml nước ở 25°C có áp suất thẩm thấu là bao nhiêu atm?

Lời giải: Áp dụng biểu thức $\pi V = n_B RT$

$$\pi = n_B / V \cdot RT = (1/342) \cdot (1/0,1) \cdot 0,082 \cdot 298 = 0,71 \text{ atm}$$

Phép đo áp suất thẩm thấu

Mối quan hệ giữa các thuộc tính tập hợp dung dịch trong phương trình (2.9):

$$m_B = \frac{\pi}{RTd_A} = \frac{\Delta T_s}{K_s} = \frac{\Delta T_b}{K_b} = \frac{1000 \Delta P}{M_A P_A^0}$$

Từ (2.9) áp suất thẩm thấu của dung dịch chất phân tử nhỏ có thể đo gián tiếp dựa trên phép đo độ hạ băng điểm và độ tăng điểm sôi. Cách thường dùng và đơn giản là đo độ hạ băng điểm của dung dịch từ đó tính ra áp suất thẩm thấu của dung dịch. Với dung dịch polymer và chất phân tử lớn cần dùng thiết bị màng thẩm thấu có manometer đo trực tiếp áp suất thẩm thấu của dung dịch.

Đơn vị đo áp suất thẩm thấu

Đơn vị đo áp suất thẩm thấu cũng như đo áp suất của các hệ nói chung là atmophe (atm). Trong thực tế y được dùng đơn vị đo áp suất thẩm thấu là độ osmolan (osm.kg^{-1}) hoặc độ osmol (osm.L^{-1}).

Độ osmolan (osm.kg^{-1}) là áp suất thẩm thấu của dung dịch chứa 1mol chất tan lý tưởng không ion hóa trong 1kilogam nước. Độ osmol (osm.L^{-1}) là áp suất thẩm thấu của dung dịch chứa 1mol chất tan lý tưởng không ion hóa trong 1 lít dung dịch. Cần lưu ý tránh nhầm lẫn giữa các thuật ngữ: osmol và mol là đơn vị đo lượng chất, osmol là số mol chất tan đã quy đổi ra lượng mol chất tan lý tưởng không ion hóa có hiệu lực tạo ra áp suất thẩm thấu, còn độ osmol là đơn vị đo nồng độ-lượng chất tan trong thể tích tương ứng với áp suất (sau khi quy đổi đơn vị có thứ nguyên như nhau).

Theo định nghĩa về đơn vị độ osmolan, dung dịch chứa một lượng chất tan trong một kg nước tương ứng với nồng độ molan m_B sẽ có áp suất thẩm thấu biểu thị bằng đơn vị osmol.kg^{-1} tính theo biểu thức sau:

$$\pi = g.v.m_B \text{ (osmol.kg}^{-1}\text{)} \quad (2.18)$$

Van't Hoff đã cho thấy phương trình áp suất thẩm thấu của dung dịch lý tưởng (2.15) giống như phương trình áp suất của khí lý tưởng. Điều này chỉ ra mối quan hệ giữa hai loại đơn vị đo là atm và độ osmol như sau:

1 mol chất khí lý tưởng ở 0°C chiếm thể tích 22,4 lít cho áp suất 1 atm, như vậy 1 mol chất tan lý tưởng trong 1 lít dung dịch cho áp suất 22,4atm. Do đó 1độ osmol (1Osmol/L) = 22,4atm ở 0°C .

Bài tập 5: Tính áp suất thẩm thấu theo độ osmolan của dung dịch KBr có nồng độ molan là 0,12 và đổi áp suất thẩm thấu này ra đơn vị atm.

Lời giải: Áp dụng biểu thức tính theo dung dịch loãng với dung dịch KBr có hệ số $i = 1,86$.

$$\pi \text{ (osm.kg}^{-1}\text{)} = i.m_B = 1,86.0,12 = 0,223 \text{ osmol.kg}^{-1}$$

Dung dịch có nồng độ 1osm.kg^{-1} có áp suất thẩm thấu 24,4atm ở 25°C .

$$\text{Do đó } 0,223\text{osm.kg}^{-1} = 0,223 \times 24,4 = 5,44\text{atm.}$$

Máy đo áp suất thẩm thấu dựa trên phép đo độ hạ băng điểm không đồng thời xác định tỷ trọng nên kết quả chỉ cho biết được độ osmolan. Quy chế nhãn thuốc thường yêu cầu viết áp suất thẩm thấu của dung dịch theo đơn vị độ osmol, do đó cần chuyển đổi độ osmolan sang độ osmol theo công thức của Murty:

$$\text{Độ osmol} = [\text{độ osmolan đo được}] \times [d_{dd}(\text{g/ml}) - C_{\text{chất tan khan}}(\text{g/ml})] \quad (2.19)$$

Trong đó: d_{dd} : khối lượng riêng của dung dịch,

$C_{\text{chất tan khan}}$: nồng độ chất tan khan

Ngoài ra Streng và cộng sự đưa ra một công thức khác tính độ osmol của dung dịch từ độ osmolan: $\text{Osmol/l} = \text{Osmol/kg} \times [d_A(1 - 0,001 \bar{V}_B)]$ (2.20)

Trong đó: d_A - khối lượng riêng của dung môi, $\bar{V}_B$ -thể tích mol riêng phần của chất tan ở điều kiện pha loãng vô hạn.

Thường gặp độ osmol sai khác độ osmolan 1-2%. Tuy nhiên, dung dịch các chất điện ly nồng độ cao có sự sai khác lớn hơn nhiều.

Thông thường, áp suất thẩm thấu của huyết tương vùng sinh lý nằm trong giới hạn 209-305 mOsmol/L. Sự sai lệch khỏi vùng sinh lý 50 mOsmol/kg sẽ gây độc tế bào. Các dung dịch có áp suất thẩm thấu trong khoảng 300-500 mOsmol/L có thể tiêm truyền vì có sự pha loãng nhanh trong tĩnh mạch. Dung dịch có áp suất thẩm thấu cao hơn 500 mOsmol/L cần tiêm truyền tốc độ chậm.

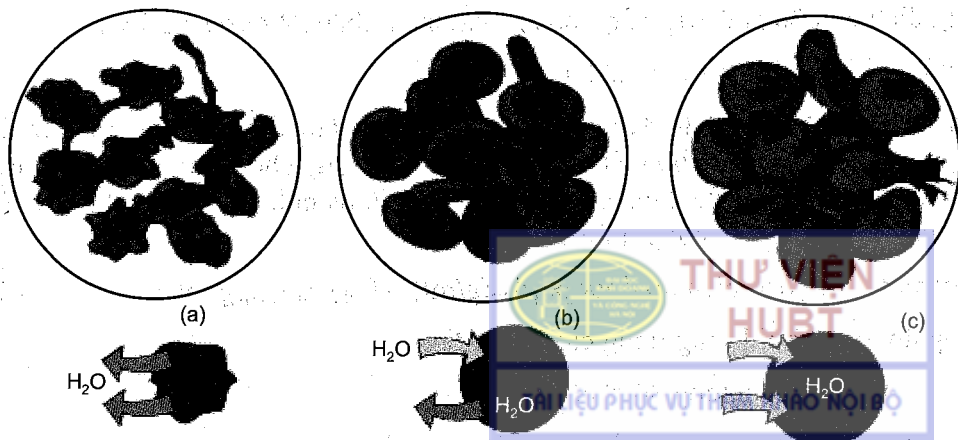
2.2.5. Dung dịch đẳng trương và cách pha

a. Dung dịch đẳng trương

Dung dịch đẳng trương với dịch sinh học là dung dịch có áp suất thẩm thấu, độ hạ băng điểm giống như của dịch sinh học và không làm thay đổi thể tích tế bào khi trộn với tế bào vào dung dịch đó.

Nếu dung dịch chỉ thỏa mãn điều kiện về áp suất thẩm thấu và độ hạ băng điểm giống như của dịch sinh học chỉ được coi là dung dịch đẳng thẩm áp. Nếu đồng thời thỏa mãn cả 2 điều kiện nêu trong định nghĩa, dung dịch mới được coi là đẳng trương. Ví dụ dung dịch acid boric 2% được dùng làm thuốc nhỏ mắt là dung dịch đẳng trương với dịch nước mắt, tế bào giác mạc là màng thẩm thấu không cho acid boric đi qua. Dung dịch acid boric 2% có áp suất thẩm thấu như của máu, tuy nhiên, acid boric có khả năng thấm qua màng hồng cầu, kéo nước vào trong làm cho hồng cầu tăng thể tích và bị vỡ, gây hiện tượng tan huyết. Dung dịch acid boric chỉ được coi là dung dịch đẳng thẩm áp với máu.

Dung dịch có nồng độ chất tan cao hơn so với dịch sinh học được gọi là dung dịch ưu trương, ngược lại là dung dịch nhược trương. Trường hợp tiêm truyền dung dịch ưu trương vào máu, nước trong hồng cầu sẽ đi qua màng ra ngoài làm teo hồng cầu do sự chênh lệch áp suất thẩm thấu (hình 2.28a). Nếu truyền dung dịch nhược trương, hiện tượng xảy ra ngược lại, hồng cầu bị phồng lên, (hình 2.28c) có thể bị vỡ. Đối với dung dịch đẳng trương, hiện tượng được mô tả trong hình 2.28b, thể tích hồng cầu không thay đổi.



Hình 2.28. Sự thay đổi hình dạng tế bào hồng cầu khi trộn với các dung dịch ưu trương (a), đẳng trương (b) và nhược trương (c).

b. Cách tính để pha dung dịch đẳng trương.

Các dung dịch thuốc thường có nồng độ loãng, cần thêm các chất tan làm cho dung dịch trở nên đẳng trương.

Cách tính để pha dung dịch đẳng trương được chia 2 loại:

- Phương pháp thêm các chất tan vào dung dịch để hạ thấp độ hạ băng điểm đến $0,52^{\circ}\text{C}$, làm cho dung dịch trở nên đẳng trương. Thuộc loại này có phương pháp nghiệm lạnh và phương pháp đương lượng NaCl .

- Phương pháp thêm dung môi nước vừa đủ vào lượng chất tan cần pha để được dung dịch đẳng trương, sau đó bổ sung vừa đủ thể tích thuốc cần pha bằng dung dịch đẳng trương hoặc dung dịch đậm - đẳng trương. Thuộc loại này có phương pháp White - Vincent và phương pháp Sprowls.

Hai cách pha dung dịch đẳng trương nêu trên đều nhằm thu được dung dịch thuốc chứa đúng lượng dược chất theo công thức nhưng có thêm chất tan đẳng trương, hoặc đồng thời đẳng trương và đậm pH.

Phương pháp nghiệm lạnh

Phương pháp nghiệm lạnh dựa vào độ hạ băng điểm để điều chỉnh độ đẳng trương, dựa vào phương trình (2.6) có thêm hệ số hiệu chỉnh Van't Hoff:

$$\Delta T_b = i \cdot K_b \cdot m_B$$

Trong đó: $i = 1 + \alpha (\nu - 1)$; α : độ điện ly; ν : số ion có trong một phân tử chất điện ly; m_B : nồng độ molan.

Công thức trên áp dụng cho các dung dịch không điện ly, điện ly yếu và điện ly mạnh. Đối với các dung dịch loãng, có thể coi $m_B \sim C_{mol}$. Khi đó, công thức được viết lại:

$$\Delta T_b = LC_{mol} \quad (2.21)$$

Khi dung dịch thuốc có nồng độ đẳng trương $L = i \cdot K_b$ nhận giá trị L_{iso} .

Độ hạ băng điểm của một số dung dịch thuốc được xác định bằng thực nghiệm hoặc lý thuyết, khi biết trọng lượng phân tử của thuốc và hệ số L_{iso} (hệ số tỷ lệ giữa độ hạ băng điểm với nồng độ của dung dịch đẳng trương) có thể tính được độ hạ băng điểm của dung dịch thuốc đó (bảng 2.3).

Tính toán pha chế dung dịch đẳng trương theo phương pháp dựa vào độ hạ băng điểm được làm rõ qua ví dụ sau:

Bài tập 6: Dung dịch thuốc tiêm 1% dược chất A có $\Delta T_b = 0,08^{\circ}\text{C}$ cần thêm bao nhiêu gam NaCl để dung dịch này đẳng trương với máu?

Bảng 2.3. Giá trị L_{iso} trung bình của các loại chất điện ly

Loại chất điện ly	L_{iso}	Ví dụ
Chất không điện ly	1,86	Sucrose, glycerin...
Chất điện ly yếu	2,0	Acid boric, phenobarital...
Chất điện ly chứa 2 ion cùng hóa trị 2	2,0	$MgSO_4$, $ZnSO_4$...
Chất điện ly chứa 2 ion cùng hóa trị 1	3,4	$NaCl$, cocaine.HCl...
Chất điện ly chứa 2 ion: cation hóa trị 1, anion hóa trị 2	4,3	Na_2SO_4 , atropin sulfat...
Chất điện ly chứa 2 ion: cation hóa trị 2 và anion hóa trị 1	4,8	$ZnCl_2$, $CaBr_2$...
Chất điện ly chứa 2 ion: cation hóa trị 1 và anion hóa trị 3	5,2	Natri citrat, Na_3PO_4
Chất điện ly chứa 2 ion: cation hóa trị 3 và anion hóa trị 1	6,0	$AlCl_3$, FeI_3 ...
Muối borat của kim loại hóa trị 1	7,6	Natri borat, kali borat..

Lời giải: để dung dịch trên có độ hạ băng điểm bằng ΔT_b của máu ($0,52^\circ C$) cần hạ thêm $0,52^\circ C - 0,08^\circ C = 0,44^\circ C$. Tra bảng dung dịch 1% $NaCl$ có $\Delta T_b = 0,58^\circ C$. Tính X% $NaCl$ cần thêm theo phép tỷ lệ tuyến tính.

$$1\% NaCl \text{ có } \Delta T_b = 0,58^\circ C$$

$$X\% NaCl \text{ có } \Delta T_b = 0,44^\circ C$$

$$X\% = \frac{1\% \cdot 0,44^\circ C}{0,58^\circ C} = 0,76\%$$

Như vậy, để pha chế dung dịch 1% dược chất A đảm bảo đẳng trương cần cân 1g dược chất A 0,76g $NaCl$ thêm nước cất vừa đủ 100ml để hòa tan.

Phương pháp đương lượng $NaCl$

Phương pháp này dựa trên đương lượng đẳng trương của $NaCl$ để điều chỉnh độ đẳng trương. Đương lượng đẳng trương của $NaCl$ (ký hiệu E) với dược chất A là số gam $NaCl$ tạo được áp suất thẩm thấu tương đương với 1g dược chất A tạo ra.

Từ phương trình (2.21) $\Delta T_b = i \cdot K_b \cdot m_B = L \cdot C_{mol}$. Với dung dịch chứa 1g dược chất trong 1000ml, $C_{mol} = 1 \text{ gam}/M \text{ gam}$ (M : khối lượng phân tử của chất tan), độ hạ băng điểm được tính bằng:

$$\Delta T_b = i \cdot K_b \cdot m_B = L \cdot C_{mol} = L \cdot (1/M)$$

$$\Delta T_b = L_{iso} \cdot (1/M)$$

L_{iso} của $NaCl = 3,4$; $M_{NaCl} = 58,45$ và E là lượng gam $NaCl$ có cùng độ hạ băng điểm với 1g dược chất. Thay vào phương trình trên viết cho dung dịch E (g) $NaCl$ có cùng độ hạ băng điểm với dung dịch 1g dược chất trong 1000ml.

$$\Delta T_b = 3,4 \cdot (E/58,45)$$

$$\text{Ta có: } \frac{L_{iso}}{M} = 3,4 \frac{E}{58,45} \quad ; E = 17 \frac{L_{iso}}{M} \quad (2.22)$$

Đây là phương trình biểu thị mối quan hệ 3 đại lượng E , M và L_{iso} của 1 dược chất. Các đại lượng đẳng tương (E , M , L_{iso} , $\Delta T_b^{1\%}$...) được nêu trong bảng 2.4.

Tính toán và pha chế dung dịch đẳng tương dựa vào đương lượng NaCl đẳng tương với 1g dược chất qua bài tập sau:

Bài tập 7: Hãy pha chế 200ml dung dịch *thimerosal* (chất bảo quản) đảm bảo đẳng tương và có nồng độ 0,02% (là nồng độ có tác dụng diệt khuẩn).

Lời giải: *thimerosal* là loại chất điện ly chứa 2 ion hóa trị 1 do đó $L_{iso} = 3,4$.

$M_{thimerosal} = 408,84$; Tính được $E = 17 \cdot (L/M) = 0,143$.

Lượng 0,04g *thimerosal* trong 200ml dung dịch tạo áp suất thẩm thấu tương đương $(0,04 \times 0,143) = 0,0057g$ NaCl

200ml dung dịch 0,9% NaCl (đẳng tương) cần $0,9 \times 2 = 1,8g$ NaCl

200ml dung dịch 0,02% *thimerosal* đã có 0,04g dược chất $\approx 0,0057g$ NaCl nên chỉ cần thêm $(1,8g - 0,0057g) = 1,794g$ NaCl.

Tuy nhiên NaCl làm giảm độ ổn định, giảm hiệu lực kháng khuẩn của *thimerosal*. Do đó trong thực tế người ta thay NaCl bằng *propylen glycol* có L_{iso} là 1,9 và $M = 76,09$.

Tính được $E = 17 \cdot (L/M) = 0,42g$.

Lượng *propylen glycol* tương đương 1,79g NaCl là: $1,794/0,42 = 4,3g$.

Như vậy pha 0,04g *thimerosal* và 4,3 *propylen glycol* trong vừa đủ 200ml nước ta sẽ được dung dịch đẳng tương.

Bảng 2.4. Một số đại lượng đẳng tương

Tên chất	M	E	$V_{0,3}$	$\Delta T_b^{1\%}$	L_{iso}
Amoni clorid	53,50	1,08	36,0	0,64	3,4
Acid ascorbic	176,12	0,18	6,0	0,11	1,9
Atropin sulfat	694,82	0,13	4,3	0,07	5,3
Acid boric	61,84	0,50	16,7	0,29	1,8
CaCl ₂ .2H ₂ O	147,03	0,51	17,0	0,30	4,4
Canxi gluconat	448,39	0,16	5,3	0,09	4,2
Dextrose.H ₂ O	198,17	0,16	5,3	0,09	1,9
Ephedrin.HCl	201,69	0,30	10,0	0,18	3,6
Glycerin	92,09	0,34	11,3	0,20	1,8
Lactose	360,31	0,07	2,3	0,04	1,7
Kali clorid	74,55	0,76	25,3	0,45	3,3
Natri benzoat	144,11	0,40	13,3	0,24	3,4
Sucrose	342,30	0,08	2,7	0,05	1,6
ZnSO ₄ .7H ₂ O	287,56	0,15	5,0	0,09	2,5

Phương pháp White - Vincent

Nguyên tắc: Tính thể tích dung dịch đẳng trương chỉ chứa riêng dược chất dựa trên đương lượng NaCl, sau đó chỉ việc thêm dung dịch đẳng trương thích hợp tới vừa đủ thể tích thuốc cần pha để đảm bảo nồng độ dược chất đã cho. Bảng dung dịch đệm đẳng trương dùng để pha loãng được nêu trong bảng 2.5.

Thể tích dung dịch đẳng trương cho W gam dược chất (V) được tính như sau:

$$V = W.E (100\text{ml}/0,9\text{g}) = W.E.111,1$$

Trong đó: W là lượng gam dược chất đem pha trong công thức

E là đương lượng NaCl của dược chất

100ml/0,9 là số ml dung dịch NaCl đẳng trương (0,9%).

Bài tập 8: Hãy pha 30ml dung dịch 1% *procaïn hydroclorid* đảm bảo đẳng trương với dịch cơ thể. Cho biết *procaïn hydroclorid* bền ở pH 4,7 thích hợp với hệ đệm đẳng trương natri phosphat - dinatri phosphat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = 4,6\text{g}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 = 4,73\text{g}$, nước cất và chất bảo quản vừa đủ 1000ml).

Lời giải: Tra bảng biết E của dược chất = 0,21

W của dược chất = 30ml . 1% = 0,3g

Tính $V = 0,3 \times 0,21 \times 111,1 = 7\text{ml}$

Như vậy chỉ cần hòa tan 0,3g dược chất trong vừa đủ 7ml sau đó thêm vừa đủ 30ml dung dịch đệm đẳng trương đã cho.

Bảng 2.5. Một số dung dịch đệm-đẳng trương và dung dịch đẳng trương dùng để pha loãng trong kỹ thuật điều chỉnh đẳng trương

Loại dung dịch		Tên dung dịch	Tỷ lệ thành phần
Dung dịch đẳng trương		Dung dịch NaCl	0,9%
		Dung dịch Dextrose	5,6%
		Dung dịch Ringer	Theo dược điển
Dung dịch đệm đẳng trương	pH=6,8	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4,60g
		NaHPO_4	4,73g
		NaCl	4,80g
		Nước	Vừa đủ 1000ml
	pH=7,4	KH_2PO_4	1,90g
		Na_2HPO_4	8,10g
		NaCl	4,11g
		Nước	Vừa đủ 1000ml
	pH=9,0	Acid boric	0,43g
		Natri borat	4,20g
		Nước	Vừa đủ 1000ml

Các dung dịch trong bảng trên cần cho thêm chất bảo quản (diệt khuẩn, nấm mốc) ở nồng độ loãng (khoảng một đến vài phần vạn)

Phương pháp Sprowls

Nguyên tắc Phương pháp Sprowls tương tự như phương pháp White - Vincent, nhưng đưa ra chỉ số Sprowls $V_{0,3}$ là thể tích đẳng trương của 0,3g chất tan.

$V_{0,3}$ = số mililit dung dịch đẳng trương chứa 0,3g dược chất (0,3g dược chất tan trong lượng nước vừa đủ $V_{0,3}$ thu được dung dịch đẳng trương).

2.3. Dung dịch khí và các chất bay hơi

Hỗn hợp các chất khí và các chất ở thể hơi được coi là dung dịch ở trạng thái khí. Phương trình trạng thái viết cho khí lý tưởng: $PV = nRT$ (2.23)

Trong đó: P: áp suất (Nm^2), V: thể tích (m^3)

T: nhiệt độ Kelvin (độ K), n: số mol của khí

R: hằng số khí ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

Phương trình trên xuất phát từ thuyết động học với giả thiết các phân tử khí được coi là các quả cầu đàn hồi, có thể tích không đáng kể và không tương tác hút hay đẩy nhau, không mô tả đúng tính chất của hệ khí. Phương trình van der Waals mô tả gần đúng hơn đối với khí thực:

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (2.24)$$

Trong đó a và b là các hằng số van der Waals (bảng 2.6), được tham gia vào phương trình trạng thái khí nhằm hiệu chỉnh sự sai lệch của khí thực so với khí lý tưởng, có va chạm tương tác của các phân tử khí với nhau và với thành bình làm tăng áp suất, giảm thể tích mol của khí...

Bảng 2.6. Các hằng số van der Waals áp dụng cho một số khí

Khí hoặc hơi	a ($\text{N} \cdot \text{m}^4 \cdot \text{mol}^{-2}$)	b ($10^{-6} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
H_2	0,0248	2,661
H_2O	0,5537	3,047
O_2	0,1378	3,183
N_2	0,1408	3,913
CO_2	0,3640	4,267
N_2O	0,3832	4,415
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	0,4530	5,714
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1,2180	8,407
CHCl_3	1,5372	10,220
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	1,7611	13,440

Áp suất của một hỗn hợp các chất khí được xác định theo định luật Dalton: áp suất của hệ bằng tổng áp suất riêng phần của các khí có trong hệ phương trình biểu thị định luật Dalton.

$$P = \sum_{i=1}^n P_i \quad (2.25)$$

Áp suất riêng phần tỉ lệ thuận với phân số mol, tổng phân số mol của các chất trong hỗn hợp khí bằng một.

Do đó : $P_i = X_i \cdot P_i^0$ và $P = \sum X_i \cdot P_i^0$. (2.26)

Trong đó P_i^0 là áp suất hơi bão hòa của chất nguyên chất i .

Bài tập 9: Tính áp suất trong bình thuốc phun mù ở 25°C (hình 2.28a) có dung tích 250cm^3 , trong đó dung tích của dung dịch thuốc và cuống van chiếm chỗ là 160cm^3 , trên mặt thuốc chứa $0,04\text{mol}$ khí N_2 .

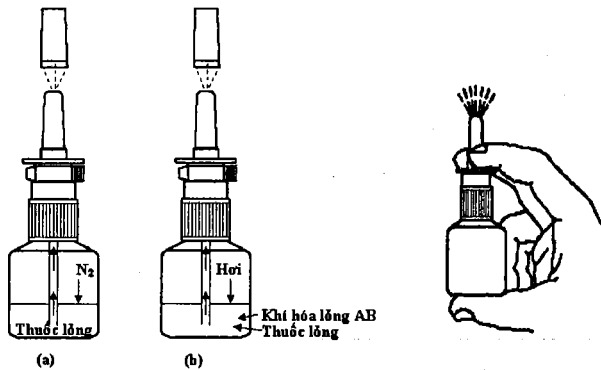
Lời giải: Giả thiết N_2 là một khí lí tưởng, áp dụng phương trình:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$P = \frac{0,04(\text{mol}) \cdot 8,314(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \cdot 298(\text{K})}{(250 - 160) \cdot 10^{-6} \text{m}^3}$$

$$P = 1,01 \cdot 10^6 \text{ Nm}^{-2}$$

Có thể tính chính xác hơn áp suất trong bình theo phương trình van der Waals với hệ số $a = 0,1048 (\text{N} \cdot \text{m}^4 \cdot \text{mol}^{-2})$ và $b = 3,913 \cdot 10^{-5} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ tra trong bảng 2.6.



Hình 2.29. a. Thuốc phun mù chứa khí nén N_2

b. Thuốc phun mù chứa hỗn hợp khí hoá lỏng A + B

Bài tập 10: Tính áp suất hơi trong bình thuốc phun mù ở 298°K (hình 2.29b) chứa dung dịch khí hoá lỏng có thành phần 30% (Khối lượng/khối lượng) chất đẩy 114 (A) và 70% chất đẩy 12 (B).

Cho biết chất đẩy 114 có trọng lượng phân tử $M_A = 170,9$ và áp suất hơi riêng của chính A (áp suất hơi của chất nguyên chất) $P_A^0 = 1,9 \cdot 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ chất đẩy 12 có $M_B = 120,9$ và $P_B^0 = 5,85 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$.

Lời giải: Giả thiết hỗn hợp khí có tính chất của khí lí tưởng, áp suất riêng phần được tính theo biểu thức $P_A = P_A^0 \cdot X_A$ và $P_B = P_B^0 \cdot X_B$

Trong đó X_A, X_B là phân số mol của A, B trong pha lỏng (dung dịch khí hóa lỏng của bình thuốc).

Số mol của cấu tử A trong hỗn hợp (n_A) = $30/170,9 = 0,1755 \text{ mol}$

Số mol của cấu tử B trong hỗn hợp (n_B) = $70/120,9 = 0,579 \text{ mol}$

Phân số mol của A và B sẽ là:

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = 0,2325$$

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = 0,7674$$

Theo Định luật Dalton, áp suất hơi tạo bởi hỗn hợp khí hóa lỏng trong bình thuốc phun mù sẽ là:

$$P = P_A + P_B = (1,90 \cdot 10^5 \cdot 0,2326) + (5,85 \cdot 10^5 \cdot 0,7674)$$

$$P = 4,492 \cdot 10^5 \text{ (N.m}^{-2}\text{)}$$

Áp suất tạo bởi chất đẩy trong bình phun mù trong 2 ví dụ trên là thông số kỹ thuật đã được nghiên cứu khi thiết kế thuốc phun mù đảm bảo thuốc được phun ra với các tiểu phân nhỏ mịn và có độ chính xác phân liều của thuốc.

CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ VÀ BÀI TẬP

Câu hỏi

1. Định nghĩa pha, cân bằng pha, chất hợp phần, cấu tử, số bậc tự do, viết biểu thức quan hệ giữa số cấu tử và số chất hợp phần.
2. Trình bày điều kiện cân bằng pha, quy tắc pha và cách thiết lập quy tắc pha.
3. Phân tích giản đồ pha của hệ một cấu tử nước ở áp suất trung bình. Vận dụng quy tắc pha tính số bậc tự do cho các hệ biểu diễn trong vùng, trong đường và tại điểm O (điểm ba) trên giản đồ.
4. Phân tích giản đồ pha của hệ hai cấu tử phenol-nước. Trình bày quy tắc đòn bẩy tính tỷ lệ khối lượng hai pha trong hệ dị thể ở cân bằng pha trong giản đồ phenol - nước.
5. Phân tích giản đồ pha của hệ hai cấu tử thymol - salol có sự tạo thành hỗn hợp eutecti đơn giản. Trình bày quy tắc đòn bẩy tính tỷ lệ khối lượng hai pha trong hệ dị thể ở cân bằng pha trong giản đồ pha thymol - salol.
6. Trình bày phương trình trạng thái của khí lý tưởng, phương trình của khí thực, định luật Dalton về áp suất của hỗn hợp các chất khí, các chất ở thể hơi.
7. Trình bày định luật Konovanov, ý nghĩa của hệ số tách và ứng dụng trong kỹ thuật chưng cất.
8. Định nghĩa dung dịch rắn, phân biệt dung dịch rắn với hệ phân tán rắn. Điều kiện hình thành dung dịch rắn. Các yếu tố làm tăng độ hòa tan và tốc độ hòa tan của một chất rắn ít tan trong nước từ hệ phân tán rắn.
9. Thuộc tính tập hợp của dung dịch là gì? Biểu thức của bốn đại lượng biểu thị các thuộc tính tập hợp của dung dịch, mối quan hệ giữa các đại lượng.
10. Định nghĩa và biểu thức của áp suất thẩm thấu. Nguyên tắc xác định áp suất thẩm thấu. Đơn vị đo áp suất thẩm thấu dùng trong y dược.
11. Định nghĩa dung dịch đẳng trương, trình bày các phương pháp tính để pha dung dịch đẳng trương.

Bài tập

1. Trong giản đồ pha hệ phenol-nước, ở 50°C phenol hòa tan bão hòa trong nước là 11% khi dung dịch giàu cấu tử nước và 63% khi dung dịch giàu phenol. Hãy tính khối lượng của hai pha trong hệ chứa 45% phenol và 55% nước khi hệ cân bằng pha ở 50°C. Biết khối lượng của cả hệ là 130g.

Đáp số: L_1 (11% phenol trong 89% nước) 45g,

L_2 (63% phenol trong 27% nước) 85g.

2. Trong giản đồ pha hai cấu tử chất rắn A và B, hòa tan hoàn toàn vào nhau ở trạng thái lỏng, không hòa tan ở thể rắn và tạo hỗn hợp eutecti có nồng độ 30% B, nhiệt độ eutecti là 52°C . Tính tỷ lệ 2 pha trong hệ có thành phần A/B=50/50 ở 52°C .

Đáp số: rắn B: lỏng AB=0,4.

3. Dung dịch 0,9% (khối lượng/khối lượng) NaCl có hệ số thẩm thấu $g = 0,928$. biết $M_{\text{NaCl}} = 58,5$. Tính áp suất thẩm thấu của dung dịch theo đơn vị độ osmolan.

Đáp số: 286,4mOsm/kg.

4. Dung dịch NaCl có nồng độ 0,154 mol/kg, có áp suất thẩm thấu bằng 0,286 osmol/kg. Tính áp suất thẩm thấu theo đơn vị độ osmol (osmol/L). Cho biết ở 25°C tỷ trọng của nước 0,9971 g/ml và thể tích mol riêng phần của NaCl trong dung dịch là 16,63 ml/mol

Đáp số: 280,8 mOsm/L.

5. Cần thêm bao nhiêu gam acid boric vào 15ml dung dịch 2% atropin sulfat để được dung dịch đẳng trương. Biết $\Delta T_b^{1\%}$ của atropin sulfat là $0,17^{\circ}\text{C}$, của acid boric là $0,29^{\circ}\text{C}$. Nếu dùng NaCl thay cho acid boric thì cần bao nhiêu gam NaCl, biết $\Delta T_b^{1\%}$ của NaCl là $0,58^{\circ}\text{C}$.

Đáp số: 93,1mg acid boric, 46,5mg NaCl.

6. Trong bình chứa nước và khí CO_2 nguyên chất có áp suất 1atm, ở 0°C CO_2 hòa tan được 0,88 lít trong 1 lít nước. Độ tan của CO_2 trong nước là bao nhiêu ở 0°C khi áp suất riêng phần của CO_2 là 0,54 atm.

Đáp số: $9,57 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$



Chương 3

TÍNH CHẤT DẪN ĐIỆN CỦA DUNG DỊCH ĐIỆN LY

MỤC TIÊU HỌC TẬP

1. Trình bày được khái niệm, biểu thức và phương pháp xác định các đại lượng: độ dẫn điện riêng, độ dẫn điện đương lượng, độ dẫn điện độc lập ion. Phân tích các yếu tố ảnh hưởng đến các đại lượng này.
2. Trình bày được phương pháp xác định hệ số hoạt độ của ion trong dung dịch điện ly theo thuyết Debye - Huckel.
3. Trình bày được các ứng dụng của phương pháp phân tích độ dẫn điện.

1. ĐẠI CƯƠNG VỀ DUNG DỊCH ĐIỆN LY

1.1. Sự tồn tại của ion trong dung dịch điện ly

Hiện tượng dung dịch của một số muối, acid, base có khả năng dẫn điện đã được phát hiện từ lâu. Người ta cho rằng sở dĩ dung dịch các chất trên có thể dẫn điện được là do khi hòa tan vào dung môi, các chất này bị phân ly thành các ion tích điện trái dấu. Thực tế này đã được chứng minh thông qua các hiện tượng sau đây:

1.1.1. Sự tăng áp suất thẩm thấu π của dung dịch chất điện ly

Ta đã biết rằng đối với dung dịch loãng của các chất không điện ly công thức tính áp suất thẩm thấu π của dung dịch có dạng:

$$\pi = R.T.C \quad (3.1)$$

Trong đó: R là hằng số khí; T là nhiệt độ tuyệt đối và C là nồng độ mol/l

Đối với dung dịch các chất điện ly, ví dụ NaCl thì giá trị áp suất thẩm thấu đo được lớn hơn rất nhiều so với khi tính toán theo công thức (3-1).

Để áp dụng công thức (3-1) cho dung dịch chất điện ly NaCl, người ta buộc phải đưa thêm vào (3-1) một hệ số i và được gọi là hệ số đẳng trương Van't Hoff. Vậy đối với chất điện ly:

$$\pi = i.R.T.C \quad (3.2)$$

Người ta cho rằng sở dĩ giá trị áp suất thẩm thấu thực tế đo được lớn hơn giá trị tính theo lý thuyết là do trong dung dịch NaCl bị phân ly thành các ion làm cho số tiểu phân chất tan tăng lên nhiều hơn so với giả thuyết là NaCl không bị phân ly.

1.1.2. Độ tăng điểm sôi, độ hạ băng điểm và độ giảm áp suất hơi bão hòa của dung dịch điện ly

a. Độ tăng điểm sôi của dung dịch điện ly

Như ta đã biết thì nhiệt độ sôi của dung dịch T_s , luôn cao hơn nhiệt độ sôi của dung môi tinh khiết T_s° . Hiệu số $\Delta T_s = T_s - T_s^\circ$ được gọi là độ tăng điểm sôi (hay còn gọi là độ tăng phí điểm) của dung dịch so với dung môi. Đối với dung dịch loãng của các chất không bay hơi và không điện ly thì mối quan hệ giữa ΔT_s và nồng độ dung dịch có dạng:

$$\Delta T_s = K_s \cdot m \quad (3.3)$$

Đối với dung dịch của các chất điện ly có cùng nồng độ molan như các chất không điện ly thì giá trị độ tăng điểm sôi đo được luôn lớn hơn giá trị tính toán theo phương trình (3.3). Vì vậy đối với dung dịch điện ly thì trong biểu thức tính độ tăng điểm sôi phải được nhân thêm hệ số i

$$\Delta T_s = i K_s \cdot m \quad (3.4)$$

Sở dĩ giá trị ΔT_s lớn hơn nhiều so với lý thuyết khi tính toán theo phương trình (3.4) là vì trong dung dịch chất điện ly số tiểu phân có mặt trong dung dịch tăng hơn rất nhiều do hiện tượng phân ly. Chính sự tăng số tiểu phân này (phân tử và ion) là nguyên nhân làm tăng nhiệt độ sôi của dung dịch lên nhiều lần so với dung dịch của các chất không điện ly.

b. Độ hạ băng điểm của dung dịch điện ly

Nhiệt độ kết tinh (hay còn gọi là băng điểm) của dung môi từ dung dịch T_b luôn thấp hơn nhiệt độ kết tinh của dung môi từ dung môi tinh khiết T_b° . Dung dịch càng đặc nhiệt độ kết tinh càng thấp. Hiệu số $\Delta T_b = T_b^\circ - T_b$ được gọi là độ hạ băng điểm của dung dịch. Như đã biết đối với chất tan không bay hơi và không điện ly thì $\Delta T_b = K_b \cdot m$. Đối với dung dịch các chất điện ly có cùng nồng độ molan như chất không điện ly thì người ta thấy rằng độ hạ băng điểm của dung dịch có giá trị lớn hơn rất nhiều so với tính toán theo phương trình trên. Điều này được giải thích là trong dung dịch chất điện ly số tiểu phân có mặt tăng lên do quá trình phân ly. Do đó khi áp dụng cho chất điện ly thì có dạng:

$$\Delta T_b = i K_b \cdot m \quad (3.5)$$

Trong đó i là hệ số đẳng trương Van't Hoff, $i > 1$.

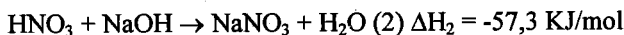
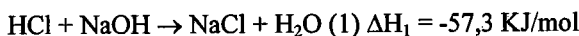
c. Độ hạ áp suất hơi bão hòa của dung môi trên dung dịch điện ly

Tương tự như các thông số tập hợp khác, độ hạ áp suất hơi bão hòa của dung môi trên dung dịch chất điện ly luôn lớn hơn rất nhiều so với khi tính toán theo công thức $\Delta P = P_A^\circ - P_A = P_A^\circ \cdot n_B$. Điều này được giải thích là do trong dung dịch thì các chất điện ly bị phân ly thành các ion làm cho số tiểu phân có trong dung dịch tăng lên. Để áp dụng công thức cho dung dịch điện ly cần đưa thêm vào phương trình trên hệ số i , vậy:

$$\Delta P = i \cdot P_A^\circ \cdot n_B \quad (3.6)$$

1.1.3. Hiệu ứng nhiệt của phản ứng trung hòa acid mạnh bằng base mạnh

Thực nghiệm cho thấy rằng hiệu ứng nhiệt ΔH của phản ứng trung hòa acid mạnh bằng base mạnh ở nồng độ nhỏ thì không phụ thuộc vào bản chất của acid hoặc base. Ví dụ hiệu ứng nhiệt của các phản ứng sau ở 20°C :



Các giá trị $\Delta H_1 = \Delta H_2$ chính bằng hiệu ứng nhiệt giữa phản ứng hình thành phân tử nước từ các ion H^+ và OH^- . Điều đó chứng tỏ rằng trong dung dịch của các chất tham gia phản ứng có sự tồn tại của các ion H^+ và OH^- .

1.1.4. Sự phụ thuộc của độ dẫn điện vào nồng độ của chất điện ly

Ở khu vực nồng độ loãng khi tăng nồng độ chất điện ly thì độ dẫn điện của dung dịch cũng tăng, điều đó chỉ được giải thích là khi tăng nồng độ thì do các chất bị phân ly thành các ion cho nên số lượng các ion trong dung dịch cũng tăng theo, điều này dẫn đến hệ quả là làm tăng độ dẫn điện.

Từ những thực tế trên đây có thể khẳng định rằng trong dung dịch chất điện ly có sự tồn tại của các ion và sự hình thành các ion này không gắn liền với sự có mặt của điện trường ngoài mà là do kết quả của sự tương tác giữa dung môi phân cực với tinh thể chất tan để hình thành các ion hydrat (solvat) hóa.

1.2. Thuyết điện ly Arrhenius

Năm 1887, Arrhenius đã xây dựng thuyết điện ly với các nội dung chủ yếu sau đây:

– Các chất điện ly có khả năng hoà tan trong các dung môi phân cực. Khi hoà tan các chất này phân ly thành các hạt có điện tích ngược dấu với nhau gọi là các ion. Các ion trong dung dịch được coi như những quả cầu không tương tác với nhau và với dung môi.

– Các chất điện ly thường không phân ly hoàn toàn trong quá trình hoà tan. Nghĩa là không phải tất cả các chất điện ly đều phân ly thành ion, mà chỉ một phần α nào đó của chúng phân ly mà thôi, α được gọi là độ điện ly (độ phân ly), đó là tỷ số giữa số phân tử n phân ly thành ion và tổng số phân tử hoà tan N :

$$\alpha = \frac{n}{N} \quad (3.7)$$

Do sự phân ly làm cho số tiểu phân trong dung dịch tăng lên, nồng độ tiểu phân trong dung dịch tăng lên và điều đó dẫn đến độ giảm áp suất hơi của dung môi trên bề mặt dung dịch, độ giảm nhiệt độ đông đặc, độ tăng điểm sôi và độ tăng áp suất thẩm thấu của dung dịch.

Để đặc trưng cho số tiểu phân (phân tử + ion) trong dung dịch do sự điện ly, người ta dùng hệ số đẳng trương i :

$$i = \frac{\text{Tổng số tiểu phân (ion+phân tử) sau khi phân ly}}{\text{Tổng số phân tử ban đầu đem phân ly}}$$

Đối với dung dịch điện ly: $i > 1$

Đối với dung dịch không điện ly: $i = 1$

Tổng quát: $i \geq 1$

Ta thử đi tìm mối liên hệ giữa độ phân ly α và hệ số đẳng trương i .

Nếu trong dung dịch có N phân tử chất điện ly ban đầu với độ phân ly là α , thì số phân tử đã phân ly thành ion là αN phân tử và số phân tử chưa bị phân ly là $(1-\alpha)N$ phân tử. Nếu mỗi phân tử phân ly thành v_+ cation và v_- anion thì số tiểu phân cation là $v_+ \cdot \alpha N$ và số tiểu phân anion là $v_- \cdot \alpha N$.

$$M_{v_+} A_{v_-} \rightleftharpoons v_+ M^{Z_+} + v_- A^{Z_-}$$

$$(1-\alpha)N \quad v_+ \cdot \alpha N \quad v_- \cdot \alpha N$$

Ví dụ: $Al_2(SO_4)_3 \rightleftharpoons 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$

Ở đây: $Z_+ = +3$, $Z_- = -2$, $v_+ = 2$, $v_- = 3$.

Như vậy ta có tổng số tiểu phân (phân tử + ion) trong dung dịch sau khi hoà tan và phân ly là:

$$v_+ \cdot \alpha N + v_- \cdot \alpha N + (1 - \alpha)N = N[\alpha(v_+ + v_-) + 1 - \alpha] \text{ hạt}$$

$$i = \frac{N[\alpha(v_+ + v_-) + 1 - \alpha]}{N} = \alpha(v_+ + v_-) + 1 - \alpha \quad (3.8)$$

Nếu ký hiệu v là số ion do một phân tử chất điện ly phân ly ra, tức là:

$$v = v_+ + v_- \text{ thì } i = \alpha \cdot v + 1 - \alpha$$

$$\alpha = \frac{i - 1}{v - 1} \quad (3.9)$$

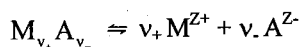
Trường hợp chất điện ly phân ly theo kiểu 1-1, ví dụ $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$, khi đó $v_+ = v_- = 1$ tức là $v = 2$ thì $i = 1 + \alpha$:

Nếu $\alpha = 0$ thì $i = 1$ ta có dung dịch không điện ly

Nếu $\alpha > 0$ thì $i > 1$ ta có dung dịch điện ly

Nếu $\alpha = 1$ thì $i = 2$ ta có dung dịch điện ly hoàn toàn

Sự điện ly là một phản ứng hoá học và tuân theo định luật tác dụng khối lượng như mọi phản ứng khác.



Tại cân bằng:

$$(1 - \alpha)C \quad v_+ \cdot \alpha C \quad v_- \cdot \alpha C$$

Ta có hằng số điện ly:

$$K_i = \frac{[M^{Z+}]^{v_+} [A^{Z-}]^{v_-}}{[M_{v_+} A_{v_-}]} = \frac{(v_+ \cdot \alpha C)^{v_+} (v_- \cdot \alpha C)^{v_-}}{(1 - \alpha)C} = \frac{C^{v_+ + v_- - 1} \cdot v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-} \cdot \alpha^{v_+ + v_-}}{1 - \alpha} \quad (3.10)$$

Trường hợp chất điện ly phân ly theo kiểu 1-1 ví dụ CH_3COOH , KOH , HCN ... khi đó $v_+ = v_- = 1$. Từ đó ta có:

$$K_i = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C \quad (3.11)$$

Thuyết điện ly của Arrhenius đã có nhiều ứng dụng trong việc giải thích nhiều tính chất và tính được nhiều đại lượng của dung dịch chất điện ly, tuy nhiên thuyết này vẫn còn có nhiều hạn chế. Các hạn chế này là do:

Arrhenius đã coi dung dịch điện ly như một hệ lý tưởng. Các ion trong dung dịch phân bố hỗn loạn, lực tương tác giữa các ion bằng không và bỏ qua tương tác giữa ion và dung môi phân cực, nghĩa là bỏ qua tương tác ion - lưỡng cực. Nếu không tính tới tương tác này ta không thể giải thích được quá trình tạo thành ion và độ bền của các ion trong dung dịch, hơn nữa một số tính chất của ion bị ảnh hưởng bởi tương tác này.

Thuyết Arrhenius đã chấp nhận nồng độ ion trong dung dịch bằng với hoạt độ của nó, nghĩa là hệ số hoạt độ bằng đơn vị.

1.3. Hoạt độ và hệ số hoạt độ của chất điện ly

Khi nghiên cứu về dung dịch các chất không điện ly ta đã thấy khi hòa tan một lượng chất vào 1 dung môi để tạo ra dung dịch sau đó đo các giá trị thuộc tính tập hợp của dung dịch thì thấy giá trị đo

được thường nhỏ hơn tính toán theo lượng chất hòa tan. Nói cách khác lượng chất hòa tan chỉ hoạt động tương đương với một lượng nhỏ hơn. Ví dụ nếu hòa tan 39 gam glucose trong nước tạo ra 1 lít dung dịch ta được dung dịch 0,2M. Ở 25°C áp suất thẩm thấu được tính theo công thức (3.1):

$$\pi = RTC = 0,08205.298.0,2 = 4,89atm$$

Nhưng thực tế đo được giá trị là 4,792atm, giá trị này chỉ tương đương với sự có mặt trong dung dịch 1 lượng 38,8 gam glucose hay tương đương với nồng độ 0,196M. Giá trị 38,8 gam là thước đo khả năng hoạt động thực của lượng glucose đã hòa tan. Giá trị 0,196M gọi là nồng độ hiệu dụng của glucose trong dung dịch và được gọi là *hoạt độ*, ký hiệu là $a = 0,196M$.

Tỷ số:

$$\frac{\pi_{\text{thực tế}}}{\pi_{LT}} = \frac{4,7922}{4,89} = \frac{0,196}{0,2} = \frac{a}{C} = 0,98 < 1$$

được gọi là *hệ số hoạt độ* của glucose trong dung dịch. Một cách tổng quát ta có:

$$\frac{\pi_{\text{thực tế}}}{\pi_{LT}} = \frac{\Delta T_{S, \text{thực tế}}}{\Delta T_{S, LT}} = \frac{\Delta T_{b, \text{thực tế}}}{\Delta T_{b, LT}} = \frac{\left(\frac{\Delta p}{p^o}\right)_{\text{thực tế}}}{\left(\frac{\Delta p}{p^o}\right)_{LT}} = \frac{a}{C} = f$$

f được gọi là hệ số hoạt độ, f luôn nhỏ hơn 1. Dung dịch càng đặc thì hệ số hoạt độ càng nhỏ.

Đối với dung dịch các *chất điện ly* thì vấn đề trở nên phức tạp hơn.

Ví dụ nếu lấy 5,85 gam NaCl hòa tan vào nước thành 1 lít dung dịch thì nồng độ dung dịch sẽ là 0,1M. Theo phương trình trên thì áp suất thẩm thấu sẽ là:

$$\pi = RTC = 0,08205.298.0,1 = 2,445atm$$

Tuy nhiên do trong nước NaCl phân ly thành các tiểu phân Na^+ và Cl^- nên giá trị áp suất thẩm thấu đo được thực tế sẽ lớn hơn nhiều so với tính theo lý thuyết, giá trị đo thực tế bằng 4,685atm. Tỷ số:

$$\frac{\pi_{\text{thực tế}}}{\pi_{LT}} = \frac{4,685}{2,445} = 1,916 > 1$$

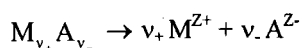
Tỷ số $\frac{\pi_{\text{thực tế}}}{\pi_{LT}}$ không phải là hệ số hoạt độ của chất điện ly. Tỷ số này được gọi là *hệ số Van't Hoff* và được ký hiệu là i . Như đã trình bày ở phần trước:

$$i = \frac{\text{Tổng số tiểu phân (ion+phân tử) sau khi phân ly}}{\text{Tổng số phân tử ban đầu đem phân ly}}$$

Và:

$$i = \frac{\pi_{\text{thực tế}}^{\text{Điện ly}}}{\pi_{LT}} = \frac{\Delta T_{S, \text{thực tế}}^{\text{Điện ly}}}{\Delta T_{S, LT}} = \frac{\Delta T_{b, \text{thực tế}}^{\text{Điện ly}}}{\Delta T_{b, LT}} = \frac{\left(\frac{\Delta p}{p^o}\right)_{\text{thực tế}}^{\text{Điện ly}}}{\left(\frac{\Delta p}{p^o}\right)_{LT}}$$

Đối với dung dịch chất điện ly nhất là dung dịch chất điện ly mạnh, khái niệm hoạt độ chỉ là hình thức rất ít được dùng. Dung dịch chất điện ly mạnh thực chất là dung dịch của các anion và cation, giữa hoạt độ của chất điện ly và hoạt độ của các ion có quan hệ với nhau. Ta hãy xét hoá thể của *chất điện ly mạnh* phân ly hoàn toàn:



Với chất điện ly $M_{v_+}A_{v_-}$ ta ký hiệu:

m : là nồng độ molan của $M_{v_+}A_{v_-}$

a : là hoạt độ của chất điện ly $M_{v_+}A_{v_-}$

Đối với các ion ta ký hiệu: $a_+, a_-, \gamma_+, \gamma_-$ là hoạt độ và hệ số hoạt độ của cation M^{Z+} và anion A^{Z-}

Biểu thức hoá thế của chất điện ly $M_{v_+}A_{v_-}$ là:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \quad (3.12)$$

Ở đây: μ là hoá thế của dung dịch chất điện ly $M_{v_+}A_{v_-}$ có hoạt độ là a

μ^0 là hoá thế tiêu chuẩn của dung dịch chất điện ly $M_{v_+}A_{v_-}$ (hoá thế ứng với hoạt độ của chất điện ly $a = 1$)

Quan hệ giữa hoá thế của chất điện ly $M_{v_+}A_{v_-}$ và hoá thế của từng loại ion theo phương trình (3.13) có thể viết như sau:

$$\mu = v_+ \cdot \mu_+ + v_- \cdot \mu_- \quad (3.13)$$

Trong đó μ_+ và μ_- lần lượt là hoá thế của cation M^{Z+} và anion A^{Z-} , thay vào ta có:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a = v_+ (\mu_+^0 + RT \ln a_+) + v_- (\mu_-^0 + RT \ln a_-)$$

$$\mu^0 + RT \ln a = (v_+ \cdot \mu_+^0 + v_- \cdot \mu_-^0) + RT \ln (a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-})$$

Như vậy ta có:

$$\mu^0 = v_+ \cdot \mu_+^0 + v_- \cdot \mu_-^0 \text{ và } RT \ln a = RT \ln (a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-}) \Rightarrow a = (a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-}) = (a_+)^{v_+} \cdot (a_-)^{v_-}$$

Trong dung dịch điện ly thì hoạt độ của cation a_+ khác với hoạt độ của anion a_- . Tuy nhiên không thể nào xác định được bằng thực nghiệm giá trị hoạt độ của từng loại ion riêng biệt. Vì vậy để mô tả tính chất của dung dịch chất điện ly, người ta đưa ra khái niệm hoạt độ ion trung bình $a_{\pm}$ với

$$a_{\pm} = (a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-})^{\frac{1}{v_+ + v_-}} = \sqrt[v_+ + v_-]{a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-}} \quad (3.14)$$

Gọi ν là số ion do một phân tử chất điện ly phân ly ra: $\nu = v_+ + v_-$ ta có:

$$a = (a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-}) = (a_+)^{v_+} \cdot (a_-)^{v_-} = (a_{\pm})^{v_+ + v_-} = (a_{\pm})^{\nu} \quad (3.15)$$

Tương tự nếu ký hiệu $\gamma_{\pm}$ là hệ số hoạt độ ion trung bình:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \cdot \gamma_-^{v_-})^{\frac{1}{v_+ + v_-}} = \sqrt[v_+ + v_-]{\gamma_+^{v_+} \cdot \gamma_-^{v_-}} = \sqrt[v_+ + v_-]{\gamma_+^{v_+} \cdot \gamma_-^{v_-}} \quad (3.16)$$

Cần phải lưu ý rằng tương ứng với các cách biểu diễn nồng độ khác nhau ta có các cách biểu diễn hoạt độ và hệ số hoạt độ như sau:

Bảng 3.1. Kí hiệu của hoạt độ và hệ số hoạt độ theo nồng độ

Nồng độ	Nồng độ	Hoạt độ	Hoạt độ trung bình	Hệ số hoạt độ	Hệ số hoạt độ trung bình
Mol/l	C	$A_{(C)}$	$a_{\pm(C)}$	f_C	$f_{\pm C}$
Molan	m	$A_{(m)}$	$a_{\pm(m)}$	γ	$\gamma_{\pm}$
Phần số mol	N	$A_{(N)}$	$a_{\pm(N)}$	f_N	$f_{\pm(N)}$

Hoạt độ khác với nồng độ, trong đại lượng hoạt độ có hàm ý thể hiện sự có mặt của các lực tương tác như lực tương tác tĩnh điện và các lực tương tác khác. Hoạt độ phụ thuộc vào bản chất và nồng độ của dung dịch. Vì vậy hoạt độ được xem như là tích số giữa nồng độ với một thừa số gọi là hệ số hoạt độ:

$$a_C = f_C \cdot C$$

$$a_m = \gamma \cdot m$$

$$a_N = f_N \cdot N$$

Hệ số hoạt độ là đại lượng đặc trưng cho sự tương tác giữa các tiểu phân trong dung dịch chất điện ly. Khi dung dịch có nồng độ vô cùng nhỏ, lực tương tác giữa các tiểu phân không đáng kể và dung dịch được coi như lí tưởng, khi đó hoạt độ bằng nồng độ và hệ số hoạt độ bằng đơn vị.

$$\lim_{C \rightarrow 0} \frac{a_C}{C} = \lim_{C \rightarrow 0} f_C = 1$$

$$\lim_{m \rightarrow 0} \frac{a_m}{m} = \lim_{m \rightarrow 0} \gamma = 1$$

$$\lim_{N \rightarrow 0} \frac{a_N}{N} = \lim_{N \rightarrow 0} f_N = 1$$

Thông thường trong hóa lý người ta mô tả nồng độ dung dịch chất điện ly qua nồng độ molan (nồng độ molan là số mol chất tan có trong 1000 gam dung môi, nồng độ molan m thì không bị thay đổi theo thể tích dung dịch).

Đối với chất điện ly mạnh $M_v A_v$ có nồng độ là m , ta có biểu thức liên hệ giữa hoạt độ, hệ số hoạt độ và nồng độ molan của dung dịch:

$$\text{Nồng độ cation: } m_+ = v_+ \cdot m \Rightarrow a_+ = \gamma_+ \cdot m_+ = \gamma_+ \cdot v_+ \cdot m$$

$$\text{Nồng độ anion: } m_- = v_- \cdot m \Rightarrow a_- = \gamma_- \cdot m_- = \gamma_- \cdot v_- \cdot m$$

Với $v = v_+ + v_-$ ta có:

$$a_{\pm}^{v_+ + v_-} = a_{\pm}^v = (a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-}) = (a_+)^{v_+} \cdot (a_-)^{v_-}$$

$$a_{\pm}^v = (\gamma_+ \cdot v_+ \cdot m)^{v_+} \cdot (\gamma_- \cdot v_- \cdot m)^{v_-} = (\gamma_+^{v_+} \cdot \gamma_-^{v_-}) m^{v_+ + v_-} \cdot (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})$$

Hay:

$$a_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \cdot \gamma_-^{v_-})^{\frac{1}{v}} \cdot (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})^{\frac{1}{v}} \cdot m$$

(3.17)

Do hệ số hoạt độ ion trung bình: $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \cdot \gamma_-^{v_-})^{\frac{1}{v}}$ thay vào biểu thức trên ta có:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})^{\frac{1}{v}} \cdot m$$

Như vậy ta thấy ứng với mỗi loại chất điện ly khác nhau ta có các công thức tính các giá trị $a_{\pm}; \gamma_{\pm}$ khác nhau. Sau đây là một số ví dụ nêu trong bảng 3.2

Cần phải lưu ý rằng với dung dịch chất điện ly thì giá trị hoạt độ, hoạt độ trung bình của ion biểu diễn theo các thang nồng độ khác nhau thì có giá trị khác nhau. Nghĩa là: $a_{(C)} \neq a_{(N)} \neq a_{(m)}$ và $a_{\pm(C)} \neq a_{\pm(N)} \neq a_{\pm(m)}$

Vì vậy giá trị hệ số hoạt độ trung bình của ion ứng với các thang nồng độ khác nhau cũng có giá trị khác nhau, tuy nhiên giữa chúng có mối quan hệ với nhau. Ta dễ dàng thiết lập được mối quan hệ giữa $f_{\pm(C)}$ và $\gamma_{\pm}$ như sau:

$$f_{\pm(C)} = \frac{\gamma_{\pm} \cdot d_A}{C / m} \quad (3.18)$$

Bảng 3.2. Giá trị $a_{\pm}; \gamma_{\pm}$ của một số chất

Loại chất điện ly	Chất điện ly	$(\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$	$\gamma_{\pm} = \sqrt[\nu]{\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-}}$
1-1	NaCl; KCl; NaNO ₃	1	$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \cdot \gamma_-)^{\frac{1}{2}} = \gamma_+ = \gamma_-$
1-2; 2-1	CaCl ₂ ; Na ₂ SO ₄	$\sqrt[3]{4}$	$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \cdot \gamma_-^2)^{\frac{1}{3}}$ hoặc $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^2 \cdot \gamma_-)^{\frac{1}{3}}$
1-3	AlCl ₃	$\sqrt[4]{27}$	$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \cdot \gamma_-^3)^{\frac{1}{4}}$

Từ phương trình (3.19) ta rút ra được $a_{\pm(C)} = d_A \cdot a_{\pm(m)}$. Với d_A là khối lượng riêng của dung môi, trường hợp dung dịch nước ở 25°C thì $d_A \approx 1$, vậy nên trong dung dịch nước $a_{\pm(C)} = a_{\pm(m)}$. Điều này không đúng khi áp dụng cho các dung dịch mà dung môi không phải là nước.

Để sử dụng khái niệm hoạt độ một cách chính xác, cần phải nhớ rằng hoạt độ thay cho nồng độ trong trường hợp nếu dung dịch là không lý tưởng. Trong dung dịch của các chất *không điện ly* lực tương tác giữa các phân tử giảm rất nhanh khi khoảng cách giữa chúng tăng lên. Vì thế hệ này rất nhanh đạt đến trạng thái lý tưởng, khi đó giữa hoạt độ và nồng độ trùng nhau. Song trong những dung dịch *điện ly* có chứa các ion, lực tương tác giữa các tiểu phân tích điện lớn và có ảnh hưởng rất đáng kể ngay cả khi khoảng cách giữa các ion đủ lớn.

Vì vậy đối với dung dịch điện ly, ngay cả với các dung dịch rất loãng cũng phải dùng đại lượng hoạt độ thay cho nồng độ.

Có nhiều phương pháp thực nghiệm khác nhau có thể xác định được hệ số hoạt độ ion trung bình $\gamma_{\pm}$ như: phương pháp đo sức điện động của pin, phương pháp đo các thông số tập hợp của dung dịch... Tuy nhiên có thể tính toán một cách tương đối chính xác giá trị $\gamma_{\pm}$ dựa vào lý thuyết của Debye – Hückel sẽ được trình bày dưới đây.

1.4. Phương pháp xác định hệ số hoạt độ theo thuyết Debye – Hückel

Theo thuyết Arrhenius, dung dịch điện ly được coi như một hệ lý tưởng. Các ion trong dung dịch phân bố một cách hỗn loạn, lực tương tác giữa các ion coi như bằng không, nồng độ của ion trong dung dịch coi như bằng hoạt độ của nó, nghĩa là hệ số hoạt độ bằng đơn vị. Do quan niệm như vậy nên thuyết Arrhenius chỉ thường nghiệm đúng với các chất điện ly yếu ở nồng độ loãng. Thực nghiệm khảo sát với các chất điện ly mạnh ở nồng độ lớn hơn lại không cho kết quả phù hợp với lý thuyết.

Năm 1923, Debye – Hückel đã xây dựng một mô hình dung dịch điện ly mới, trong đó có chú ý đến lực tương tác giữa các ion. Debye – Hückel đã đưa ra khái niệm về lớp khí quyển ion (*atmosphere ion*). Nếu ta chọn một ion nào đó làm trung tâm thì xung quanh ion trung tâm này có một lớp khí quyển ion trái dấu với nó bao bọc. Mỗi ion được bao quanh bởi 1 atmosphere các ion đối dấu: 1 cation gọi là ion trung tâm sẽ được bao quanh bởi 1 atmosphere gồm các anion. Dung dịch càng đặc ion càng gần nhau thì số lượng atmosphere ion càng tăng, tương tác giữa chúng càng tăng mạnh, vì vậy hóa thế của ion trong dung dịch phụ thuộc vào lực tương tác tĩnh điện này. Từ cơ sở đó Debye – Hückel đã xây dựng công thức tính hệ số hoạt độ ion trung bình có tính đến yếu tố lực tương tác giữa các ion với nhau và với phân tử dung môi.

Tương tác giữa các ion và ảnh hưởng của nó tới hoạt độ của các ion trong dung dịch có thể được biểu diễn tổng quát qua đại lượng được gọi là *lực ion I* và được tính theo biểu thức sau:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i \cdot z_i^2 = \frac{1}{2} (m_1 \cdot z_1^2 + m_2 \cdot z_2^2 + \dots + m_n \cdot z_n^2) \quad (3.19)$$

n là tổng các dạng ion khác nhau trong dung dịch

m_i độ molan của ion i còn z_i là hóa trị của ion i

Biểu thức (3.20) không chỉ áp dụng cho dung dịch điện ly của 1 chất mà áp dụng cho mọi hệ điện ly nhiều thành phần.

Ví dụ: Hãy tính lực ion của các dung dịch: NaCl 0,01m; Li₂SO₄ 0,01m; CuSO₄ 0,01m và hỗn hợp Li₂SO₄ 0,01m + CuSO₄ 0,01m.

$$I_{NaCl 0,01} = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01$$

$$I_{Li_2SO_4 0,01} = \frac{1}{2} (0,02 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 2^2) = 0,03$$

$$I_{hỗn hợp} = \frac{1}{2} (0,02 \cdot 1^2 + 0,02 \cdot 2^2) = 0,07$$

Theo lý thuyết của Debye – Hückel thì đối với dung dịch điện ly ở nồng độ loãng $I \leq 0,02$, công thức tính hệ số hoạt độ ion có dạng

$$\lg \gamma = -A \cdot z^2 \cdot \sqrt{I} \quad (3.20)$$

Trong công thức (3.21) thì I là lực ion, z là hóa trị của ion, A là hệ số phụ thuộc vào nhiệt độ (T) và hằng số điện môi (ϵ) của dung môi và được tính theo công thức: $A = \frac{1,825 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}}$.

Giá trị A của một số dung môi thông dụng hay gặp trong ngành dược ở 25°C được cho ở bảng 3.3.

Trường hợp dung dịch loãng chất điện ly chứa hai loại ion là cation (có hóa trị z_+) và anion (có hóa trị z_-), ta thay hệ số hoạt độ ion bằng hệ số hoạt độ ion trung bình và công thức (3.20) có dạng:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A \cdot z_+ \cdot z_- \cdot \sqrt{I} \quad (3.21)$$

Bảng 3.3. Giá trị A của một số dung môi hay gặp ở 25°C

Dung môi (Solvent)	Hằng số điện môi (Dielectric Constant) (ϵ)	A
Nước (H ₂ O)	78,54	0,509
Ethanol (CH ₃ CH ₂ OH)	24,3	2,96
Aceton (CH ₃ COCH ₃)	20,7	3,77
Acetonitril (CH ₃ CN)	36,2	1,63
Acid acetic	6,2	22,98
Benzen	4,6	35,96
Diethyl ether	4,3	39,79
Methanol (CH ₃ OH)	32,6	1,91
Dimethylsulfoxide (CH ₃) ₂ SO	49,0	1,03
Glyceryl	42,5	1,28
Ethylen glycol	37,7	1,53

Đối với dung dịch nước ở 25°C ta có:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot z_{+} \cdot z_{-} \cdot \sqrt{I} \quad (3.22)$$

Công thức (3.21) và (3.22) được gọi là *định luật giới hạn Debye – Hückel*, chỉ áp dụng đúng cho trường hợp dung dịch loãng (có lực ion $I \leq 0,02$). Đối với dung dịch đặc hơn thì khi tính toán theo công thức trên có sự sai lệch so với thực nghiệm là do các nguyên nhân sau:

Sự biến thiên giá trị hằng số điện môi (ϵ) của dung dịch so với hằng số điện môi của dung môi. Thực ra, hằng số điện môi của dung môi trong dung dịch bị giảm đi vì các lưỡng cực dung môi định hướng theo điện trường do các ion tạo nên (hiệu ứng bão hòa điện môi). Trong các dung dịch loãng hiệu ứng này rất nhỏ, có thể bỏ qua vì số lượng dung môi liên kết với các ion nhỏ so với tổng số lượng dung môi.

Trong dung dịch loãng các ion ở cách xa nhau, bán kính của ion rất nhỏ so với khoảng cách giữa các ion nên khi tính mật độ điện tích, lực tương tác giữa các ion thì các ion được coi như các điện tích điểm. Khi ở nồng độ cao các ion ở gần nhau xuất hiện các dạng tương tác khác như sự tạo phức, sự liên hợp ion vv... nên kích thước riêng của ion cũng phải được tính toán đến.

Từ lý do trên Debye – Hückel đã thiết lập công thức hiệu chỉnh để tính hệ số hoạt độ của ion trong dung dịch có nồng độ lớn hơn như sau:

Trường hợp $0,02 < I \leq 0,1$: công thức tính hệ số hoạt độ ion trung bình có dạng:

$$\lg \gamma = -\frac{A \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + a \cdot B \cdot \sqrt{I}} \quad (3.23)$$

Và công thức tính hệ số hoạt độ ion trung bình:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A \cdot z_{+} \cdot z_{-} \cdot \sqrt{I}}{1 + a \cdot B \cdot \sqrt{I}} \quad (3.24)$$

Trong đó B là hệ số phụ thuộc vào dung môi và nhiệt độ, a là đường kính hiệu dụng trung bình của ion. Thực nghiệm cho thấy rằng đối với phần lớn các chất điện ly, đường kính hiệu dụng trung bình a của ion nằm trong khoảng từ 3 đến $4 \cdot 10^{-8}$ và hệ số B khoảng $0,33 \cdot 10^8$ nên tích $a \cdot B \approx 1$. Công thức (3.24) được đơn giản thành:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A.z_{+}.z_{-}.\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \quad (3.25)$$

Trường hợp dung dịch có nồng độ đậm đặc hơn (lực ion $I > 0,1$), thông qua kết quả khảo sát bằng thực nghiệm Hückel nhận thấy hệ số hoạt độ có khi lớn hơn đơn vị ($\gamma_{\pm} > 1$). Đối với nhiều chất điện ly thì khi tăng nồng độ, hệ số hoạt độ giảm tới một giá trị cực tiểu sau đó tăng mạnh. Điều này được giải thích như sau: lực hút tương hỗ giữa các ion làm cho hoạt độ giảm so với nồng độ, nhưng lực đẩy tương hỗ giữa các hạt trong dung dịch lại làm tăng hoạt độ. Trong các dung dịch loãng, lực hút tĩnh điện giữa các ion chiếm ưu thế: $\gamma_{\pm} < 1$, lực hút này giảm khi nồng độ tăng.

Ở các dung dịch đậm đặc phần lớn các phân tử lưỡng cực nước liên kết với ion (trong khi ở dung dịch loãng phần lớn các phân tử lưỡng cực nước còn chưa liên kết với ion). Vì vậy nếu thêm một lượng mới chất điện ly vào dung dịch thì các lớp vỏ solvat hóa bị phá hủy để nhường một số phân tử nước cho các ion mới cho vào, nghĩa là phá được tương tác lưỡng cực cũ. Lực đẩy tương hỗ giữa các ion lớn hơn lực hút tương hỗ vì vậy $\gamma_{\pm} > 1$. Do đó dung dịch càng đậm đặc hệ số hoạt độ càng tăng. Để mô tả sự tăng hệ số hoạt độ ở các dung dịch đậm đặc, người ta đưa thêm số hạng kinh nghiệm K:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A.z_{+}.z_{-}.\sqrt{I}}{1+a.B.\sqrt{I}} + K.I \quad (3.26)$$

Tóm lại để tính hệ số hoạt độ theo thuyết Debye – Hückel ta có thể thực hiện theo các bước sau:

Tính lực ion theo công thức: $I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i.z_i^2 = \frac{1}{2} (m_1.z_1^2 + m_2.z_2^2 + \dots + m_n.z_n^2)$

Nếu $I \leq 0,02$: Tính hệ số hoạt độ ion theo công thức định luật giới hạn Debye – Hückel

$$\lg \gamma_i = -A.z_i^2.\sqrt{I}$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -A.z_{+}.z_{-}.\sqrt{I} \text{ hoặc } \lg \gamma_{\pm} = -0,509.z_{+}.z_{-}.\sqrt{I} \text{ nếu ở } 25^{\circ}\text{C}$$

Nếu $0,02 < I \leq 0,1$: Tính hệ số hoạt độ ion theo công thức

$$\lg \gamma = -\frac{A.z^2.\sqrt{I}}{1+a.B.\sqrt{I}}$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A.z_{+}.z_{-}.\sqrt{I}}{1+a.B.\sqrt{I}} \text{ hoặc } \lg \gamma_{\pm} = -\frac{A.z_{+}.z_{-}.\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$$

Nếu $I > 0,1$: Tính hệ số hoạt độ ion theo công thức

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A.z_{+}.z_{-}.\sqrt{I}}{1+a.B.\sqrt{I}} + K.I \text{ hoặc } \lg \gamma_{\pm} = -\frac{A.z_{+}.z_{-}.\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + K.I$$

Cũng cần lưu ý rằng các công thức tính hệ số hoạt độ ở trên cũng được áp dụng cho trường hợp sử dụng nồng độ mol/l (C), chỉ cần thay nồng độ molan (m) bằng nồng độ mol/l (C) và hệ số hoạt độ γ bằng f . Sau đây là một số ví dụ:

Ví dụ 1: Tính hoạt độ của các ion trong dung dịch hỗn hợp KCl 10^{-3}M và MgSO_4 10^{-3}M

Lực ion của dung dịch: $I = \frac{1}{2} (1^2.10^{-3} + 1^2.10^{-3} + 2^2.10^{-3} + 2^2.10^{-3}) = 5.10^{-3}$,

Do $I = 0,005 < 0,02$ nên hệ số hoạt độ các ion được tính theo công thức:

$$\lg f_{K^+} = \lg f_{Cl^-} = -0,509 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{I} = -0,035$$

$$f_{K^+} = f_{Cl^-} = 0,92$$

$$\lg f_{Mg^{2+}} = \lg f_{SO_4^{2-}} = -0,509 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{I} = -0,14$$

$$f_{Mg^{2+}} = f_{SO_4^{2-}} = 0,72$$

Hoạt độ của các ion:

$$a_{K^+} = a_{Cl^-} = 0,92 \cdot 10^{-3} = 9,2 \cdot 10^{-4}$$

$$a_{Mg^{2+}} = a_{SO_4^{2-}} = 0,72 \cdot 10^{-3} = 7,2 \cdot 10^{-4}$$

Ví dụ 2:

Tính hoạt độ của các ion K^+ và Cl^- trong dung dịch KCl 0,1M.

Lực ion của dung dịch:

$$I = \frac{1}{2} (1^2 \cdot 0,1 + 1^2 \cdot 0,1) = 0,1$$

Do $I = 0,1 > 0,02$ nên hệ số hoạt độ các ion được tính theo công thức:

$$\lg f_{K^+} = \lg f_{Cl^-} = -\frac{A \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = -\frac{0,509 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} = 0,121$$

$$f_{K^+} = f_{Cl^-} = 0,757$$

Hoạt độ các ion:

$$a_{K^+} = a_{Cl^-} = 0,757 \cdot 0,1 = 7,57 \cdot 10^{-2}$$

2. HAI LOẠI VẬT DẪN VÀ PHƯƠNG PHÁP ĐO ĐỘ DẪN

Tùy theo cơ chế và tính chất dẫn điện người ta chia các chất dẫn điện thành ba loại: Vật dẫn loại 1, vật dẫn loại 2 và chất bán dẫn. Tuy nhiên trong phạm vi của chương trình chỉ trình bày hai loại vật dẫn.

2.1. Vật dẫn loại 1

Bao gồm kim loại, hợp kim, graphit và một số oxyd... bản chất dòng điện là dòng chuyển dời có hướng của các electron. *Đặc điểm của vật dẫn loại 1:*

- Dẫn điện bằng electron
- Có độ dẫn điện cao. Dưới tác dụng của điện trường các electron chuyển động có hướng từ cực âm sang cực dương của nguồn. Khi nhiệt độ tăng làm cho các ion ở nút mạng kim loại dao động mạnh lên, cản trở sự di chuyển của các electron, do đó độ dẫn điện giảm.

- Vật dẫn loại 1 có thể nối trực tiếp với nguồn điện. Dòng điện đi qua vật dẫn loại 1 chỉ gây ra các hiệu ứng nhiệt, từ và các biến đổi vật lý khác, không gây ra các biến đổi hoá học trong bản thân vật dẫn.

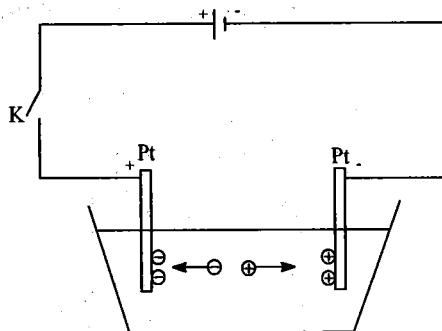
2.2. Vật dẫn loại 2

Bao gồm các chất điện ly ở trạng thái hoà tan hoặc nóng chảy. Bản chất dòng điện là dòng chuyển dời có hướng của các ion (cation hoặc anion). *Đặc điểm của vật dẫn loại 2:*

- Dẫn điện bằng ion
- Độ dẫn điện thấp hơn vật dẫn loại 1 nhiều lần. Khi nhiệt độ tăng, độ nhớt của dung dịch giảm, độ solvát hoá của ion giảm nên độ dẫn điện tăng
- Vật dẫn loại 2 không thể nối trực tiếp với nguồn điện mà phải có vật dẫn loại 1 làm trung gian. Khi dòng điện đi từ cực này tới cực kia của nguồn điện mà muốn qua vật dẫn loại 2 thì phải qua những bề mặt phân chia pha giữa hai loại vật dẫn. Tại đó xảy ra sự thay đổi cơ chế dẫn điện và gây ra các quá trình điện hoá.

Ví dụ: Ta có dung dịch CuCl_2 trong nước, CuCl_2 phân ly thành các ion Cu^{+2} và Cl^- . Muốn cho dòng điện đi qua dung dịch ta phải đặt vào đó hai điện cực bằng vật dẫn loại 1 (ví dụ hình 3.1: 2 thanh Pt nối với hai cực của nguồn điện):

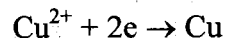
Dưới tác dụng của điện trường giữa hai điện cực các cation di chuyển về catốt (cực âm), anion di chuyển về anốt (cực dương). Quá trình di chuyển của ion trong lòng vật dẫn loại 2 cũng như sự di chuyển electron trong vật dẫn loại 1, không gây ra một biến đổi hoá học gì.



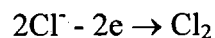
Hình 3.1. Sơ đồ mô tả vật dẫn loại 2

Nhưng khi tới điện cực:

Cation nhận electron từ catốt và bị khử:



Anion nhường electron cho anốt và bị oxy hoá:



Kết quả là phân tử chất tan bị phân huỷ thành chất hợp phần Cu và Cl_2 . Từ hai thí dụ trên ta thấy rằng dòng điện muốn qua vật dẫn loại 2 phải nhờ các ion sau đó các ion thực hiện phản ứng oxy hoá khử tại bề mặt phân cách pha. Các phản ứng điện hoá xảy ra tại các điện cực chính là đối tượng nghiên cứu của điện hoá học.

2.3. Phương pháp đo độ dẫn

Độ dẫn điện là đại lượng đặc trưng cho khả năng dẫn điện của vật dẫn. Theo qui ước độ dẫn điện (L) là đại lượng nghịch đảo của điện trở (R).

Biểu thức của điện trở $R = \rho \frac{l}{S}$, với các đại lượng: ρ là điện trở suất của dung dịch, S -tiết diện của điện cực, l - khoảng cách giữa hai điện cực.

Do đó:
$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} \quad (3.27)$$

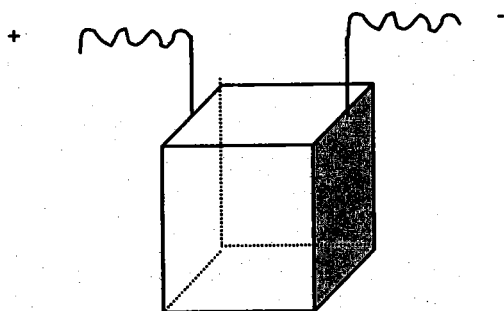
Đơn vị của độ dẫn là $\text{ôm}^{-1}(\Omega^{-1})$ hay Siemen (ký hiệu là S). Các đơn vị nhỏ hơn thường hay dùng trong các phép đo là milisiemen (mS) hay microsiemen (μS).

Vật dẫn loại 1 thường là những chất rắn thường được chế tạo thành dạng sợi, việc đo độ dẫn điện hay điện trở được thực hiện qua cầu Wheaston với dòng điện 1 chiều hoặc xoay chiều.

Vật dẫn loại 2 là những hệ lỏng không hình dạng do đó không thể mắc trực tiếp vào mạch điện. Để đo độ dẫn người ta phải dùng điện cực gồm hai lá kim loại trơ (Pt) tiết diện $S \text{ cm}^2$ đặt song song và cách nhau một khoảng $l \text{ cm}$.

Hệ lỏng cần đo được rót vào khoảng trống giữa hai điện cực. Hay nói cách khác đo được độ dẫn của khối dung dịch nằm giữa 2 điện cực tiết diện $S \text{ cm}^2$ và cách nhau $l \text{ cm}$.

Nguyên tắc đo độ dẫn của vật dẫn loại 2 vẫn dựa vào nguyên tắc đo điện trở theo sơ đồ của mạch cầu Wheaston, ở đây điện trở R_X cần đo chính là điện trở của khối dung dịch giữa hai điện cực.



Hình 3.2. Sơ đồ bình đo độ dẫn

Thay đổi giá trị của R_1 và R_3 để dòng điện qua điện kế G bằng 0, mạch cầu ở trạng thái cân bằng, điện thế ở B bằng điện thế ở D ($V_B = V_D$).

Chúng ta thiết lập được biểu thức hiệu điện thế:

$$V_A - V_B = V_A - V_D$$

$$V_B - V_C = V_D - V_C$$

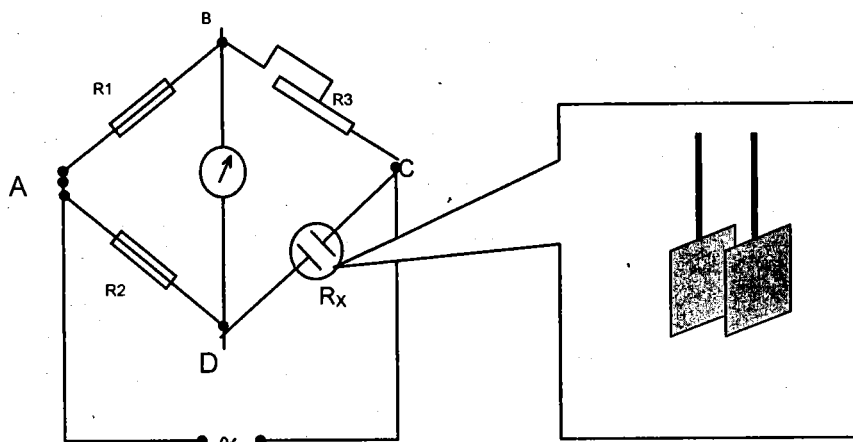
Theo định luật Ohm ta có biểu thức:

$$I_1 \cdot R_1 = I_2 \cdot R_2$$

$$I_3 \cdot R_3 = I_X \cdot R_X$$

Mạch cầu cân bằng: $I_1 = I_3$ và $I_2 = I_X$

$\frac{R_1}{R_3} = \frac{R_2}{R_X} \Rightarrow R_X = R_2 \cdot \frac{R_3}{R_1}$ Nếu biết giá trị 3 điện trở R_1 ; R_2 ; R_3 ta sẽ suy ra điện trở R_X .



Hình 3.3. Sơ đồ mạch cầu Wheaston

3. CÁC ĐẠI LƯỢNG ĐỘ DẪN ĐIỆN CỦA DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LY

3.1. Độ dẫn điện riêng

3.1.1. Định nghĩa và biểu thức

Đại lượng $\frac{1}{\rho}$ trong biểu thức (3.27) được gọi là độ dẫn điện riêng và được kí hiệu là κ .

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} \quad (3.28)$$

Khi $l = 1 \text{ cm}$; $S = 1 \text{ cm}^2 \Rightarrow \kappa = \frac{1}{R}$ nghĩa là: "Độ dẫn điện riêng là độ dẫn điện của một dung dịch chất điện ly nằm giữa hai điện cực có tiết diện 1 cm^2 và cách nhau 1 cm ". Hay nói cách khác độ dẫn điện riêng là độ dẫn điện gây ra bởi 1 cm^3 dung dịch.

Đơn vị của R là (Ω) ; của l (cm); của S là (cm^2) . Do đó đơn vị của κ là $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ hay Siemen. cm^{-1} ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Để đo độ dẫn điện riêng của một dung dịch nào đó ta phải xác định được tỷ số $\frac{l}{S}$ của bình đo. Tỷ số này được gọi là *hằng số bình*. Cách làm như sau: người ta sử dụng một chất điện ly chuẩn có độ dẫn điện riêng κ_{Ch} đã biết, tiến hành xác định điện trở

của dung dịch chuẩn này ta được giá trị R_{Ch} . Thay vào biểu thức: $\kappa_{Ch} = \frac{1}{R_{Ch}} \cdot \frac{l}{S}$ ta tính được tỷ số $\frac{l}{S}$ của bình đo.

Ví dụ: Đo điện trở của dung dịch KCl 0,02N ở 25°C bằng bình đo độ dẫn điện được $R=82,4\Omega$. Độ dẫn điện riêng của dung dịch này là $0,002786 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Cũng dùng bình này để đo dung dịch K_2SO_4 0,005N ta được $R = 326\Omega$. Xác định độ dẫn điện riêng của dung dịch K_2SO_4 .

Lời giải: Từ số liệu của dung dịch KCl 0,02N ta có hằng số bình:

$$\frac{l}{S} = \kappa_{Ch} \cdot R_{Ch} = 82,4 \cdot 0,002768 = 0,2281 \text{cm}^{-1}$$

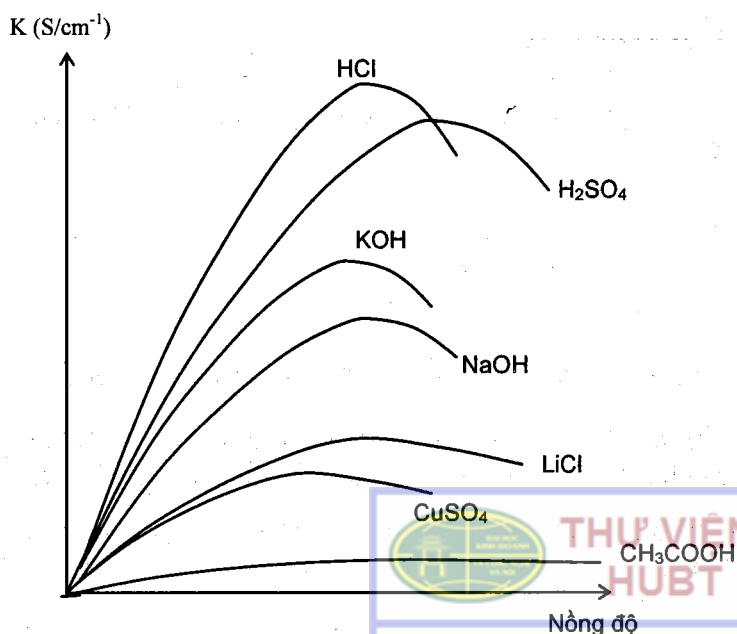
Độ dẫn điện riêng của dung dịch K_2SO_4 0,005N là:

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} = \frac{1}{326} \cdot 0,2281 = 6,977 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

3.1.2. Các yếu tố ảnh hưởng

Độ dẫn điện riêng phụ thuộc vào bản chất dung môi và chất tan, vào nhiệt độ và nồng độ dung dịch.

Ảnh hưởng của bản chất:



Hình 3.4. Sự phụ thuộc của độ dẫn điện riêng κ vào bản chất và nồng độ chất điện ly trong dung dịch

Hình 3.4 cho thấy ở cùng nồng độ như nhau: Dung dịch các acid mạnh có κ lớn nhất sau đó là các kiềm, các muối. Điều này được giải thích do linh độ của ion H^+ và OH^- lớn nhất trong số các ion hay nói cách khác dưới tác dụng của điện trường 2 ion này có tốc độ di chuyển nhanh nhất ($H^+ = 36,30 \text{ cm}^2/\text{s.V}$; $OH^- = 20,06 \text{ cm}^2/\text{s.V}$).

Chất điện ly mạnh có κ lớn hơn chất điện ly yếu: do chất điện ly mạnh phân ly hoàn toàn cho nên số lượng ion lớn, khả năng dẫn điện tốt hơn.

* Ảnh hưởng của nồng độ

Với một chất điện ly khi tăng nồng độ lên dần, độ dẫn điện riêng κ tăng theo nhưng đa số trường hợp thì sau khi đạt được cực đại nếu tiếp tục tăng nồng độ thì κ lại giảm. Điều này là do:

- Với chất điện ly mạnh: khi tăng nồng độ số lượng các ion trong dung dịch tăng lên làm cho κ tăng. Nhưng nếu tăng nồng độ ion quá lớn, xảy ra tương tác tĩnh điện của các ion, cản trở sự chuyển động của các ion do đó κ lại giảm.
- Với chất điện ly yếu: khi nồng độ loãng, độ phân ly α lớn. Tăng nồng độ làm tăng số lượng ion, mặt khác α giảm. Mối quan hệ giữa sự tăng số lượng ion và sự giảm α sẽ đạt được giá trị tối ưu ở $C_{\max}$. Sau giá trị $C_{\max}$ sự giảm α giữ vai trò quyết định, khi tăng nồng độ α giảm do đó κ giảm.

* Ảnh hưởng của nhiệt độ

Ngược lại với vật dẫn loại I (khi tăng nhiệt độ, khả năng dẫn điện giảm) dung dịch chất điện ly nói riêng và vật dẫn loại II nói chung có độ dẫn điện tăng theo nhiệt độ. Thông thường khi nhiệt độ tăng thêm 1 độ, độ dẫn điện của dung dịch tăng thêm 2–2,5% do sự giảm độ nhớt của dung dịch, giảm mức độ hydrat hoá và tăng chuyển động nhiệt của các ion.

Người ta đã xây dựng được công thức thực nghiệm biểu thị mối quan hệ giữa độ dẫn điện riêng và nhiệt độ như sau:

$$\kappa_t = \kappa_{18} [1 + \beta(t - 18)]$$

Trong đó: κ_t : độ dẫn điện riêng tại nhiệt độ t ($^{\circ}\text{C}$)

κ_{18} : độ dẫn điện riêng tại nhiệt độ 18 ($^{\circ}\text{C}$)

β : hệ số nhiệt độ của độ dẫn điện

3.2. Độ dẫn điện đương lượng (λ)

3.2.1. Định nghĩa và biểu thức

Muốn so sánh độ dẫn điện của các chất điện ly, ta phải so sánh độ dẫn điện của một đương lượng chất nhất định. Vì vậy người ta đưa ra khái niệm độ dẫn điện đương lượng.

Độ dẫn điện đương lượng của một chất điện ly ở nồng độ xác định là độ dẫn gây nên bởi tất cả các ion có trong một đương lượng gam chất ở nồng độ đã cho.

Để đo trực tiếp độ dẫn điện đương lượng của một chất điện ly ở một nồng độ xác định nào đó người ta cần điện cực với 2 lá Pt đặt cách nhau 1 cm và diện tích mỗi lá phải đủ lớn để khoảng trống giữa chúng chứa đủ 1 đương lượng gam chất điện ly.

Gọi nồng độ chất điện ly là C_E đương lượng gam/lít thì thể tích dung dịch chứa đúng 1 đương lượng gam chất điện ly là: $V = \frac{1}{C_E} \text{ (lít)} \Leftrightarrow \frac{1000}{C_E} \text{ (cm}^3\text{)}$.

Mà cứ 1 cm³ dung dịch thì gây ra độ dẫn điện riêng là κ , theo định nghĩa 1 đương lượng gam chất điện ly (tương ứng với thể tích $V = \frac{1000}{C_E} \text{ (cm}^3\text{)}$) thì gây ra độ dẫn điện đương lượng. Nếu ký hiệu độ dẫn điện đương lượng của dung dịch là λ ta có:

$$\lambda = \frac{1000}{C_E} \cdot \kappa \quad (3.29)$$

Đơn vị λ : $\Omega^{-1} \cdot \text{dlg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ hay $\text{S} \cdot \text{dlg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$.

3.2.2. Các yếu tố ảnh hưởng

Cũng như độ dẫn điện riêng, độ dẫn điện đương lượng phụ thuộc vào các yếu tố: bản chất chất tan và dung môi, nồng độ và nhiệt độ.

* Về ảnh hưởng của bản chất và nhiệt độ

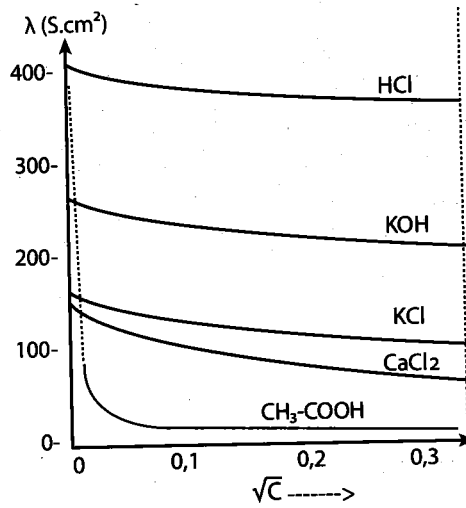
Tương tự như độ dẫn điện riêng, độ dẫn điện đương lượng của các chất giảm theo thứ tự acid mạnh > kiềm > muối > chất điện ly yếu và khi nhiệt độ tăng độ dẫn điện đương lượng cũng tăng.

* Về ảnh hưởng của nồng độ

Với cùng một chất điện ly khi nồng độ giảm dần tới không (nồng độ vô cùng loãng) thì λ tăng dần. Nói cách khác độ dẫn điện đương lượng của các chất tăng theo độ pha loãng $\frac{1}{C_E}$ của dung dịch. Khi dung dịch là vô cùng loãng ($C_E \approx 0$) độ dẫn điện đương lượng của các chất đạt giá trị cực đại. Trị số đó được gọi là *độ dẫn điện đương lượng của chất điện ly ở pha loãng vô hạn* hay độ dẫn điện đương lượng giới hạn. Trong các tài liệu thường được ký hiệu là λ_∞ hay $\lambda_{\max}$.

Với nhóm chất điện ly mạnh: λ thay đổi chậm khi pha loãng, ở gần khu vực $C_E \approx 0$ sự thay đổi không khác mấy so với khu vực khác vì vậy bằng thực nghiệm xác định λ ở gần khu vực $C_E \approx 0$ ($C_E = 0,0001 - 0,01 \text{ N}$) sau đó lập đồ thị $\lambda - \sqrt{C_E}$ có thể ngoại suy ra giá trị λ_∞ .

Nhóm các chất điện ly yếu khác hẳn: tại khu vực này λ biến đổi bất thường, việc xác định λ_∞ của chất điện ly yếu bằng ngoại suy là không thể thực hiện được. Để giải quyết vấn đề này và cũng dễ hiểu được vì sao các acid yếu vẫn có λ_∞ rất lớn ta khảo sát các khái niệm liên quan đến tốc độ ion và số vận tải ion.



Hình 3.5. Sự phụ thuộc độ dẫn điện đương lượng vào nồng độ chất điện ly ($\lambda - \sqrt{C}$)

3.3. Độ dẫn điện mol ($\bar{\lambda}$)

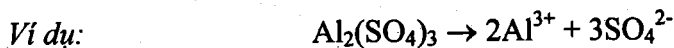
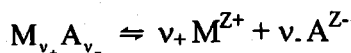
Độ dẫn điện mol, hay còn gọi là độ dẫn điện phân tử, là độ dẫn điện gây ra bởi tất cả các ion có trong 1 mol chất điện ly ở nồng độ đã cho. Như vậy trong biểu thức (3.29) nếu C_E là nồng độ mol/l thì độ dẫn điện đương lượng chính là độ dẫn điện phân tử.

$$\bar{\lambda} = \frac{1000}{C_M} \cdot \kappa \quad (3.30)$$

Trong đó:
 $\bar{\lambda}$ là độ dẫn điện phân tử
 κ là độ dẫn điện riêng
 C_M là nồng độ mol/l của dung dịch

Trong trường hợp các chất điện ly phân ly kiểu 1-1 như NaCl, HCl, KOH vv... thì độ dẫn điện đương lượng và độ dẫn điện phân tử có cùng giá trị.

Trường hợp chất điện ly phân ly kiểu:



Về giá trị ta luôn có: $v_+ \cdot Z_+ = v_- \cdot Z_- = v_i \cdot Z_i$, trong ví dụ trên thì: $v_+ = 2$; $Z_+ = 3$; $v_- = 3$; $Z_- = 2$ và $v_i \cdot Z_i = 6$.

Đối với hợp chất kiểu $M_{v_+} A_{v_-}$ thì giá trị đương lượng gam: $E = \frac{M}{v_i \cdot Z_i}$ (với M là khối lượng mol).

Do đó nồng độ đương lượng: $C_E = C_M \cdot v_i \cdot Z_i$, từ đó ta có mối quan hệ giữa độ dẫn điện phân tử và độ dẫn điện đương lượng là:

$$\lambda = \frac{\bar{\lambda}}{\nu_i \cdot Z_i} \quad (3.31)$$

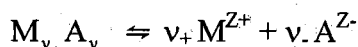
Chú ý: Đơn vị của độ dẫn điện riêng, độ dẫn điện đương lượng và độ dẫn điện mol trong một số tài liệu hóa học được biểu diễn lần lượt là: $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$; $\Omega^{-1} \cdot dl g^{-1} \cdot m^2$ và $\Omega^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot m^2$, về mối quan hệ giữa các đơn vị này ta có:

$$\begin{aligned} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1} &= \frac{1}{100} \cdot \Omega^{-1} \cdot m^{-1} \\ \Omega^{-1} \cdot dl g^{-1} \cdot cm^2 &= 10^4 \cdot \Omega^{-1} \cdot dl g^{-1} \cdot m^2 \\ \Omega^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot cm^2 &= 10^4 \cdot \Omega^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot m^2 \end{aligned}$$

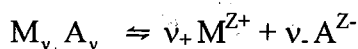
3.4. Độ dẫn điện độc lập của ion

Như chúng ta đã biết dòng điện được chuyển qua dung dịch chất điện ly là nhờ các ion chuyển động có hướng dưới tác động của điện trường giữa hai điện cực. Do đó giữa độ dẫn điện, nồng độ ion và vận tốc chuyển vận của các ion có mối liên hệ chặt chẽ.

Xét quá trình phân ly của một chất điện ly:



Khi quá trình phân ly đạt cân bằng thì nồng độ các chất trong dung dịch là:



$$(1-\alpha)C \quad v_+ \alpha C \quad v_- \alpha C$$

Trong đó, C: nồng độ ban đầu của $M_{v_+} A_{v_-}$ (mol/l), α : độ điện ly.

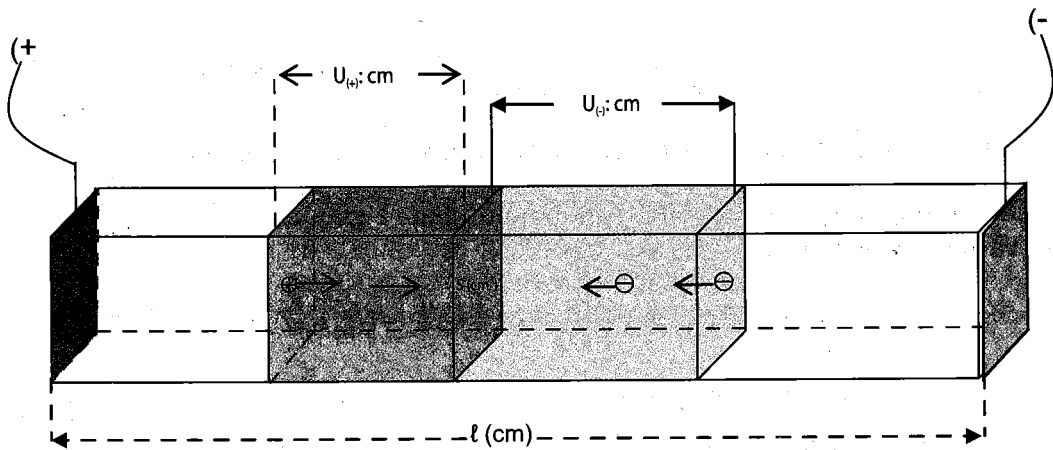
Chất điện ly được đặt trong ống hình trụ có tiết diện S cm^2 khoảng cách giữa hai lá điện cực đặt ở hai đầu là l cm. Tác động vào hai điện cực một hiệu điện thế $E(v)$ (hình 3.6).

Dưới tác dụng của điện trường, cation di chuyển về cực âm với tốc độ $U_{(+)}$ cm/s, anion di chuyển về cực dương với vận tốc $U_{(-)}$ cm/s. Trong thời gian 1 giây thì tất cả các cation nằm trong thể tích $U_{(+)} \cdot S$ (cm^3) đã đi qua S về phía cực âm.

Vì nồng độ của cation M^{Z+} là $v_+ \cdot \alpha \cdot C$ (mol/l) nên số mol cation có trong thể tích $U_{(+)} \cdot S$ (cm^3) là:

$$v_+ \cdot \alpha \cdot C \cdot \frac{U_{(+)} \cdot S}{1000} \text{ (mol)}$$





Hình 3.6. Sự di chuyển của ion trong dung dịch dưới tác dụng của điện trường

Số lượng cation có mặt trong thể tích $U_{(+)} \cdot S$ (cm³) mà đã đi chuyển qua S là:

$$v_{+} \cdot \alpha \cdot C \cdot \frac{U_{(+)} \cdot S}{1000} \cdot N \text{ (cation) (trong đó } N \text{ là số Avogadro)} \quad (3.32)$$

Mặt khác ta có tốc độ của cation thì tỷ lệ thuận với hiệu điện thế E giữa hai đầu điện cực và tỷ lệ nghịch với chiều dài l . Theo ngôn ngữ toán học ta có:

$$U_{(+)} = U_{(+)}^o \cdot \frac{E}{l}$$

Trong đó $U_{(+)}^o$ là một hệ số tỷ lệ, chính là giá trị tốc độ của cation khi đại lượng $\frac{E}{l} = 1$ V/cm. Nói cách khác $U_{(+)}^o$ là vận tốc của cation khi gradient điện thế (độ giảm điện thế trên một đơn vị độ dài) bằng 1 V/cm. $U_{(+)}^o$ là tốc độ tuyệt đối của cation và được gọi là *linh độ* của cation. Thay giá trị $U_{(+)} = U_{(+)}^o \cdot \frac{E}{l}$ vào biểu thức (3.32) ta được, số lượng cation đã di chuyển qua S trong 1 giây là:

$$v_{+} \cdot \alpha \cdot C \cdot \frac{U_{(+)}^o \cdot S}{1000} \cdot N \cdot \frac{E}{l} \text{ (cation)} \quad (3.33)$$

Lượng điện do cation vận chuyển bằng tích số của số lượng cation với điện tích của nó:

$$Q_{(+)} = v_{+} \cdot \alpha \cdot C \cdot \frac{U_{(+)}^o \cdot S}{1000} \cdot N \cdot \frac{E}{l} \cdot (Z_{+} \cdot e) \text{ (Culomb)} \quad (3.34)$$

Ở đây e là điện tích nguyên tố và bằng $1,602 \cdot 10^{-19}$ (C)

Bằng cách lý luận tương tự ta cũng có, trong khoảng thời gian 1 giây thì tất cả các anion nằm cách S một khoảng cách là $U_{(-)}$ cm đã đi qua S về phía cực dương. Nói cách khác tất cả các anion nằm trong thể tích $U_{(-)} \cdot S$ (cm³) đã đi qua S về phía cực dương tương ứng với điện lượng do anion vận chuyển bằng:

$$Q_{(-)} = v_{-} \cdot \alpha \cdot C \frac{U_{(-)}^{\circ} \cdot S}{1000} \cdot N \cdot \frac{E}{l} \cdot (Z_{-} \cdot e) \text{ (Culomb)} \quad (3.35)$$

Với $U_{(-)}^{\circ}$ là tốc độ tuyệt đối của anion và được gọi là *linh độ anion*.

Điện lượng chạy qua tiết diện S trong thời gian 1 giây bằng tổng điện lượng do cation và anion vận chuyển:

$$Q = Q_{(+)} + Q_{(-)} = \frac{C \cdot S \cdot N \cdot e \cdot \alpha}{1000} (U_{(+)}^{\circ} \cdot v_{+} \cdot Z_{+} + U_{(-)}^{\circ} \cdot v_{-} \cdot Z_{-}) \cdot \frac{E}{l} \text{ (Culomb)} \quad (3.36)$$

Mặt khác trong sự phân ly của chất $M_{v_{+}}A_{v_{-}}$ ta luôn có: $v_{+} \cdot Z_{+} = v_{-} \cdot Z_{-} = v_i \cdot Z_i$ và $e \cdot N = F$ là hằng số Faraday ($e = 1,602 \cdot 10^{-19} (C)$; $N = 6,023 \cdot 10^{23} \Rightarrow F \approx 96.500 (C)$) nên biểu thức (3.36) được viết lại:

$$Q = Q_{(+)} + Q_{(-)} = \frac{C \cdot S \cdot \alpha \cdot F \cdot v_i \cdot Z_i}{1000} (U_{(+)}^{\circ} + U_{(-)}^{\circ}) \cdot \frac{E}{l} \quad (3.37)$$

Nhưng điện lượng chạy qua tiết diện thẳng của dây dẫn trong thời gian 1 giây chính là cường độ dòng điện qua S, do đó:

$$Q = I = \frac{C \cdot S \cdot \alpha \cdot F \cdot v_i \cdot Z_i}{1000} (U_{(+)}^{\circ} + U_{(-)}^{\circ}) \cdot \frac{E}{l} \quad (3.38)$$

Mà $I = \frac{E}{R}$, trong đó R là điện trở của khối dung dịch, nên:

$$I = \frac{E}{R} = \frac{C \cdot S \cdot \alpha \cdot F \cdot v_i \cdot Z_i}{1000} (U_{(+)}^{\circ} + U_{(-)}^{\circ}) \cdot \frac{E}{l}$$

$\frac{1}{R} = \frac{C \cdot S \cdot \alpha \cdot F \cdot v_i \cdot Z_i}{1000} (U_{(+)}^{\circ} + U_{(-)}^{\circ}) \cdot \frac{1}{l} \Leftrightarrow \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} = \frac{C}{1000} \cdot \alpha \cdot F \cdot v_i \cdot Z_i \cdot (U_{(+)}^{\circ} + U_{(-)}^{\circ})$ Mà độ dẫn điện riêng $\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}$, nên:

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} = \frac{C}{1000} \cdot \alpha \cdot F \cdot v_i \cdot Z_i \cdot (U_{(+)}^{\circ} + U_{(-)}^{\circ}) \quad (3.39)$$

$$\frac{1000 \cdot \kappa}{C} = \alpha \cdot F \cdot v_i \cdot Z_i \cdot (U_{(+)}^{\circ} + U_{(-)}^{\circ}) \quad (3.40)$$

Đại lượng bên vế trái của biểu thức (3.40) chính là độ dẫn điện phân tử của chất điện ly, nên ta có:

$$\bar{\lambda} = \alpha \cdot F \cdot v_i \cdot Z_i \cdot (U_{(+)}^{\circ} + U_{(-)}^{\circ}) \quad (3.41)$$

$$\frac{\bar{\lambda}}{v_i \cdot Z_i} = \alpha (F U_{(+)}^{\circ} + F U_{(-)}^{\circ}) \quad (3.42)$$

Ta có $\frac{\bar{\lambda}}{v_i \cdot Z_i} = \lambda$ là độ dẫn điện đương lượng của chất điện ly.

$$\lambda = \alpha (F U_{(+)}^{\circ} + F U_{(-)}^{\circ}) \quad (3.43)$$

Đặt: $\lambda_+ = F.U_{(+)}^o$ và $\lambda_- = F.U_{(-)}^o$.

Giá trị λ_+ được gọi là độ dẫn điện độc lập của cation và λ_- được gọi là độ dẫn điện độc lập của anion

$$\lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-) \quad (3.44)$$

Khi dung dịch là vô cùng loãng thì $\alpha = 1$, $\lambda_+ \rightarrow \lambda_{+\infty}$, $\lambda_- \rightarrow \lambda_{-\infty}$

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{+\infty} + \lambda_{-\infty} \quad (3.45)$$

Như vậy "Trong một dung dịch vô cùng loãng, độ dẫn điện đương lượng của chất điện ly bằng tổng độ dẫn điện độc lập của cation và anion".

Biểu thức (3.45) và cách phát biểu trên là nội dung định luật Kohlrausch về chuyển động độc lập của ion trong dung dịch.

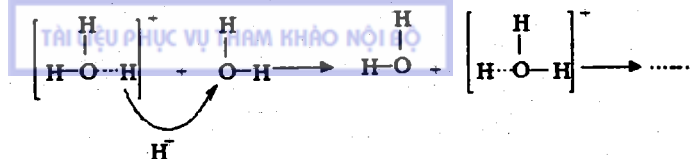
Bảng 3.4. Linh độ và độ dẫn điện độc lập của một số ion thường gặp ở 25°C

Cation			Anion		
Ion	$\lambda_+ (\text{S} \cdot \text{dlg}^{-1} \cdot \text{cm}^2)$	$U_{(+)}^o \cdot 10^{-4} \cdot \text{cm}^2/\text{s} \cdot \text{V}$	Ion	$\lambda_- (\text{S} \cdot \text{dlg}^{-1} \cdot \text{cm}^2)$	$U_{(-)}^o \cdot 10^{-4} \cdot \text{cm}^2/\text{s} \cdot \text{V}$
H^+	349,81	36,30	OH^-	198,30	20,06
Li^+	38,68	4,01	F^-	55,40	5,74
Na^+	50,10	5,19	Cl^-	76,35	7,91
K^+	73,50	7,62	Br^-	78,14	8,10
Rb^+	77,81	8,06	I^-	76,88	7,97
Cs^+	77,26	8,01	NO_3^-	71,46	7,41
NH_4^+	73,50	7,62	HCO_3^-	44,50	4,61
$1/2\text{Mg}^{2+}$	53,05	5,50	CH_3COO^-	40,90	4,24
$1/2\text{Ca}^{2+}$	59,50	6,17	$1/2\text{SO}_4^{2-}$	80,02	8,29
$1/2\text{Ba}^{2+}$	63,63	6,59			
$1/2\text{Cu}^{2+}$	53,60	5,56			

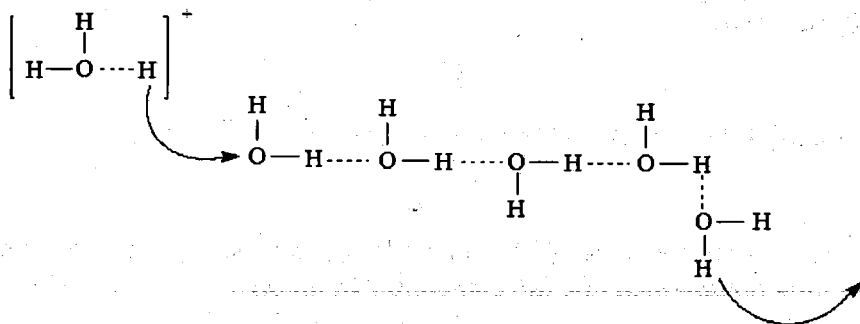
Nhận xét:

Người ta nhận thấy trong dung dịch nước, ion H^+ và OH^- có linh độ khá lớn, nghĩa là tốc độ tuyệt đối lớn hơn nhiều so với các ion khác. Sở dĩ như vậy vì sự chuyển động của hai ion này không theo cơ chế dịch chuyển bình thường mà theo cơ chế nhảy bước:

Ví dụ: ion (H_3O^+) và phân tử H_2O đứng cạnh nhau nhường proton cho nhau:



Hơn nữa, sự chuyển động của proton còn có thể thực hiện qua tổ hợp các phân tử H_2O như:



Trường hợp OH^- cũng giải thích tương tự.

Đối với chất điện ly yếu nếu bỏ qua ảnh hưởng của nồng độ đến linh độ ion và chấp nhận rằng khi pha loãng độ dẫn điện tăng do độ phân ly thì:

$$\begin{aligned} \lambda_+ &= \lambda_{+\infty} \quad \text{và} \quad \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{+\infty}} \\ \lambda_- &= \lambda_{-\infty} \end{aligned} \quad (3.46)$$

Đối với chất điện ly mạnh, tuy α luôn bằng 1 nhưng λ_+ và λ_- phụ thuộc vào nồng độ nên $\lambda_+ \neq \lambda_{+\infty}$ và $\lambda_- \neq \lambda_{-\infty}$. Để đặc trưng cho sự sai khác đó người ta đưa ra khái niệm hệ số dẫn điện f_λ :

$$f_\lambda = \frac{\lambda_+ + \lambda_-}{\lambda_{+\infty} + \lambda_{-\infty}} = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$$

Khi dung dịch vô cùng loãng: $\lambda \rightarrow \lambda_\infty$ và $f \rightarrow 1$.

Một điều đáng chú ý nữa: độ dẫn điện đương lượng λ_∞ của chất điện ly mạnh thường được xác định bằng phương pháp ngoại suy đồ thị $(\lambda - \sqrt{C})$. Còn đối với chất điện ly yếu bằng cách ngoại suy không thể thực hiện được. Việc tính toán giá trị λ_∞ này được xác định gián tiếp bằng cách cộng trừ đại số λ_∞ của các chất điện ly mạnh có chung ion:

Ví dụ: để xác định λ_∞ của CH_3COOH trước hết ta xác định bằng thực nghiệm λ_∞ của các chất điện ly mạnh HCl ; CH_3COONa ; $NaCl$ giả sử được các giá trị tương ứng là 426,1; 91,1 và 126,5 $S \cdot cm^2 \cdot \text{đlg}^{-1}$.

Ta viết thành:

$$\lambda_\infty^{H^+} + \lambda_\infty^{Cl^-} = 426,1 \quad (a)$$

$$\lambda_\infty^{Na^+} + \lambda_\infty^{Cl^-} = 126,5 \quad (b)$$

$$\lambda_\infty^{Na^+} + \lambda_\infty^{CH_3COO^-} = 91,1 \quad (c)$$



Cộng trừ đại số 3 phương trình trên: (a) - (b) + (c) ta có:

$$\lambda_{\infty}^{H^+} + \lambda_{\infty}^{CH_3COO^-} = 390,7$$

$$\lambda_{\infty}^{CH_3COOH} = 390,7 \text{ S} \cdot \text{dlg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$$

Ưu điểm của việc dùng đại lượng λ_+ và λ_- còn ở chỗ chỉ với bảng số vài chục λ_+ ; λ_- của các ion ta có thể tính được λ_{∞} của hầu hết các chất điện ly.

4. XÁC ĐỊNH VẬN TỐC ION VÀ SỐ VẬN TẢI ION TRONG DUNG DỊCH

4.1. Khái niệm số vận tải (số chuyển vận ion)

Trong dung dịch chất điện ly, dưới tác dụng của điện trường, các cation và anion là tác nhân tải điện. Tại một nồng độ nhất định, khả năng tải điện của các ion được quyết định bởi tốc độ của chúng.

Phần điện lượng do mỗi loại ion vận chuyển so với tổng số điện lượng chuyển qua dung dịch chất điện ly được gọi là số vận tải hay số chuyển vận ion.

Nếu ký hiệu:

t_+ là số vận tải của cation

$Q_{(+)}$ là điện lượng do các cation vận chuyển

Q là điện lượng tổng cộng chuyển qua dung dịch chất điện ly

Ta có số vận tải của cation là: $t_+ = \frac{Q_{(+)}}{Q}$

Tương tự với anion: $t_- = \frac{Q_{(-)}}{Q}$

Vì $Q = Q_{(+)} + Q_{(-)}$ do đó: $t_+ + t_- = \frac{Q_{(+)} + Q_{(-)}}{Q} = 1$

Kết hợp các biểu thức: (6-8), (6-9) và (6-10) ta có:

$$Q_{(+)} = v_+ \cdot \alpha \cdot C \cdot \frac{U_{(+)}^o \cdot S}{1000} \cdot N \cdot \frac{E}{l} \cdot (Z_+ \cdot e) = v_+ \cdot Z_+ \cdot \alpha \cdot C \cdot \frac{U_{(+)}^o \cdot S}{1000} \cdot \frac{E}{l} \cdot F$$

$$Q_{(-)} = v_- \cdot \alpha \cdot C \cdot \frac{U_{(-)}^o \cdot S}{1000} \cdot N \cdot \frac{E}{l} \cdot (Z_- \cdot e) = v_- \cdot Z_- \cdot \alpha \cdot C \cdot \frac{U_{(-)}^o \cdot S}{1000} \cdot \frac{E}{l} \cdot F$$

$$Q = Q_{(+)} + Q_{(-)} = \frac{C \cdot S \cdot N \cdot e \cdot \alpha}{1000} (U_{(+)}^o \cdot v_+ \cdot Z_+ + U_{(-)}^o \cdot v_- \cdot Z_-) \cdot \frac{E}{l} = \frac{C \cdot S \cdot \alpha \cdot F \cdot v_+ \cdot Z_+}{1000} (U_{(+)}^o + U_{(-)}^o) \cdot \frac{E}{l}$$

Ta có:

$$t_+ = \frac{Q_{(+)}}{Q} = \frac{U_{(+)}^o}{U_{(+)}^o + U_{(-)}^o} = \frac{U_{(+)}}{U_{(+)} + U_{(-)}} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (3.47)$$

$$t_- = \frac{Q_{(-)}}{Q} = \frac{U_{(-)}^o}{U_{(+)}^o + U_{(-)}^o} = \frac{U_{(-)}}{U_{(+)} + U_{(-)}} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (3.48)$$

Như vậy, số vận tải ion bằng tỷ số của tốc độ ion (hoặc linh độ ion) so với tổng số tốc độ của các ion. Hay nói cách khác, ion nào có tốc độ càng lớn thì có khả năng chuyển tải điện lượng càng lớn.

Từ (3.48) và (3.49) có thể tính toán được số chuyển vận ion nếu biết được linh độ ion. Ngược lại nếu thực nghiệm xác định được t_+ và t_- chúng ta có thể tính được linh độ ion.

$$\lambda_+ = t_+(\lambda_+ + \lambda_-) = t_+ \cdot \lambda$$

$$\lambda_- = t_-(\lambda_+ + \lambda_-) = t_- \cdot \lambda$$

Cần lưu ý rằng, số vận tải ion không đặc trưng riêng cho từng ion mà nó phụ thuộc vào linh độ của ion cặp đôi. Ví dụ, số vận tải của ion Cl⁻ trong một số chất được nêu trong bảng 3.5.

Bảng 3.5. Số vận tải ion Cl⁻ ở trong một số chất

Chất điện ly	KCl	NaCl	LiCl	HCl
$t(\text{Cl}^-)$	0,506	0,604	0,670	0,170

4.2. Cách xác định số vận tải ion

Số vận tải ion được xác định thực nghiệm bằng phương pháp Hittorf: điện phân dung dịch điện ly với bình điện phân có ngăn dương cực và ngăn âm cực được nối qua ngăn trung gian hẹp có khoá để dễ dàng tách riêng và xác định nồng độ từng ngăn sau khi điện phân.

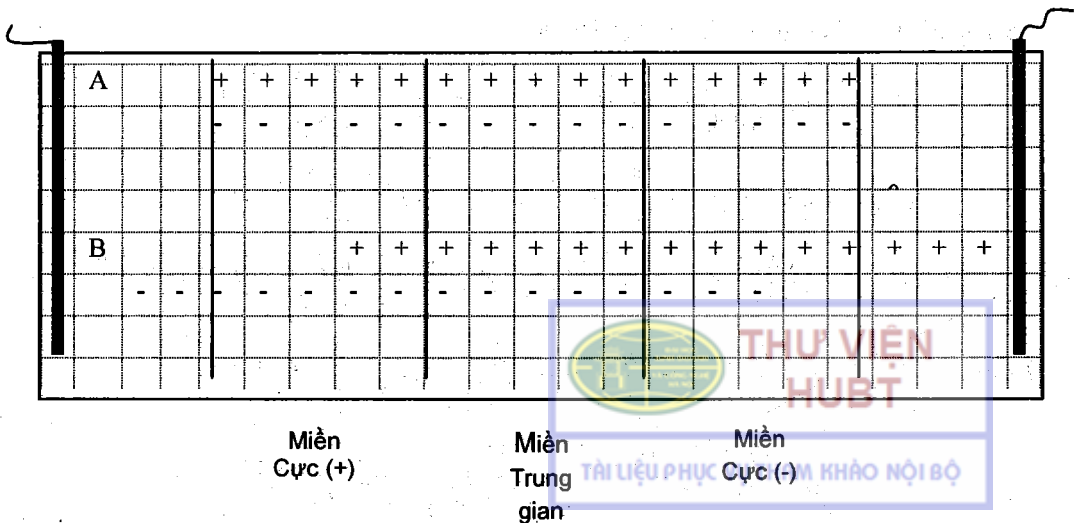
Biểu diễn mỗi đương lượng cation bằng dấu (+), mỗi đương lượng anion bằng dấu (-). Chia quá trình điện phân thành 3 giai đoạn như sơ đồ hình 3.7

A. Trước khi điện phân, nồng độ cation và anion ở 3 miền là như nhau. Mỗi miền có 5 cặp ±.

B. Dưới tác dụng của điện trường cation chuyển về cực âm, anion chuyển về cực dương. Giả sử tỷ số tốc độ của cation/anion là 3/2 ($U_{(+)} / U_{(-)} = 3/2$), nghĩa là nếu cation di chuyển được 3 đơn vị độ dài thì anion chỉ di chuyển được 2 đơn vị. Kết quả là miền cực dương dư 5 điện tích âm (-----), miền cực âm dư 5 điện tích dương (+++++). Các điện tích dư này phản ứng ở điện cực.

C. Sau khi điện phân:

- Miền trung gian: nồng độ không đổi
- Miền cực âm: nồng độ giảm: $\Delta n_a = 5-2=3$
- Miền cực dương: nồng độ giảm: $\Delta n_c = 5-3=2$



Hình 3.7. Phương pháp Hittorf xác định số vận tải ion

Như vậy: $\frac{U_{(+)}}{U_{(-)}} = \frac{\Delta n_a}{\Delta n_c} = \frac{3}{2}$. Từ (3.47) và (3.48) ta có:

$$\frac{t_+}{t_-} = \frac{U_+}{U_-} = \frac{\Delta n_a}{\Delta n_c} \quad (3.49)$$

Từ (3.49) ta có:

$$t_+ = \frac{\Delta n_a}{\Delta n_a + \Delta n_c} = \frac{3}{3+2} = 0,6$$

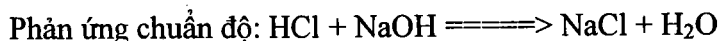
$$t_- = \frac{\Delta n_c}{\Delta n_a + \Delta n_c} = \frac{2}{3+2} = 0,4$$

Xác định thực nghiệm biến thiên nồng độ tại hai miền anốt và catốt: Δn_a và Δn_c , chúng ta có thể tính được số vận tải của các ion.

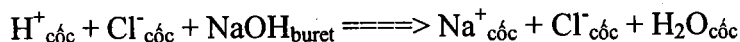
5. MỘT SỐ ỨNG DỤNG CỦA PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐỘ DẪN ĐIỆN

5.1. Chuẩn độ đo độ dẫn

Trong phép chuẩn độ đo độ dẫn ta dùng cách theo dõi độ dẫn điện của dung dịch để phát hiện điểm tương đương trong chuẩn độ. Ví dụ muốn chuẩn độ một dung dịch HCl có nồng độ chưa biết chính xác (ước lượng khoảng 0,1 N) ta cho chính xác 10 ml dung dịch này vào 1 cốc cùng với 1 lượng nước ≈ 100 ml, nhỏ dần từ buret dung dịch NaOH 0,1 N đồng thời theo dõi độ dẫn của dung dịch.



Viết riêng các ion của dung dịch trong cốc trước và sau khi nhỏ 1 lượng NaOH:

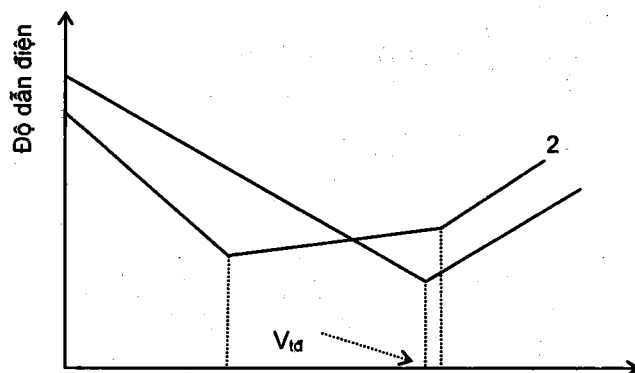


Kết quả của động tác chuẩn độ là 1 lượng ion H^+ có khả năng dẫn điện tốt (có $\lambda_+ = 349 \text{ Scm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$) trong cốc đã bị thay thế bằng ion Na^+ dẫn điện kém hơn (có $\lambda_+ = 50 \text{ Scm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$) độ dẫn điện của dung dịch giảm đi.

Biểu diễn sự thay đổi độ dẫn trong chuẩn độ ta có đường thẳng đi xuống (đường 1) cho đến khi toàn bộ HCl trong dung dịch bị trung hoà hết. Sau đó nếu thêm tiếp NaOH từ buret, lúc này trong cốc không còn HCl để phản ứng nên ion Na^+ và OH^- thêm vào sẽ tham gia dẫn điện. Độ dẫn điện tăng lên dần. Điểm tương đương của quá trình chuẩn độ là điểm gãy xác định trên đồ thị (hình 3.8).

Ưu điểm của phương pháp là ở chỗ có thể áp dụng để chuẩn độ những dung dịch rất loãng, dung dịch đục, lẫn tạp chất màu. Phương pháp còn có thể áp dụng để chuẩn độ dung dịch chứa hỗn hợp 2 chất mà không cần tách riêng ví dụ chuẩn độ hỗn hợp acid HCl và CH_3COOH (Đường 2). Khi đó đường biểu diễn có 2 điểm gãy điểm gãy đầu ứng với lượng NaOH dùng để trung hoà HCl, điểm sau ứng với tổng 2 acid.

Ngoài chuẩn độ acid base phép chuẩn độ dẫn có thể áp dụng cho các chuẩn độ khác như chuẩn độ tạo phức, chuẩn độ tạo kết tủa... nghĩa là những phép chuẩn độ mà phản ứng hoá học xảy ra làm thay đổi độ dẫn điện của dung dịch trong cốc.



Hình 3.8. Đồ thị biểu diễn sự thay đổi độ dẫn điện của dung dịch HCl trong cốc theo thể tích dung dịch NaOH thêm từ buret

5.2. Xác định độ tan của muối khó tan

Để xác định độ tan của 1 chất ta thường tạo những dung dịch bão hoà của chất đó rồi xác định nồng độ dung dịch bằng phương pháp hoá học. Trong thực tế có nhiều muối chỉ tan rất ít cỡ 10^{-5} - 10^{-7} mol/lit hay thấp hơn nữa, vượt ra ngoài khả năng của phân tích hoá học. Với những trường hợp này phương pháp phân tích độ dẫn điện lại không gặp khó khăn gì. Muốn xác định độ tan của muối khó tan ta đo độ dẫn điện riêng k của dung dịch bão hoà của muối. Áp dụng phương trình (3.34) thay nồng độ C bằng độ tan S

$$\lambda = \frac{1000}{S} k$$

Vì muối khó tan nên tuy dung dịch là bão hoà nhưng vẫn vô cùng loãng

$$\lambda \approx \lambda_{\infty} \text{ nên:}$$

$$S = \frac{1000 \cdot k}{\lambda_{\infty}} = \frac{1000 \cdot k}{\lambda_{+} + \lambda_{-}}$$

Các giá trị λ_{+} , λ_{-} tra được từ sổ tay hoá học.

5.3. Xác định độ phân ly và hằng số điện ly của chất điện ly yếu



Ban đầu: C_0

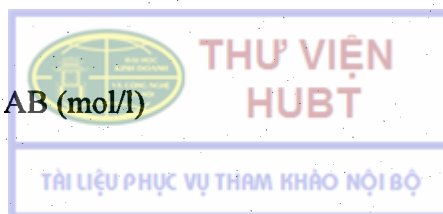
Cân bằng: $(1-\alpha)C_0 \quad \alpha C_0 \quad \alpha C_0$

C_0 : Nồng độ ban đầu của AB (mol/l)

α : Độ điện ly.

Hằng số điện ly:

$$K_i = \frac{[A^{+}][B^{-}]}{[AB]} = \frac{\alpha C_0 \cdot \alpha C_0}{(1-\alpha)C_0} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot C_0$$



Trước hết ta xác định R của dung dịch sau đó xác định κ ; λ và λ_{∞} .

Biết $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$ thay vào biểu thức ta có:

$$K_i = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot C_o = \frac{\lambda^2}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda)} \cdot C_o$$

Trong khoa học về môi trường, đặc biệt môi trường nước. Độ dẫn điện riêng của nước càng thấp càng chứng tỏ nước càng tinh khiết, trái lại độ dẫn cao của 1 loại nước là bằng chứng về sự nhiễm tạp hay sự ô nhiễm của nước:

$$\kappa_{\text{nước ô nhiễm}} > \kappa_{\text{nước sạch}} > \kappa_{\text{nước cất}} > \kappa_{\text{nước tinh khiết}}$$

Bằng phương pháp phân tích độ dẫn ta còn có thể xác định được hoạt độ và hệ số hoạt độ của chất điện ly cũng như của ion trong dung dịch, nhưng trước hết ta hãy khảo sát một số khái niệm về hoạt độ và hệ số hoạt độ của ion.

CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ VÀ BÀI TẬP

Câu hỏi lượng giá

1. Trình bày phương pháp xác định hệ số hoạt độ của ion trong dung dịch, mối quan hệ giữa lực ion với hoạt độ, hệ số hoạt độ của ion.
2. Trình bày định nghĩa và biểu thức của lực ion trong dung dịch.
3. Trình bày định nghĩa và biểu thức, đơn vị đo của các đại lượng, các yếu tố ảnh hưởng đến các đại lượng: độ dẫn điện riêng, độ dẫn điện đương lượng, độ dẫn điện độc lập.
4. Trình bày phương pháp đo các đại lượng: độ dẫn điện riêng, độ dẫn điện đương lượng, độ dẫn điện độc lập.
5. Trình bày ứng dụng của phương pháp phân tích độ dẫn điện.
6. Trình bày định nghĩa số vận tải ion và nguyên tắc xác định.

Bài tập

1. Tính độ dẫn điện đương lượng ở độ pha loãng vô hạn (λ_{∞}) của dung dịch acid yếu phenobarbital (HP). Biết rằng số liệu thực nghiệm của $\lambda_{\infty} \text{ HCl} = 426,2$, λ_{∞} của natri phenobarbital = 73,5 và $\lambda_{\infty} \text{ NaCl} = 126,5$ (ohm.cm².eq⁻¹).

Đáp số: $\lambda_{\infty} \text{ HP} = 373,2$ (ohm.cm².eq⁻¹).

2. Độ hạ băng điểm của dung dịch 0,1m acid acetic là -0,188⁰C. Tính độ phân li của acid acetic ở nồng độ đã cho.

Đáp số: $\alpha = 0,011$

3. Dung dịch ZnSO_4 0.01M có hoạt độ ion trung bình là bao nhiêu, biết hệ số hoạt độ ion trung bình của ZnSO_4 ở nồng độ đã cho = 0,39.

Đáp số: $0,897 \cdot 10^{-2}$

4. Dung dịch đệm có nồng độ 0,3M K_2HPO_4 và 0,1M KH_2PO_4 . Tính lực ion của dung dịch.

Đáp số: 1,0

5. Tính hệ số hoạt độ của dung dịch 0,004M natri phenobarbital ở 25°C biết rằng dung dịch này đã được thêm NaCl để có lực ion 0,09.

Đáp số: 0,76



Chương 4

SỨC ĐIỆN ĐỘNG CỦA PIN VÀ CÁC QUÁ TRÌNH ĐIỆN CỰC

MỤC TIÊU HỌC TẬP

1. Trình bày được cấu tạo pin điện hóa, công thức sức điện động của pin, phương pháp đo sức điện động của pin, mối liên hệ giữa sức điện động của pin và các thông số nhiệt động của phản ứng.
2. Trình bày được cơ chế xuất hiện thế điện cực, công thức Nernst về thế điện cực, phương pháp đo thế điện cực.
3. Mô tả được cấu tạo, viết được phản ứng thế điện cực, công thức thế điện cực.
4. Trình bày được các ứng dụng của phương pháp phân tích đo thế trong việc xác định hằng số cân bằng, hệ số hoạt độ ion trung bình, chuẩn độ đo thế và đo pH.

1. PIN VÀ SỨC ĐIỆN ĐỘNG CỦA PIN

1.1. Nguyên lý chuyển hoá năng lượng thành điện năng, cấu tạo pin

Các hệ hoá học luôn dự trữ năng lượng dưới dạng hoá năng. Thước đo hoá năng và ái lực hoá học của các chất đã được khảo sát trong phần nhiệt động lực học. Trong điều kiện đẳng áp đẳng nhiệt đó chính là biến thiên thế đẳng áp (ΔG) của quá trình hoá học khi hệ chuyển từ trạng thái hiện có tới trạng thái cân bằng.

Hoá năng của hệ hoá học có thể chuyển hoá thành những dạng năng lượng khác: nhiệt năng, cơ năng, quang năng, điện năng.

Ta đã biết dòng điện là dòng chuyển dời có hướng của các electron, do vậy có thể suy ra rằng ta không thể chuyển tất cả hoá năng của mọi quá trình hoá học thành điện năng mà chỉ có thể thực hiện điều này với các quá trình hoá học trong đó có sự trao đổi electron: chỉ có các phản ứng oxy hoá khử mới có khả năng chuyển hoá năng lượng thành điện năng.

Tuy nhiên tùy thuộc vào cách thức tiến hành phản ứng oxy hóa khử mà người ta chia thành hai loại là: phản ứng oxy hóa khử trực tiếp và phản ứng oxy hóa khử gián tiếp.

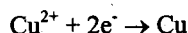
Đối với phản ứng oxy hóa khử trực tiếp thì chất khử tiếp xúc trực tiếp với chất oxy hóa hay nói cách khác quá trình oxy hóa và quá trình khử xảy ra đồng thời tại cùng 1 chỗ. Ta hãy xem xét ví dụ sau:

Nhúng một thanh Zn vào dung dịch CuSO_4 thì quá trình phản ứng xảy ra trên bề mặt tiếp xúc của thanh Zn với dung dịch, ở đây kẽm kim loại đóng vai trò chất khử (nhường e)



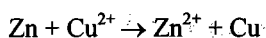
Quá trình oxy hóa

Còn ion Cu^{2+} trong dung dịch sẽ nhận e và đóng vai trò chất oxy hóa

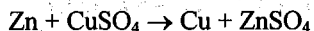


Quá trình khử

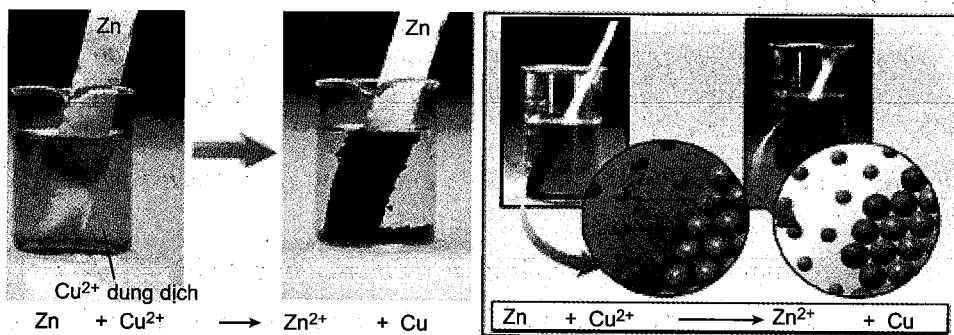
Phương trình tổng quát của phản ứng:



Hay viết dưới dạng phân tử:



Quá trình nhường e và nhận e xảy ra ngay trên bề mặt tiếp xúc kim loại/dung dịch (hình 4.1). Hay nói cách khác chất cho e và chất nhận e trao đổi e trực tiếp cho nhau. *Phản ứng oxy hóa khử trực tiếp không tạo ra dòng điện.*

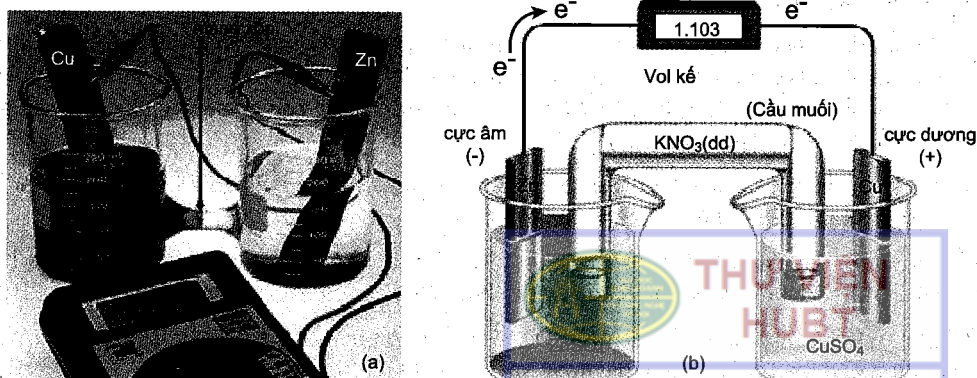


Hình 4.1. Phản ứng oxy hóa Zn trong dung dịch CuSO_4

Muốn tạo ra dòng điện ta phải thực hiện một *phản ứng oxy hóa khử gián tiếp*, là phản ứng mà quá trình oxy hóa và quá trình khử xảy ra ở 2 khu vực khác nhau và electron được vận chuyển qua dây dẫn từ nơi xảy ra quá trình oxy hoá tới nơi có quá trình khử.

Quay trở lại phản ứng giữa Zn và CuSO_4 , để tạo ra dòng điện ta bố trí thí nghiệm như sau:

Nhúng 1 thanh Zn vào dung dịch ZnSO_4 loãng, nhúng một thanh Cu vào dung dịch CuSO_4 loãng. Hai dung dịch CuSO_4 , ZnSO_4 được ngăn cách bằng 1 *màng xốp* hoặc 1 *cầu muối* (ống thủy tinh hình chữ U chứa dung dịch KCl hay KNO_3 bão hoà trong môi trường thạch đông). Nối hai thanh kim loại Zn và Cu qua một dây dẫn ngoài có gắn một vôn kế và thiết lập một mạch điện hóa (electrochemical cell) như trên hình 4.2 mà ta đã quen gọi là pin Daniels-Jacoby.



Hình 4.2. Cấu tạo pin Daniels với màng ngăn xốp (a) và cầu muối (b)

Do Zn có tính khử mạnh hơn Cu nên ion Zn^{2+} dễ dàng tách ra khỏi bề mặt rắn và tan vào dung dịch để lại trên bề mặt 2 electron tự do, 2 electron này truyền theo dây dẫn sang phía thanh Cu và tại bề mặt tiếp xúc ion Cu^{2+} trong dung dịch sẽ nhận 2 electron này và bị khử thành Cu bám lên bề mặt. Phản

ứng cứ tiếp diễn liên tục như vậy tạo thành dòng electron liên tục chạy từ thanh Zn sang thanh Cu. Từ cơ sở kiến thức vật lý ta thấy ngay thanh Cu đóng vai trò cực dương (+) của pin còn thanh Zn đóng vai trò cực âm (-) của pin.

Dựa trên nguyên lý *tách riêng 2 quá trình oxy hoá và khử* ta có thể thiết lập các mạch pin khác để chuyển hoá năng lượng của phản ứng oxy hoá khử thành năng lượng điện.

Cấu tạo của một pin điện hóa dùng để chuyển năng lượng của một phản ứng oxy hóa khử thành điện năng bao gồm hai điện cực, mỗi điện cực được cấu tạo bởi một thanh kim loại (vật dẫn loại 1) nhúng trong một dung dịch điện ly (vật dẫn loại 2).

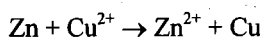
Cực (+): là nơi xảy ra quá trình khử

Cực (-): là nơi xảy ra quá trình oxy hóa

Phản ứng điện cực: là quá trình cho hoặc nhận e xảy ra tại một điện cực.

Ví dụ: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ là một phản ứng điện cực tại catot

Phản ứng tổng quát: là tổng hợp các quá trình phản ứng xảy ra tại hai điện cực. Ví dụ trong pin Daniels-Jacoby thì phản ứng tổng quát trong pin là:



Để đơn giản việc mô tả cấu tạo một pin ta thường dùng các ký hiệu hoá học như sau:

Dấu (+) và (-) để chỉ dấu của điện cực, cực âm được viết bên phía trái

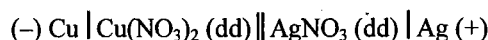
Dấu gạch đơn (|) để chỉ ranh giới phân cách pha rắn và dung dịch.

Dấu gạch kép (||) để chỉ ranh giới phân cách 2 dung dịch.

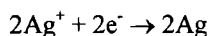
Bề mặt phân cách pha rắn với pha rắn, pha rắn với pha khí thường dùng dấu phẩy (,) (trong một số tài liệu bề mặt phân cách pha rắn với pha khí thì dấu gạch đơn (|) vẫn được chấp nhận)

Ví dụ: với mạch pin trên ta viết: $(-) \text{Zn} | \text{ZnSO}_4 (\text{dd}) || \text{CuSO}_4 (\text{dd}) | \text{Cu} (+)$

Hoặc với sơ đồ mạch pin Ag-Cu như hình (4.3) ta có thể viết gọn như sau:



Quá trình oxy hóa xảy ra tại cực âm: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$. Hai electron này di chuyển theo dây dẫn sang phía cực dương, ở đó xảy ra quá trình khử ion Ag^+ :



Cần chú ý rằng với các quá trình oxy hoá hay khử mà không có sự tham gia của kim loại (dạng đơn chất) ta cần dùng thêm một kim loại trơ (bạc kim hay vàng) để làm vật trung gian trao đổi điện tử. Ví như phản ứng oxy hoá khử:

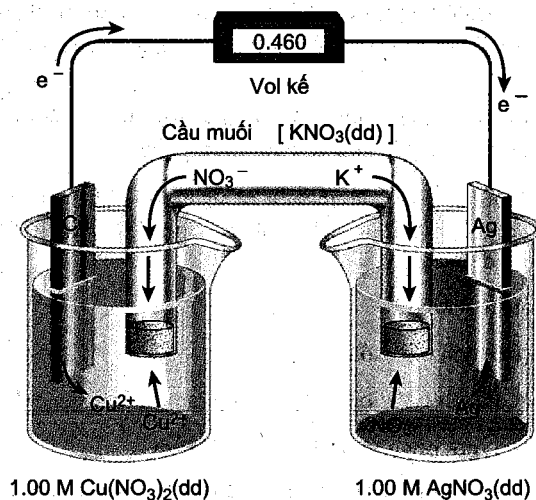


Các chất tham gia vào quá trình oxy hoá và quá trình khử đều là các chất tan trong nước và không phải là kim loại. Nên muốn thiết lập mạch pin ta phải dùng thêm 2 thanh Pt (hình 4.4)



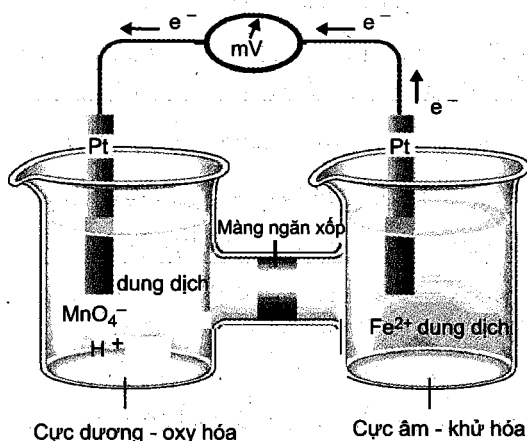
Sơ đồ mạch pin kí hiệu như sau:





Hình 4.3. Sơ đồ cấu tạo mạch pin Ag-Cu

Trường hợp khác nữa là khi chất tham gia phản ứng là chất khí người ta dùng 1 lá Pt được phủ 1 lớp Pt đen nhúng trong dung dịch rồi sục khí liên tục vào phần dung dịch phía dưới lá Pt. Pt hấp phụ khí và tạo nên điện cực khí (xem mục điện cực khí). Cần lưu ý rằng một mạch pin được hình thành trên cơ sở một phản ứng oxy hoá khử có thể bằng cỡ các pin sử dụng thông thường nhưng cũng có thể rất to hoặc rất nhỏ, thậm chí vô cùng nhỏ.

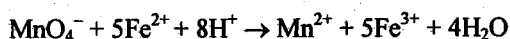


Hình 4.4. Sơ đồ cấu tạo mạch pin MnO_4^- - Fe^{2+}

Danh từ *pin điện hoá* cho ta biết nguyên tắc cấu tạo pin, không đề cập tới kích thước thực của pin. Những phản ứng dùng làm cơ sở thiết lập pin chính là phản ứng điện hoá xảy ra trong pin gọi tắt là *phản ứng pin*. Tuy nhiên giống như những phản ứng thông thường trong phản ứng điện hoá ta có quyền viết dưới dạng ion, bỏ bớt những ion có mặt ở cả 2 vế. Với pin Daniels-Jacoby phản ứng điện hoá là:



Pin thứ 2 có phản ứng điện hoá là:



1.2. Sức điện động của pin điện hoá và phương pháp đo

1.2.1. Sức điện động của pin

Trong nhiệt động lực học (chương 1 mục 3.4.2) ta đã biết biến thiên thế đẳng áp đẳng nhiệt của 1 quá trình là thước đo công có ích cực đại của quá trình đó nghĩa là công cực đại của quá trình mà ta có thể sử dụng để sản sinh ra, để có thể chuyển đổi thành các dạng năng lượng sử dụng trong thực tế:

$$\Delta G = -A'_{\max} \quad (4.1)$$

Mặt khác với 1 phản ứng oxy hoá khử khi chuyển thành dạng pin, nếu gọi n là số electron trao đổi trong quá trình biến đổi cơ bản của phản ứng, thì khi có 1 mol chất phản ứng bị biến đổi, tất nhiên sẽ có $6,023.10^{23} \times n$ electron được vận chuyển từ cực âm sang cực dương, nói cách khác có $n.F$ điện lượng được vận chuyển. Nếu hiệu điện thế giữa 2 điện cực trong điều kiện thuận nghịch nhiệt động là E thì công thực hiện sẽ là:

$$A'_{\max} = n.F.E \quad (4.2)$$

Kết hợp (4.1) và (4.2) ta có:

$$\Delta G = - n.F.E \quad (4.3)$$

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = \frac{A'_{\max}}{nF} \quad (4.4)$$

E được gọi là *sức điện động của pin điện hoá*. Đó là công cực đại mà 1 pin điện hoá thực hiện khi có 1 Faraday điện lượng được vận chuyển từ cực âm sang cực dương hay được vận chuyển ở mạch ngoài. Nói cách khác sức điện động của pin là công mà pin sinh ra khi có 1 Faraday điện lượng được vận chuyển ở mạch ngoài trong điều kiện pin hoạt động thuận nghịch nhiệt động.

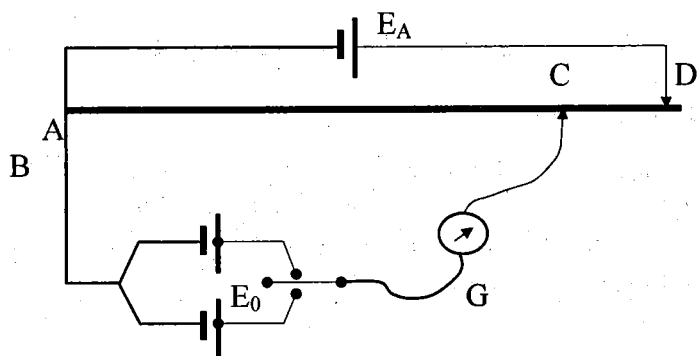
1.2.2. Đo sức điện động của pin

Để đo sức điện động của pin hoạt động, người ta không thể dùng trực tiếp von kế bởi vì sẽ có dòng điện đi qua von kế nên sức điện động đo được sẽ nhỏ hơn giá trị sức điện động của pin. Ngoài ra dòng điện còn gây ra các biến thiên nồng độ, sự phân cực, vv...

Từ khái niệm và đặc điểm của quá trình thuận nghịch nhiệt động đã học trong nhiệt động lực học có thể suy ra rằng: để 1 pin hoạt động theo tiêu chuẩn thuận nghịch nhiệt động và để xác định sức điện động của pin thì quá trình phải xảy ra trong điều kiện vô cùng chậm, nghĩa là *cường độ dòng qua mạch điện là vô cùng nhỏ ($I \approx 0$)*.

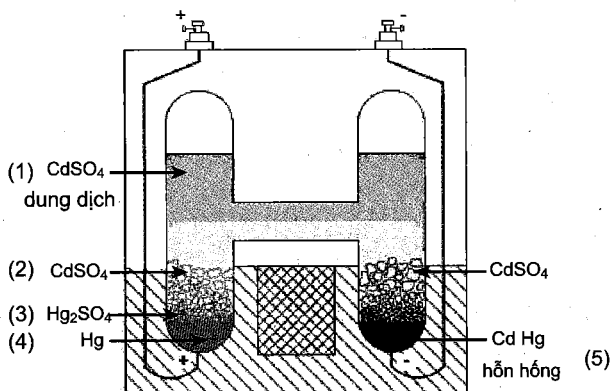
Để thực hiện được tiêu chuẩn này và đo được sức điện động của pin ta thường dùng phương pháp xung đối. Phương pháp này dựa vào nguyên tắc nêu trên hình 4.5.

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

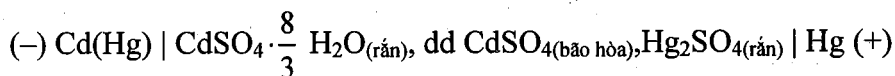


Hình 4.5. Sơ đồ nguyên lý của phương pháp đo sức điện động bằng phương pháp đối xung

Pin cần đo sức điện động E_X mắc xung đối, cực (+) nối với cực (+), cực (-) nối với cực (-) của nguồn điện acqui E_A . Sử dụng một pin chuẩn Weston có sức điện động E_0 rất ổn định ở 20°C và hệ số nhiệt độ $0,04 \text{ mV}/^\circ\text{C}$. Cấu tạo của pin chuẩn như sau:



Hình 4.6. Cấu tạo một pin chuẩn Weston



Cực (+) của pin là một điện cực loại 2. Cực (-) là điện cực hỗn hống Cd-Hg (8 gam Cd trong 100 gam Hg). Lượng tinh thể $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}_{(\text{rắn})}$ dư để đảm bảo dung dịch CdSO_4 luôn bão hòa ở mọi nhiệt độ. Sức điện động của pin chuẩn Weston phụ thuộc vào nhiệt độ là:

$$E_0 = 1,01830 - 4,75 \cdot 10^{-5} (t - 20) - 9,444 \cdot 10^{-7} (t - 20)^2 \text{ von}$$

Nguyên tắc đo sức điện động của pin E_X như sau: lúc đầu công tắc K gạt sang pin chuẩn E_0 con chạy C được điều chỉnh đến vạch 1018,3 của thanh kim loại đồng chất AB. Lúc này mỗi vạch trên thanh chịu 1 điện thế 1 mV. Di chuyển con chạy D trên thanh sao cho kim điện kế G chỉ số 0. Vì E_K và E_C mắc đối xung như vậy pin E_K cũng tác động lên AB điện thế 1mV/vạch.

Gạt công tắc sang E_X kim điện kế sẽ lệch do mạch không cân bằng. Di chuyển con chạy C tới vị trí mới sao cho kim điện kế lại chỉ số 0. Giả sử vị trí mới là C' . Sức điện động E_X cần xác định sẽ là số vạch chia của đoạn AC' tính bằng mV. Trong cả 2 lần điều chỉnh tiêu chuẩn hoạt động thuận nghịch được thoả mãn: dòng điện trong mạch $I \approx 0$.

Các máy đo sức điện động hiện đại có thể dùng những bộ khuếch đại điện tử trên nguyên tắc khuếch đại điện thế vẫn phải đảm bảo trong các phép đo sao cho $I \approx 0$.

Một yêu cầu khác của phép đo là phải triệt tiêu những điện thế xuất hiện do nguyên nhân khác làm ảnh hưởng tới kết quả đo. Có 2 loại điện thế ảnh hưởng là thế tiếp xúc kim loại/kim loại và thế khuếch tán dung dịch/dung dịch.

Thế tiếp xúc (φ_{tx}): xuất hiện khi có 2 kim loại khác nhau tiếp xúc nhau. Điều này thường xảy ra khi mắc pin vào máy đo qua dây dẫn. Nguyên nhân gây ra thế tiếp xúc là do sự dịch chuyển electron từ một kim loại này sang một kim loại khác, hướng dịch chuyển electron và dấu điện tích của các kim loại phụ thuộc vào công thoát electron từ các kim loại đó. Công cần thiết để tách electron ra khỏi bề mặt kim loại được gọi là công thoát. Khi tiếp xúc với nhau, bề mặt kim loại nào có công thoát electron nhỏ hơn thì electron dễ dàng tách ra khỏi bề mặt và kim loại đó sẽ tích điện dương. Điện thế tiếp xúc giữa bề mặt hai kim loại A và B ($\varphi_{tx, A/B}$) bằng hiệu số công thoát electron của hai kim loại đó:

$$\varphi_{tx, A/B} = \frac{A_A - A_B}{e}$$

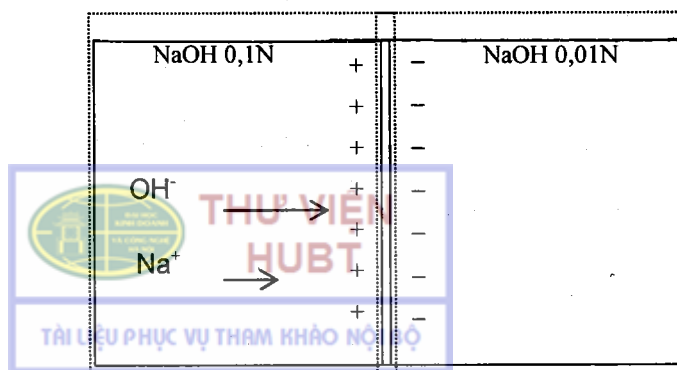
Trong đó: A_A : công thoát electron của kim loại A

A_B : công thoát electron của kim loại B

e : điện tích electron

Cụ thể trong pin Daniels-Jacoby do Zn có tính khử mạnh hơn Cu nên có công thoát nhỏ hơn ($A_{Zn}=7,06 \cdot 10^{-19}$ J; $A_{Cu}=7,12 \cdot 10^{-19}$ J). Tại vị trí tiếp xúc Zn-Cu các electron di chuyển từ Zn sang Cu, do đó Zn tích điện dương, Cu tích điện âm.

Thế khuếch tán (φ_{kt}): xuất hiện trên ranh giới phân cách 2 dung dịch khác nhau về bản chất hoặc khác nhau về nồng độ. Khi 2 dung dịch có bản chất hoặc nồng độ khác nhau tiếp xúc với nhau (qua màng ngăn hoặc tiếp xúc trực tiếp), các chất nói chung và chất điện ly nói riêng (gồm cation và anion) sẽ có xu hướng khuếch tán (di chuyển) từ nơi có nồng độ cao sang nơi có nồng độ thấp. Nếu linh độ của cation và anion khác nhau thì số lượng cation và số lượng anion chuyển qua ranh giới sẽ khác nhau làm cho 1 phía của màng dư cation phía kia dư anion. Điều này làm cho 2 phía tích điện trái dấu. Trên ranh giới xuất hiện điện thế gọi là thế khuếch tán.



Hình 4.7. Thế khuếch tán xuất hiện trên ranh giới 2 dung dịch NaOH do OH^- khuếch tán nhanh hơn Na^+

Hình 4.7 cho thấy nếu cho 2 dung dịch NaOH 0,1N và NaOH 0,01N tiếp xúc với nhau thì NaOH sẽ khuếch tán từ dung dịch đặc 0,1N sang phía dung dịch loãng 0,01N. Vì linh độ và độ dẫn điện độc lập của OH⁻ lớn hơn rất nhiều so với của Na⁺ ($\lambda_{OH^-} = 198,3 \text{ Scm}^2/\text{eq}$; $\lambda_{Na^+} = 50,1 \text{ Scm}^2/\text{eq}$) nên tốc độ và số lượng ion OH⁻ qua ranh giới phân cách lớn hơn của Na⁺, phía phải ranh giới có nhiều OH⁻ hơn trở thành tích điện âm, phía trái có dư Na⁺ trở thành tích điện dương. Trên ranh giới phân cách xuất hiện điện thế – thể khuếch tán.

Khi tiếp xúc hai dung dịch HCl 0,01N và HCl 0,05N thì H⁺ và Cl⁻ sẽ khuếch tán từ ngăn có nồng độ 0,05N sang ngăn có nồng độ 0,01N. Nhưng do linh độ ion H⁺ lớn hơn rất nhiều so với Cl⁻ nên số lượng ion H⁺ đi qua ranh giới phân cách của hai dung dịch nhiều hơn, trên ranh giới phân cách dung dịch loãng sẽ tích điện dương, còn phía dung dịch đặc tích điện âm (hình 4.8).

Để giảm bớt ảnh hưởng của thể khuếch tán thường người ta không dùng màng ngăn, thay vào đó ta dùng 1 cầu muối (ống thủy tinh hình chữ U chứa dung dịch KCl hay KNO₃ bão hoà trong môi trường thạch đông). Khi đó KCl hoặc KNO₃ sẽ khuếch tán sang cả 2 phía dung dịch, linh độ của K⁺ và Cl⁻ gần bằng nhau thể khuếch tán rất nhỏ, lại ngược chiều ngoài ra sự có mặt KCl với nồng độ cao còn gây hiệu ứng chắn với sự khuếch tán của các ion khác, thể khuếch tán trên ranh giới phân cách bị triệt tiêu.

HCl 0,1N			HCl 0,01N
	-	+	
	-	+	
	-	+	
H ⁺ →	-	+	
Cl ⁻ →	-	+	
	-	+	
	-	+	

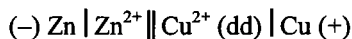
Hình 4.8. Thể khuếch tán xuất hiện trên ranh giới 2 dung dịch HCl do H⁺ khuếch tán nhanh hơn Cl⁻

Cũng cần nhớ rằng sự xuất hiện thể khuếch tán làm sai lệch kết quả đo sức điện động và cần phải loại bỏ ảnh hưởng của nó, tuy nhiên trong những trường hợp khác thể khuếch tán lại có lợi cho nghiên cứu và cần phải hiểu và lợi dụng. Vấn đề này sẽ được trình bày trong mục điện cực màng (mục 2.4.4).

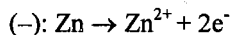
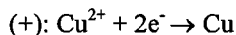
1.2.3. Tính chất nhiệt động học của pin điện hóa

a. Sự phụ thuộc của sức điện động vào nồng độ dung dịch

Trở lại ví dụ với pin Cu – Zn



Khi pin hoạt động, ở các điện cực các phản ứng điện hóa xảy ra theo chiều tự diễn biến:

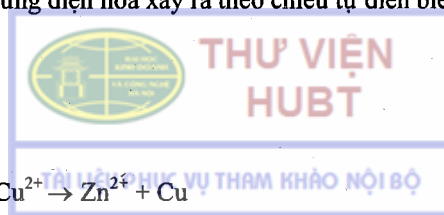


Phản ứng tổng cộng xảy ra trong pin:



Theo định nghĩa sức điện động của pin:

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



Theo biểu thức tính thế điện cực:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}$$

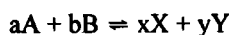
$$\text{Vậy: } E_{\text{Cell}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

Đặt $E^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$ là hiệu số thế điện cực chuẩn của điện cực dương và điện cực âm.

Ta có:

$$E_{\text{Cell}} = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

Xét một phản ứng oxy hóa khử tổng quát trong pin, ta cũng có kết quả tương tự:



$$E_{\text{Cell}} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_X^x \cdot a_Y^y}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (4.5)$$

Đây chính là phương trình Nernst biểu diễn sự phụ thuộc của sức điện động vào nồng độ các chất tham gia vào phản ứng điện hóa. Mặt khác từ phương trình Van'Hoff biểu thị quan hệ giữa ΔG và hằng số cân bằng (mục 4.2.3) ta có biến thiên thế đẳng áp đẳng nhiệt của một phản ứng:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left[\frac{a_X^x \cdot a_Y^y}{a_A^a \cdot a_B^b} \right]_{\text{Ban đầu}}$$

Kết hợp với phương trình (4.3):

$$\Delta G = -A_{\text{max}} = -n.F.E$$

$$E_{\text{Cell}} = -\frac{\Delta G}{n.F} = -\frac{\Delta G^0}{n.F} - \frac{RT}{n.F} \ln \left[\frac{a_X^x \cdot a_Y^y}{a_A^a \cdot a_B^b} \right]_{\text{Ban đầu}} \quad (4.6)$$

So sánh (4-5) với (4-6), ta có:

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{n.F}$$

Tóm lại để viết phương trình Nernst biểu diễn sự phụ thuộc của điện động vào nồng độ các chất tham gia vào phản ứng điện hóa ta có thể thực hiện qua ví dụ sau:

Phản ứng oxi hóa Fe^{2+} bằng MnO_4^- trong môi trường acid như trong sơ đồ mạch pin (hình 4.4) ta viết công thức tính thế cho mỗi điện cực:

Cực (-) : là nơi xảy ra quá trình oxy hóa:



$$\varphi_{(-)} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

Cực (+): là nơi xảy ra quá trình khử:



$$\varphi_{(+)} = \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}$$

Thay vào biểu thức sức điện động của pin:

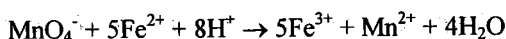
$$E_{\text{Cell}} = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)} = \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

$$E_{\text{Cell}} = \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}} - \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^5}{a_{\text{Fe}^{2+}}^5}$$

$$E_{\text{Cell}} = \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^5 \cdot a_{\text{Mn}^{2+}}}{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{Fe}^{2+}}^5 \cdot a_{\text{H}^+}^8} = E^0 - \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^5 \cdot a_{\text{Mn}^{2+}}}{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{Fe}^{2+}}^5 \cdot a_{\text{H}^+}^8}$$

Với $E^0 = \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$

Hoặc có thể viết trực tiếp phương trình Nernst tính sức điện động theo phương trình phản ứng tổng quát trong pin:



Áp dụng công thức (4.5) cho phản ứng trên:

$$E_{\text{Cell}} = E^0 - \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^5 \cdot a_{\text{Mn}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^4}{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{Fe}^{2+}}^5 \cdot a_{\text{H}^+}^8}$$

Do hoạt độ của nước bằng đơn vị nên:

$$E_{\text{Cell}} = E^0 - \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^5 \cdot a_{\text{Mn}^{2+}}}{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{Fe}^{2+}}^5 \cdot a_{\text{H}^+}^8}$$

b. Sức điện động của pin và những thông số nhiệt động của phản ứng

Trong phần nhiệt động học ta đã biết: $\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_{cb}$ nên từ (4.3) ta có biến thiên thế đẳng áp đẳng nhiệt tiêu chuẩn của phản ứng:

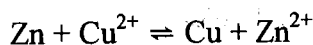
$$\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E^0$$

Áp dụng (1.51) ta có:

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \cdot \ln K_{cb} \quad (4.7)$$

Như vậy nếu thiết lập 1 pin hoạt động theo phương trình hoá học với hoạt độ các chất bằng đơn vị, đo được sức điện động của pin ta được sức điện động nguyên chuẩn E^0 , từ E^0 tính được hằng số cân bằng của phản ứng hoá học tương ứng.

Ví dụ biết sức điện động nguyên chuẩn của pin Daniels-Jacoby là 1,098 V ở 25°C. Tính biến thiên thế đẳng áp đẳng nhiệt tiêu chuẩn (ΔG^0), biến thiên thế đẳng tích đẳng nhiệt tiêu chuẩn (ΔF^0) và hằng số cân bằng K của phản ứng.



Phản ứng xảy ra không có sự thay đổi số mol khí $\Delta G^0 = \Delta F^0$, áp dụng biểu thức (4.3) và (4.7) ta có:

$$\Delta G^0 = \Delta F^0 = -2.96485.1,098 = -211914 \text{ J/mol}$$

$$\ln K_{cb} = \frac{211914}{8,314.(273,2 + 25)} = 85,53$$

$$K_{cb} = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}} a_{\text{Zn}}} = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

Có thể thấy rõ lợi thế rất lớn của phương pháp ở chỗ có thể dùng phương pháp đo sức điện động để khảo sát, xác định K_{cb} của những phản ứng mà bằng phương pháp hoá học thông thường ta không thể thực hiện được (không thể xác định hoạt độ của các chất trong 1 hệ mà hoạt độ của chúng chênh lệch nhau 10^{37} lần).

Trong nhiệt động học ta đã biết bằng phương pháp nhiệt lượng kế ta không thể xác định được hiệu ứng nhiệt (ΔU , ΔH) của những phản ứng có lượng nhiệt trao đổi quá nhỏ, những phản ứng xảy ra quá chậm (phản ứng Zn và Cu^{2+} cũng thuộc loại này). Bằng phương pháp đo điện ta lại không gặp khó khăn gì lớn nếu khảo sát thêm sự thay đổi của sức điện động của pin theo nhiệt độ, xác định hệ số nhiệt độ của sức điện động ($\frac{dE}{dT}$).

Thật vậy áp dụng phương trình Gibbs-Helmholtz (1.42) cho điều kiện tiêu chuẩn và thay ΔG^0 từ (4.3) ta có:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 + T \left[\frac{\partial(\Delta G^0)}{\partial T} \right]_p$$

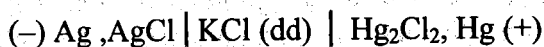
$$-nFE^0 = \Delta H^0 - T.nF \left[\frac{dE^0}{dT} \right]_p$$

$$\Delta H^0 = -nF \left[E^0 - T. \left(\frac{dE^0}{dT} \right) \right] \quad (4.8)$$

Ví dụ: cần xác định ΔH của phản ứng



Ta thiết lập mạch pin:



Ở 25°C mạch pin có $E = 0,0455 \text{ V}$, hệ số nhiệt độ $3,38.10^{-4} \text{ V/độ}$, thay vào (4.8) ta có:

$$\Delta H^0 = -1.96500.(0,0455 - 298.3,38.10^{-4})$$

$$\Delta H^0 = -5326,36 \text{ J/mol} = -5,236 \text{ KJ/mol}$$

Một khi đã xác định được ΔG^0 , ΔH^0 của phản ứng thì việc xác định biến thiên entropy của phản ứng (ΔS^0) trở nên đơn giản vì từ mối quan hệ (1.9):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

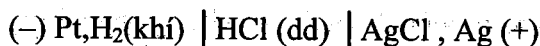
Ta có:
$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T}$$

1.3. Phân loại pin điện hóa

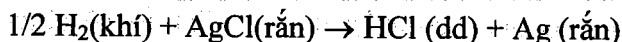
1.3.1. Pin có vận chuyển và pin không có vận chuyển

Pin có vận chuyển là pin có 2 pha dung dịch điện ly ngăn cách nhau bằng màng ngăn kiểu như pin Daniels-Jacoby. Khi pin hoạt động Zn chuyển thành Zn^{2+} tan ra ở cực âm, Cu^{2+} chuyển thành Cu kết tủa trên cực dương. Ion SO_4^{2-} được vận chuyển từ ngăn dương cực sang ngăn âm cực.

Pin không có vận chuyển là pin chỉ có 1 dung dịch điện ly kiểu như pin



Với phản ứng điện hoá:



Pin không vận chuyển được áp dụng trong việc xác định hệ số hoạt độ của các chất và được dùng làm nguồn dự trữ điện năng (ắc quy).

1.3.2. Pin thuận nghịch và pin không thuận nghịch

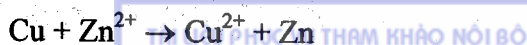
Pin thuận nghịch là pin mà phản ứng điện hoá của pin dễ dàng xảy ra theo chiều nghịch khi tác động vào 2 cực pin 1 điện thế lớn hơn và ngược chiều với sức điện động của pin. Pin Daniels-Jacoby là 1 pin thuận nghịch vì nếu ta tác động vào 2 cực 1 điện áp 1 chiều $U > 1,2 \text{ V}$ thì ở cực dương Cu kim loại sẽ bị hoà tan.



Ở cực âm Zn lại kết tủa



Phản ứng tổng cộng sẽ là:



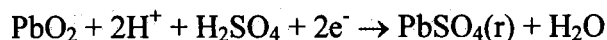
Như vậy với pin thuận nghịch khi sử dụng pin cho ta dòng điện. Khi phản ứng gần kết thúc ta lại có thể dùng dòng điện làm cho phản ứng xảy ra theo chiều ngược, chuyển pin trở về trạng thái đầu. Đặc điểm này của pin thuận nghịch được áp dụng làm nguồn

tích lũy, dự trữ điện năng khi cần, đó chính là các ắc quy. Tuy nhiên trong thực tế để sử dụng làm ắc quy người ta chỉ dùng những pin không có vận chuyển do cấu tạo đơn giản (không có màng ngăn) và dung lượng điện phải đủ lớn. 2 loại ắc quy thường dùng là ắc quy acid (ắc quy chì) và ắc quy kiềm.

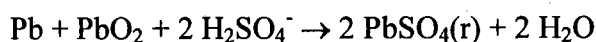
Ắc quy chì hay ắc quy acid gồm 1 điện cực chì (Pb) và một điện cực là hỗn hợp chì và chì dioxit (Pb, PbO₂) nhúng trong dung dịch acid H₂SO₄. Để làm tăng bề mặt điện cực cả 2 tấm đều có bề mặt gồ ghề. Khi hoạt động tại cực âm xảy ra phản ứng:



Còn ở cực dương:

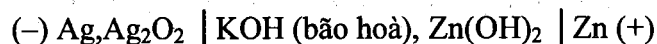
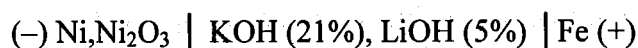


Phản ứng tổng cộng:



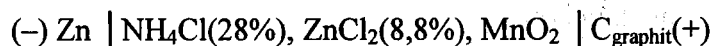
Ở đây chiều (→) xảy ra khi pin phóng điện, chiều (←) xảy ra khi nạp điện

Có nhiều loại ắc quy kiềm:

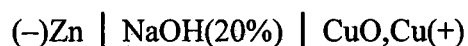


Pin không thuận nghịch là pin sau khi kết thúc quá trình phóng điện ta không thể dùng nguồn điện từ ngoài để chuyển pin quay lại trạng thái ban đầu. Pin khô Leclancher, pin Lalange, pin oxyd bạc, pin clorid bạc, pin thủy ngân.

Pin khô Leclancher



Pin Lalange



Pin oxyd bạc



Pin clorid bạc



Pin thủy ngân



1.3.3. Pin nồng độ

Pin nồng độ được cấu tạo từ hai điện cực có thành phần hóa học giống nhau ngâm trong dung dịch muối của chúng nhưng có nồng độ khác nhau. Sự khác nhau về nồng độ chính là nguyên nhân làm xuất hiện dòng điện trong pin. Pin nồng độ lại được chia thành hai loại tùy thuộc vào sự khác nhau về nồng độ ở dung dịch hay điện cực: nếu hai điện cực có nồng độ khác nhau ta có pin nồng độ loại I, còn nếu hai dung dịch có nồng độ khác nhau ta có pin nồng độ loại II.

a. Pin nồng độ loại I

Pin nồng độ loại I là pin được tạo thành từ hai điện cực có thành phần hóa học giống nhau nhưng khác nhau về nồng độ được ngâm vào cùng một dung dịch muối của nó. Sau đây là một số ví dụ.

Pin hỗn hống

Điện cực hỗn hống (Amalgam Electrode) được cấu tạo bởi một kim loại tạo hỗn hống với thủy ngân được nhúng vào dung dịch muối của kim loại. Ưu điểm của điện cực loại này là các kim loại mạnh như Na, K phản ứng rất mạnh với nước vẫn có thể dùng làm điện cực. Cấu tạo một pin hỗn hống có thể viết:

$(-)M \text{ (hỗn hống trong Hg)}, (a_1) \mid \text{Dung dịch muối của } M \mid (a_2), \text{ (hỗn hống trong Hg)} M(+)$

Có thể viết gọn hơn như sau:

$(-) \text{Hg}(M), (a_1) \mid \text{Dung dịch muối của } M \mid (a_2), (M)\text{Hg} (+)$

Nếu $a_1 > a_2$ thì điện cực trái là cực âm, điện cực phải là cực dương.

Một số ví dụ về pin hỗn hống:

$(-) \text{Hg (Na)} \text{ nồng độ } a_1 \mid \text{NaCl} \mid \text{nồng độ } a_2 \text{ (Na) Hg} (+)$

$(-) \text{Hg (Cd)} \text{ nồng độ } a_1 \mid \text{CdSO}_4 \mid \text{nồng độ } a_2 \text{ (Cd) Hg} (+)$

Phản ứng điện cực:

$\text{Hg (M=a}_1) \rightarrow \text{M}^{n+} + ne + \text{Hg ở cực âm}$

$\text{M}^{n+} + ne + \text{Hg} \rightarrow \text{Hg (M=a}_2) \text{ ở cực dương}$

Phản ứng tổng quát xác định dòng chạy qua mạch:

$\text{Hg (M=a}_1) \rightarrow \text{Hg (M=a}_2).$

Ta dễ dàng thiết lập được công thức tính sức điện động của pin bằng:

$$E_{\text{Cell}} = \frac{\varphi_{a_1}^{\circ} - \varphi_{a_2}^{\circ}}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

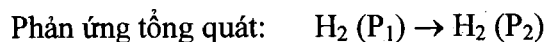
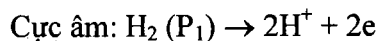
Vì $\varphi_{a_1}^o = \varphi_{a_2}^o$ đều là hóa thế của kim loại M trong hỗn hống nên:

$$E_{Cell} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (4.9)$$

Pin nồng độ tạo thành từ điện cực khí



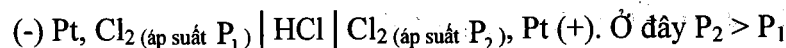
Giả sử $P_1 > P_2$ ta có phản ứng điện cực:



$$\text{Biểu thức sức điện động của pin: } E_{Cell} = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Pin nồng độ tạo thành từ điện cực khí thuận nghịch với anion

Ví dụ: điện cực khí Cl_2



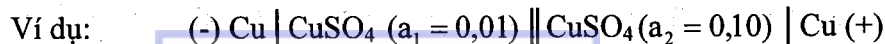
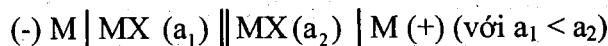
$$\text{Biểu thức sức điện động của pin: } E_{Cell} = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Cần phải lưu ý rằng trong trường hợp pin nồng độ loại I thuận nghịch với anion, điện cực có áp suất riêng phần lớn hơn là điện cực dương (ngược với trường hợp pin nồng độ loại I thuận nghịch với cation).

b. Pin nồng độ loại II

Pin nồng độ loại II là pin được tạo thành từ hai điện cực có thành phần hóa học giống nhau ngâm vào dung dịch muối của chúng có nồng độ khác nhau. Pin nồng độ loại II cũng được phân thành pin nồng độ loại II thuận nghịch với cation và pin nồng độ loại II thuận nghịch với anion.

Pin nồng độ loại II thuận nghịch với cation có sơ đồ cấu tạo chung như sau:



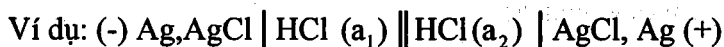
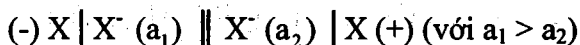
Sức điện động của pin nồng độ loại II thuận nghịch với cation xuất hiện là do quá trình chuyển chất điện ly từ nơi có nồng độ cao sang nơi có nồng độ thấp. Vì vậy pin nồng độ loại II còn gọi là pin có nối chất lỏng. Ta dễ dàng thiết lập được công thức tính sức điện động của pin:

$$E_{Cell} = \frac{\varphi_{M(a_2)}^o - \varphi_{M(a_1)}^o}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

Nhưng vì $\varphi_{M(a_2)}^\circ = \varphi_{M(a_1)}^\circ$ vì đều là hóa thế của cùng một kim loại nên:

$$E_{Cell} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

Pin nồng độ loại II thuận nghịch với anion có sơ đồ cấu tạo chung như sau :

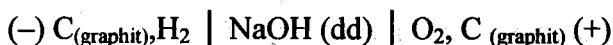


Tương tự như pin nồng độ loại II thuận nghịch với cation ta dễ dàng thiết lập được công thức tính sức điện động của pin nồng độ loại II thuận nghịch với anion :

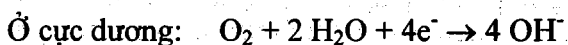
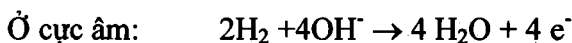
$$E_{Cell} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

1.3.4. Pin nhiên liệu

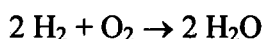
Pin nhiên liệu là pin có vật liệu làm điện cực khi bị tiêu hao được liên tục bổ sung ví dụ pin nhiên liệu hydro-oxy:



Hydro được liên tục dẫn qua điện cực graphit xốp (âm cực), oxy được dẫn qua điện cực graphit xốp khác (dương cực). Phản ứng xảy ra:



Phản ứng tổng cộng:



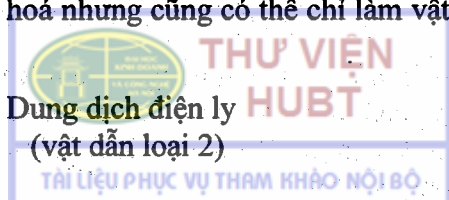
2. ĐIỆN CỰC VÀ ĐIỆN THẾ CỦA ĐIỆN CỰC

2.1. Điện cực, phản ứng điện cực và thế điện cực

Điện cực là danh từ điện hoá học dùng để chỉ 1 nửa pin (*Half cell* hay *Electrode*) luôn gồm 1 pha rắn là kim loại hay graphit (vật dẫn loại 1) tiếp xúc với 1 dung dịch điện ly (vật dẫn loại 2) có ion tham gia vào phản ứng điện hoá trên điện cực. Kim loại hay graphit có thể tham gia vào phản ứng điện hoá nhưng cũng có thể chỉ làm vật trung gian trao đổi electron.

Kim loại/graphit
(vật dẫn loại 1)

Dung dịch điện ly
(vật dẫn loại 2)



Tên điện cực: được viết dựa vào 2 dạng oxy hóa và dạng khử của quá trình oxy hoá khử xảy ra trên điện cực.

Phản ứng điện cực: luôn được viết với dạng oxy hoá nằm bên trái mũi tên, dạng khử nằm bên phải:

Dạng oxy hóa + $ne^- \rightleftharpoons$ Dạng khử

Hay viết ngắn gọn: $Ox + ne^- \rightleftharpoons Kh$

Điện thế của điện cực được viết theo phương trình Nernst

$$\varphi = \varphi_{Ox/Kh}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Kh}}$$

Trong đó: φ là thế của điện cực (tính bằng von - V)

R là hằng số khí ($R=8,314 \text{ J/mol.K}$)

T là nhiệt độ tuyệt đối

F là hằng số Faraday ($F \approx 96500 \text{ C}$)

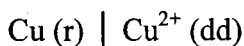
n là số electron trao đổi

a_{Ox} và a_{Kh} là hoạt độ của dạng oxy hóa và dạng khử liên hợp, đối với dung dịch loãng có thể chấp nhận hoạt độ bằng nồng độ

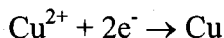
Trong phương trình Nernst ở trên thì giá trị $\varphi_{Ox/Kh}^0$ là một hằng số và được gọi là thế điện cực chuẩn, giá trị này chỉ phụ thuộc vào bản chất của hệ oxy hóa khử liên hợp. Ở 25°C , nếu thay giá trị R , F và $T = 298\text{K}$ vào biểu thức và đổi logarit tự nhiên sang logarit thập phân ta có phương trình ở 25°C có dạng:

$$\varphi = \varphi_{Ox/Kh}^0 + \frac{0,0591}{n} \log \frac{a_{Ox}}{a_{Kh}}$$

Ví dụ: điện cực Cu^{2+}/Cu đã nêu trên có cấu tạo được viết tóm tắt:



Phản ứng điện cực:



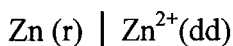
Điện thế của điện cực:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}}}$$

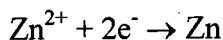
Hoạt độ của Cu(r) bằng đơn vị nên

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$$

Ví dụ: Điện cực Zn^{2+}/Zn có cấu tạo:



Phản ứng điện cực:

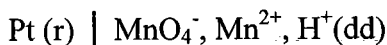


Điện thế của điện cực khi coi hoạt độ Zn(r) bằng đơn vị:

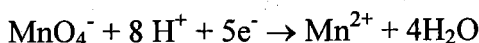
$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}$$

Trong 2 trường hợp trên Cu và Zn tham gia vào phản ứng điện cực.

Ví dụ: Điện cực $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ có cấu tạo:



Pt không tham gia vào phản ứng điện cực mà chỉ đóng vai trò trung gian dẫn truyền electron. Phản ứng điện cực:



Điện thế của điện cực:

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}$$

2.2. Đo điện thế của điện cực. Điện cực chuẩn và điện cực so sánh

Nếu chỉ đề cập tới 1 điện cực ta không thể biết nó là điện cực âm hay điện cực dương. Ta không có phương pháp đo điện thế của điện cực riêng rẽ mà chỉ có phương pháp đo sức điện động của pin. Theo quy ước ta lấy điện thế nguyên chuẩn của điện cực hydro làm mốc và coi $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$ (cấu tạo điện cực chuẩn khí hydro xem phần phân loại điện cực).

Muốn khảo sát 1 điện cực nào đó ta ghép nó với điện cực chuẩn hydro tạo nên 1 pin rồi đo sức điện động của pin. Khi đó ta sẽ biết điện cực khảo sát đóng vai trò cực dương hay cực âm. Sức điện động của pin đo được bằng hiệu điện thế của điện cực dương và điện thế của điện cực âm. Chẳng hạn khảo sát với điện cực Cu^{2+}/Cu với hoạt độ ion Cu^{2+} trong dung dịch 0,1 M ta sẽ thấy điện cực Cu^{2+}/Cu đóng vai trò điện cực dương, sức điện động của pin đo được là 0,625 V. Vậy thì:

$$E_{\text{pin}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - 0$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{pin}} = +0,625\text{V}$$

Trường hợp khác khi khảo sát với điện cực Zn^{2+}/Zn ở nồng độ ion kẽm 0,1 M, khi ghép với điện cực chuẩn hydro tạo mạch pin có $E_{\text{pin}} = 0,473\text{ V}$, điện cực Zn^{2+}/Zn là điện cực âm, khi này

$$E_{\text{pin}} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -E_{\text{pin}} = -0,473\text{V}$$

Những giá trị điện thế như vậy được gọi là *thế điện cực theo thang hydro*, nhưng thường gọi đơn giản là thế điện cực. Phương trình Nernst vẫn áp dụng đúng cho điện thế theo thang hydro.

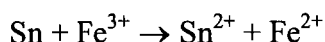
Việc dùng điện cực chuẩn hydro như nêu trên cho ta kết quả rất chân thật, nhưng thiết bị phức tạp, dễ cháy nổ. Trong thực tiễn hàng ngày ta thường dùng những điện cực khác đơn giản hơn, có điện thế ổn định, đã biết (qua so sánh với điện cực chuẩn hydro), để ghép với điện cực khảo sát tạo pin thay cho việc ghép với điện cực hydro. Những điện cực này được gọi là điện cực so sánh. 2 điện cực so sánh thường dùng là điện cực calomen và điện cực bạc clorua.

2.3. Điện thế nguyên chuẩn của điện cực và các đại lượng nhiệt động

Sử dụng điện cực chuẩn hydro và điện cực so sánh các nhà khoa học đã xác định bằng thực nghiệm điện thế và điện thế nguyên chuẩn (còn gọi là điện thế tiêu chuẩn hay thế điện cực chuẩn theo thang hydro) của các điện cực. Điện thế tiêu chuẩn của điện cực là 1 thông số điện hoá học được ghi trong các sổ tay hoá học.

Bảng giá trị điện thế tiêu chuẩn của các điện cực là 1 trong những bảng thông số hoá học quan trọng, dựa vào giá trị điện thế tiêu chuẩn của các điện cực ta có thể tính toán được nhiều thông số nhiệt động của phản ứng oxy hoá khử thông qua đại lượng sức điện động E của pin điện hoá tương ứng.

Ví dụ, cần xét khả năng xảy ra phản ứng (xét ΔG), hiệu ứng nhiệt (ΔH), biến thiên entropy (ΔS) và hằng số cân bằng của phản ứng:



Nếu phản ứng xảy ra thì Sn bị oxy hoá, cặp Sn^{2+}/Sn đóng vai trò cực âm, cặp $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ đóng vai trò cực dương. Sức điện động của pin:

$$E_{\text{pin}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - \varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}$$

Trường hợp đơn giản nhất khi hoạt độ các chất tham gia phản ứng đều bằng đơn vị ta có:

$$E^0 = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = (0,771) - (-0,140) = 0,911 \text{ V} > 0$$

$$\Delta G^0 = -nFE^0 = 2 \cdot 96500 \cdot 0,911 = -175823 \text{ J/mol} < 0$$

Phản ứng tự xảy ra.

Các giá trị nhiệt động khác và hằng số cân bằng được tính như nêu trong mục (1.2.3). Việc dự kiến khả năng xảy ra của phản ứng có thể đơn giản chỉ cần xét sự chênh lệch giá trị φ^0 của điện cực, do vậy những giá trị φ^0 này còn được gọi là thế oxy hoá khử.

Trường hợp cần những tính toán chính xác hơn, thay vì xét E^0 của pin ta xét E thông qua điện thế của điện cực.

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Kh}}} \quad (4.10)$$

Hoạt độ dạng oxy hoá a_{ox} và dạng khử a_{kh} cần được tính toán theo phương trình (3.23).

Lấy $R = 8,312 \text{ jun.}^\circ\text{C}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, n là số electron trao đổi trong phản ứng. Ở nhiệt độ 25°C ta có:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{8,312.298}{n.96500} \ln \frac{a_{ox}}{a_{kh}}$$

Nếu dùng logarit thập phân thì: $\varphi = \varphi^0 + \frac{0,05914}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{kh}}$.

Ví dụ: 1 điện cực đồng gồm thanh đồng nguyên chất nhúng trong dung dịch CuSO_4 0,01M. Sơ đồ điện cực:



Dung dịch có nồng độ loãng, coi hoạt độ ion bằng nồng độ $a_{\text{CuSO}_4} = 0,01M$, dạng khử là Cu(r) có hoạt độ bằng đơn vị ($a_{\text{Cu}} = 1$) tra bảng tìm được $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,761V$. Điện thế của điện cực bằng:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,761 + \frac{0,02567}{2} \ln 0,01 = 0,7018V$$

2.4. Phân loại điện cực

Có 4 loại điện cực chính thường gặp:

2.4.1. Điện cực loại 1

Điện cực loại 1 là điện cực thuận nghịch với cation hoặc anion

a. Điện cực thuận nghịch với cation

Điện cực thuận nghịch với cation là điện cực chỉ có cation tham gia vào phản ứng điện cực. Điện hình gồm *điện cực kim loại*, *điện cực hỗn hống* và *điện cực khí hydro*.

* Điện cực kim loại

Điện cực loại này gồm thanh kim loại nhúng trong dung dịch chứa cation của kim loại đó.

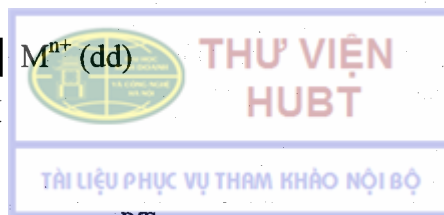
Dạng chung



Phản ứng điện cực. $\text{M}^{n+} + n.e^- \rightarrow \text{M}$

Điện thế của điện cực

$$\varphi_{\text{M}^{n+}/\text{M}} = \varphi_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{M}^{n+}}}{a_{\text{M}}}$$



Coi hoạt độ $a_M = 1$:

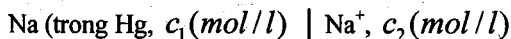
$$\varphi_{M^{n+}/M} = \varphi_{M^{n+}/M}^o + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (4.11)$$

Ví dụ: điện cực Cu^{2+}/Cu ký hiệu $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+}(\text{dd})$

điện cực Zn^{2+}/Zn ký hiệu $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}(\text{dd})$

*** Điện cực hỗn hống**

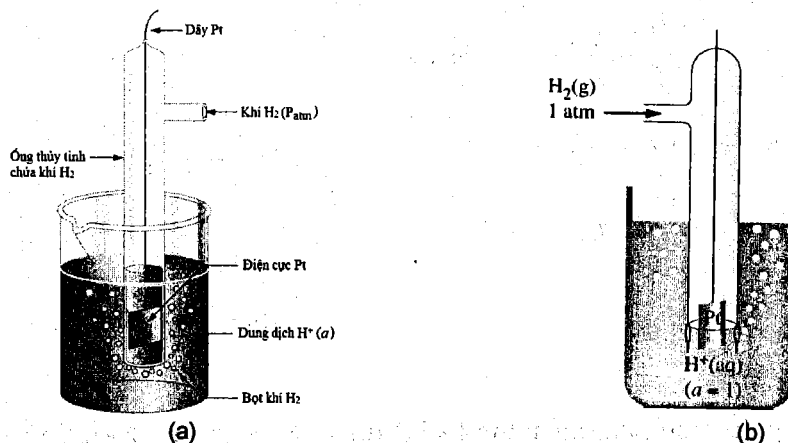
Khác với điện cực kim loại thông thường ở chỗ kim loại được thay bằng hỗn hống kim loại (dung dịch kim loại trong thủy ngân) như đã gặp trong pin chuẩn Weston. Ưu thế của các điện cực loại này là các kim loại hoạt động mạnh như Na, K phản ứng rất mạnh với nước vẫn có thể làm điện cực. Ví dụ điện cực hỗn hống natri có cấu tạo như sau:



Phản ứng điện cực tương tự như ở điện cực kim loại nhưng trong biểu thức tính điện thế a_M phụ thuộc nồng độ kim loại trong hỗn hống. $a_M \neq 1$, nên vẫn có mặt trong biểu thức.

*** Điện cực khí hydro**

Cũng thuộc loại điện cực thuận nghịch với cation, có cấu tạo gồm thanh Pt được mạ 1 lớp đen Pt, nhúng trong dung dịch chứa ion H^+ và khí hydro được sục liên tục vào dung dịch quanh điện cực (hình 4.9).



Hình 4.9. Sơ đồ cấu tạo điện cực khí hydro (a) và điện cực khí hydro chuẩn SHE (b)

Cấu tạo điện cực khí H_2 : $\text{Pt, H}_2(\text{P}_{\text{atm}}) \mid \text{H}^+(\text{dd})$

Phản ứng điện hoá: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

Công thức Nernst về thế điện cực:

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2}} \quad (4.12)$$

Thay hoạt độ của khí bằng áp suất khí $a_{H_2} = P_{H_2}$:

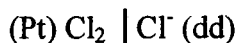
$$\varphi_{2H^+/H_2} = \varphi_{2H^+/H_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{P_{H_2}}$$

Khi hoạt độ ion H^+ trong dung dịch $a_{H^+} = 1$ và áp suất khí hydro được duy trì không đổi bằng 1 atm thì điện cực khí hydro được gọi là điện cực khí hydro chuẩn, theo qui ước điện cực này được dùng làm chuẩn để xác định thế của các điện cực khác và có thể bằng 0. Thay vào phương trình trên ta có $\varphi_{2H^+/H_2}^0 = 0$, do đó ta có thế của điện cực khí hydro:

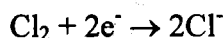
$$\varphi_{2H^+/H_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad (4.13)$$

b. Điện cực thuận nghịch với anion

Đặc điểm: trong phản ứng điện cực chỉ có anion tham gia. Ví dụ điện cực clo khí: sử dụng dụng cụ như trên hình 4.10 nhưng khí sục vào là Cl_2 , dung dịch chứa ion Cl^-



Phản ứng điện cực:

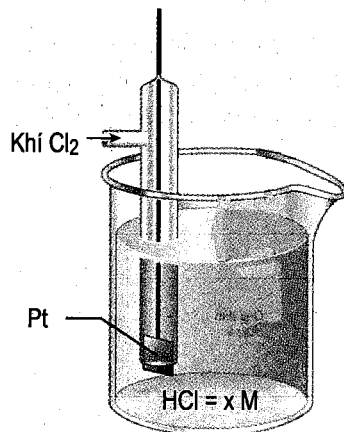


Công thức thế điện cực:

$$\varphi_{Cl_2/Cl^-} = \varphi_{Cl_2/Cl^-}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cl_2}}{a_{Cl^-}^2} \quad (4.14)$$

Khi $P_{Cl_2} = 1$ atm, ta coi $a_{Cl_2} = 1$

$$\varphi_{Cl_2/Cl^-} = \varphi_{Cl_2/Cl^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$



Hình 4.10. Điện cực khí Clo

2.4.2. Điện cực loại 2

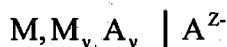
Trong các phép đo điện hóa, điện cực loại 2 được sử dụng rất phổ biến vì các lý do sau:

Khả năng hồi phục thế của điện cực rất nhanh

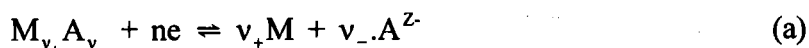
Giá trị thế ổn định

Cấu tạo đơn giản, gọn nhẹ dễ chế tạo

Cấu tạo chung của tất cả các điện cực loại 2: gồm một kim loại được bao phủ một hợp chất khó tan của kim loại đó (muối khó tan, hoặc oxyd, hydroxyd), tất cả được nhúng vào dung dịch có chứa cùng anion với hợp chất khó tan



Ở đó xảy ra phản ứng điện cực:



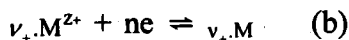
Phương trình Nernst tương ứng có dạng:

$$\varphi = \varphi_{M_{v_+}A_{v_-}/M}^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M_{v_+}A_{v_-}}}{a_M^{v_+} \cdot a_{A^{z-}}^{v_-}} \quad (4.15)$$

Hoạt độ của chất rắn nguyên chất ở một nhiệt độ đã cho là không đổi và bằng đơn vị, $a_{M_{v_+}A_{v_-}} = a_M = 1$, do đó phương trình Nernst ở trên được viết lại:

$$\varphi = \varphi_{M_{v_+}A_{v_-}/M}^o - \frac{RT}{nF} \ln a_{A^{z-}}^{v_-} \quad (4.16)$$

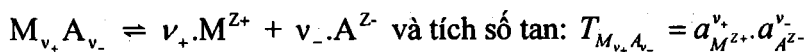
Mặt khác đối với điện cực loại 2 thì dạng oxy hóa là ion kim loại M^{z+} trong hợp chất khó tan $M_{v_+}A_{v_-}$, còn dạng khử là kim loại M , do đó phản ứng thể điện cực có thể viết theo cách khác:



Biểu thức Nernst cho phản ứng (b) ở trên là:

$$\varphi = \varphi_{M^{z+}/M}^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{z+}}^{v_+}}{a_M^{v_+}} = \varphi_{M^{z+}/M}^o + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{z+}}^{v_+} \quad (4.17)$$

Do $M_{v_+}A_{v_-}$ là hợp chất khó tan, nên trong dung dịch có cân bằng phân ly:



Thay giá trị $a_{M^{z+}}^{v_+} = \frac{T_{M_{v_+}A_{v_-}}}{a_{A^{z-}}^{v_-}}$ vào biểu thức (4.17) ta có:

$$\varphi = \varphi_{M^{z+}/M}^o + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{z+}}^{v_+} = \varphi_{M^{z+}/M}^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{T_{M_{v_+}A_{v_-}}}{a_{A^{z-}}^{v_-}}$$

$$\varphi = \varphi_{M^{z+}/M}^o + \frac{RT}{nF} \ln T_{M_{v_+}A_{v_-}} - \frac{RT}{nF} \ln a_{A^{z-}}^{v_-}$$

So sánh với biểu thức (4.16) ta có:

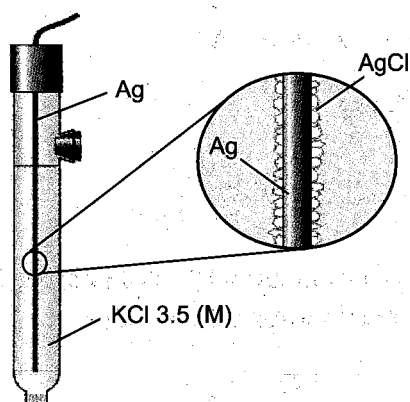
$$\varphi_{M_{v_+}A_{v_-}/M}^o = \varphi_{M^{z+}/M}^o + \frac{RT}{nF} \ln T_{M_{v_+}A_{v_-}}$$

Trong số các điện cực loại 2 hay được sử dụng là: điện cực bạc clorid, điện cực calomen, điện cực thủy ngân sulfat v.v..

a. Điện cực bạc clorid

Cấu tạo điện cực (hình 4.11): gồm một dây Ag được phủ một lớp AgCl, tất cả được nhúng trong dung dịch có chứa anion Cl^- , thường được sử dụng là dung dịch KCl hoặc HCl. Cấu tạo thu gọn:

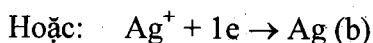
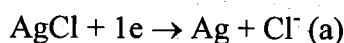




Hình 4.11. Sơ đồ cấu tạo của điện cực bạc clorua

Để có được muối AgCl phủ lên dây dẫn Ag , người ta thường làm bằng cách điện phân với cực dương là bạc kim loại, cực âm là dây dẫn Pt và dung dịch chất điện ly là HCl 0,1N trong thời gian khoảng 15 phút với điện thế 2 V và cường độ dòng khoảng 0,02 A.

Phản ứng điện cực có thể được viết như sau:

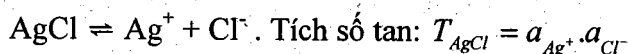


Dựa theo (b) ta có công thức tính thế điện cực:

$$\varphi = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}}}, \text{ do hoạt độ của chất rắn } a_{\text{Ag}} = 1 \text{ nên:}$$

$$\varphi = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} \quad (4.18)$$

Mặt khác do AgCl là muối khó tan nên ta có cân bằng phân ly:



Suy ra $a_{\text{Ag}^+} = \frac{T_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}}$ thay vào biểu thức (4.18) ta được:

$$\varphi = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{T_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln T_{\text{AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (4.19)$$

Đặt $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln T_{\text{AgCl}} = \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\circ}$, $\varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\circ}$ được gọi là thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực bạc clorid, thay vào biểu thức ta có:

$$\varphi = \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Đây cũng chính là phương trình biểu thức thế điện cực của điện cực bạc clorid được thiết lập từ phản ứng điện cực (a). Thật vậy theo phản ứng (a) ta có:

$$\varphi = \varphi_{AgCl/Ag}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{AgCl}}{a_{Ag} \cdot a_{Cl^{-}}}$$

Do hoạt độ của chất rắn a_{AgCl} và a_{Ag} bằng 1 nên ta có:

$$\varphi = \varphi_{AgCl/Ag}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{Cl^{-}}} = \varphi_{AgCl/Ag}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^{-}}$$

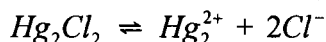
Bảng 4.1. Giá trị thế của điện cực bạc clorua phụ thuộc vào nồng độ Cl^{-} ở $25^{\circ}C$

Điện cực	Giá trị thế (V)
Ag, AgCl KCl 1,0 N	0,2381
Ag, AgCl KCl 0,1 N	0,2900
Ag, AgCl HCl 0,1 N	0,2890

Trong điều kiện 298K, biết giá trị $\varphi_{Ag^{+}/Ag}^{\circ} = 0,799$ và tích số tan $T_{AgCl} = 1,73 \cdot 10^{-10}$ thay vào ta có: $\varphi_{AgCl/Ag}^{\circ} = 0,799 + 0,0591 \cdot \lg(1,73 \cdot 10^{-10}) = 0,223(V)$. Do đó thế của điện cực bạc clorid Ag, AgCl | KCl có thể được xác định như sau: $\varphi = 0,223 - 0,0591 \cdot \lg a_{Cl^{-}}$ hoặc: $\varphi = 0,799 + 0,0591 \cdot \lg a_{Ag^{+}}$.

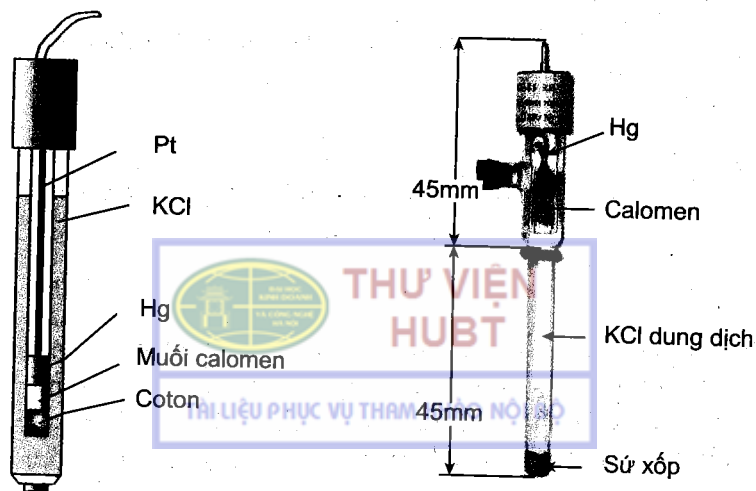
b. Điện cực calomen

Calomel là một muối khó tan, trong dung dịch có cân bằng phân ly:



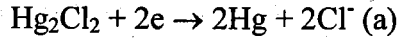
Tích số tan của muối calomen: $T_{Hg_2Cl_2} = a_{Hg_2^{2+}} \cdot a_{Cl^{-}}^2$, ở $25^{\circ}C$ $T_{Hg_2Cl_2} = 1,3 \cdot 10^{-18}$

Cấu tạo của điện cực calomen (hình 4.12): Hg, Hg_2Cl_2 | KCl.

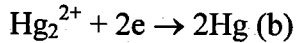


Hình 4.12. Sơ đồ cấu tạo của điện cực bạc calomen

Phản ứng điện cực có thể được viết như sau:



Hoặc:



Theo (a) ta có công thức thế điện cực:

$$\varphi_{\text{Cal}} = \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{a_{\text{Hg}}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2}$$

Do hoạt độ của chất rắn $a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}$ và a_{Hg} bằng 1 nên ta có:

$$\varphi_{\text{Cal}} = \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}^2} = \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (4.20)$$

Nếu thiết lập biểu thức thế điện cực theo (b) ta có:

$$\varphi_{\text{Cal}} = \varphi_{\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Hg}_2^{2+}}}{a_{\text{Hg}}^2}, \text{ do hoạt độ } a_{\text{Hg}} = 1 \text{ nên}$$

$$\varphi_{\text{Cal}} = \varphi_{\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}} \quad (4.21)$$

mặt khác do $T_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = a_{\text{Hg}_2^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 \Rightarrow a_{\text{Hg}_2^{2+}} = \frac{T_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2}$ thay vào (4.21) ta được:

$$\varphi_{\text{Cal}} = \varphi_{\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{T_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2} \quad (4.22)$$

$$\varphi_{\text{Cal}} = \varphi_{\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln T_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Đặt $\varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}}^0 = \varphi_{\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln T_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}$, đây chính là giá trị thế điện cực chuẩn của điện cực calomen φ_{Cal}^0 .

$\varphi_{\text{Cal}} = \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$. Đây chính là biểu thức (4.20). Viết lại ta được:

$$\varphi_{\text{Cal}} = \varphi_{\text{Cal}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Như vậy, tại $T = \text{const}$ giá trị thế của điện cực calomel chỉ phụ thuộc vào hoạt độ Cl^- (nồng độ KCl). Người ta thường chế tạo các điện cực calomen có các nồng độ KCl bằng 0,1M; 1M và bão hòa. Thế của nó được xác định chính xác với điện cực chuẩn hydro. Khi nhiệt độ thay đổi, thế của điện cực calomel được hiệu chỉnh theo các phương trình nêu trong bảng 4.2:

Bảng 4.2. Thế điện cực calomen phụ thuộc hoạt độ Cl^-

Điện cực	Phương trình thế	Giá trị thế ở 25°C (V)
$\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{KCl } 0,1 \text{ N}$	$\varphi_{\text{Cal}} = 0,3338 - 0,00007(T - 298)$	0,3338
$\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{KCl } 1,0 \text{ N}$	$\varphi_{\text{Cal}} = 0,2800 - 0,00024(T - 298)$	0,2800
$\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{KCl}$ bão hòa	$\varphi_{\text{Cal}} = 0,2415 - 0,00076(T - 298)$	0,2415

Điện cực bạc clorid và điện cực calomel là hai điện cực loại 2 có nhiều ứng dụng trong thực tế. Do đặc điểm dễ chế tạo, giá trị thế điện cực chỉ phụ thuộc vào hoạt độ ion Cl^- trong dung dịch và ít phụ thuộc vào nhiệt độ.

Bảng 4.2, 4.3 cho thấy các giá trị thế của hai loại điện cực này là tương đối hằng định. Vì vậy hai loại điện cực này thường được sử dụng để thay thế cho điện cực khí hydro chuẩn trong các phép đo thế và được gọi là điện cực so sánh.

Bảng 4.3. Giá trị thế điện cực bạc clorid, calomen phụ thuộc nồng độ KCl

Nhiệt độ (°C)	Thế điện cực (V)			
	Calomel (0,1 M KCl)	Calomel (1,0 M KCl)	Calomel (KCl bão hòa)	Ag/AgCl (0,1 M KCl)
10	0.3362		0.2539	0.2314
15	0.3361		0.2511	0.2286
20	0.3358		0.2487	0.2256
25	0.3356	0.2810	0.2445	0.2223
30	0.3354		0.2412	0.2190
35	0.3351		0.2376	0.2157
40	0.3345		0.2345	0.2121

c. Điện cực thủy ngân sulfat

Cấu tạo điện cực: $\text{Hg, Hg}_2\text{SO}_4 \mid \text{H}_2\text{SO}_4$

Phản ứng xảy ra trên điện cực: $\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$

Phương trình tính giá trị thế điện cực có dạng:

$$\varphi_{\text{Cal}} = \varphi_{\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}}$$

Điện cực thủy ngân sulfat thường có hình dạng như điện cực calomel đã được trình bày ở phần trên và chỉ phải thay Hg_2Cl_2 bằng bột Hg_2SO_4 . Điện cực này được sử dụng khi môi trường khảo sát chứa SO_4^{2-}

d. Điện cực oxit kim loại

Điện cực oxit kim loại có công thức chung: $\text{M, M}_x\text{O}_y \mid \text{OH}^- / (\text{hoặc } \text{H}^+)$

Phản ứng xảy ra trên điện cực: $\text{VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ}$

$\text{M}_x\text{O}_y + 2y(\text{e}) + y\text{H}_2\text{O} \rightarrow x\text{M} + 2y\text{OH}^-$

Ví dụ: Điện cực Antimon

Công thức điện cực: $\text{Sb}, \text{Sb}_2\text{O}_3 \mid \text{OH}^-$, trên bề mặt kim loại phủ lớp Sb_2O_3 hoặc $\text{Sb}(\text{OH})_3$. Phản ứng điện cực:



Phương trình tính giá trị thế của điện cực antimon ở 25°C có dạng:

$$\varphi = \varphi_{\text{Sb}_2\text{O}_3, \text{OH}^- / \text{Sb}}^\circ - 0,0591 \cdot \lg a_{\text{OH}^-}$$

Nếu thay $a_{\text{OH}^-} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}^+}}$ thì phương trình có dạng:

$$\varphi = \varphi_{\text{Sb}_2\text{O}_3, \text{OH}^- / \text{Sb}}^\circ - 0,0591 \cdot \lg K_{\text{H}_2\text{O}} - 0,0591 \cdot \text{pH}$$

Điện cực antimon còn có dạng khác: $\text{Sb}, \text{Sb}_2\text{O}_3 \mid \text{H}^+$ hoặc $\text{Sb}, \text{Sb}(\text{OH})_3 \mid \text{H}^+$ với phản ứng điện cực:



Giá trị thế điện cực ở 25°C có dạng:

$$\varphi = \varphi_{\text{Sb}_2\text{O}_3, \text{H}^+ / \text{Sb}}^\circ + \frac{0,0591}{6} \cdot \lg \frac{a_{\text{Sb}_2\text{O}_3} \cdot a_{\text{H}^+}^6}{a_{\text{Sb}}^2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^3} \quad (4.23)$$

Chấp nhận $a_{\text{Sb}_2\text{O}_3} = a_{\text{Sb}} = a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$, ta có:

$$\varphi = \varphi_{\text{Sb}_2\text{O}_3, \text{H}^+ / \text{Sb}}^\circ - 0,0591 \cdot \text{pH}$$

Ta thấy rằng giá trị thế của điện cực antimon phụ thuộc vào hoạt độ proton trong dung dịch nên có thể dùng điện cực này để xác định pH. Tuy nhiên điện cực antimon chỉ làm việc trong khoảng pH = 2-9, vì khi pH rất thấp hoặc rất cao thì Sb_2O_3 sẽ bị hòa tan.

2.4.3. Điện cực oxy hoá khử

Mặc dù các quá trình điện cực đều là quá trình oxy hoá khử nhưng danh từ điện cực oxy hoá khử chỉ dùng để chỉ nhóm điện cực mà cả dạng oxy hoá và dạng khử của 1 cặp oxy hoá khử đều tan và cùng tồn tại trong dung dịch. Điện cực rắn không tham gia vào quá trình trao đổi electron mà chỉ đóng vai trò vật trung gian cho hoặc nhận electron khi quá trình chuyển hoá giữa 2 dạng xảy ra.

Điện cực oxy hoá khử: cấu tạo chung của nhóm điện cực này gồm thanh kim loại trơ (Pt) nhúng trong dung dịch chứa đồng thời cả 2 dạng oxy hoá khử của 1 cặp oxy hoá khử.

Sơ đồ tổng quát của điện cực oxy hoá khử được viết: $\text{Pt} \mid \text{Ox}; \text{Kh}$

Phản ứng điện cực:



Phương trình Nernst có dạng (4.10 đã nêu):

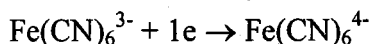
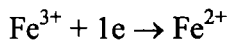
$$\phi_{\text{OxKh}} = \phi_{\text{Ox/Kh}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Kh}}}$$

a. Điện cực oxy hóa khử đơn giản

Điện cực oxy hóa khử đơn giản bao gồm một dây dẫn kim loại platin tiếp xúc với một dung dịch chứa đồng thời cả dạng oxy hóa và dạng khử của một cặp oxy hóa khử.

Ví dụ: $\text{Pt} \mid \text{Fe}^{3+}; \text{Fe}^{2+}$ hoặc $\text{Pt} \mid \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}; \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

Phản ứng điện cực ứng với hai điện cực trên là:



Phương trình tính giá trị thế điện cực ở 25°C:

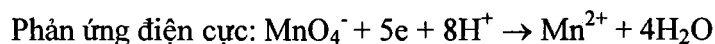
$$\varphi = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{0,0591}{1} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

$$\varphi = \varphi_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}^{\circ} + \frac{0,0591}{1} \lg \frac{a_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}}{a_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}}$$

b. Điện cực oxy hóa khử phức tạp

Khác với điện cực oxy hóa khử đơn giản, điện cực loại này trong thành phần dung dịch không chỉ có chứa dạng oxy hóa và dạng khử của một cặp oxy hóa khử mà còn có mặt thành phần axit (H^+) hoặc bazơ (OH^-) đóng vai trò là môi trường phản ứng.

Ví dụ: Điện cực $\text{Pt} \mid \text{MnO}_4^-; \text{Mn}^{2+}; \text{H}^+$



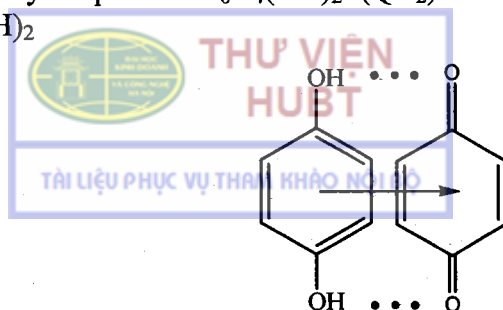
Phương trình tính giá trị thế điện cực phụ thuộc vào nồng độ các chất tham gia phản ứng:

$$\varphi = \varphi_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^4}$$

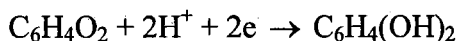
Ở nhiệt độ 25°C phương trình thế có dạng:

$$\varphi = 1,507 - 0,0945 \text{pH} + 0,0118 \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-}}{a_{\text{Mn}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^4}$$

Ví dụ: Điện cực quinhydron. Quinhydron là hợp chất cộng phân tử của quinon: $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ (Q) và hydroquinon: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ (QH_2) có công thức xác định như sau:



Khi hợp chất này phân ly trong dung dịch thì nó tạo ra một hệ oxy hóa khử liên hợp có phản ứng:



Viết ngắn gọn: $\text{Q} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{QH}_2$

Biểu thức thế điện cực:

$$\varphi = \varphi_{\text{Q}/\text{QH}_2}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Q}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{QH}_2}}$$

Do là hợp chất cộng phân tử của quinon và hydroquinon nên khi phân ly trong dung dịch ta có: $a_{\text{Q}} = a_{\text{QH}_2}$, cho nên biểu thức thế điện cực viết gọn lại:

$$\varphi = \varphi_{\text{Q}/\text{QH}_2}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \varphi_{\text{Q}/\text{QH}_2}^{\circ} + \frac{2,303 \cdot RT}{F} \lg a_{\text{H}^+} \quad (4.24)$$

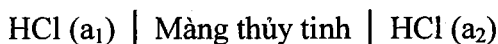
Và ở 25°C:

$$\varphi = \varphi_{\text{Q}/\text{QH}_2}^{\circ} + 0,0591 \cdot \lg a_{\text{H}^+} = \varphi_{\text{Q}/\text{QH}_2}^{\circ} - 0,0591 \text{pH}, \text{ với } \varphi_{\text{Q}/\text{QH}_2}^{\circ} = 0,6992\text{V}$$

Việc chế tạo điện cực quinhydron rất đơn giản bằng cách nhúng một sợi dây platin vào dung dịch có chứa một ít quinhydron.

2.4.4. Điện cực màng chọn lọc ion

Nếu có 1 màng mỏng có tính chất cho phép một loại ion khuếch tán được từ dung dịch vào trong màng. Dùng màng này ngăn cách 2 dung dịch ví dụ dung dịch HCl ta sẽ thấy ở 2 bên màng xuất hiện 2 thế khuếch tán ngược chiều. Hiệu điện thế khuếch tán 2 bên màng sẽ tạo nên 1 sự chênh lệch thế qua màng, ta gọi là thế màng.



Nếu nồng độ dung dịch 2 bên màng bằng nhau, thế màng bằng 0. Nếu nồng độ dung dịch 2 bên màng khác nhau thế màng khác 0 và tỷ lệ với sự chênh lệch nồng độ 2 dung dịch.

$$\varphi_{\text{màng}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

Nếu biết nồng độ 1 dung dịch và đo được thế màng thì có thể xác định được nồng độ dung dịch thứ 2. Thế màng được vận dụng trong việc chế tạo những điện cực màng chọn lọc ion.

Điện cực màng hay điện cực chọn lọc ion thuộc nhóm các điện cực sử dụng thế màng. Cấu tạo chung của nhóm điện cực này gồm một điện cực loại 2 như điện cực bạc clorua có điện thế xác định (với dung dịch điện ly có nồng độ cố định) đặt trong 1 ống kín, ngăn cách với dung dịch thử ở phía ngoài qua 1 màng ngăn có tính chất cho phép 1

loại ion của dung dịch 2 bên màng thực hiện sự khuếch tán. Nếu hoạt độ ion khuếch tán ở dung dịch thử bằng hoạt độ của nó ở phía trong màng thì thế màng bằng 0, khi đó thế của điện cực màng có giá trị xác định, bằng thế điện cực loại 2 phía trong. Nếu hoạt độ ion của dung dịch thử thay đổi, thế màng xuất hiện làm thay đổi điện thế của điện cực và thế điện cực màng phụ thuộc vào hoạt độ ion khuếch tán của dung dịch thử.

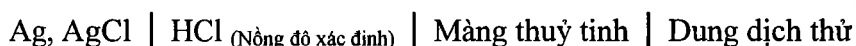
$$\varphi_{\text{màng}} = \varphi_{\text{màng}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{thử}}}{a_{\text{trong}}}$$

$a_{\text{thử}}$ là hoạt độ ion khuếch tán tại dung dịch thử, a_{trong} là hoạt độ ion khuếch tán tại dung dịch phía trong. Do $a_{\text{trong}} = \text{const.}$ nên

$$\varphi_{\text{màng}} = \varphi_{\text{màng}}^{0*} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{thử}} \quad (4.25)$$

Khác với các trị e^0 của các điện cực khác, $\varphi_{\text{màng}}^{0*}$ không phải là thông số nhiệt động, không được thống kê trong các bảng nhiệt động, nó phụ thuộc vào nồng độ dung dịch được nạp vào phía trong khi chế tạo và thường thay đổi theo thời gian.

Điện hình và cũng là điện cực phổ biến nhất là điện cực thủy tinh. Có cấu tạo gồm 1 điện cực bạc clorid (với dung dịch điện ly là HCl có nồng độ cố định) đặt trong 1 ống thủy tinh đặc biệt (dẫn điện tốt), phía cuối thổi phồng thành 1 màng mỏng, toàn bộ được nhúng trong 1 dung dịch điện ly khác, chính là dung dịch cần thử (Hình 4.13) và sơ đồ cấu tạo như sau:

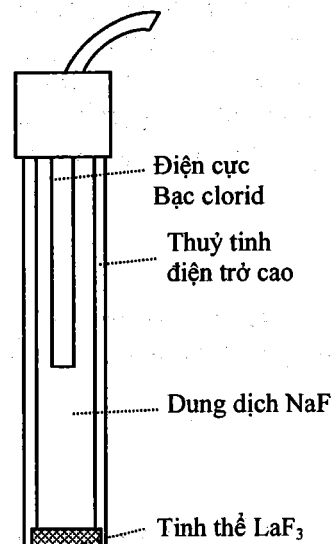
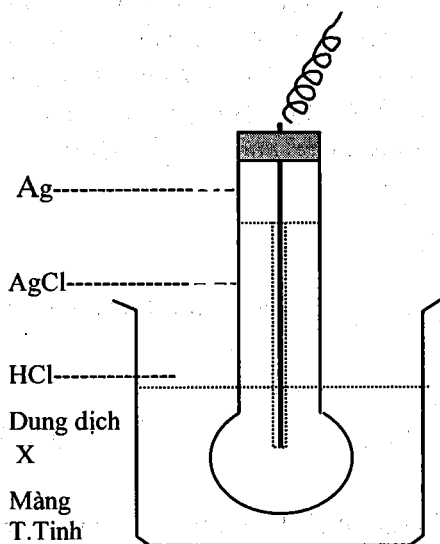


Thủy tinh đặc biệt có khả năng dẫn điện tốt, cho H^+ khuếch tán dễ qua ranh giới phân cách thủy tinh/dung dịch. Điện thế điện cực phụ thuộc hoạt độ ion H^+ trong dung dịch thử.

$$\varphi_{\text{TT}} = \varphi_{\text{TT}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad (4.26)$$

φ_{TT}^0 là điện thế chuẩn phụ thuộc vào nồng độ HCl phía trong, vào tính chất của thủy tinh. Nó có đặc điểm là thay đổi theo thời gian sử dụng (tuổi thọ của điện cực).

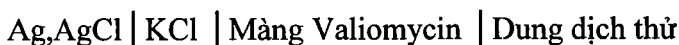
Do đòi hỏi của sự phát triển của khoa học kỹ thuật nhiều loại điện cực chọn lọc đã được chế tạo nhằm xác định nhanh các ion riêng rẽ từ dung dịch, không phải tách riêng chúng. Đó là những điện cực chọn lọc với ion Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Ag^+ , Cu^{2+} , F^- , Cl^- , I^- , S^{2-} và CN^- . Các màng chọn lọc có thể là màng polyme không tan trong nước có gắn thêm những nhóm chức, hoặc là những tinh thể muối, tinh thể 1 hợp chất thích hợp có khả năng trao đổi 1 loại ion với môi trường.



Hình 4.13. Điện cực màng thủy tinh và điện cực chọn lọc ion flo

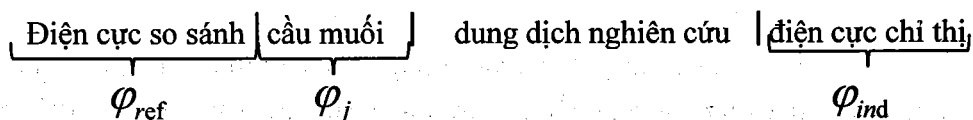
Điện cực chọn lọc ion flo cấu tạo như trên hình 4.13.

Điện cực chọn lọc ion K^+ có màng làm từ chất kháng sinh Valiomicin hoạt động như tác nhân tạo phức với ion K^+ có cấu tạo:



3. CÁC ỨNG DỤNG CỦA PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐO THỂ

Như chúng ta đã biết rằng giá trị thế tuyệt đối của một điện cực không thể xác định được mà người ta chỉ có thể đo được sức điện động của pin (E_{cell}) ghép bởi hai điện cực. Do đó nguyên tắc chung của việc ứng dụng phương pháp phân tích đo thể để xác định hoạt độ các chất cũng như các thông số khác của phản ứng là người ta phải thiết lập một mạch pin có sơ đồ tổng quát như sau:



Điện cực so sánh có giá trị thế φ_{ref} trong sơ đồ pin ở trên là điện cực có giá trị thế đã biết chính xác và không phụ thuộc vào nồng độ chất cần nghiên cứu hay các ion khác có mặt trong dung dịch nghiên cứu. Có thể dùng điện cực khí hydro chuẩn có thế bằng 0 làm điện cực so sánh, tuy nhiên do những bất lợi trong thao tác và an toàn nên hiện nay người ta thường dùng điện cực bạc clorua và điện cực calomen để thay thế. Điện cực chỉ thị được nhúng vào dung dịch nghiên cứu có giá trị thế φ_{ind} phụ thuộc vào hoạt độ của chất phân tích. Cầu muối có vai trò ngăn cách sự tiếp xúc giữa dung dịch của điện cực so sánh với dung dịch nghiên cứu. Như ta đã biết tại ranh giới tiếp xúc dung dịch – dung

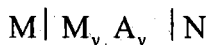
dịch tồn tại một thể khuếch tán φ_j do đó tại hai ranh giới tiếp xúc giữa cầu muối với hai dung dịch xuất hiện hai thể khuếch tán khác nhau. Thông thường trong cầu muối người ta thường sử dụng các muối có linh độ cation và anion bằng nhau, khi đó tốc độ khuếch tán của ion dương và ion âm từ cầu muối vào dung dịch là như nhau, điều này sẽ hạn chế thể khuếch tán. Thể khuếch tán trong hầu hết các phép đo có độ lớn vài millivolt, có thể bỏ qua nếu phép đo không đòi hỏi độ chính xác cao. Như vậy sức điện động của pin là tổng hợp của các giá trị thể theo phương trình:

$$E_{Cell} = \varphi_{ind} - \varphi_{ref} + \varphi_j$$

Nếu ta đã biết giá trị thể của điện cực so sánh φ_{ref} , đo sức điện động của pin để biết được thể của điện cực chỉ thị φ_{ind} thì ta có thể tính được hoạt độ chất nghiên cứu cũng như các thông số, đại lượng khác của phản ứng. Sau đây chỉ trình bày một số ứng dụng đơn giản và kinh điển của phương pháp phân tích đo thể.

3.1. Xác định thể điện cực chuẩn và hệ số hoạt độ ion trung bình

Phương pháp đo sức điện động là phương pháp xác định hệ số hoạt độ trung bình phổ biến và chính xác nhất. Nguyên tắc của phương pháp là thiết lập một mạch pin không tải (không nối chất lỏng) bao gồm một điện cực thuận nghịch với cation, một điện cực thuận nghịch với anion ngâm vào cùng một dung dịch điện ly. Cấu tạo chung như sau:



Với M là điện cực loại 1 làm việc thuận nghịch với cation M^{z+} và N là điện cực loại 2 làm việc thuận nghịch với anion A^{z-} . Ví dụ bằng một mạch pin cụ thể sau đây:



Cực (+) là điện cực bạc clorid với biểu thức thể điện cực (4.19):

$$\varphi_{(+)} = \varphi_{\text{AgCl} | \text{Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Cực (-) là điện cực khí hydro, đây là điện cực loại 1 hoạt động thuận nghịch với cation H^+ , thay hoạt độ a_{H_2} bằng áp suất khí $P_{\text{H}_2} = 1$ vào biểu thức (4.12) của thể điện cực, ta có:

$$\varphi_{(-)} = \varphi_{2\text{H}^+ / \text{H}_2}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2}} = \varphi_{2\text{H}^+ / \text{H}_2}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

Biểu thức sức điện động của pin:

$$E_{Cell} = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)} = \varphi_{\text{AgCl} | \text{Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} - \left(\varphi_{2\text{H}^+ / \text{H}_2}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \right)$$

$$E_{Cell} = \left(\varphi_{\text{AgCl} | \text{Ag}}^{\circ} - \varphi_{2\text{H}^+ / \text{H}_2}^{\circ} \right) - \left(\frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \right)$$

Đặt $E^o = \varphi_{AgCl/Ag}^o - \varphi_{2H^+/H_2}^o$ là sức điện động tiêu chuẩn của pin. Do $\varphi_{2H^+/H_2}^o = 0$ nên $E^o = \varphi_{AgCl/Ag}^o$, thay vào biểu thức trên ta có:

$$E_{Cell} = \varphi_{AgCl/Ag}^o - \frac{RT}{F} \ln(a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}) = E^o - \frac{RT}{F} \ln(a_{H^+} \cdot a_{Cl^-})$$

Từ biểu thức hoạt độ: $a = f \cdot C$, trong đó C là nồng độ mol/l, còn f là hệ số hoạt độ. Thay vào ta có:

$$E_{Cell} = \varphi_{AgCl/Ag}^o - \frac{RT}{F} \ln(C_{H^+} \cdot C_{Cl^-} \cdot f_{H^+} \cdot f_{Cl^-})$$

Gọi nồng độ mol/l của HCl là C , do HCl là chất điện ly mạnh nên $C_{H^+} = C_{Cl^-} = C$.

Gọi hệ số hoạt độ trung bình của H^+ và Cl^- là $f_{\pm}$, ta có: $f_{\pm} = \sqrt{f_{H^+} \cdot f_{Cl^-}}$

Thay các giá trị trên vào biểu thức trên ta được:

$$\begin{aligned} E_{Cell} &= \varphi_{AgCl/Ag}^o - \frac{RT}{F} \ln(C^2 \cdot f_{\pm}^2) = \varphi_{AgCl/Ag}^o - \frac{2RT}{F} \ln C - \frac{2RT}{F} \ln f_{\pm} \\ E_{Cell} + \frac{2RT}{F} \ln C &= \varphi_{AgCl/Ag}^o - \frac{2RT}{F} \ln f_{\pm} \end{aligned} \quad (4.27)$$

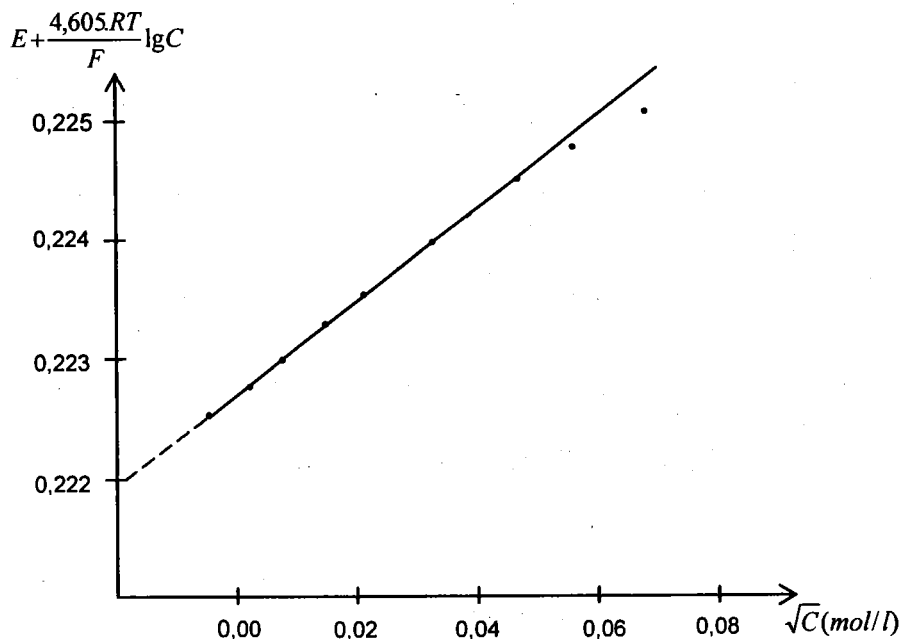
Công thức (4.27) là cơ sở của phương pháp xác định thế điện cực chuẩn và hệ số hoạt độ ion trung bình.

3.1.1. Xác định thế điện cực chuẩn của điện cực bạc clorid

Muốn xác định thế điện cực chuẩn $\varphi_{AgCl/Ag}^o$ của điện cực bạc clorid, ta tiến hành pha một dãy các dung dịch HCl có nồng độ đủ nhỏ. Theo thuyết Debye-Huckel ở nồng độ loãng thì $\lg f_{\pm} = -A \cdot z_+ \cdot z_- \sqrt{I}$, trong đó A là hằng số phụ thuộc vào nhiệt độ và bản chất của dung môi (đối với dung môi là nước ở 25°C thì $A = 0,509$), z_+ và z_- lần lượt là hóa trị của cation và anion (trong trường hợp HCl thì $z_+ = z_- = 1$) và I là lực ion. Mặt khác $I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2 = \frac{1}{2} (C_{H^+} \cdot z_+^2 + C_{Cl^-} \cdot z_-^2)$ trong trường hợp HCl thì $C_{H^+} = C_{Cl^-} = C$, thay vào ta có: $I = \frac{1}{2} (C \cdot 1^2 + C \cdot 1^2) = C$. Như vậy ta có: $\lg f_{\pm} = -A \sqrt{C}$.

Biến đổi biểu thức (4.27) về dạng logarit thập phân và thay biểu thức $\lg f_{\pm} = -A \sqrt{C}$ vào ta được: $E_{Cell} + \frac{4,605 \cdot RT}{F} \lg C = \varphi_{AgCl/Ag}^o + 4,605 \cdot A \cdot \frac{RT}{F} \sqrt{C}$ (4.28)

Như vậy sự phụ thuộc của đại lượng $E_{Cell} + \frac{4,605.RT}{F} \lg C$ vào $\sqrt{C}$ tuyến tính trong khoảng nồng độ thấp. Bằng cách đo sức điện động của pin theo các giá trị khác nhau của nồng độ, sau đó vẽ đồ thị quan hệ giữa $E_{Cell} + \frac{4,605.RT}{F} \lg C$ và $\sqrt{C}$.



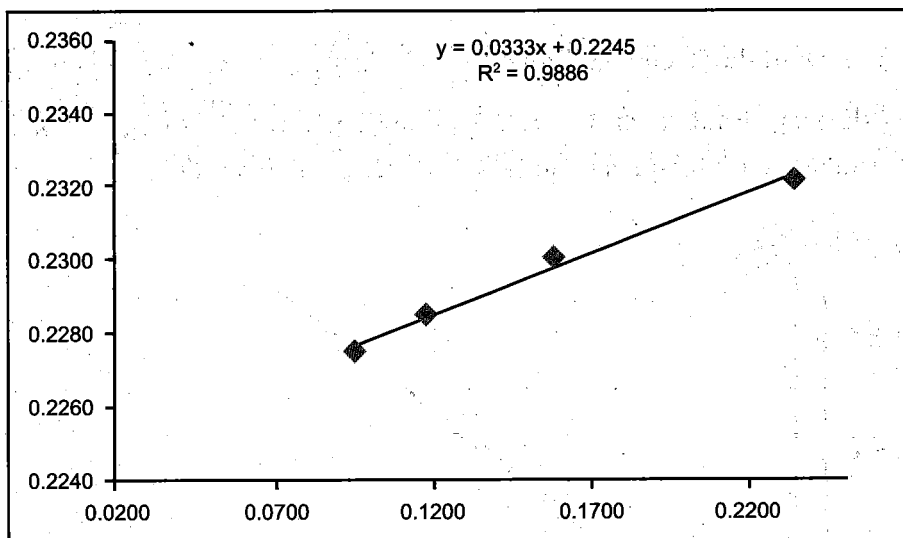
Hình 4.14. Đồ thị biểu thị sự phụ thuộc của $E_{Cell} + \frac{4,605.RT}{F} \lg C$ với $\sqrt{C}$

Bằng cách ngoại suy đồ thị trên đến giá trị $C \rightarrow 0$ ta tìm được giá trị $E^{\circ} = \varphi^{\circ}_{AgCl/Ag}$. Chú ý rằng trong các biểu thức hóa lý chúng ta hay sử dụng đơn vị nồng độ molan (m) thay thế cho nồng độ mol/l. Khi đó chỉ cần thay thế các công thức (xem thêm phần hoạt độ và hệ số hoạt độ).

Bằng phương pháp bình phương tối thiểu hoặc vẽ đồ thị (hình 4.15) quan hệ giữa Y và X ta có kết quả.

Đồ thị cắt trục tung tại giao điểm 0,2245. Đây chính là giá trị thế chuẩn của điện cực bạc clorid. Sau khi có giá trị thế điện cực chuẩn của điện cực bạc clorid thay vào công thức (1-3) để tính hoạt độ ion trung bình.



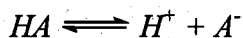


Hình 4.15. Đồ thị tương quan giữa X và Y

3.2. Xác định các loại hằng số cân bằng

3.2.1. Hằng số phân ly của acid yếu

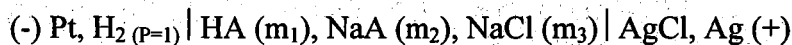
Xét một acid yếu HA có cân bằng phân ly:



Hằng số phân ly của acid trên là:

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{m_{H^+} \cdot m_{A^-}}{m_{HA}} \cdot \frac{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} \quad (4.29)$$

Để xác định thực nghiệm giá trị K_a ta bố trí mạch pin theo sơ đồ sau:



Với m_1, m_2, m_3 là nồng độ molan của acid yếu HA, của muối natri NaA và của muối NaCl.

Như phần trên đã trình bày, biểu thức sức điện động của pin là:

$$E = E^o - \frac{RT}{F} \ln(a_{H^+} \cdot a_{Cl^-})$$

với E^o là sức điện động tiêu chuẩn của pin và $E^o = \phi_{\text{AgCl, Cl}^- / \text{Ag}}^o = 0,2224 \text{ V}$, ở 25°C .

Do $a_{H^+} = K_a \cdot \frac{a_{HA}}{a_{A^-}}$ nên:
$$E = E^o - \frac{RT}{F} \ln \left(K_a \cdot \frac{a_{HA} \cdot a_{Cl^-}}{a_{A^-}} \right)$$

Nếu thay hoạt độ bằng tích của nồng độ m và hệ số hoạt độ γ ta được:

$$E = E^o - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{m_{HA} \cdot m_{Cl^-}}{m_{A^-}} \right) - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\gamma_{HA} \cdot \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{A^-}} \right) - \frac{RT}{F} \ln K_a$$

Từ đây rút ra:

$$E - E^o + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{m_{HA} \cdot m_{Cl^-}}{m_{A^-}} \right) = - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\gamma_{HA} \cdot \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{A^-}} \right) - \frac{RT}{F} \ln K_a$$

hoặc

$$\frac{F(E - E^o)}{2,303RT} + \lg \left(\frac{m_{HA} \cdot m_{Cl^-}}{m_{A^-}} \right) = - \lg \left(\frac{\gamma_{HA} \cdot \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{A^-}} \right) - \lg K_a$$

Khi dung dịch có nồng độ rất loãng, hệ số hoạt độ $\gamma = 1$, hoạt độ bằng nồng độ, do đó $\lg \left(\frac{\gamma_{HA} \cdot \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{A^-}} \right) = 0$.

Nồng độ molan của các chất trong phương trình trên liên hệ với m_1 , m_2 và m_3 bằng các biểu thức:

$$m_{Cl^-} = m_3$$

$$m_{A^-} = m_2 + m_{H^+}$$

$$m_{HA} = m_1 - m_{H^+}$$

Thay thế vào phương trình (4.28) ta được:

$$E - E^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{(m_1 - m_{H^+}) \cdot m_3}{m_2 - m_{H^+}} = - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\gamma_{HA} \cdot \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{A^-}} \right) - \frac{RT}{F} \ln K_a$$

Đối với acid yếu HA do m_{H^+} nhỏ hơn rất nhiều so với m_1 và m_2 , do đó $m_{A^-} \approx m_2$ và $m_{HA} \approx m_1$. Vì vậy phương trình (4-12) có thể viết:

$$E - E^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{m_1 \cdot m_3}{m_2} = - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\gamma_{HA} \cdot \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{A^-}} \right) - \frac{RT}{F} \ln K_a$$

hoặc:

$$\frac{F(E - E^o)}{2,303RT} + \lg \left(\frac{m_1 \cdot m_3}{m_2} \right) = - \lg \left(\frac{\gamma_{HA} \cdot \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{A^-}} \right) - \lg K_a$$

Ở 25°C biểu thức có dạng:

$$\frac{(E - E^o)}{0,0591} + \lg \left(\frac{m_1 \cdot m_3}{m_2} \right) = - \lg \left(\frac{\gamma_{HA} \cdot \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{A^-}} \right) - \lg K_a \quad (4.30)$$

Đặt về trái $\frac{(E - E^o)}{0,0591} + \lg\left(\frac{m_1 \cdot m_3}{m_2}\right) = Y$ và $-\lg\left(\frac{\gamma_{HA} \cdot \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{A^-}}\right) = X$, sự phụ thuộc của Y vào X là tuyến tính. Với các dung dịch có nồng độ rất loãng, hoạt độ bằng nồng độ do đó $\ln\left(\frac{\gamma_{HA} \cdot \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{A^-}}\right) = 0$, giao điểm của đường thẳng với trục tung là $-\lg K_a$.

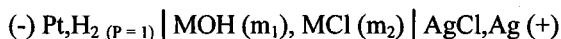
3.2.2. Tính tích số ion của nước

Đối với nước ta có cân bằng phân ly:



Hằng số cân bằng: $K_w = \frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}}$

Để xác định K_w bằng phương pháp đo sức điện động, người ta sử dụng mạch pin theo sơ đồ:



Với M là kim loại kiềm. Biểu thức sức điện động của pin là:

$$E = \varphi_p - \varphi_t = \varphi_{AgCl, Cl^- / Ag}^o - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} - \left(\varphi_{2H^+ / H_2}^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{a_{H_2}} \right)$$

$$E = \left(\varphi_{AgCl, Cl^- / Ag}^o - \varphi_{2H^+ / H_2}^o \right) - \left(\frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{a_{H_2}} \right) = E^o - \left(\frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{a_{H_2}} \right)$$

Với $E^o = \varphi_{AgCl, Cl^- / Ag}^o - \varphi_{2H^+ / H_2}^o$ là sức điện động tiêu chuẩn của pin.

Do $\varphi_{2H^+ / H_2}^o = 0$ và $a_{H_2} = P_{H_2} = 1$ nên $E^o = \varphi_{AgCl, Cl^- / Ag}^o$

$$E = \varphi_{AgCl, Cl^- / Ag}^o - \frac{RT}{F} \ln(a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}) = E^o - \frac{RT}{F} \ln(a_{H^+} \cdot a_{Cl^-})$$

Vì $a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = K_w$; $a_{H_2O} = \text{const}$ nên:

$$E = E^o - \frac{RT}{F} \ln(a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}) = E^o - \frac{RT}{F} \ln K_w - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl^-}}{a_{OH^-}}$$

$$E = E^o - \frac{RT}{F} \ln K_w - \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{Cl^-}}{m_{OH^-}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{OH^-}}$$

$$E - E^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{Cl^-}}{m_{OH^-}} = -\frac{RT}{F} \ln K_w - \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{OH^-}}$$

Rút ra:

$$\frac{F(E - E^o)}{RT} + \ln \frac{m_{Cl^-}}{m_{OH^-}} = -\ln K_w - \ln \frac{\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{OH^-}} \quad (4.31)$$

Đối với dung dịch vô cùng loãng, thì hệ số hoạt độ gần bằng 1 do đó tỷ số $\frac{\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{OH^-}} = 1$ và về trái

của phương trình (4.31) trở thành $-\lg K_w$. Tại 25°C ta có:

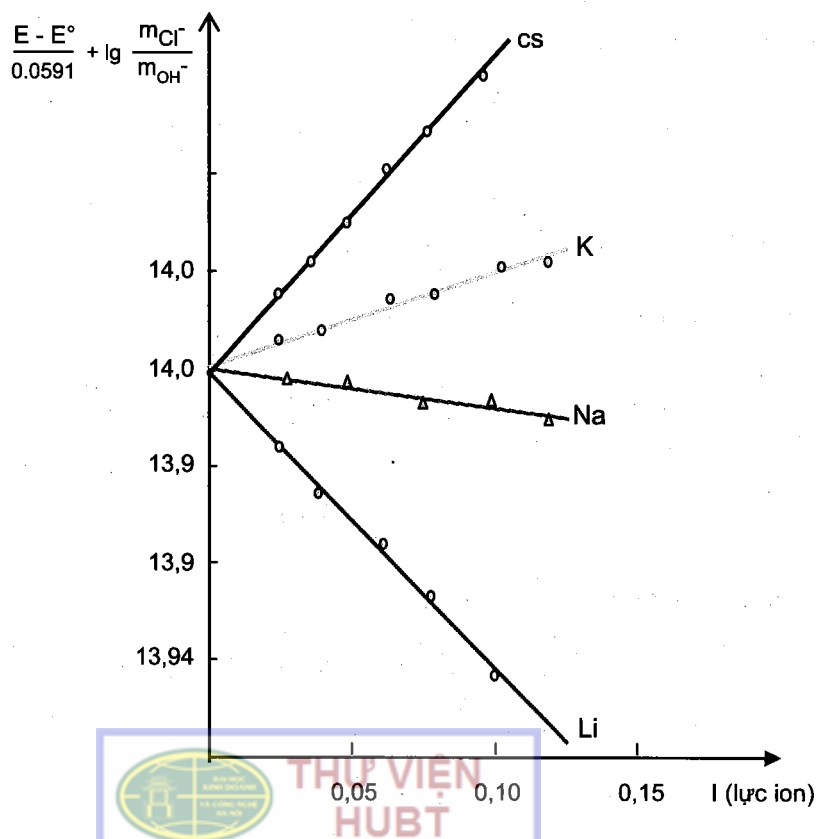
$$\frac{(E - E^o)}{0,0591} + \lg \frac{m_{Cl^-}}{m_{OH^-}} = -\lg K_w - \lg \frac{\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{OH^-}}$$

Như vậy ta xác định tích số ion của nước tại nhiệt độ nào đó (ví dụ 25°C) theo nguyên tắc sau:

- Đo sức điện động E của pin tại các giá trị khác nhau của nồng độ MCl và MOH.
- Lập đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của đại lượng $\frac{(E - E^o)}{0,0591} + \lg \frac{m_{Cl^-}}{m_{OH^-}}$ vào lực ion trong dung

dịch

- Ngoại suy đồ thị sự phụ thuộc của về trái vào lực ion trong dung dịch, tới gốc tọa độ ta sẽ nhận được giá trị $-\lg K_w$



Hình 4.16. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\frac{(E - E^o)}{0,0591} + \lg \frac{m_{Cl^-}}{m_{OH^-}}$ vào lực ion.

Kết quả thực nghiệm xác định giá trị K_w ở 25°C thể hiện trên đồ thị (hình 4.16) cho thấy kết quả xác định K_w với các kim loại khác nhau: Li, Na, K, Cs có sự trùng hợp bất ngờ: $-\lg K_w = 13,9965$, suy ra: $K_w = 1,008 \cdot 10^{-14}$ ở 25°C .

3.2.3. Xác định tích số tan của chất ít tan

Ví dụ: xác định tích số tan T của muối khó tan AgCl , muốn vậy ta ghép pin điện theo sơ đồ sau:



Cực (-) chính là điện cực bạc clorid, như đã trình bày ở phần cấu tạo của điện cực loại 2 ta đã có biểu thức (4.19) tính thế điện cực của điện cực bạc clorid:

$$\phi_T = \phi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^o + \frac{RT}{F} \ln T_{\text{AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Cực (+) là điện cực khí clo có phản ứng thế điện cực là:



Biểu thức thế điện cực của cực dương:

$$\begin{aligned} \phi_P &= \phi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2} = \phi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2} \\ &= \phi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}^2} = \phi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^o - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \end{aligned}$$

Sức điện động của pin:

$$\begin{aligned} E &= \phi_P - \phi_T = \phi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^o - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} - \left(\phi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^o + \frac{RT}{F} \ln T_{\text{AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \right) \\ E &= \phi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^o - \phi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^o - \frac{RT}{F} \ln T_{\text{AgCl}} \end{aligned} \quad (4.32)$$

Ở 25°C biểu thức sức điện động của pin có dạng:

$$E = \phi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^o - \phi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^o - 0,0591 \cdot \lg T_{\text{AgCl}}$$

Từ đó ta có công thức tính tích số tan của AgCl

$$\lg T_{\text{AgCl}} = \frac{\phi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^o - \phi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^o - E}{0,0591}$$

Tương tự ta có thể ghép các mạch pin sau đây để tính tích số tan của AgCl



3.2.4. Xác định hằng số cân bằng của phản ứng tạo phức

Xét quá trình tạo phức giữa Ag^+ và CN^- trong dung dịch nước. Cân bằng tạo phức ở một nhiệt độ xác định được biểu thị bằng phương trình:



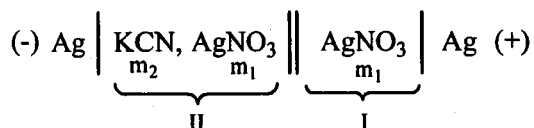
Hằng số bền của phản ứng tạo phức:
$$K_b = \frac{a_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}}{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{CN}^-}^2}$$

Và hằng số không bền của phản ứng tạo phức:

$$K_{kb} = \frac{1}{K_b} = \frac{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{CN}^-}^2}{a_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}} \quad (4.33)$$

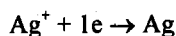
Từ biểu thức trên ta rút ra:
$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{a_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}}{a_{\text{CN}^-}^2} \cdot K_{kb}$$

Để xác định không bền từ biểu thức trên ta thiết lập mạch pin theo sơ đồ sau:



Với m_1, m_2 là nồng độ molan ban đầu của các chất điện ly AgNO_3 và KCN sao cho $m_1 \ll m_2$:

Phản ứng thế điện cực trên cực dương:

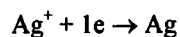
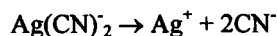


Biểu thức thế điện cực:

$$\varphi_{(+)} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^o + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}^I$$

Trong đó $a_{\text{Ag}^+}^I$ là hoạt độ ion Ag^+ ở ngăn I

Phản ứng thế điện cực trên cực âm:



Phản ứng tổng quát:



Biểu thức thế điện cực:

$$\varphi_{(-)} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^o + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}^o = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}}{a_{\text{CN}^-}^2} \cdot K_{kb}$$

Biểu thức sức điện động của pin:

$$E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{Ag^+} \cdot a_{CN^-}^2}{a_{Ag(CN)_2^-} \cdot K_{kb}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{m_1 (\gamma_{Ag^+}) \cdot m_2^2 (\gamma_{CN^-}^2)^{II}}{m_1 (\gamma_{Ag(CN)_2^-})^{II} \cdot K_{kb}}$$

Do $m_1 \ll m_2$ nên giả thiết rằng toàn bộ ion Ag^+ ở ngăn (II) đã tham gia tạo phức và hệ số hoạt độ của ion bằng hệ số hoạt độ trung bình và chấp nhận một cách gần đúng $(\gamma_{Ag^+})^{II} \approx (\gamma_{Ag(NO)_3^-})^{II}$.

Nên:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2^2 (\gamma_{CN^-}^2)^{II}}{K_{kb}} \quad (4.34)$$

Như vậy nếu biết hệ số hoạt độ của ion γ_{CN^-} (có thể tính theo thuyết Debye-Huckel) và đo được sức điện động của pin thì ta có thể tính được hằng số không bền của phản ứng tạo phức.

3.3. Đo pH bằng phương pháp điện hóa

Ta đã biết điện thế của 1 điện cực phụ thuộc vào hoạt độ ion tham gia vào phản ứng điện cực. pH của một dung dịch là đối logarit thập phân nồng độ hay chính xác hơn là đối logarit thập phân hoạt độ H^+ :

$$pH = -\log a_{H^+}$$

Từ đó có thể suy ra rằng nếu chọn được 1 điện cực mà thế của nó phụ thuộc và chỉ phụ thuộc vào hoạt độ ion H^+ thì khi dùng dung dịch thử làm phân dung dịch cho điện cực rồi đo thế của điện cực này ta có thể xác định được pH của dung dịch. Do đó ta có nguyên tắc của phép đo pH bằng phương pháp đo thế như sau:

– Chọn điện cực chỉ thị: là điện cực thế phụ thuộc và chỉ phụ thuộc vào hoạt độ H^+ . Các điện cực thỏa mãn điều kiện hay được sử dụng là:

Điện cực hydro

Điện cực quinhydrone

Điện cực Antimon

Điện cực thủy tinh

– Ghép điện cực chỉ thị với một điện cực so sánh thích hợp rồi đo sức điện động của pin.

– Từ đó tính ra giá trị pH.

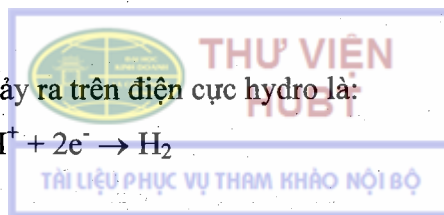
3.3.1. Đo pH bằng điện cực hydro

Như ta đã biết, phản ứng điện hoá xảy ra trên điện cực hydro là:



Biểu thức thế điện cực (4.12):

$$\varphi_{2H^+/H_2} = \varphi_{2H^+/H_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{a_{H_2}}$$



Vì $\varphi_{2H^+/H_2}^0 = 0$, khi sử dụng $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$ nên $a_{H_2} = 1$

$$\begin{aligned}\varphi_{2H^+/H_2} &= \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \\ \varphi_{2H^+/H_2} &= \frac{2,303RT}{F} \lg a_{H^+} \\ \varphi_{2H^+/H_2} &= -\frac{2,303RT}{F} pH\end{aligned}\quad (4.35)$$

Sơ đồ nguyên tắc của pin điện hóa để đo sức điện động là:

(-) Pt, H₂ (P_{H₂} = 1 atm) | Dung dịch cần đo pH | | điện cực so sánh (+)

Điện cực so sánh hay được sử dụng là điện cực calomen, sơ đồ mạch pin có dạng:

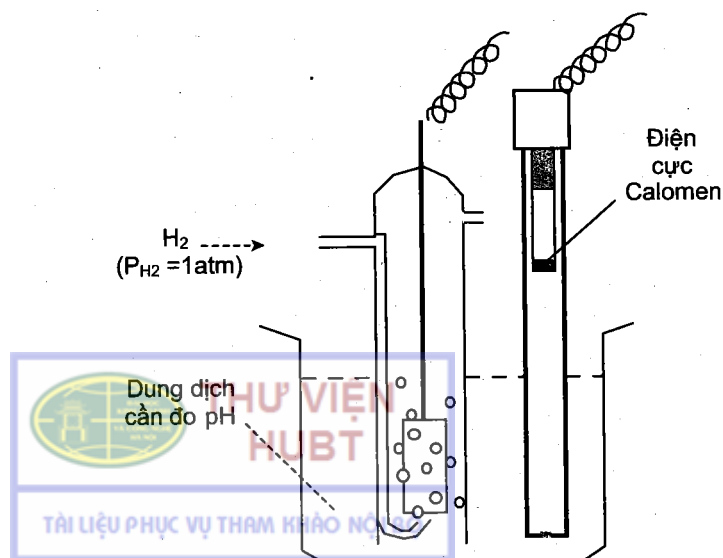
(-) Pt, H₂ (P_{H₂} = 1 atm) | Dung dịch cần đo pH || KCl (bão hoà) | Hg₂Cl₂, Hg(+)

Như trình bày trên hình 4.17. Sức điện động của pin:

$$\begin{aligned}E_{pin} &= \varphi_{cal} - \varphi_{2H^+/H_2} \\ E_{pin} &= \varphi_{cal} + \frac{2,303RT}{F} pH \\ pH &= \frac{E_{pin} - \varphi_{cal}}{2,303RT / F}\end{aligned}\quad (4.36)$$

Ưu điểm của phép đo pH bằng điện cực Hydro là khoảng đo rộng từ pH 1 đến pH 14. Kết quả đo tin cậy và chính xác.

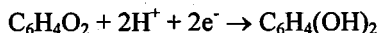
Nhược điểm là không đo được pH các dung dịch có chứa chất oxy hoá, phải sử dụng khí hydro tinh khiết, thiết bị phức tạp dễ gây cháy nổ do khí hydro.



Hình 4.17. Sơ đồ đo pH bằng điện cực hydro

3.3.2. Đo pH bằng điện cực quinhydron

Như ta đã biết phản ứng thế điện cực của điện cực quinhydron:



Viết ngắn gọn: $\text{Q} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{QH}_2$

Biểu thức thế điện cực:

$$\varphi = \varphi_{\text{Q/QH}_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \varphi_{\text{Q/QH}_2}^0 + \frac{2,303.RT}{F} \lg a_{\text{H}^+} = \varphi_{\text{Q/QH}_2}^0 - \frac{2,303.RT}{F} \text{pH}$$

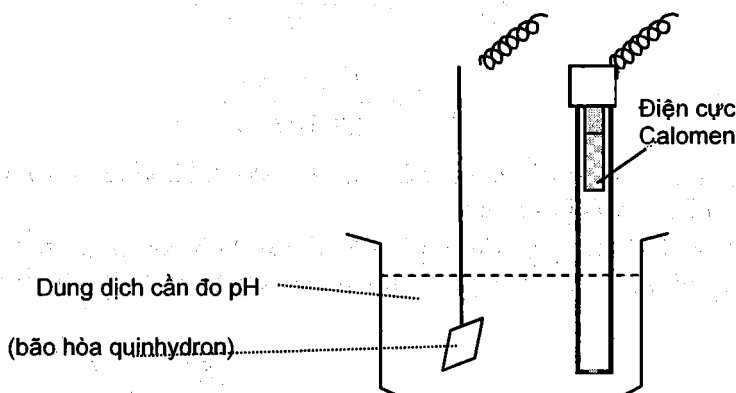
Ghép với điện cực calomen thành pin (hình 4.18)

(-) $\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{KCl bão hoà} \parallel \text{Dung dịch cần đo pH, bão hoà Q, QH}_2 \mid \text{Pt (+)}$

Sức điện động của pin:

$$E_{\text{pin}} = \varphi_{\text{Q/QH}_2} - \varphi_{\text{cal}} = \varphi_{\text{Q/QH}_2}^0 - \frac{2,303RT}{F} \text{pH} - \varphi_{\text{cal}}$$

$$\text{pH} = \frac{\varphi_{\text{Q/QH}_2}^0 - \varphi_{\text{cal}} - E_{\text{pin}}}{2,303RT / F} \quad (4.37)$$



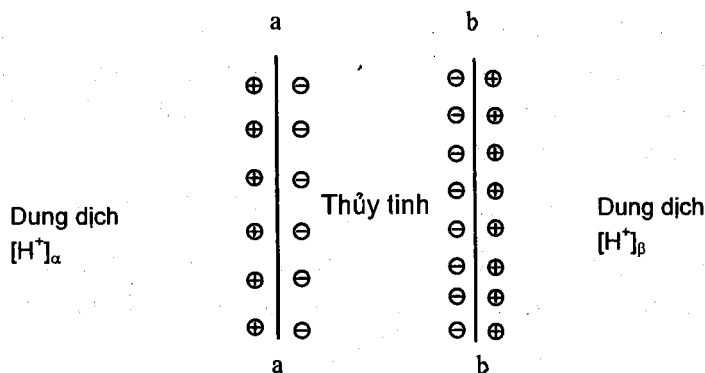
Hình 4.18. Đo pH bằng điện cực quinhydron

Ưu điểm của phép đo pH bằng điện cực quinhydron là cân bằng điện cực xác lập nhanh nhưng có nhược điểm là phải thêm quinhydron vào dung dịch thử làm nhiễm tạp dung dịch, không sử dụng được cho dung dịch có $\text{pH} > 7,5$ do trong môi trường kiềm thành phần hydroquinol dễ bị oxy hoá bởi oxy trong nước chuyển thành quinon làm cho tỷ số $\frac{a_{\text{Q}}}{a_{\text{QH}_2}} > 1$. Ngay cả với những dung dịch có $\text{pH} < 7,5$ phép đo cũng phải được tiến hành nhanh (không được kéo dài quá 60 s).

3.3.3. Đo pH bằng điện cực thủy tinh

Thủy tinh là một chất lỏng quá lạnh của các silicat kim loại. Trong trường hợp đơn giản nhất, muối silicat được tạo thành từ các cation kim loại và anion silicat SiO_3^{2-} . Khi ngâm một màng thủy tinh vào một dung dịch acid đặc, các proton H^+ có kích thước nhỏ và linh độ lớn sẽ thấm sâu vào bên trong bề mặt thủy tinh trao đổi với các cation kim loại kiềm. Nếu xử lý một màng thủy tinh trong acid đủ lâu thì các proton H^+ đi khá sâu vào bên trong màng và chiếm chỗ đến mức màng đó đạt trạng thái "bão hòa ion H^+ ".

Nếu đem một màng thủy tinh “bão hòa ion H^+ ” như trên ngăn hai dung dịch có nồng độ H^+ khác nhau (nhưng đều loãng hơn dung dịch xử lý) thì trên bề mặt màng sẽ xuất hiện các lớp kép khác nhau (hình 4.19). Khi tiếp xúc với dung dịch acid loãng hơn thì màng thủy tinh “bão hòa ion H^+ ” sẽ nhường H^+ cho dung dịch, bề mặt thủy tinh dư SiO_3^{2-} nên tích điện âm, còn lớp dung dịch ngay sát bề mặt thủy tinh sẽ dư H^+ và tích điện dương. Giả sử rằng hai bên màng thủy tinh chứa hai dung dịch acid có nồng độ $[H^+]_a$ ở bên trái màng thủy tinh lớn hơn nồng độ $[H^+]_b$ ở bên phải màng thủy tinh ($[H^+]_a > [H^+]_b$) thì xác suất tách H^+ vào dung dịch bên trái sẽ ít hơn vào dung dịch ở bên phải.



Hình 4.19. Đo pH bằng màng thủy tinh

Sự di chuyển ion H^+ khỏi bề mặt thủy tinh làm cho bề mặt thủy tinh tích điện âm và trên ranh giới phân chia thủy tinh – dung dịch tồn tại một lớp điện kép làm phát sinh một điện thế màng. Điện thế của lớp kép tạo ra ở hai bên màng thủy tinh được tính theo công thức:

$$\varphi_u = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]_a}{[H^+]_b}$$

Từ biểu thức trên người ta nhận thấy rằng nếu có một dung dịch acid đã biết nồng độ, chẳng hạn $[H^+]_b$, thì φ_u chỉ phụ thuộc vào nồng độ $[H^+]_a$ chưa biết của một dung dịch acid còn lại. Dựa vào nguyên tắc đó người ta chế tạo ra điện cực thủy tinh có cấu tạo như sau:

Gồm 1 điện cực bạc clorua (với dung dịch điện ly là HCl có nồng độ cố định) đặt trong 1 ống thủy tinh đặc biệt (dẫn điện tốt), phía cuối thổi phồng thành 1 màng mỏng, toàn bộ được nhúng trong 1 dung dịch điện ly khác thường là dung dịch acid cần xác định pH (dung dịch thử).

Ở đây dung dịch HCl phía trong màng thủy tinh tiếp xúc với điện cực bạc clorid đóng vai trò là dung dịch $[H^+]_b$ (thường dùng dung dịch HCl 0,1N), còn dung dịch acid có pH_X chưa biết ở phía ngoài màng đóng vai trò là dung dịch $[H^+]_a$. Muốn đo pH của dung dịch X nào đó thì người ta phải ghép điện cực thủy tinh với một điện cực so sánh loại 2 (giả sử điện cực calomen) rồi tiến hành đo sức điện động của pin có sơ đồ như sau:



3.4. Chuẩn độ đo thế

Một trong những ứng dụng thực tế quan trọng của việc đo thế điện cực và sức điện động của pin là để xác định điểm tương đương của nhiều quá trình chuẩn độ. So với phương pháp chuẩn độ dùng chỉ thị màu, thì chuẩn độ đo thế có nhiều ưu điểm:

- Phát hiện chính xác điểm tương đương, hạn chế được sai số chỉ thị, đặc biệt là đối với các dung dịch có nồng độ loãng.

- Có thể làm việc được với các dung dịch đục, dung dịch có màu

Có thể chuẩn độ xác định các chất trong cùng một hỗn hợp mà không cần phân tách và có thể theo dõi toàn bộ quá trình chuẩn độ, điều này cho phép phát hiện những yếu tố gây nhiễu cũng như các phản ứng phụ trong suốt tiến trình chuẩn độ, điều mà các chất chỉ thị màu hoàn toàn bất lực.

Để minh họa và tìm hiểu nguyên tắc của phép chuẩn độ đo thế ta xét một số ví dụ sau:

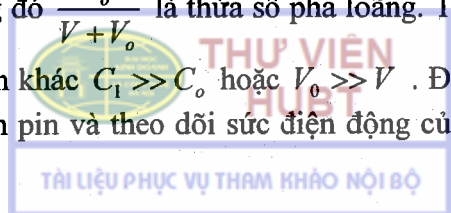
Ví dụ: Cho dung dịch KMnO_4 nồng độ $C(N)$ lên buret, một thể tích xác định $V_o(\text{ml})$ Fe^{2+} nồng độ $C_o(N)$ vào cốc và thêm một lượng H_2SO_4 cần thiết (xem sơ đồ hình 4.20).

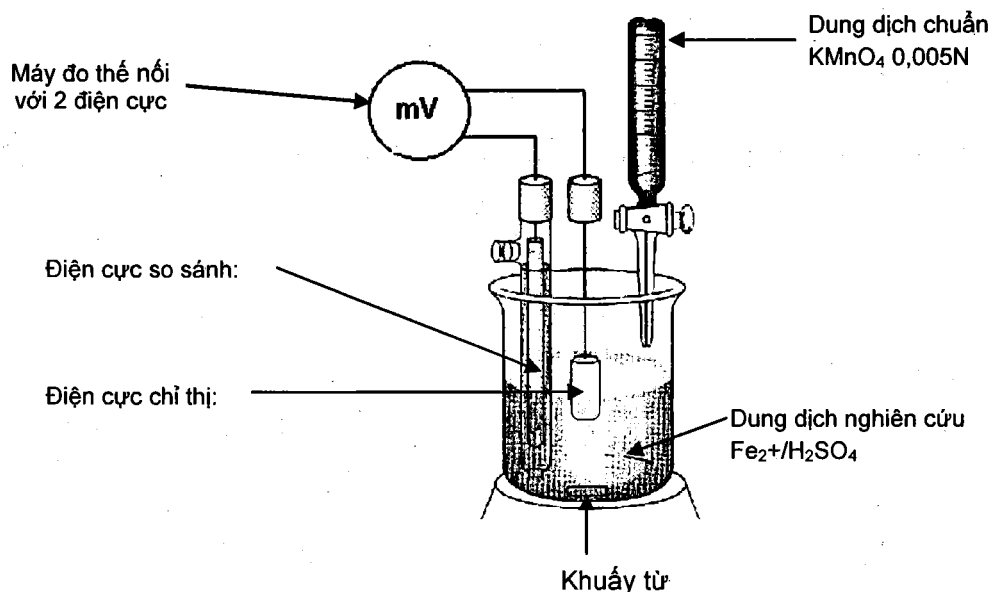
Bằng cách nhỏ từ từ dung dịch KMnO_4 từ trên buret xuống, đồng thời ghi lại giá trị sức điện động của pin (E_p) theo thể tích KMnO_4 (V_{KMnO_4}) ta có thể xác định được điểm tương đương.

Gọi $V_{td}(\text{ml})$ là thể tích MnO_4^- cần dùng để phản ứng vừa đủ với Fe^{2+} ta có: $V_{td} \cdot C = V_o \cdot C_o$. Nếu $V(\text{ml})$ là thể tích MnO_4^- được thêm ở mỗi thời điểm, người ta có thể nghiên cứu sự thay đổi của giá trị thế đo được theo V . Tuy nhiên để cho tiện người

ta dùng một thông số không có thứ nguyên là $x = \frac{V}{V_{td}}$, x là tỷ số của thể tích MnO_4^- đã thêm vào so với thể tích cần thêm vào (thể tích tại tương đương) và người ta nghiên cứu giá trị thế điện cực hay sức điện động của pin theo x , tức là ta có hàm số $E_p = f(x)$. Ưu điểm của thông số x là thu được các đường cong chuẩn độ giống nhau với mọi chất và theo định nghĩa tại tương đương luôn luôn ở $x = 1$.

Do việc thêm một thể tích V của MnO_4^- , thể tích của hệ phản ứng trở thành $V + V_o$ chúng ta đặt: $y = C_o \cdot \frac{V_o}{V + V_o}$ trong đó $\frac{V_o}{V + V_o}$ là thừa số pha loãng. Thừa số này có thể bỏ qua nếu MnO_4^- rất đặc, nói cách khác $C_1 \gg C_o$ hoặc $V_o \gg V$. Để tiến hành phép chuẩn độ ta phải thiết lập một mạch pin và theo dõi sức điện động của pin trong suốt quá trình thêm KMnO_4 vào cốc.

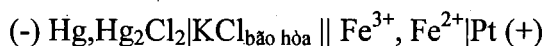




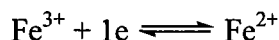
Hình 4.20. Bố trí thí nghiệm xác định nồng độ FeSO_4 bằng chuẩn độ đo thế

* Trước tương đương: $x < 1$

Do phản ứng oxy hóa khử được coi như xảy ra hoàn toàn, nên ở trước điểm tương đương trong dung dịch phản ứng có tồn tại cặp oxy hóa khử liên hợp $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, đây là một điện cực oxy hóa khử nên ta chỉ cần nhúng một điện cực Pt vào dung dịch sau đó kết hợp với một điện cực so sánh có thể không đổi, hay dùng là điện cực calomen bão hòa hoặc điện cực bạc clorua. Giả sử khi dùng điện cực calomen làm điện cực so sánh ta có sơ đồ mạch pin trước điểm tương đương như sau:



Ở cực dương có bán phản ứng:



Biểu thức tính sức điện động của pin:

$$E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - \varphi_{\text{Cal}}$$

Ở 25°C nếu coi hoạt độ bằng nồng độ, ta có:

$$E = 0,77 + 0,0591 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} - \varphi_{\text{Cal}}$$

Nồng độ Fe^{2+} còn dư: $[\text{Fe}^{2+}] = \frac{V_o \cdot C_o - V \cdot C}{V + V_o} = \frac{V_o \cdot C_o}{V + V_o} \left(1 - \frac{V \cdot C}{V_o \cdot C_o} \right)$

vì $V_{td} \cdot C = V_o \cdot C_o$ nên $\frac{V \cdot C}{V_o \cdot C_o} = \frac{V \cdot C}{V_{td} \cdot C} = x$

$$\Rightarrow [\text{Fe}^{2+}] = \frac{V_o \cdot C_o}{V + V_o} \left(1 - \frac{V \cdot C}{V_o \cdot C_o} \right) = y \cdot (1 - x)$$

$$\text{Nồng độ } Fe^{3+}: [Fe^{3+}] = \frac{V.C}{V+V_o} = \frac{V_o.C_o}{V+V_o} \cdot \frac{V.C}{V_o.C_o} = \frac{V_o.C_o}{V+V_o} \cdot \frac{V.C}{V_{td}.C} = y.x$$

Như vậy công thức tính sức điện động của pin theo giá trị của x là:

$$E = 0,77 + 0,0591 \cdot \lg \frac{x}{1-x} - \varphi_{Cal}$$

Vì φ_{Cal} là hằng số, nên thí nghiệm trở thành nghiên cứu sự biến đổi của E theo x .

* Sau tương đương: $x > 1$

Trong dung dịch phản ứng có tồn tại cặp oxy hóa khử liên hợp MnO_4^-/Mn^{2+} . Vì thế điện cực thứ nhất là điện cực oxy hóa khử $Pt|MnO_4^-, Mn^{2+}, H^+$ ứng với bán phản ứng là:



Sơ đồ mạch pin ở sau điểm tương đương:



Biểu thức sức điện động của pin:

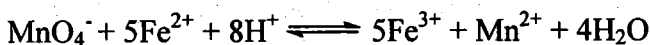
$$E = 1,51 + \frac{0,0591}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} - \varphi_{Cal}$$

Để đơn giản cho việc tính toán ta giả thiết nồng độ H^+ được duy trì không đổi là 1. Bằng cách thiết lập tương tự như cho trường hợp nồng độ các chất ở trước điểm tương đương ta có công thức tính E_p theo x là:

$$E = 1,51 + \frac{0,0591}{5} \lg(x-1) - \varphi_{Cal}$$

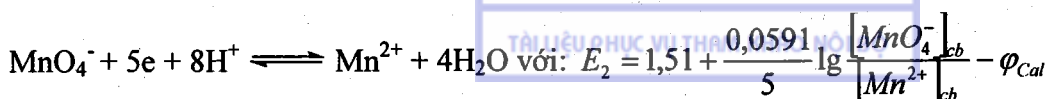
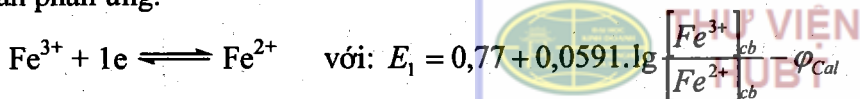
* Tại điểm tương đương: $x = 1$

Tồn tại cân bằng của phản ứng:



và ta có: $\frac{[MnO_4^-]_{cb}}{1} = \frac{[Fe^{2+}]_{cb}}{5}$ và $\frac{[Mn^{2+}]_{cb}}{1} = \frac{[Fe^{3+}]_{cb}}{5}$ tương ứng với cân bằng của

hai bán phản ứng.



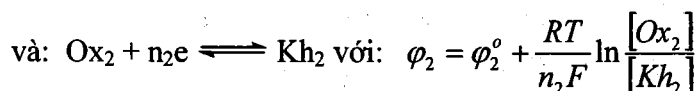
Do tại điểm tương đương $E_1 = E_2 = E_{td}$ nên nhân biểu thức ở trên với 1 và biểu thức ở dưới với 5 rồi cộng từng vế ta có:

$$6.E_{td} = 0,77 + 5.1,51 + 0,0591 \cdot \lg \frac{[MnO_4^-]_{cb}}{[Mn^{2+}]_{cb}} \cdot \frac{[Fe^{3+}]_{cb}}{[Fe^{2+}]_{cb}} - \varphi_{Cal}$$

Số hạng trong logarit bằng không do tương quan nồng độ các chất tại tương đương, từ đó ta có giá trị sức điện động của pin tại tương đương là:

$$E_{td} = 1,39 - \varphi_{Cal}$$

Một cách tổng quát nhất, một hệ phản ứng tại điểm tương đương ứng với hai bán phản ứng:



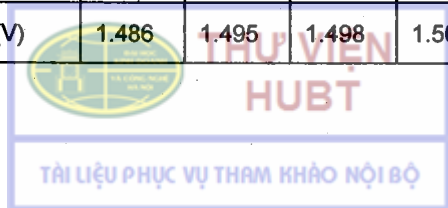
Thì biểu thức tính sức điện động của pin tại điểm tương đương sẽ là:

$$E_{td} = \frac{n_1 \cdot \varphi_1^o + n_2 \cdot \varphi_2^o}{n_1 + n_2} - \varphi_{Reference} \quad (\varphi_{Reference} \text{ là thế của điện cực so sánh})$$

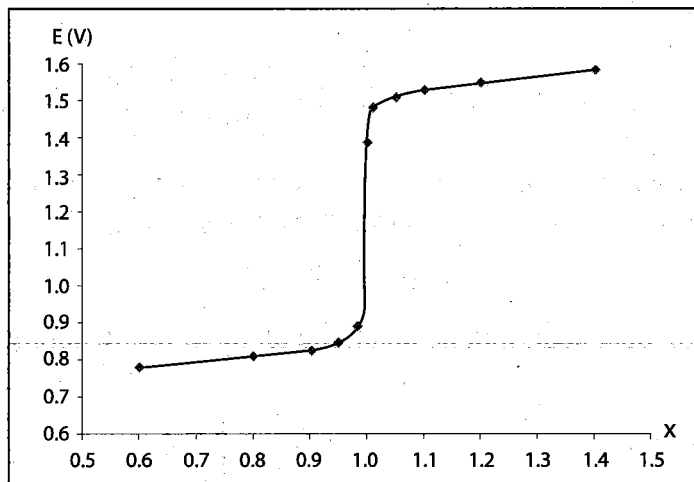
Vẽ đồ thị: $E = f(x)$

Chỉ cần cho x một giá trị đặc biệt để vẽ đồ thị, ta thấy rằng trước và sau tương đương E_p ít biến đổi. Ở lân cận điểm tương đương $x \approx 1$, E_p biến đổi rất mạnh. Tính chất này được dùng để xác định điểm tương bằng phương pháp đo thế. Trong ví dụ này ta coi như thế của điện cực so sánh φ_{Cal} không ảnh hưởng đến sức điện động của pin, ta có bảng số liệu sau:

X	0.6	0.8	0.9	0.95	0.99	1
E (V)	0.780	0.806	0.826	0.846	0.888	1.390
X	1.01	1.05	1.1	1.2	1.4	
E (V)	1.486	1.495	1.498	1.502	1.505	



Đồ thị biểu diễn có dạng trong hình 4.21.



Hình 4.21. Đồ thị biểu diễn sức điện động của pin theo x

Ví dụ: Xác định nồng độ dung dịch AgNO_3 bằng NaCl

Nhỏ từ từ x (ml) dung dịch NaCl có nồng độ C_0 (N) đã biết, xuống V ml AgNO_3 nồng độ C (N),

Chọn hai điện cực (điện cực so sánh và điện cực chỉ thị) ghép thành sơ đồ mạch pin (hình 4.22), sau đó theo dõi giá trị sức điện động của pin theo thể tích NaCl nhỏ xuống.

Điện cực so sánh: dùng điện cực AgCl hoặc điện cực calomen. Trong ví dụ này điện cực so sánh là điện cực calomen.

Điện cực chỉ thị: là điện cực có thể thay đổi theo nồng độ chất khảo sát. Ở đây chúng ta đang khảo sát nồng độ Ag^+ , do đó ta chọn điện cực chỉ thị là điện cực loại 1, cấu tạo bởi sợi Ag kim loại nhúng trong dung dịch AgNO_3 .

Sơ đồ mạch pin được viết như sau:

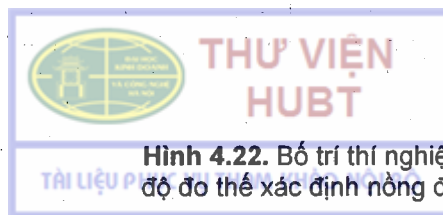
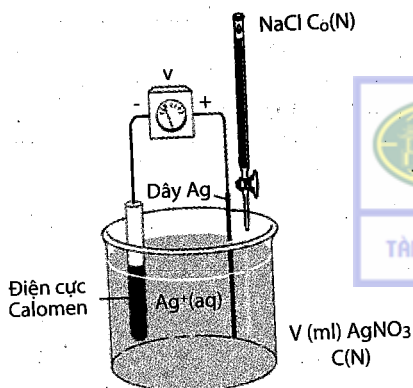


Công thức tính sức điện động của pin ở 25°C .

$$E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)} = \varphi_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} - \varphi_{\text{Cal}}$$

$$E = \varphi_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^\circ + \frac{0,0591}{1} \cdot \lg[\text{Ag}^+] - \varphi_{\text{Cal}}$$

$$E = 0,799 + 0,0591 \cdot \lg[\text{Ag}^+] - 0,242$$



Hình 4.22. Bố trí thí nghiệm chuẩn độ đo thể xác định nồng độ AgNO_3

Trước tương đương: $x < \frac{C.V}{C_o}$

$$E = 0,799 + 0,0591 \cdot \lg[Ag^+] - 0,242$$

$$E = 0,799 + 0,0591 \cdot \lg \frac{C.V - C_o \cdot x}{V + x} - 0,242$$

Tại tương đương: $x = \frac{C.V}{C_o}$

Do $[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{T_{AgCl}} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}}$ nên

$$E = 0,799 + 0,0591 \cdot \lg \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} - 0,242 = 0,268(V)$$

Sau tương đương: $x > \frac{C.V}{C_o}$

Do $[Ag^+] = \frac{T_{AgCl}}{[Cl^-]}$ nên:

$$E = 0,799 + 0,0591 \cdot \lg T_{AgCl} - 0,0591 \cdot \lg [Cl^-] - 0,242$$

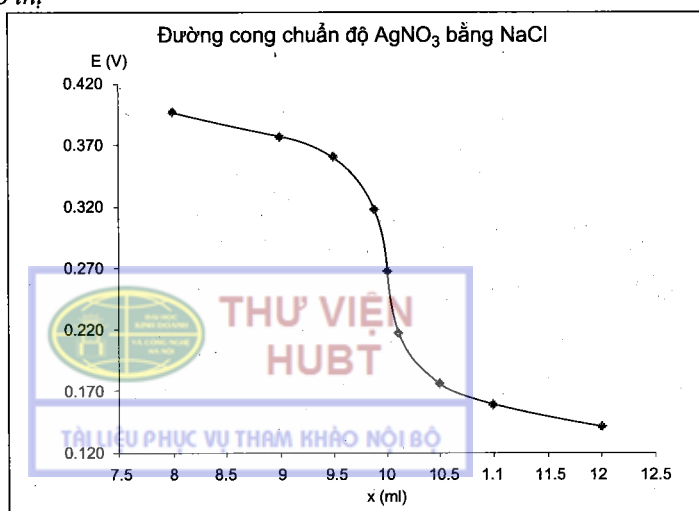
$$E = 0,799 + 0,0591 \cdot \lg(1,7 \cdot 10^{-10}) - 0,0591 \cdot \lg \frac{x \cdot C_o - C.V}{V + x} - 0,242$$

Khi cho $C = 0,01N$, $C_o = 0,1N$, $V = 100$ ml, như vậy tại tương đương $x = 10$ ml. Thay các giá trị vào các công thức trên ta có bảng kết quả sau.

X (ml)	8	9	9,5	9,9	10	10,1	10,5	11	12
E (V)	0,396	0,377	0,360	0,318	0,268	0,218	0,177	0,160	0,142

Nhìn vào bảng số liệu và đồ thị (hình 4.23) biểu diễn mối quan hệ giữa E_p với thể tích NaCl thêm vào, ta thấy khi gần tới điểm tương đương giá trị thế giảm một cách đột ngột.

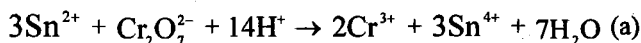
Dạng của đồ thị



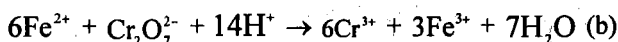
Hình 4.23. Đồ thị tương quan giữa sức điện động của pin

Ví dụ: Xác định đồng thời Fe^{2+} và Sn^{2+} trong dung dịch bằng $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Nhỏ từ từ dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,05N từ trên buret xuống một thể tích V_o (ml) dung dịch hỗn hợp gồm Fe^{2+} và Sn^{2+} có nồng độ chưa biết. Nhận xét rằng: $\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^o = 0,15(\text{V})$, $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^o = 0,77(\text{V})$, $\varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^o = 1,36(\text{V})$ nên $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sẽ phản ứng với Sn^{2+} trước theo phương trình :



Sau khi hết Sn^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ mới phản ứng với Fe^{2+} :

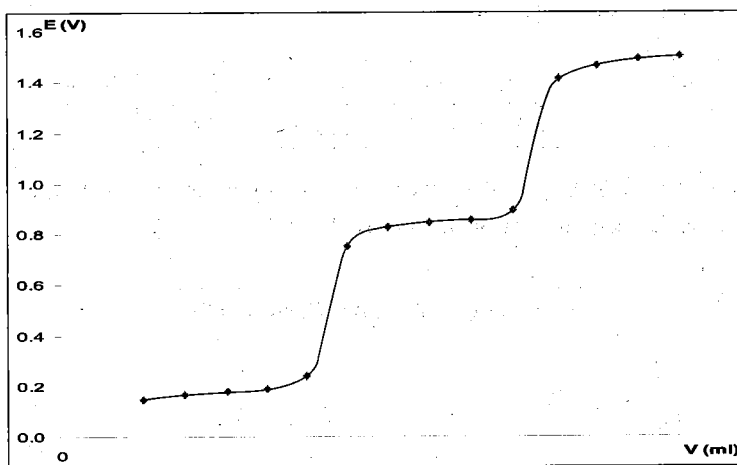


Đối với phép chuẩn độ này ta chọn điện cực so sánh cấu tạo bởi một dây Pt nhúng vào dung dịch. Điện cực so sánh có thể dùng điện cực calomen hoặc điện cực AgCl . Giả sử rằng thế của điện cực so sánh không ảnh hưởng đến phép đo. Ta có trước điểm tương đương thứ nhất (hình 4.24), ở 25°C công thức tính sức điện động của pin là:

$$E = 0,15 + \frac{0,0591}{2} \cdot \lg \left[\frac{\text{Sn}^{4+}}{\text{Sn}^{2+}} \right]$$

Khi hết Sn^{2+} lượng $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ phản ứng ngay với Fe^{2+} , ta có công thức tính sức điện động của pin:

$$E = 0,77 + 0,0591 \cdot \lg \left[\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right]$$



Hình 4.24. Đồ thị chuẩn độ đo thế xác định đồng thời Fe^{2+} và Sn^{2+}

Khi Fe^{2+} phản ứng hết, tiếp tục nhỏ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ xuống, trong dung dịch tồn tại cặp oxy hóa khử liên hợp $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$, khi đó sức điện động của pin được tính theo công thức:

$$E = 1,36 + \frac{0,0591}{6} \cdot \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^4}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

Qua phân tích các ví dụ trên, một phản ứng oxy hóa khử, một phản ứng trao đổi tạo tủa, một phản ứng định lượng đồng thời hai chất trong hỗn hợp, ta rút ra được nguyên tắc chung tiến hành phép chuẩn độ đo thế là:

- Chọn điện cực chỉ thị: là điện cực có thể phụ thuộc vào nồng độ chất nghiên cứu.
- Chọn điện cực so sánh: là điện cực có thể không đổi, trong phép chuẩn độ này ta chọn điện cực calomen bão hoà.
- Ghép hai điện cực thành pin và theo dõi giá trị thế đo được trong quá trình chuẩn độ. Xác định điểm tương đương dựa vào đồ thị $E - V_{\text{Chất chuẩn thêm vào}}$, hoặc đồ thị $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V$. Điểm tương đương là điểm mà giá trị thế biến đổi đột ngột.

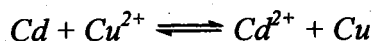
CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ VÀ BÀI TẬP

Câu hỏi

1. Trình bày cấu tạo pin điện hóa, công thức sức điện động của pin, phương pháp đo, mối liên hệ giữa sức điện động của pin và các thông số nhiệt động của phản ứng.
2. Trình bày cơ chế xuất hiện thế điện cực, công thức Nernst về thế điện cực, phương pháp đo thế điện cực.
3. Trình bày đặc điểm cấu tạo, phản ứng thế điện cực, công thức thế điện cực của điện cực hydro, của điện cực bạc clorid.
4. Trình bày đặc điểm cấu tạo, phản ứng thế điện cực, công thức thế điện cực của điện cực calomen, của điện cực quinhydrone.
5. Trình bày đặc điểm cấu tạo, phản ứng thế điện cực, công thức thế điện cực của điện cực màng thủy tinh.
6. Trình bày được ứng dụng của phương pháp phân tích đo thế xác định hằng số cân bằng, hệ số hoạt độ trung bình của ion.
7. Trình bày được ứng dụng của phương pháp phân tích đo thế xác định nồng độ, đo pH.

Bài tập

1. Tính biến thiên năng lượng tự do của phản ứng trong pin:



Cho biết thực nghiệm đo được sức điện động của pin là +0,75V

Đáp số: $\Delta G = -144,75\text{J/mol}$

2. Tính hằng số cân bằng ở 25°C của phản ứng :



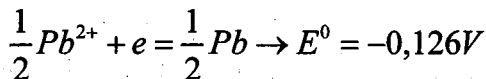
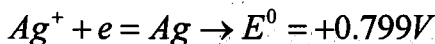
Khi biết sức điện động ở điều kiện chuẩn của pin Daniel là 1,1V, hoạt độ của Cu, Zn ở pha rắn bằng 1.

Đáp số: $K = 1.10^{37}$

3. Tính thế điện cực khi nhúng platin vào dung dịch chứa ion Fe^{3+} trong môi trường acid có nồng độ $0,5 \text{ mol Fe}^{3+}$ và $0,25 \text{ mol Fe}^{2+}$. Cho biết hệ số hoạt độ của Fe^{3+} là $0,39$ và của Fe^{2+} là $0,435$ ở điều kiện thí nghiệm đã cho. Thế điện cực chuẩn $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ là $+0,771 \text{ V}$

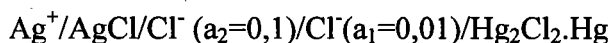
Đáp số: E điện cực $= 0,75 \text{ V}$

4. Tính sức điện động của pin bao gồm điện cực Ag và điện cực Pb. Hoạt độ ở cả hai điện cực của Ag^+ và Pb^{2+} đều bằng 1 ở 25°C . Thế điện cực tương ứng tra được trong bảng như sau :



Đáp số: $+0,925 \text{ V}$

5. Tính sức điện động của pin ở 25°C



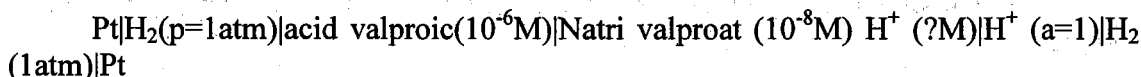
Cho biết $E^0_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}} = -0,223\text{V}$ và $E^0_{\frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = +0,268\text{V}$

Đáp số: $E_{\text{pin}} = 0,104 \text{ V}$

6. Dung dịch đặt giữa hai điện cực: điện cực hydro và điện cực calomen cho sức điện động của pin là $+0,963 \text{ V}$ ở 25°C . Tính pH của dung dịch.

Đáp số: $\text{pH} = 12,2$

7. Tính K phân ly và pK_a của acid valproic cho biết mạch pin :



Biết rằng pin có có sức điện động là $+0,175 \text{ V}$.

Đáp số: $K \approx 1,11 \cdot 10^{-5}$, $\text{pK}_a \approx 4,96$



Chương 5

ĐỘNG HỌC CÁC PHẢN ỨNG HÓA HỌC

MỤC TIÊU HỌC TẬP

1. Trình bày được khái niệm về bậc phản ứng và tốc độ phản ứng.
2. Trình bày được cách thiết lập các phương trình động học của các phản ứng đồng thể đơn giản và phức tạp bậc 1.
3. Phân tích được các yếu tố ảnh hưởng đến động học của phản ứng hóa học. Nêu được các ứng dụng của chúng.
4. Vận dụng lý thuyết để giải được các bài toán thực nghiệm tính các thông số đặc trưng của phản ứng hóa học.

1. CÁC KHÁI NIỆM CƠ BẢN

1.1. Tốc độ phản ứng

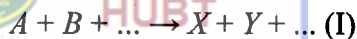
1.1.1. Khái niệm

Trong các phản ứng hóa học, ngoài quan tâm đến chất tham gia phản ứng và sản phẩm tạo thành, tốc độ phản ứng cũng là một đặc trưng quan trọng của phản ứng. Có phản ứng xảy ra rất nhanh, gần như tức khắc, như các phản ứng nổ nhiệt hoặc các phản ứng giữa acid mạnh và base mạnh. Trong khi đó, có nhiều phản ứng kéo dài hàng giờ, hàng ngày như các phản ứng oxy hóa, phản ứng thủy phân. Đa số phản ứng của các hợp chất hữu cơ thường diễn ra chậm hơn nhiều so với các phản ứng vô cơ. Phản ứng phân hủy thuốc thuộc nhóm các phản ứng chậm. Để đặc trưng cho sự nhanh hay chậm của một phản ứng người ta dùng khái niệm tốc độ phản ứng.

Như vậy, *tốc độ phản ứng là đại lượng đặc trưng cho tính nhanh chậm của phản ứng và được tính bằng biến thiên nồng độ của một chất đã tham gia hoặc chất tạo thành sau phản ứng trong một đơn vị thời gian.*

1.1.2. Biểu thức tính tốc độ phản ứng

Ở nhiệt độ không đổi, giả sử có phản ứng hoá học xảy ra theo sơ đồ:



Phương trình (I) được gọi là phương trình tỷ lượng. Để biểu diễn tốc độ phản ứng người ta có thể chọn bất kỳ chất nào trong phản ứng (A, B, X, Y), nhưng thực tế, người ta thường chọn chất nào dễ theo dõi và dễ xác định lượng của chúng tại các thời điểm khác nhau. Ở đây ta chọn chất A, X để khảo sát và cố định thể tích của hệ.

Tại thời điểm t_1 nồng độ của chất A là C_{A_1} , của chất X là C_{X_1} .

Tại thời điểm t_2 nồng độ của chất A là C_{A_2} , của chất X là C_{X_2} .

Biến thiên nồng độ của A trong khoảng thời gian $\Delta t = t_2 - t_1$ là:
 $\Delta C_A = C_{A_2} - C_{A_1}$ và của chất X là $\Delta C_X = C_{X_2} - C_{X_1}$.

Tốc độ trung bình ($\bar{v}$) của phản ứng được biểu thị như sau:

$$\begin{cases} \bar{v} = -\frac{\Delta C_A}{\Delta t} \\ \bar{v} = +\frac{\Delta C_X}{\Delta t} \end{cases}$$

Trong hai biểu thức tính tốc độ phản ứng ở trên có dấu khác nhau. Trường hợp thứ nhất có dấu (-) bởi vì trong quá trình phản ứng nồng độ của A giảm dần do đó $\Delta C_A = C_{A_2} - C_{A_1} < 0$, mà tốc độ phản ứng luôn có giá trị dương vì vậy phải thêm dấu trừ trước biểu thức. Ngược lại trong quá trình phản ứng nồng độ X tăng dần $\Delta C_X > 0$, cho nên dấu của biểu thức là dấu (+).

Có thể gộp hai hệ thức thành hệ thức tổng quát biểu diễn tốc độ trung bình của phản ứng:

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta C_i}{\Delta t} \quad \text{ở đây } i = A, B, X, Y$$

Khi $\Delta t \rightarrow 0$, tỷ số $\frac{\Delta C_i}{\Delta t}$ có giới hạn, thì giới hạn đó chính là tốc độ tức thời của phản ứng tại thời điểm t , tức là:

$$\Delta t \rightarrow 0, \text{ thì } \pm \frac{\Delta C_i}{\Delta t} \rightarrow \pm \frac{dC_i}{dt} \text{ hay } \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \pm \frac{\Delta C_i}{\Delta t} = \pm \frac{dC_i}{dt} = v$$

Vậy biểu thức tính tốc độ tức thời của phản ứng được mô tả như sau:

$$v = \pm \frac{dC_i}{dt} \quad (5.1)$$

Có thể biểu diễn tốc độ của phản ứng (5.1) như sau:

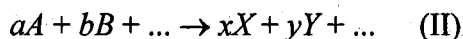
$$v = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = -\frac{dC_X}{dt} = \frac{dC_Y}{dt}$$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[X]}{dt} = \frac{d[Y]}{dt} \quad (5.2)$$

hoặc:

Tốc độ mất đi Tốc độ hình thành

Đối với phản ứng tổng quát:



Ở đây a, b, x, y là các hệ số tỷ lượng của các chất phản ứng trong phương trình tỷ lượng (II). Để cho cách biểu diễn tốc độ của phản ứng (II) được đơn giản, nghĩa là biểu diễn A, B hoặc X, Y đều cho cùng một giá trị, thì phải chia cho các hệ số tỷ lệ tương ứng của chúng, nghĩa là:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} \dots = \frac{1}{x} \frac{d[X]}{dt} = \frac{1}{y} \frac{d[Y]}{dt}$$

1.2. Định luật tác dụng khối lượng

Đối với phản ứng tổng quát (II) ở $T = \text{const}$, Gulberg và Waage thiết lập biểu thức liên hệ giữa tốc độ phản ứng với nồng độ chất phản ứng. Đó là biểu thức của định luật tác dụng khối lượng.

$$v = k[A]^{n_1} \cdot [B]^{n_2} \quad (5.3)$$

Biểu thức (5.3) biểu diễn định luật cơ bản của động hoá học, nó mô tả ảnh hưởng của nồng độ lên tốc độ phản ứng. Hay nó cho biết tốc độ phản ứng là hàm bậc mấy của nồng độ.

k ở trong phương trình (5.3) là một hằng số ở nhiệt độ không đổi, nó đặc trưng cho động học của một phản ứng cho trước. Nếu ta thu xếp cách biểu diễn nồng độ làm sao cho $[A] = [B] = 1 \text{ mol/l}$ thì $v = k$, vậy:

Hằng số tốc độ của phản ứng là tốc độ của phản ứng khi nồng độ các chất phản ứng bằng nhau và bằng đơn vị (=1).

Phương trình (5.3) được gọi là phương trình tốc độ hay phương trình động học của phản ứng hoá học. So sánh (5.2) và (5.3) phương trình tốc độ còn được biểu thị:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^{n_1} [B]^{n_2} \quad (5.4)$$

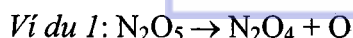
Biểu thức này cho biết mối liên hệ giữa tốc độ phản ứng với nồng độ.

1.3. Phân loại động học phản ứng

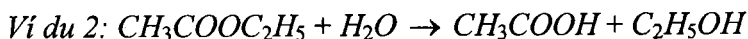
1.3.1. Phân tử số phản ứng

Phân tử số của phản ứng là số phân tử tương tác đồng thời với nhau để trực tiếp gây ra biến hoá hoá học trong một phản ứng cơ bản.

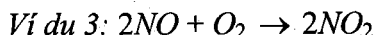
Phản ứng cơ bản (hay phản ứng sơ cấp) là phản ứng chỉ một giai đoạn duy nhất, chất phản ứng tương tác trực tiếp với nhau cho sản phẩm phản ứng.



Trong phản ứng này một phân tử nitropentoxyd tham gia vào phản ứng: phản ứng là đơn phân tử.



Trong phản ứng này một phân tử acetat ethyl và một phân tử nước tương tác cùng lúc để gây phản ứng (tổng số phân tử tương tác cùng lúc là 2): phản ứng là lưỡng phân tử.



Trong phản tử này 3 phân tử tương tác cùng lúc để xảy ra phản ứng: phản ứng là tam phân tử.

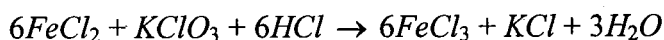
Như vậy dựa vào khái niệm phân tử số của phản ứng, chúng ta có thể phân biệt 3 loại phản ứng.

- Phản ứng đơn phân tử
- Phản ứng lưỡng phân tử
- Phản ứng tam phân tử

Khi các phân tử tương tác với nhau, không phải tất cả các va chạm giữa chúng đều dẫn đến biến hoá hoá học, mà chỉ một phần nhỏ các va chạm đó dẫn tới biến hoá hoá học, những va chạm đó gọi là va chạm có hiệu quả hay va chạm hiệu dụng.

Khi phản ứng hoá học diễn ra, để đảm bảo cho các phân tử va chạm đồng thời dẫn đến biến đổi hoá học, thì phản ứng càng nhiều phân tử tham gia càng khó thực hiện điều kiện trên. Người ta đã tính xác suất va chạm, trong đó xác suất va chạm của ba phân tử là bé nhất, có nghĩa là phản ứng tam phân tử là rất hiếm. Trong thực tế, chưa tìm thấy phản ứng có phân tử số cao hơn 3.

Ví dụ 4: Đối với phản ứng:



Theo ý nghĩa của phân tử số muốn cho phản ứng trên diễn ra phải do sự va chạm đồng thời của 13 phân tử. Điều này là không thể. Mặt khác những nghiên cứu bằng thực nghiệm cho biết phản ứng trên là phản ứng phức tạp. Khái niệm phân tử số không thể áp dụng cho tất cả các phản ứng hoá học, có những phản ứng không tính được phân tử số. Một khái niệm khác có thể khắc phục được yếu điểm này của phân tử số, đó là bậc phản ứng.

1.3.2. Bậc phản ứng

Đối với phản ứng tổng quát (II), phương trình động học có dạng:

$$v = k \cdot [\text{A}]^{n_1} \cdot [\text{B}]^{n_2}$$

Trong đó:

$n = n_1 + n_2 + \dots$ là bậc toàn phần của phản ứng

n_1 là bậc riêng phần đối với chất A

n_2 là bậc riêng phần đối với chất B

Như vậy, bậc phản ứng đối với một chất cho trước là số mũ nồng độ của chất ấy trong phương trình động học của phản ứng.

Nếu $n = 0$ thì: $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0$, khi đó phản ứng là bậc không.

Nếu $n = 1$ thì: $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$, khi đó phản ứng là bậc nhất (đối với A)

Nếu $n = 2$: Khi đó phản ứng là bậc hai. Có thể xảy ra những trường hợp sau:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A].[B] \quad : \text{ phản ứng là bậc nhất đối với cả A và B}$$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad : \text{ phản ứng là bậc 2 đối với A}$$

Nếu $n = 3$ thì: $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B][C]$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2[B]$$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^3$$

Khi đó phản ứng là bậc ba.

Ngoài các bậc kể trên, có thể có phản ứng bậc phân số hoặc bậc âm. Điều chúng ta cần lưu ý là: trong trường hợp chung $n_1 \neq a$ và $n_2 \neq b$; a, b là hệ số tỷ lượng của phương trình (II), khi phản ứng là đơn giản (cơ bản) thì hai đại lượng đó trùng nhau.

1.3.3. So sánh phân tử số và bậc phản ứng

Bảng 5.1. So sánh phân tử số và bậc phản ứng

	Bậc phản ứng	Phân tử số
Giá trị	Có thể: số nguyên số âm phân số	Chỉ có số nguyên dương
Giá trị cao nhất	3	3
Áp dụng	Chỉ được xác định bằng thực nghiệm	Chỉ áp dụng cho phản ứng cơ bản một giai đoạn, không áp dụng cho phản ứng phức tạp

1.3.4. Phản ứng bậc giả

Đối với phản ứng phức tạp, tốc độ phản ứng là một hàm số của nồng độ một vài chất phản ứng. Sự phụ thuộc phức tạp này gây khó khăn cho việc nghiên cứu thực nghiệm. Để làm cho sự phụ thuộc phức tạp nói trên trở nên đơn giản hơn, người ta sử dụng khái niệm bậc giả. Nội dung cơ bản của vấn đề là tìm cách chuyển cho tốc độ phản ứng là hàm số chỉ đối với nồng độ chất nghiên cứu. Trong thực tế, người ta thực hiện như sau:

Sử dụng lượng thừa chất này so với chất kia, ví dụ:

$$v = k.[A]^{n_1}.[B]^{n_2}.[C]^{n_3}$$

Nếu sử dụng nồng độ của B và C lớn hơn rất nhiều so với nồng độ của A khi đó lượng của B và C coi như không đổi, ta có:

$$[B], [C] \gg [A], \text{ thì } [B] \approx [B]_0, [C] \approx [C]_0 \text{ và}$$

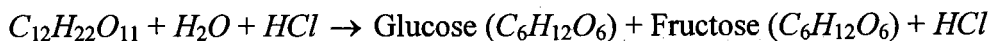
$$v = k.[A]^{n_1}.[B]_0^{n_2}.[C]_0^{n_3}$$

Ở nhiệt độ không đổi:

$$k.[B]_0^{n_2}.[C]_0^{n_3} = \text{const} = k' \Rightarrow v = k'.[A]^{n_1}$$

Ta thu được sự phụ thuộc đơn giản của v vào $[A]$ và phản ứng có bậc giả n_1 với A , ta nói có sự suy biến (sự giảm) bậc của phản ứng.

Ví dụ điển hình là phản ứng thủy phân của đường mía trong dung dịch nước, được xúc tác bằng acid HCl , phản ứng này diễn ra như sau:



$$\Rightarrow v = k.[C_{12}H_{22}O_{11}].[H_2O].[HCl]$$

Ở đây, HCl là chất xúc tác nên nồng độ của nó không thay đổi trong phản ứng. Nước là dung môi, có khối lượng lớn nên lượng nước thay đổi trong phản ứng là không đáng kể, do đó thực tế nồng độ của nước cũng không thay đổi, nghĩa là:

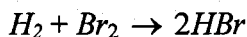
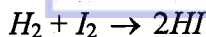
$$k.[H_2O].[HCl] = \text{const} = k' \text{ và } v = k'.[C_{12}H_{22}O_{11}]$$

Phản ứng là giả bậc nhất đối với $C_{12}H_{22}O_{11}$.

1.3.5. Một số nhận xét

– Có hai loại phương trình hóa học: phương trình tỷ lượng (phương trình hợp thức) và phương trình tốc độ (phương trình động học). Phương trình tỷ lượng của phản ứng chỉ mô tả trạng thái đầu và cuối của phản ứng, không phản ánh sự diễn biến của phản ứng. Phương trình động học có thể phản ánh cơ chế của phản ứng một cách chung nhất. Các hệ số tỷ lượng trong phương trình được đưa vào lúc cân bằng phương trình, trái lại các số lũy thừa (số mũ) của nồng độ trong phương trình động học được xác định bằng thực nghiệm, sau khi đã biết rõ cơ chế phản ứng.

Từ sự phân tích trên, chúng ta cần lưu ý rằng không thể dựa vào phương trình tỷ lượng mà rút ra phương trình động học một cách máy móc, làm như vậy sẽ mắc sai lầm, ví dụ đối với hai phản ứng dưới đây:



Về mặt phương trình tỷ lệ chúng hoàn toàn giống nhau nhưng phương trình động học lại khác nhau.

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt} = k \cdot [H_2] \cdot [I_2]$$

Ở đây phản ứng là bậc hai (xác định bằng thực nghiệm), trong đó bậc một đối với H_2 cũng như đối với I_2 .

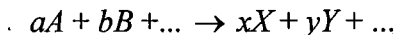
Ngược lại phương trình động học của phản ứng H_2 và Br_2 có dạng:

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k'[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k'' \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

Trong trường hợp này, người ta nói phản ứng có bậc thay đổi, nếu nồng độ $[HBr] \gg [Br_2]$, thì phản ứng là bậc 1 đối với H_2 và bậc 1/2 đối với Br_2 . Sự thay đổi bậc phản ứng chứng tỏ phản ứng là phức tạp, Burdenstein đã nghiên cứu phản ứng này và xác lập cơ chế phản ứng là cơ chế dây chuyền.

– Cần chú ý đối với bậc phản ứng đã cho, tuy k là hằng số ở $T = \text{const}$ nhưng nó có thể nhận những giá trị khác nhau khi tốc độ v phản ứng được biểu thị qua những chất cụ thể khác nhau, để cho trị số của nó (k) đơn giá, ta cần phải xét:

Giả sử xét phản ứng đồng thể ở $V = \text{const}$:



Trong đó tốc độ v của phản ứng chỉ phụ thuộc nồng độ của các chất đầu $A, B, \dots$. Tốc độ phản ứng có thể biểu thị qua chất phản ứng ($A, B, \dots$) cũng như chất sản phẩm ($X, Y, \dots$) do đó hằng số tốc độ nhận những giá trị tương ứng là $k_A, k_B, \dots, k_X, k_Y$.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_A [A]^{n_1} [B]^{n_2}$$

Và:

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_B [A]^{n_1} [B]^{n_2}$$

Hoặc: $\frac{k_A}{a} = \frac{k_B}{b} \dots = \frac{k_X}{x} = \frac{k_Y}{y}$

Khi $a = b \dots = x = y$ thì k mới có giá trị như nhau đối với chất bất kỳ được chọn để biểu thị tốc độ phản ứng.

2. ĐỘNG HOÁ HỌC CÁC PHẢN ỨNG ĐƠN GIẢN

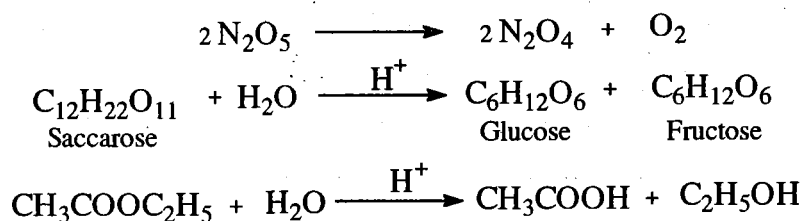
Phản ứng đơn giản: là phản ứng một chiều mà biến hoá của nó chỉ có một giai đoạn duy nhất, đi trực tiếp từ chất đầu đến chất cuối.

2.1. Phản ứng bậc nhất

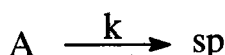
2.1.1. Sơ đồ



Ví dụ:



2.1.2. Các qui luật động học



$t = 0$ Nồng độ $[A]_0 = a$

t $[A] = (a-x)$ trong đó x - lượng biến hoá

Phương trình động học:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k[A] = k(a-x)$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

$$\int \frac{dx}{a-x} = \int k dt$$

$$-\ln(a-x) = kt + C$$

Tìm giá trị hằng số tích phân C bằng cách thay $t = 0$, $x = 0$ vào phương trình trên ta được $C = -\ln a$. Thay C vào phương trình ta thu được: $kt = \ln \frac{a}{a-x}$

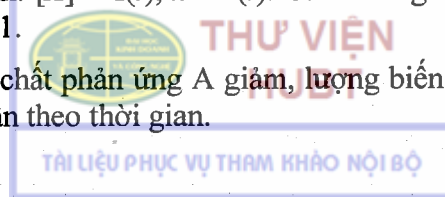
Từ các phương trình trên, chuyển thành hàm số lũy thừa:

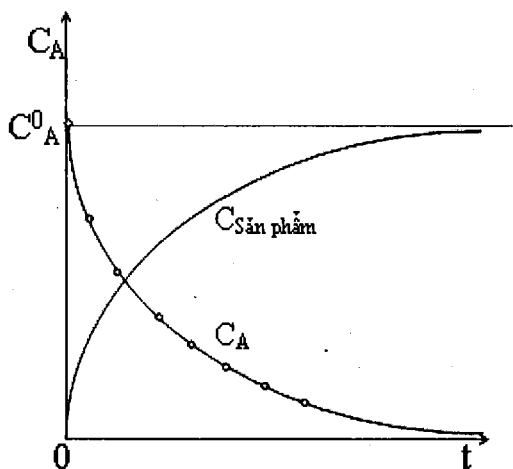
$$[A] = (a-x) = a \cdot e^{-kt}$$

$$x = a(1 - e^{-kt})$$

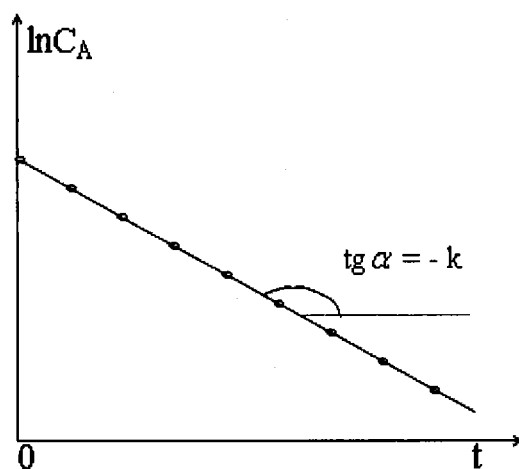
Ở đây $[A]$, x là hàm số của thời gian: $[A] = f(t)$, $x = f(t)$. Các đường cong của sự phụ thuộc đó được biểu diễn trong hình 5.1.

Trong quá trình phản ứng, nồng độ chất phản ứng A giảm, lượng biến hoá của nó chính là lượng sản phẩm tạo thành tăng dần theo thời gian.





Hình 5.1a



Hình 5.1b

Hình 5.1. Sự thay đổi nồng độ chất theo thời gian trong phản ứng bậc 1

2.1.3. Thứ nguyên của hằng số tốc độ

Từ phương trình động học của phản ứng:

$$k = \frac{1}{\text{Thời gian}} \ln \frac{\text{nồng độ}}{\text{nồng độ}}$$

Như vậy, thứ nguyên $[k] = [\text{thời gian}]^{-1}$ hay t^{-1} . Tùy theo tốc độ của phản ứng mà tính $[k]$ cho phù hợp: $t = s^{-1}, \text{ph}^{-1}, \text{h}^{-1}, \text{ngày}^{-1}, \text{năm}^{-1}$

2.1.4. Chu kỳ bán hủy của phản ứng (thời gian nửa phản ứng) $t_{1/2}$

Đó là thời gian cần thiết để cho chất phản ứng biến hoá đi một nửa lượng của nó, lúc đó lượng chất còn lại cũng đúng bằng một nửa, nghĩa là:

$$a - x = \frac{a}{2}$$

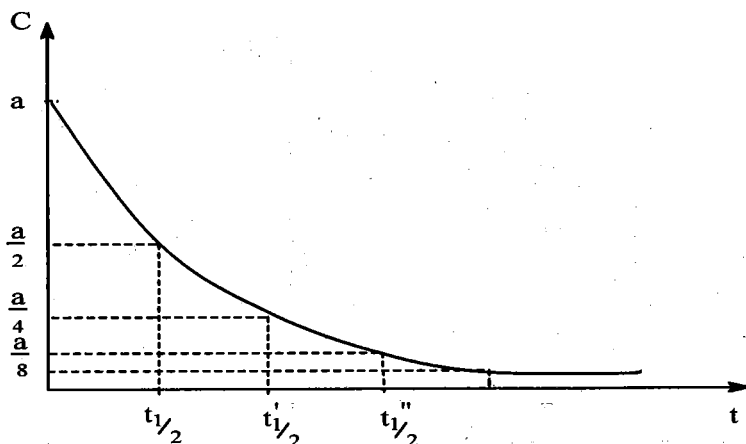
Đối với phản ứng bậc nhất:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a/2} = \frac{1}{k} \ln 2$$

$$t_{1/2} = \frac{2,303 \ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

Từ hệ thức ta thấy chu kỳ bán hủy của phản ứng bậc nhất không đổi. Ta biểu diễn sự phụ thuộc của nồng độ vào thời gian bán hủy như trên hình 5.2.

Ta thấy $t = t_{1/2}$; $a - x = \frac{a}{2}$ do đó x cũng bằng $a/2$, do vậy hai đường cong trên hình 5.1 phải cắt nhau ở $a/2$



Hình 5.2. Chu kỳ bán hủy của phản ứng bậc 1

Một đặc điểm quan trọng của phản ứng bậc nhất là thời gian bán hủy của phản ứng $t_{1/2}$ không phụ thuộc vào nồng độ ban đầu a , điều này có nghĩa là thời gian để nồng độ giảm từ a đến $\frac{a}{2}$ cũng bằng thời gian để giảm từ $\frac{a}{2}$ đến $\frac{a}{4}$ hoặc từ $\frac{a}{4}$ đến $\frac{a}{8}$... Nói cách khác, đối với phản ứng bậc nhất, để một nồng độ hiện tại bất kỳ nào đó giảm đi một nửa thì thời gian cần thiết luôn bằng $t_{1/2}$. Do đó, nếu lấy $t_{1/2}$ làm đơn vị thời gian, thì nồng độ A còn lại ở $t = t_{1/2}$ là $\frac{a}{2}$, tại thời điểm $t = 2t_{1/2}$ thì nồng độ chất A là $\frac{a}{4}$, tại $t = 3t_{1/2}$ nồng độ chất A là $\frac{a}{8}$... Một cách tổng quát, tại thời điểm $t = n.t_{1/2}$ thì nồng độ chất là $\frac{a}{2^n}$.

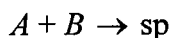
Như vậy phản ứng xảy ra nhanh nhất ở lúc đầu, sau đó chậm dần, càng về sau càng chậm. Về lý thuyết, để phản ứng kết thúc (hoàn thành) 100% tức là: $[A] = a - x = 0 \rightarrow x = a$ thì cần thời gian dài vô hạn $t = \infty$. Tuy nhiên, trong thực tế, phản ứng thường được coi là kết thúc khi nó đã thực hiện được 99,9%. Như vậy, có thể coi khi 99,9% nồng độ $[A]_0$ bị mất đi thì phản ứng kết thúc. Khi đó, thời gian cần thiết để 99,9% chất A bị mất đi là :

$$t_{\infty} = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{2,303}{k} \lg 10^3$$

Thời gian này xấp xỉ bằng 10 lần thời gian bán hủy.

2.2. Phản ứng bậc hai

Sơ đồ tổng quát:



Ta khảo sát động học của phản ứng bậc hai đối với hai trường hợp.

Trường hợp 1: Nồng độ ban đầu của các chất phản ứng bằng nhau ($a = b$)

Trường hợp 2: Nồng độ ban đầu của các chất phản ứng khác nhau ($a \neq b$)

2.2.1. Trường hợp 1: ($a = b$)

Sơ đồ: $A + B \rightarrow \text{sp}$

$t = 0$ a a

t $a - x$ $a - x$

Phương trình động học

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt} = k[A]^2 = k(a-x)^2$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

$$\int \frac{dx}{(a-x)^2} = \int k dt$$

$$\frac{1}{a-x} = kt + C$$

Tại thời điểm $t = 0$ thì $x = 0 \Rightarrow C = \frac{1}{a}$, thay vào biểu thức trên ta có:

$$kt = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \quad (5.7)$$

Chu kỳ bán hủy

Thay $a - x = \frac{a}{2}$ vào (5.7) thu được:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{a/2} - \frac{1}{a} \right) \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{a \cdot k}$$

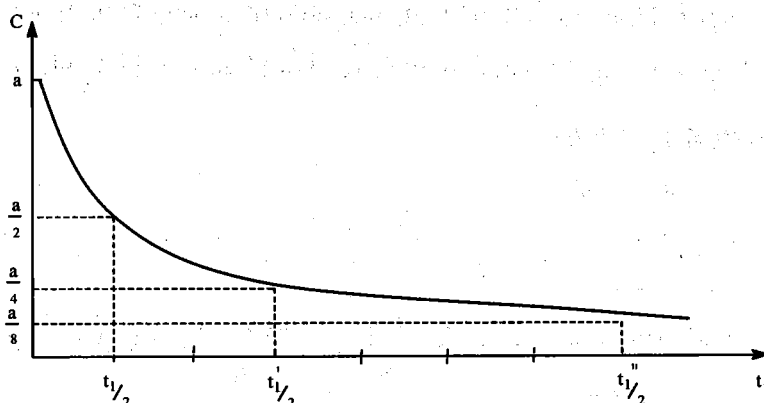
Chu kỳ bán hủy của phản ứng bậc hai tỷ lệ nghịch với nồng độ ban đầu.

Đối với phản ứng bậc hai, thời gian cần để cho nồng độ giảm từ $a/2$ đến $a/4$ là

$$t_{1/2} = \frac{1}{k(\frac{a}{2})} = \frac{2}{k \cdot a} = 2 \cdot t_{1/2}$$

Ở đây $t_{1/2}$ là thời gian để cho nồng độ giảm từ a đến $a/2$. Do đó thời gian tính từ đầu $t = 0$ đến thời điểm nồng độ còn $a/4$ là: $t_{1/2} + 2t_{1/2} = 3t_{1/2}$.

Tương tự ta có thời gian để nồng độ giảm từ $a/4$ đến $a/8$ là: $t_{1/2} = \frac{1}{k(\frac{a}{4})} = \frac{4}{ka} = 4t_{1/2}$. Nếu tính từ $t = 0$ thì thời gian cần là $7t_{1/2}$



Hình 5.3. Chu kỳ bán hủy của phản ứng bậc hai

Hình 5.3 cho ta thấy thời gian tổng quát diễn ra phản ứng bậc 2 lâu hơn phản ứng bậc 1, cũng tương tự như thế, phản ứng bậc 3 lại lâu hơn phản ứng bậc 2. Bởi vì càng về sau thì phản ứng bậc 2 càng chậm hơn phản ứng bậc 1.

Kết luận: phản ứng bậc càng cao thì diễn ra càng chậm.

2.2.2. Trường hợp 2: ($a \neq b$)

Sơ đồ: $A + B \rightarrow \text{sp}$

$t = 0$ a b

t $a - x$ $b - x$

Phương trình động học

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt} = k[A][B] = k(a-x)(b-x)$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \int k dt$$

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = kt + C$$

(5.8)

Để lấy tích phân về trái (5.8) đặt:

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{\alpha}{a-x} + \frac{\beta}{b-x}$$

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{\alpha(b-x)}{(a-x)(b-x)} + \frac{\beta(a-x)}{(a-x)(b-x)} = \frac{\alpha(b-x) + \beta(a-x)}{(a-x)(b-x)}$$

Để cho hệ thức này nghiệm đúng thì:

$$\alpha(b-x) + \beta(a-x) = 1$$

$$\text{Nếu } x = a \rightarrow \alpha(b - a) = 1 \Rightarrow \alpha = -\frac{1}{a - b}$$

$$x = b \rightarrow \beta(a - b) = 1 \Rightarrow \beta = \frac{1}{a - b}$$

Thay trị số α, β vào biểu thức (5.8) ta có:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{(a-x)(b-x)} &= \frac{1}{a-b} \left(\frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-x} \right) dx = kt + C \\ \frac{1}{a-b} \left[\int \frac{dx}{b-x} - \int \frac{1}{a-x} \right] &= kt + C \\ \frac{1}{a-b} [-\ln(b-x) + \ln(a-x)] &= kt + C \end{aligned} \quad (5.9)$$

$$\text{Khi } t = 0, x = 0 \Rightarrow C = \frac{1}{a-b} (\ln a - \ln b).$$

Thay C vào phương trình (5.9) thu được:

$$kt = \frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x} \cdot \frac{b}{a} \quad (5.10)$$

Nếu trong thí nghiệm, ta lấy $b \gg a$, thì $a - b \approx -b$, $b - x \approx b$. Thay vào ta có:

$$kt = \frac{1}{-b} \ln \frac{a-x}{b} \cdot \frac{b}{a}$$

$$-b \cdot kt = \ln \frac{a-x}{a} \text{ Đặt } bk = k'$$

$$k't = \ln \frac{a-x}{a} \text{ hay } k't = \ln \frac{a}{a-x}$$

Đây là phương trình động học của phản ứng bậc 1. Như vậy, đối với phản ứng bậc 2, khi sử dụng nồng độ chất này lớn hơn rất nhiều so với nồng độ chất kia ($b \gg a$) thì phản ứng sẽ giảm từ bậc 2 xuống bậc 1 và bậc của phản ứng là bậc của chất có nồng độ bé hơn (ở đây là chất A). Trường hợp này hay gặp trong phản ứng thủy phân.

** Thời gian bán hủy*

Đối với phản ứng bậc 2 của hai chất A và B có nồng độ ban đầu khác nhau, người ta không xác định thời gian bán hủy chung cho phản ứng mà chỉ xác định cho từng chất riêng rẽ, ví dụ xác định thời gian bán hủy với chất A.

$$\text{Đặt } x = \frac{a}{2}, \text{ thay vào (5.10) ta được: } t_{1/2}(A) = \frac{1}{k(a-b)} \ln \frac{b}{2b-a}$$

Như vậy thời gian bán hủy đối với A phụ thuộc vào cả nồng độ a và b. Đối với B cũng tương tự.

Thứ nguyên của k

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

$$\Rightarrow [k] = -\frac{d[A]}{[A][B]} \frac{1}{dt} = [\text{nồng độ}]^{-1} \times [\text{thời gian}]^{-1}.$$

Thông thường sử dụng [nồng độ] = mol/lít, [thời gian] = giây.

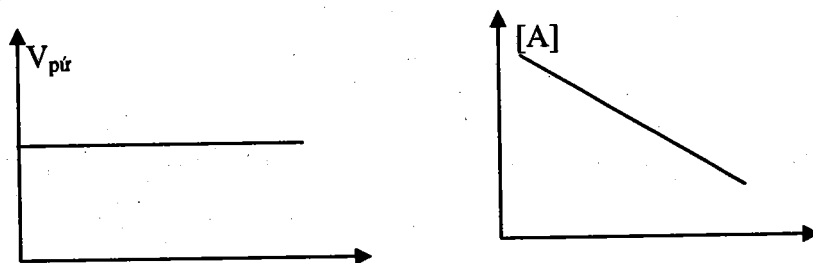
Do đó: $[k] = \text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$

2.3. Phản ứng bậc không

Phương trình động học của phản ứng:

$$V = dC/dt = k \cdot [A]^0 = k.$$

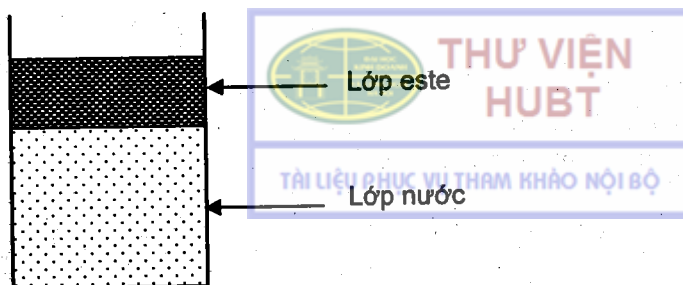
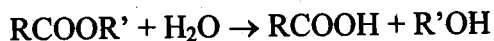
Như vậy, tốc độ của phản ứng bậc không phụ thuộc bậc không vào nồng độ chất tham gia phản ứng; nói cách khác tốc độ của phản ứng bậc không là một đại lượng không đổi theo thời gian. Nồng độ chất phản ứng trong hệ thay đổi theo quy luật tuyến tính với thời gian.



Hình 5.4. Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng và nồng độ chất tham gia phản ứng vào thời gian.

Các phản ứng bậc không thường gặp trong các trường hợp hệ phản ứng là các hệ dị thể (VD: hỗn dịch, nhũ tương...); phản ứng có sự tham gia của xúc tác dị thể; chất phản ứng tan hạn chế trong môi trường phản ứng; các trường hợp chất phản ứng phải khuếch tán qua màng, ranh giới phân cách trước khi tham gia phản ứng ...

Ví dụ: Thủy phân các este RCOOR'



Hình 5.5. Phân hủy este

Nếu cho dư este sẽ có một lớp este nằm trên dung dịch este bão hòa trong nước. Lớp este này đóng vai trò là nguồn bổ sung este liên tục tan vào trong nước để tham gia thủy phân. Như vậy, nồng độ este là hằng định bằng nồng độ bão hòa của este trong nước.

$$[\text{Este}]^0 = [\text{Este}] = \text{const.}$$

Nước đóng vai trò là môi trường nên nồng độ của nước gần như hằng định.

$$[\text{H}_2\text{O}]^0 = [\text{H}_2\text{O}] = \text{const.}$$

$$v = k.[\text{Este}]. [\text{H}_2\text{O}] = k.[\text{Este}]^0. [\text{H}_2\text{O}]^0 = k.\text{const} = k'.$$

Phản ứng hoá học chỉ xảy ra khi có sự va chạm giữa các chất tham gia phản ứng với nhau. Số va chạm trong một đơn vị thời gian càng nhiều thì tốc độ phản ứng càng lớn. Nồng độ chất tham gia phản ứng sẽ quyết định đến số va chạm này nên ảnh hưởng trực tiếp đến tốc độ phản ứng.

Với các phản ứng bậc 3, bậc n thấp thiết lập phương trình vi phân, sau đó lấy tích phân tương tự như các phản ứng bậc 1, bậc 2 ta có thể thu được phương trình động học tích phân và tính được thời gian bán hủy. Tóm tắt động học của các phản ứng đơn giản được nêu trong bảng 5.2.

Bảng 5.2. Tóm tắt động học của các phản ứng đơn giản

N	Phương trình vi phân	Phương trình động học tích phân	$t_{1/2}$	[k]
1	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$	$\ln \frac{a}{a - x} = kt$	$\frac{0,693}{k}$	s^{-1}
2	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2$	$\frac{1}{a - x} - \frac{1}{a} = kt$	$\frac{1}{ak}$	$\text{mol.l}^{-1}.s^{-1}$
	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x)$	$\frac{1}{a - b} \ln \frac{a - x}{b - x} \frac{b}{a} = kt$		
3	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x)(c - x)$	$\frac{1}{(a - b)(b - c)(c - a)} [(c - b) \ln \frac{a}{a - x} + (a - c) \ln \frac{b}{b - x} + (b - a) \ln \frac{c}{c - x}] = kt$		
	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^3$	$\frac{1}{2} \left[\frac{1}{(a - x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] = kt$	$\frac{3}{2a^2k}$	$\text{mol}^2.\text{l}.s^{-1}$
N	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^n$	$\frac{1}{n - 1} \left[\frac{1}{(a - x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] = kt$	$\frac{2^{n-1} - 1}{(n - 1)a^{n-1}k}$	

3. CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH BẬC VÀ HẲNG SỐ TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG

3.1. Phương pháp thế

Nguyên tắc của phương pháp thế là xác định biến thiên nồng độ của chất nào đó tại các thời điểm khác nhau, rồi lấy các giá trị thực nghiệm thu được thay thế vào các dạng phương trình của phản ứng bậc 1, 2, 3 để tính các giá trị hằng số tốc độ phản ứng k.

$$\text{Phản ứng bậc 0: } k = \frac{(C_0 - C_t)}{t}$$

$$\text{Phản ứng bậc 1: } k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_0}{C_t}$$

$$\text{Phản ứng bậc 2: } k = \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{1}{C_0} - \frac{1}{C_t} \right); \quad k = \frac{1}{t(a-b)} \cdot \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

Phương trình nào cho giá trị hằng số tốc độ không đổi, thì bậc của phản ứng ứng với phương trình đó. Trường hợp không tìm thấy một phương trình cho giá trị k không đổi, thì phải nghiên cứu là phản ứng phức tạp, phải tìm cách thích hợp để xác định k.

3.2. Phương pháp đồ thị

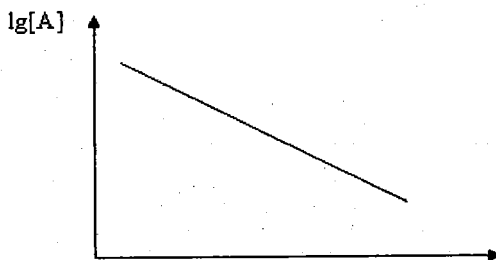
Nguyên tắc của phương pháp này là xây dựng đồ thị sự phụ thuộc của nồng độ vào thời gian $C = f(t)$. Tìm xem dạng nào của hàm số cho đường biểu diễn là đường thẳng thì bậc của phản ứng cần tìm ứng dạng hàm số đó.

3.2.1. Đối với phản ứng bậc nhất

$$\lg[A] = D - P \cdot t$$

$$P = \frac{k}{2,303}$$

$$D = \lg a$$



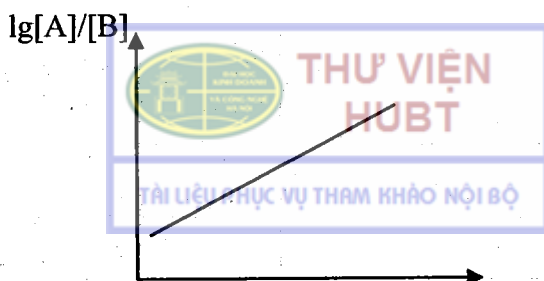
Hình 5.6. Đồ thị sự phụ thuộc của $\lg[A]$ vào thời gian

3.2.2. Đối với phản ứng bậc hai có nồng độ ban đầu khác nhau ($a \neq b$)

$$\lg \frac{[A]}{[B]} = D + P \cdot t$$

$$D = -\lg \frac{b}{a}$$

$$P = \frac{a-b}{2,303} \cdot k$$



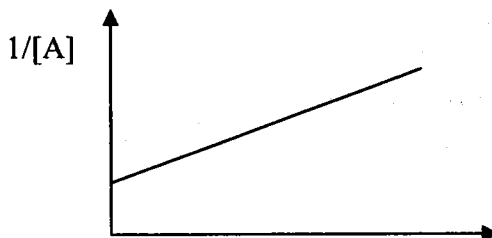
Hình 5.7. Đồ thị sự phụ thuộc của $\lg[A]/[B]$ vào thời gian

3.2.3. Đối với phản ứng bậc hai có nồng độ ban đầu bằng nhau ($a = b$):

$$\frac{1}{[A]} = D + P.t$$

$$D = \frac{1}{a}$$

$$P = k$$



Hình 5.8. Đồ thị sự phụ thuộc của $1/[A]$ vào thời gian

3.3. Phương pháp tốc độ ban đầu

Giả sử các chất phản ứng có nồng độ ban đầu bằng nhau và bậc của phản ứng là n .

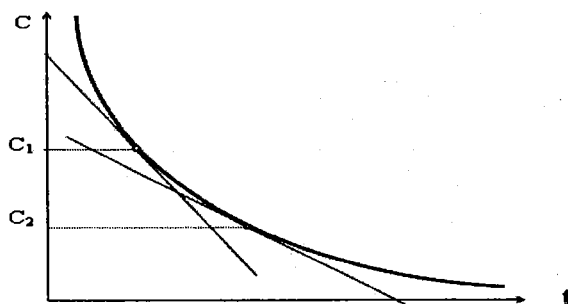
Từ phương trình: $v = -\frac{d[A]}{dt} = k(a - x)^n$

Khi $t \approx 0$, $a - x \approx 0 \Rightarrow$ tốc độ ban đầu của phản ứng $v_0 = k.a^n$

Làm thí nghiệm lần 2 với nồng độ ban đầu a' ta có: $v_0' = k.a'^n$. Từ đó:

$$\frac{v_0}{v_0'} = \left(\frac{a}{a'}\right)^n$$

$$n = \frac{\lg v_0 - \lg v_0'}{\lg a - \lg a'}$$



Hình 5.9. Cách xác định tốc độ phản ứng tại một thời điểm

3.4. Phương pháp chu kỳ bán hủy

3.4.1. Đối với phản ứng bậc 1 ta có

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} = \text{const}$$

Ở nhiệt độ không đổi, $t_{1/2}$ là không đổi. Như vậy, nếu xác định chu kỳ bán huỷ của một phản ứng nào đó, thấy trị số thực nghiệm thu được luôn luôn không đổi thì phản ứng nghiên cứu là bậc 1.

3.4.2. Trường hợp chung ($n \neq 1$)

Ta có chu kỳ bán huỷ:

$$t_{1/2} = \frac{1}{n-1} \cdot \frac{2^{n-1} - 1}{k \cdot a^{n-1}}$$

Thực hiện phản ứng lần 2 với nồng độ ban đầu a' ta có:

$$t'_{1/2} = \frac{1}{n-1} \cdot \frac{2^{n-1} - 1}{k \cdot a'^{n-1}}$$

Chia cả hai vế của phương trình trên cho nhau ta được:

$$\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}} = \left(\frac{a'}{a} \right)^{n-1}$$

$$n = 1 + \frac{\lg t_{1/2} - \lg t'_{1/2}}{\lg a' - \lg a}$$

3.5. Xác định bậc phản ứng toàn phần (n) thông qua bậc riêng phần

Như trên đã xác định $n = n_1 + n_2 + n_3$

Ở đây, không xác định trực tiếp n mà xác định riêng lẻ n_1, n_2, n_3 rồi suy ra n .

3.5.1. Phương pháp tốc độ đầu

Dựa vào: $v_o = k[A]_o^{n_1} [B]_o^{n_2} [C]_o^{n_3}$

Làm thí nghiệm lần thứ 2, giữ nguyên nồng độ $[B]_o$ và $[C]_o$, thay đổi nồng độ $[A]_o$:

$$v'_o = k[A]_o^{n_1} [B]_o^{n_2} [C]_o^{n_3}$$

Do tốc độ ban đầu v_o, v'_o ở nồng độ ban đầu $[A]_o, [A]'_o$ xác định được n_1 .

Bằng cách tương tự có thể xác định n_2 với nồng độ $[B]_o$, sau cùng xác định được n_3 với nồng độ $[C]_o$.

3.5.2. Phương pháp cô lập (phương pháp Ostwald)

Dựa vào :

$$v = \frac{dx}{dt} = k[A]^{n_1} [B]^{n_2} [C]^{n_3}$$

Nếu lấy $[B]_0, [C]_0 \gg [A]_0$ thì $[B] \approx [B]_0; [C] \approx [C]_0$. Do đó:

$$v = \frac{dx}{dt} = k[A]^{n_1} [B]_0^{n_2} [C]_0^{n_3} = k'[A]^{n_1}$$

Xác định n_1 bằng một trong các phương pháp đã nêu trên và n_2, n_3 cũng xác định tương tự.

4. ĐỘNG HOÁ HỌC CÁC PHẢN ỨNG PHỨC TẠP

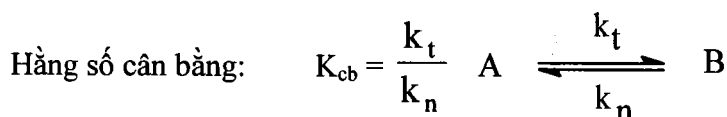
Phản ứng phức tạp gồm nhiều phản ứng thành phần diễn ra đồng thời. Theo nguyên lý độc lập: mỗi phản ứng thành phần diễn ra tuân theo qui luật động học một cách độc lập, riêng rẽ, không phụ thuộc vào các phản ứng thành phần khác. Điều này có nghĩa là về mặt toán học, phương trình động học của phản ứng phức tạp là tổng đại số phương trình động học của các phản ứng thành phần. Dấu hiệu để nhận ra một phản ứng phức tạp thường tuân theo các qui luật chung sau:

- Không có sự phù hợp giữa phương trình tỷ lượng và phương trình tốc độ
- Bậc phản ứng thay đổi
- Trong quá trình phản ứng thường tạo ra các sản phẩm trung gian
- Đường cong biểu diễn sự phụ thuộc giữa nồng độ sản phẩm vào thời gian thường có dạng chữ S

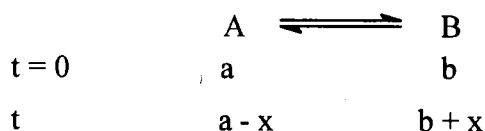
4.1. Phản ứng thuận nghịch

Để đơn giản ta chỉ xét trường hợp phản ứng thuận nghịch bậc 1:

4.1.1. Sơ đồ



4.1.2. Phương trình động học



(ở đây cho một lượng sản phẩm B vào trước: b)

Tốc độ phản ứng thuận: $v_t = k_t(a - x)$

Tốc độ phản ứng nghịch: $v_n = k_n(b + x)$

Tốc độ phản ứng $v = v_t - v_n = \frac{dx}{dt} = k_t(a - x) - k_n(b + x)$

$$\frac{dx}{dt} = k_t(a - x) - k_n(b + x)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_t a - k_t x - k_n b - k_n x = (k_t a - k_n b) - (k_t + k_n)x = (k_t + k_n) \left(\frac{k_t a - k_n b}{k_t + k_n} - x \right)$$

Đặt: $k = k_t + k_n$

$$\alpha = \frac{k_t a - k_n b}{k_t + k_n}$$

Ta được: $\frac{dx}{dt} = k(\alpha - x)$

Phương trình này có dạng phương trình động học của phản ứng bậc nhất. Từ đó dễ dàng suy ra:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha}{\alpha - x} \quad (5.11)$$

Trường hợp lúc đầu chưa có B ($b = 0$) thì:

$$\alpha = \frac{k_t a}{k_t + k_n} = \frac{\frac{k_t}{k_n} a}{\frac{k_t}{k_n} + 1} = \frac{K_{cb} \cdot a}{K_{cb} + 1}$$

với K_{cb} là hằng số cân bằng của phản ứng.

Thay vào phương trình (5.11) ta có:

$$(k_t + k_n) = \frac{1}{t} \ln \frac{K_{cb} \cdot a}{K_{cb} \cdot a - (K_{cb} + 1)x} \quad (5.12)$$

4.1.3. Thời gian bán huỷ

Thay $x = a/2$ vào phương trình (3-2) ta có:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_t + k_n} \ln \frac{2K_{cb}}{K_{cb} - 1} \quad (5.13)$$

Nếu $K_{cb} < 1$ thì $t_{1/2}$ không có ý nghĩa vì khi đó $\alpha < a/2$ tức là khi đạt cân bằng thì phản ứng chưa thực hiện được 50% đã dừng lại.

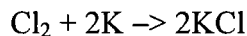
4.2. Phản ứng song song

Các phản ứng hoá học có thể biến đổi đồng thời và độc lập theo hai hay nhiều hướng khác nhau cho sản phẩm. Mỗi hướng có thể là phản ứng thuận nghịch hay một chiều. Những phản ứng độc lập và đồng thời đó xuất phát từ cùng một hay nhiều chất

đều gọi là phản ứng song song, chúng diễn ra với tốc độ khác nhau. Để đơn giản chúng ta chỉ xét những phản ứng song song mà mọi hướng đều là phản ứng một chiều.

Có hai trường hợp:

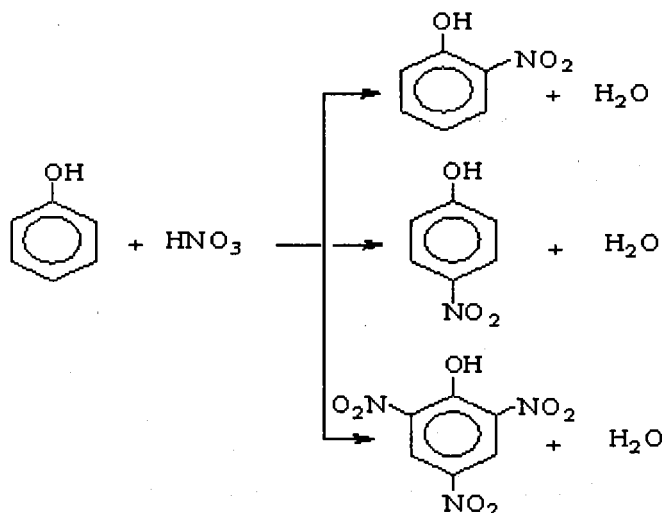
Trường hợp 1: Dạng phản ứng cạnh tranh $\text{Cl}_2 + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{NaCl}$



Khi phản ứng song song có tốc độ phản ứng khác nhau nhiều thì phản ứng chính là phản ứng có tốc độ lớn nhất, cho sản phẩm với lượng nhiều nhất, còn các phản ứng kia là các phản ứng phụ.

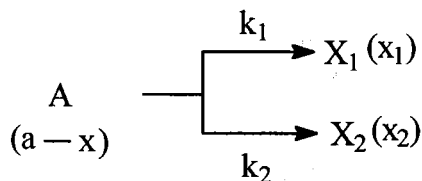
Trường hợp 2: Các chất đầu là như nhau với mọi hướng.

Ví dụ:



4.2.1. Phản ứng song song bậc 1

Sơ đồ 1:



Cả hai phản ứng trên đều xuất phát từ một chất A và cả hai đều là các phản ứng một chiều bậc 1:

$$v_1 = \frac{d[X_1]}{dt} = \frac{dx_1}{dt} = k_1[A] = k_1(a-x)$$

$$v_2 = \frac{d[X_2]}{dt} = \frac{dx_2}{dt} = k_2[A] = k_2(a-x)$$

Theo nguyên lý độc lập, tốc độ chung của phản ứng bằng tổng hai tốc độ thành phần v_1, v_2 :

$$v = v_1 + v_2 = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2(a - x)$$

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x)$$

Đặt $k = k_1 + k_2$

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

$$k = k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} \quad (5.14)$$

Từ trên ta suy ra: $\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow dx_1 = \frac{k_1}{k_2} dx_2$

Sau khi lấy tích phân:

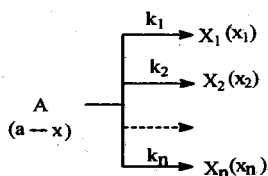
$$x_1 = \frac{k_1}{k_2} x_2 + \text{const}$$

$$t = 0; x_1 = x_2 = 0 \Rightarrow \text{const} = 0$$

$$\frac{[X_1]}{[X_2]} = \frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2} \quad (5.15)$$

Từ (5.15) ta có nhận xét tỷ lệ nồng độ sản phẩm khác nhau là không đổi, không phụ thuộc vào thời gian.

Sơ đồ 2:



$$\frac{d[X_1]}{dt} = \frac{dx_1}{dt} = k_1(a - x)$$

$$\frac{d[X_2]}{dt} = \frac{dx_2}{dt} = k_2(a - x)$$

$$\frac{d[X_n]}{dt} = \frac{dx_n}{dt} = k_n(a - x)$$

$$\frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} + \dots + \frac{dx_n}{dt} = \frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2 + \dots + k_n)(a - x)$$

Đặt $k = k_1 + k_2 + \dots + k_n$



$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

$$k = k_1 + k_2 + \dots + k_n = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (5.16)$$

Tương tự:

$$x_1 : x_2 : \dots : x_n = k_1 : k_2 : \dots : k_n$$

$$[X_1] : [X_2] : \dots : [X_n] = k_1 : k_2 : \dots : k_n$$

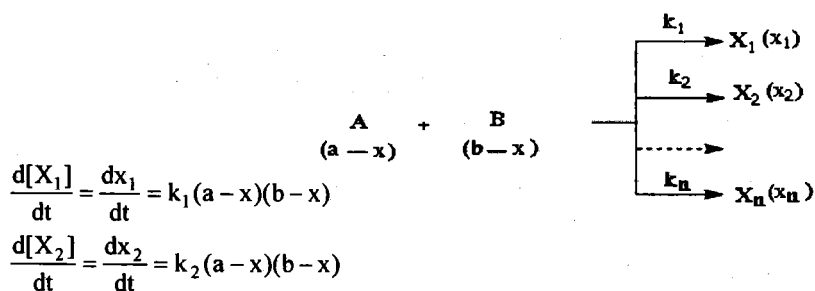
hoặc:

$$\frac{x_1}{k_1} = \frac{x_2}{k_2} = \dots = \frac{x_n}{k_n} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{k_1 + k_2 + \dots + k_n} = \frac{x}{k} \quad (5.17)$$

Tức là:

$$\frac{[X_1]}{k_1} = \frac{[X_2]}{k_2} = \dots = \frac{[X_n]}{k_n} = \frac{x}{k}$$

4.2.2. Phản ứng song song bậc 2



.....

$$\frac{d[X_n]}{dt} = \frac{dx_n}{dt} = k_n(a-x)(b-x)$$

Đặt $k = k_1 + k_2 + \dots + k_n$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

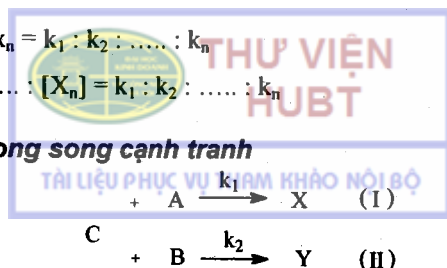
$$k = k_1 + k_2 + \dots + k_n = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{a-x}{b-x} \cdot \frac{b}{a} \quad (5.18)$$

Tương tự:

$$x_1 : x_2 : \dots : x_n = k_1 : k_2 : \dots : k_n$$

$$[X_1] : [X_2] : \dots : [X_n] = k_1 : k_2 : \dots : k_n$$

4.2.3. Phản ứng song song cạnh tranh



$$\left. \begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= \frac{d[X]}{dt} = k_1[A][C] \\ -\frac{d[B]}{dt} &= \frac{d[Y]}{dt} = k_2[B][C] \end{aligned} \right\} \quad (5.19)$$

Biến đổi (5.27) ta được:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[B].d[A]}{[A].d[B]} = \frac{d \ln[A]}{d \ln[B]}$$

$$d \ln[A] = \frac{k_1}{k_2} d \ln[B]$$

Tại $t=0$ nồng độ ban đầu của A là $[A]_0$ và tại thời điểm t là $[A]$

Tại $t=0$ nồng độ ban đầu của B là $[B]_0$ và tại thời điểm t là $[B]$

Lấy tích phân:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d \ln[A] = \frac{k_1}{k_2} \int_{[B]_0}^{[B]} d \ln[B]$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \ln \frac{[B]}{[B]_0}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\ln \frac{[A]}{[A]_0}}{\ln \frac{[B]}{[B]_0}} \quad (5.20)$$

Trường hợp ta quan tâm đến nồng độ sản phẩm phản ứng, từ hệ (5.19) ta có:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{d[X].[A]}{d[Y].[B]}$$

Khi lấy lượng A và B phản ứng lớn hơn rất nhiều so với C ($[A] \gg [C]$ và $[B] \gg [C]$) ta có: $[A] \approx [A]_0$ và $[B] \approx [B]_0$ do đó:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{d[X].[B]_0}{d[Y].[A]_0} \quad \text{và tỷ số} \quad \frac{[B]_0}{[A]_0} = \text{const.}$$

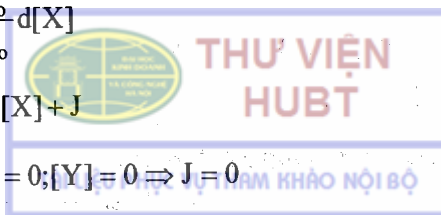
Ta lấy tích phân:

$$\frac{k_1}{k_2} d[Y] = \frac{[B]_0}{[A]_0} d[X]$$

$$\frac{k_1}{k_2} [Y] = \frac{[B]_0}{[A]_0} [X] + J$$

$$\text{Khi } t=0; [X]=0; [Y]=0 \Rightarrow J=0$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[X]}{[Y]} \cdot \frac{[B]_0}{[A]_0}$$



Đo được $[X]$, $[Y]$ ta xác định được k_1/k_2 . Xác định được tỷ số k_1/k_2 sẽ biết được trong hai phản ứng song song phản ứng nào nhanh, phản ứng nào chậm. Ví dụ: $k_1/k_2 > 1 \Rightarrow k_1 > k_2$ thì phản ứng (I) xảy ra nhanh hơn phản ứng (II)

Kết luận

- Trong phản ứng song song tỷ số nồng độ sản phẩm phản ứng là hằng số không phụ thuộc vào thời gian
- Trong phương trình động học bao giờ cũng xuất hiện tổng các hằng số riêng rẽ của mỗi phản ứng thành phần.
- Trong phản ứng song song, phản ứng thành phần nào xảy ra nhanh nhất thì phản ứng đó quyết định tốc độ của toàn bộ phản ứng (ngược với phản ứng nối tiếp).

Ví dụ với phản ứng song song bậc 1:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x)$$

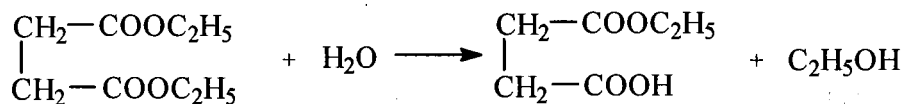
Giả sử $k_1 \gg k_2$ thì $k_1 + k_2 \approx k_1$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x)$$

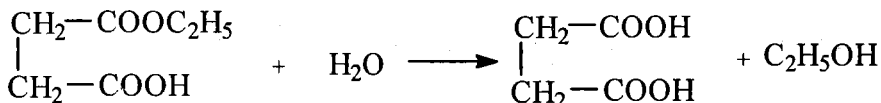
Do đó:

4.3. Phản ứng nối tiếp

Phản ứng nối tiếp là một chuỗi phản ứng đơn giản nối tiếp nhau trong đó chất phản ứng không biến đổi trực tiếp thành sản phẩm cuối cùng mà phải qua một hay nhiều chất trung gian. Các phản ứng thủy phân dieste, trieste là các trường hợp thường gặp của phản ứng nối tiếp:

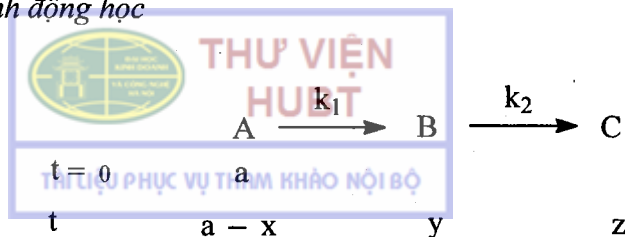


Hợp chất trung gian tạo thành lại tiếp tục bị thủy phân.



Phản ứng nối tiếp một chiều bậc 1

Phương trình động học



(B là sản phẩm trung gian)

Ta có: Do $x = y + z \Rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt}$

Tốc độ mất đi của A: $-\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x) \quad (5.21)$

Tốc độ hình thành C: $\frac{d[C]}{dt} = \frac{dz}{dt} = k_2 y \quad (5.22)$ Tốc độ tích lũy sản phẩm

trung gian B: $\frac{d[B]}{dt} = \frac{dy}{dt} = \frac{d(x - z)}{dt}$

$$\frac{dy}{dt} = k_1(a - x) - k_2 y \quad (5.23)$$

Từ (5.21) ta dễ dàng thu được:

$$k_1 t = \ln \frac{a}{a - x}$$

$$[A] = (a - x) = a.e^{-k_1 t} \Rightarrow x = a.(1 - e^{-k_1 t})$$

Thay vào phương trình (5.23) ta có:

$$\frac{dy}{dt} = k_1.a.e^{-k_1 t} - k_2 y$$

$$\frac{dy}{dt} + k_2 y = k_1.a.e^{-k_1 t}$$

Nhân cả hai vế của phương trình với $(e^{k_2 t} dt)$ ta được:

$$dy.e^{k_2 t} + k_2.y.e^{k_2 t} dt = k_1.a.e^{(k_2 - k_1)t} dt \quad (5.24)$$

Vế trái của (5.24) là đạo hàm đầy đủ của $(y.e^{k_2 t})$. Nghĩa là:

$$d(y.e^{k_2 t}) = k_1.a.e^{(k_2 - k_1)t} dt$$

Lấy tích phân từ 0 đến t tương ứng với cận từ 0 đến y :

$$\int_0^y d(y.e^{k_2 t}) = \int_0^t k_1.a.e^{(k_2 - k_1)t} dt$$

$$y.e^{k_2 t} = \frac{a.k_1}{k_2 - k_1} . e^{(k_2 - k_1)t} - \frac{a.k_1}{k_2 - k_1}$$

$$y = \frac{a.k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Do $x = y + z$ thay $x = a(1 - e^{-k_1 t})$ vào biểu thức của y ở trên ta có:

$$z = a \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_2 t} \right]$$

Hay :

$$z = \frac{a}{k_2 - k_1} \left[k_2 (1 - e^{-k_1 t}) - k_1 (1 - e^{-k_2 t}) \right]$$

Tóm lại đối với phản ứng nối tiếp theo sơ đồ trên ta có:

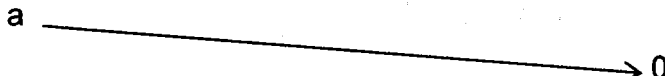
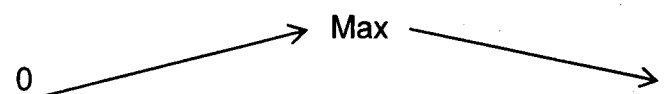
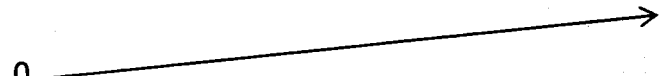
$$[A] = (a - x) = a e^{-k_1 t} \Rightarrow x = a(1 - e^{-k_1 t}) \quad (5.25)$$

$$[B] = y = \frac{a k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (5.26)$$

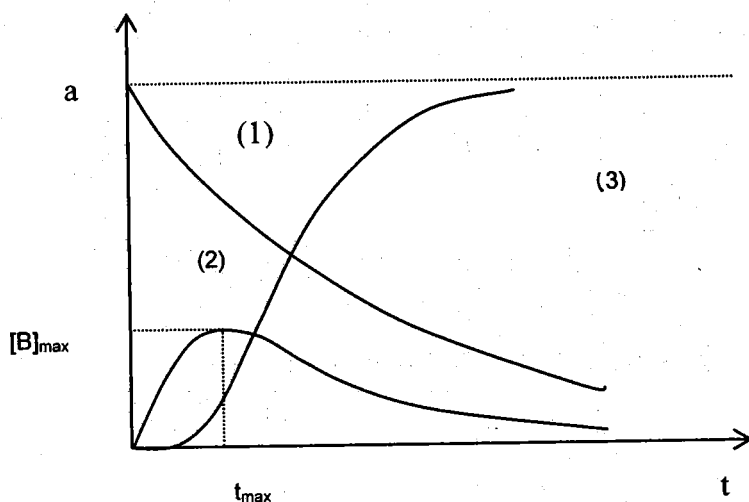
$$[C] = z = \frac{a}{k_2 - k_1} \left[k_2 (1 - e^{-k_1 t}) - k_1 (1 - e^{-k_2 t}) \right] \quad (5.27)$$

Biểu diễn đồ thị các hàm số $[A] = f(t)$; $[B] = f(t)$; $[C] = f(t)$:

Bảng 5.3. Bảng biến thiên đồ thị các hàm số $[A] = f(t)$; $[B] = f(t)$; $[C] = f(t)$

t	
[A] (1)	
[B] (2)	
[C] (3)	





Hình 5.10. Sự thay đổi nồng độ các chất trong phản ứng nối tiếp theo thời gian

Nhận xét: Đường cong số 2 có cực đại, còn đường cong số 3 có hình chữ S, có đoạn trùng trục hoành. Còn đường cong số 1 có dạng tương tự đường cong của phản ứng đơn giản.

Xác định $t_{\max}$ và $[B]_{\max}$

Vị trí đường cong biểu diễn $[B] - t$ có cực đại, do đó điều kiện cho cực đại:

Đạo hàm (5.26) theo t ta có :

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{a \cdot k_1}{k_2 - k_1} (k_2 \cdot e^{-k_2 t} - k_1 \cdot e^{-k_1 t}) = 0 \quad \frac{d[B]}{dt} = 0$$

$$\Rightarrow k_2 \cdot e^{-k_2 t} - k_1 \cdot e^{-k_1 t} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{k_2}{k_1} = e^{(k_2 - k_1)t}$$

$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1} \quad (5.28)$$

Thay $t_{\max}$ vào biểu thức (5.26) ta có:

$$[B]_{\max} = a \cdot \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_2/k_1}{1 - k_2/k_1}} \quad (5.29)$$

Đặt $p = \frac{k_2}{k_1} \Rightarrow [B]_{\max} = a \cdot (p)^{\frac{p}{1-p}}$ ta thấy:

– Nồng độ $[B]_{\max}$ không phụ thuộc vào giá trị riêng rẽ của k_1, k_2 mà tùy thuộc vào tỷ số $\frac{k_2}{k_1}$, tỷ số này càng lớn $[B]_{\max}$ càng bé và ngược lại.

– Nếu k_2 lớn hơn rất nhiều so với k_1 ($k_2 \gg k_1$) thì tỷ số $\frac{k_2}{k_1}$ lớn, nghĩa là sản phẩm trung gian kém bền thì $[B]_{\max}$ bé, khó phát hiện sản phẩm trung gian.

– Nếu $k_2 \ll k_1$ ($\frac{k_2}{k_1}$ bé) nghĩa là sản phẩm trung gian bền thì $[B]_{\max}$ lớn, dễ phát hiện sản phẩm trung gian.

Điểm uốn, gia tốc đầu và thời gian cảm ứng:

* Điểm uốn:

Đường cong số (3) trên hình 5.10 biểu diễn sự phụ thuộc $[C] - f(t)$ đặc trưng cho sự tích lũy sản phẩm cuối theo thời gian. Nó có điểm uốn. Hoành độ của điểm uốn trên đường cong trùng với hoành độ $[B]_{\max}$ tức là: $t_{\text{uốn}} = t_{\max}$.

Chứng minh: điều kiện để cho đường cong $[C] = f(t)$ có điểm uốn là:

$$\frac{d^2[C]}{dt^2} = 0$$

Lấy đạo hàm bậc nhất của (3-13) theo t , ta được:

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{a.k_1.k_2}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Lấy đạo hàm bậc hai:

$$\frac{d^2[C]}{dt^2} = \frac{a.k_1.k_2}{k_2 - k_1} (k_2.e^{-k_2 t} - k_1.e^{-k_1 t})$$

Áp dụng điều kiện trên ta có:

$$k_2.e^{-k_2 t} - k_1.e^{-k_1 t} = 0$$

$$\Rightarrow t_{\text{uốn}} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}$$

So sánh với (5.28) ta có: $t_{\text{uốn}} = t_{\max}$

* Gia tốc đầu:

Sự xuất hiện điểm uốn trên đường cong $[C] = f(t)$ chứng tỏ sản phẩm được hình thành với hiện tượng gia tốc đầu. Thực vậy:

$$v = \frac{d[C]}{dt} = \text{Tốc độ hình thành C}$$

$$\frac{dv}{dt} = \frac{d^2[C]}{dt^2} = \text{Gia tốc hình thành C}$$

Điều kiện $\frac{dv}{dt} = \frac{d^2[C]}{dt^2} = 0$ (để có điểm uốn) đồng thời là điều kiện để tốc độ hình thành cực đại. Có nghĩa là tốc độ hình thành C tăng liên tục từ $v = 0$ đến $v = v_{\max}$ trong khoảng thời gian từ $t = 0$ đến $t = t_{\text{uốn}} = t_{\max}$. Tới đây tốc độ v bắt đầu giảm.

Hiện tượng tốc độ phản ứng tăng trong khoảng thời gian dài hay ngắn nào đó kể từ lúc phản ứng bắt đầu gọi là hiện tượng tăng gia tốc đầu. Hiện tượng này được phản ánh trong qui luật hình chữ S của sự tích lũy sản phẩm cuối của phản ứng. Hình dạng đó của đường cong tích lũy sản phẩm phản ứng là dấu hiệu đặc trưng của phản ứng phức tạp (phản ứng nối tiếp), vì những phản ứng đơn giản tuân theo định luật tác dụng khối lượng của động hoá học. Theo định luật này thì tốc độ phản ứng đạt cực đại ngay lúc bắt đầu phản ứng, vì khi đó nồng độ của các chất phản ứng là lớn nhất, còn suốt trong thời gian phản ứng thì tốc độ phản ứng giảm liên tục.

Tuy nhiên trong thực tế thì chất trung gian B thường hoạt động hơn chất A, $k_2 \gg k_1$ do đó $t_{\max}$ và $v_{\max}$ bé, thành ra $v_{\max}$ có thể đạt ngay tại thời điểm ban đầu của phản ứng ở $t \approx 0$.

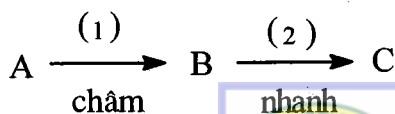
Do vậy, thời gian gia tốc đầu rất ngắn, thực tế bằng không và tốc độ của phản ứng hình thành C tăng đều một cách đơn điệu ngay từ $t \approx 0$. Nói cách khác, hầu như không có điểm uốn nhận thấy rõ rệt trên đường cong.

Thời gian cảm ứng:

Theo tính toán ta thấy rằng với trị số nhỏ của tỷ số k_2/k_1 , thì đường cong $C = f(t)$ thoát đầu thực tế nằm trên trục hoành, tức là sau một thời gian nào đó bắt đầu, nồng độ C vẫn quá nhỏ. Thời gian đó là thời gian cảm ứng. Thời gian cảm ứng có thể dài, ngắn, tùy từng phản ứng.

Phản ứng chậm nhất quyết định tốc độ của toàn bộ phản ứng:

Trở lại sơ đồ phản ứng:



Phản ứng nối tiếp có hai giai đoạn (1) và (2), giai đoạn (1) chậm và giai đoạn (2) nhanh, nghĩa là $k_2 \gg k_1$.

Trở lại hệ thức (5.27): $[C] = z = \frac{a}{k_2 - k_1} \left[k_2 (1 - e^{-k_1 t}) - k_1 (1 - e^{-k_2 t}) \right]$

Khi $k_2 \gg k_1$ thì $k_2 - k_1 \approx k_2$ và $e^{-k_2 t} \rightarrow 0$; $k_1 \rightarrow 0$ (vì giá trị của nó rất nhỏ) lúc đó:
 $[C] \approx a(1 - e^{-k_1 t})$ và $v = k_1(a - x)$

Đây là dạng của phương trình động học phản ứng bậc 1, trong đó hình như chuyển trực tiếp từ A $\rightarrow$ C, tốc độ phản ứng này được đặc trưng bằng k_1 . Như vậy giai đoạn (1) tiêu biểu cho toàn bộ phản ứng nối tiếp, nói cách khác, giai đoạn (1) quyết định tốc độ của toàn bộ phản ứng. Vậy trong phản ứng nối tiếp gồm hai giai đoạn, giai đoạn chậm quyết định tốc độ phản ứng. Nếu phản ứng nối tiếp gồm nhiều giai đoạn thì giai đoạn chậm nhất quyết định tốc độ phản ứng.

5. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN TỐC ĐỘ CỦA PHẢN ỨNG

5.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới tốc độ phản ứng

5.1.1. Hệ số Vant' Hoff

Nhiệt độ có ảnh hưởng rất mạnh tới tốc độ của các phản ứng hoá học. Người ta thấy rằng khi nhiệt độ tăng lên 10°C tốc độ (v) và tương ứng hằng số tốc độ (k) của phản ứng tăng lên từ 2 đến 4 lần, lấy trung bình là 3,3 lần. Để đặc trưng cho ảnh hưởng này ta thường sử dụng đại lượng hệ số nhiệt độ γ_{10} , còn gọi là hệ số Vant' Hoff.

$$\gamma_{10} = \frac{k_{T+10}}{k_T} \quad (5.30)$$

Trong đó: k_T là hằng số tốc độ của phản ứng ở nhiệt độ T

k_{T+10} là hằng số tốc độ của phản ứng đó ở nhiệt độ T+10

$$\gamma_{10} = 2 \div 4$$

Hệ số γ_{10} của phản ứng được xác định bằng thực nghiệm đối với từng phản ứng. Khi biết được γ_{10} và hằng số tốc độ của phản ứng k_1 (ở T_1) của phản ứng, ta có thể tính được hằng số tốc độ của phản ứng này ở bất kỳ nhiệt độ T nào.

$$k_T = k_{T_1} \cdot \gamma_{10}^n \quad (5.31)$$

$$n = \frac{T - T_1}{10}$$

Hệ số Vant' Hoff chỉ đúng trong khoảng nhiệt độ nhất định. Với khoảng nhiệt độ khác, có thể quy tắc này không còn đúng nữa.

5.1.2. Phương trình Arrhenius

Như trên đã đề cập, phương trình kinh nghiệm Vant' Hoff chỉ đúng trong khoảng nhiệt độ hẹp. Một phương trình chính xác và phổ biến hơn để biểu diễn ảnh hưởng của nhiệt độ tới tốc độ của phản ứng là phương trình Arrhenius

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (5.32)$$

Hay: $k = A.e^{-E/RT} \quad (5.33)$

Trong đó E là năng lượng hoạt hoá của phản ứng. Đó là chênh lệch năng lượng tối thiểu của một phân tử so với mức năng lượng phân tử trung bình của chất phản ứng ở nhiệt độ nhất định để phân tử này có khả năng tạo ra phản ứng hóa học.

Để chứng minh cho phương trình này, Arrhenius đã sử dụng phương trình Vant' Hoff về cân bằng hóa học và đề xuất giả thuyết của mình về cơ chế ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng. Các giả định của Arrhenius về ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng được mô tả như sau:

Không phải mọi phân tử đều có khả năng tham gia phản ứng. Chỉ những phân tử có mức năng lượng nhất định mới có khả năng tạo ra phản ứng.

Phản ứng có hai giai đoạn

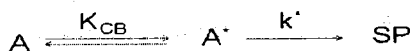
- Tạo ra phân tử ở dạng hoạt hóa A*: đây là phản ứng thuận nghịch, xảy ra nhanh, vì vậy cân bằng luôn được thiết lập.
- Giai đoạn từ dạng hoạt hóa A* chuyển thành sản phẩm là giai đoạn một chiều, chậm.

Nồng độ chất A ở dạng hoạt hóa nhỏ, do vậy không làm thay đổi đáng kể nồng độ chất A ở dạng không hoạt hóa.

Giai đoạn từ dạng hoạt hóa chuyển thành sản phẩm là giai đoạn chậm, không phụ thuộc nhiệt độ.

Từ bốn giả định này, phương trình Arrhenius được chứng minh như sau:

Sơ đồ phản ứng theo Arrhenius có dạng:



Trong đó K_{CB} là hằng số cân bằng của phản ứng thứ nhất, k^* là hằng số tốc độ phản ứng của giai đoạn hai.

Vì giai đoạn 2 là giai đoạn chậm trong hai giai đoạn nối tiếp nhau vì vậy nó quyết định đến tốc độ của toàn bộ quá trình.

$$V = k^* \cdot [A^*]$$

Mặt khác $[A^*] = K_{CB} \cdot [A]$ (do phản ứng thuận nghịch luôn đạt cân bằng):

Vì vậy: $v = k^* \cdot K_{CB} \cdot [A] = k \cdot [A]$ (k là hằng số tốc độ phản ứng được xác định bằng thực nghiệm)

$$k = k^* \cdot K_{CB}$$

Vi phân hai vế theo nhiệt độ ta có:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln K_{CB}}{dT}$$

Theo phương trình Vant'Hoff về cân bằng hóa học ta có:

$$\frac{d \ln K_{CB}}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Xét phản ứng cân bằng ở giai đoạn 1, hiệu ứng nhiệt của phản ứng này chính là mức chênh lệch năng lượng của sản phẩm trung gian dạng hoạt hóa và các phân tử bình thường. Đây cũng chính là năng lượng hoạt hóa của chuỗi phản ứng nói trên. Phân tử A muốn tạo ra được phản ứng phải hấp thụ một năng lượng từ chuyển động nhiệt để chuyển thành dạng hoạt hóa A^* . Do vậy, $\Delta H = E_A$.

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln K_{CB}}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{E_A}{RT^2}$$

Vậy: $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$ Phương trình Arrhenius đã được chứng minh. Đây chính là dạng vi phân của phương trình Arrhenius.

Lấy tích phân hai vế ta được

$$\int d \ln k = \frac{E_A}{R} \cdot \int \frac{dT}{T^2}$$

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

$$k = e^{-\frac{E_A}{RT} + C} = e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot A \quad (A = e^C)$$

Đây là dạng tích phân của phương trình Arrhenius.

5.1.3. Xác định năng lượng hoạt hoá và phương pháp "lão hoá cấp tốc"

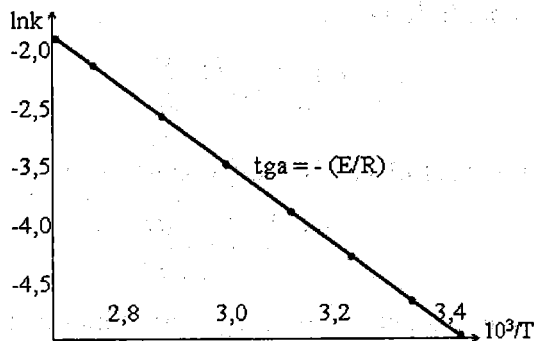
Năng lượng hoạt hoá E là đại lượng quan trọng trong động học các phản ứng hoá học. Để xác định năng lượng hoạt hoá E , người ta thường sử dụng phương trình Arrhenius dạng tích phân (5.32)

$$d \ln k = \frac{E}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln k = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$$

(5.34)

Trong thực nghiệm, hằng số tốc độ của phản ứng được xác định ở một vài nhiệt độ, sau đó lập đồ thị tương quan $\ln k - 1/T$.



Hình 5.11. Xác định năng lượng hoạt hóa bằng phương pháp đồ thị

Năng lượng hoạt hoá E được xác định dựa vào độ dốc của đồ thị biểu diễn tương quan $\ln k$ và $1/T$. Cũng có thể xác định đơn giản bằng cách chỉ xác định hằng số tốc độ k_{T1} và k_{T2} ở 2 nhiệt độ T_1 và T_2

$$\ln k_{T2} = -\frac{E}{RT_2} + C$$

$$\ln k_{T1} = -\frac{E}{RT_1} + C$$

$$\ln \frac{k_{T2}}{k_{T1}} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{k_{T2}}{k_{T1}} = \frac{E}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

Và tính E theo phương trình:

$$E = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{T2}}{k_{T1}} \quad (5.35)$$

Khi đã biết được năng lượng hoạt hoá của phản ứng ta có thể tính được hằng số tốc độ của phản ứng ở những nhiệt độ khác mà không phải làm thí nghiệm. Điều này đặc biệt có ý nghĩa khi nghiên cứu các phản ứng mà ở nhiệt độ thường phản ứng đó xảy ra quá nhanh hoặc quá chậm.

Thuốc thường có tuổi thọ dài hàng năm. Để rút ngắn thời gian nghiên cứu, đánh giá tuổi thọ hóa học của thuốc, người ta có thể dùng phương pháp ngoại suy từ phương trình Arrhenius. Để thực hiện phương pháp này, người ta tiến hành nghiên cứu và xác định động học của phản ứng ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ bảo quản bình thường (50-90°C), xác định hằng số tốc độ k tại 2÷5 nhiệt độ trong khoảng đó, sau đó tính năng lượng hoạt hoá E của phản ứng. Từ kết quả thu được có thể tính toán một cách tương đối chính xác hằng số tốc độ phản ứng, thời gian phân huỷ 50%, phân huỷ 1% phân huỷ 0,1%... Như vậy, phương pháp "lão hoá cấp tốc" có thể dùng trong nghiên cứu độ ổn định của thuốc.

5.2. Ảnh hưởng của chất xúc tác

5.2.1. Đại cương về xúc tác và chất xúc tác

* Các khái niệm, định nghĩa và phân loại

Hiện tượng xúc tác và tự xúc tác: Hiện tượng xúc tác rất phổ biến trong tự nhiên, trong đời sống và trong khoa học kỹ thuật. Từ thời trung cổ, người ta đã biết sử dụng chất xúc tác để tổng hợp ete. Sau đó người ta đã biết sử dụng acid để thủy phân đường từ tinh bột. Tuy nhiên, con người thực sự quan tâm đến xúc tác từ khi phương pháp định lượng hóa học ra đời vào thế kỷ 19. Người ta phát hiện ra rằng, có những phản ứng chỉ xảy ra khi có mặt một số chất nhưng các chất này không bị mất đi trong quá trình phản ứng.

Xúc tác là hiện tượng thay đổi tốc độ của phản ứng khi có mặt của một chất hay một số chất mà các chất này không bị biến đổi về mặt hoá học và lượng trong quá trình phản ứng.

Chất xúc tác là những chất có khả năng làm thay đổi tốc độ phản ứng nhưng không thay đổi về lượng và bản chất hóa học. Chất xúc tác có thể thay đổi về trạng thái vật lý sau phản ứng.

Hiện tượng tự xúc tác xảy ra khi bản thân chất phản ứng hoặc sản phẩm của phản ứng có tác dụng xúc tác cho chính phản ứng đó. Một ví dụ điển hình của hiện tượng tự xúc tác là các phản ứng thủy phân este. Trong các phản ứng này, acid tạo thành sau phản ứng có tác dụng xúc tác cho chính các phản ứng thủy phân.

* Chất kích thích, chất ức chế và chất nhiễm độc xúc tác

Hiệu quả của các chất xúc tác có thể thay đổi khi có mặt một số chất khác. Những chất này không có tác dụng làm thay đổi tốc độ phản ứng, nhưng sự có mặt của chúng có thể làm tăng cường hoặc giảm đi tác dụng của các chất xúc tác. Trường hợp hoạt tính của chất xúc tác được tăng cường, những chất đó gọi là **chất kích thích**. Một số chất có tác dụng giảm hoạt tính của chất xúc tác gọi là **chất ức chế**. Các chất này có vai trò quan trọng trong xúc tác enzym. Một số chất làm mất hoạt tính của chất xúc tác được gọi là **các chất nhiễm độc xúc tác**.

* Phân loại xúc tác:

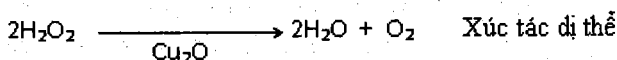
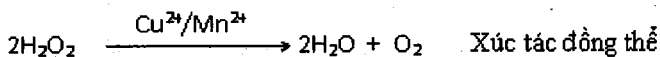
Có 2 cách phân loại xúc tác

Phân loại theo trạng thái vật lý: Xúc tác được chia thành: Xúc tác đồng thể và xúc tác dị thể.

Trong hiện tượng xúc tác đồng thể chất xúc tác và chất phản ứng cùng pha với nhau, toàn bộ hệ phản ứng là một pha, đồng nhất về thành phần và tính chất. Phản ứng hóa học xảy ra trong toàn hệ.

Trong xúc tác dị thể chất xúc tác và chất phản ứng khác pha nhau: chất xúc tác là chất rắn còn chất phản ứng có thể là khí hoặc dung dịch lỏng, phản ứng hoá học xảy ra trên bề mặt chất xúc tác.

Ví dụ phản ứng phân huỷ dung dịch hydro peroxid có thể được xúc tác bởi các ion kim loại nặng như Cu^{2+} , Mn^{2+} ... đó là xúc tác đồng thể, và cũng có thể được xúc tác bởi bột oxid đồng (I) Cu_2O .



Phân loại theo tác dụng: Đứng trên quan điểm này có thể chia xúc tác thành *xúc tác dương* và *xúc tác âm*. Những chất làm tăng tốc độ phản ứng được gọi là xúc tác dương, những chất làm giảm tốc độ phản ứng thì gọi là xúc tác âm.

Các chất xúc tác dương thường gọi tắt là chất xúc tác. Chất xúc tác âm thường được gọi ngắn gọn là chất ức chế.

Thực chất tác dụng của các chất xúc tác âm là làm giảm hoạt tính của xúc tác dương hoặc làm tắt một giai đoạn trong chuỗi phản ứng dây chuyền. Cơ chế hoạt động của chúng khác nhau tùy thuộc vào mỗi chất, mỗi phản ứng.

Những đặc điểm của xúc tác

Chất xúc tác chỉ có thể làm tăng tốc độ của những phản ứng vốn dĩ có khả năng xảy ra, nó không có khả năng biến một phản ứng không thể thành có thể.

Theo nhiệt động lực học, một phản ứng chỉ có thể xảy ra được nếu có biến thiên năng lượng tự do Gibbs âm ($\Delta G < 0$) trong điều kiện đẳng áp đẳng nhiệt, hoặc biến thiên năng lượng tự do Helmholtz âm ($\Delta F < 0$) trong điều kiện đẳng tích đẳng nhiệt. Giá trị ΔG và ΔF chỉ cho thông tin về khả năng tự xảy ra của phản ứng. Các đại lượng này không liên quan đến tốc độ phản ứng.

Nếu một phản ứng đã có $\Delta G > 0$ hay $\Delta F > 0$ thì không một chất xúc tác nào có thể làm cho phản ứng xảy ra được. Người ta còn nói chất xúc tác không đưa năng lượng vào phản ứng, không cung cấp năng lượng cho phản ứng.

Với phản ứng thuận nghịch, chất xúc tác làm tăng tốc độ đạt đến cân bằng của phản ứng nhưng không làm chuyển dịch cân bằng của phản ứng.

Nói cách khác, chất xúc tác làm tăng tốc độ của cả 2 chiều: chất xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng thuận lên bao nhiêu lần thì cũng làm tăng tốc độ của phản ứng nghịch lên bấy nhiêu lần. Nếu ký hiệu k_1 là hằng số tốc độ của phản ứng thuận, k_2 là hằng số tốc độ của phản ứng nghịch, K là hằng số cân bằng thì khi không có xúc tác:

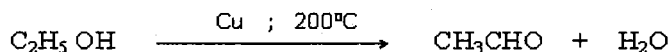
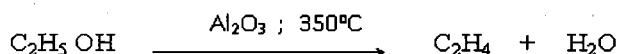
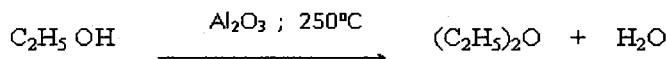
$$K = \frac{k_1}{k_2}$$

Khi có xúc tác các hằng số nhận giá trị k'_1 và k'_2 , K' , n là hệ số tăng tốc độ thì $k'_1 = n.k_1$; $k'_2 = n.k_2$

$$K' = \frac{k_1'}{k_2'} = \frac{nk_1}{nk_2} = K$$

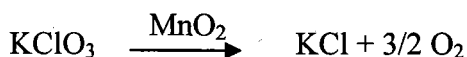
Chất xúc tác có tính chọn lọc cao:

Mỗi chất xúc tác chỉ đặc hiệu với một vài phản ứng và mỗi phản ứng đòi hỏi một chất xúc tác riêng, ở những điều kiện nhất định. Trong phản ứng, từ các chất ban đầu có thể tạo ra nhiều loại sản phẩm, nếu sử dụng các chất xúc tác thích hợp và điều kiện thí nghiệm hợp lý ta có thể điều chỉnh hướng cho phản ứng xảy ra theo mong muốn. Ví dụ phản ứng oxy hoá alcol etylic sau đây :



Chất xúc tác không bị mất đi, không bị biến đổi về mặt hoá học khi xúc tác cho phản ứng. Tuy nhiên, chất xúc tác có thể bị thay đổi về trạng thái vật lý. Do không bị mất đi trong phản ứng nên chỉ cần một lượng nhỏ chất xúc tác cũng có thể giúp cho một lượng lớn chất phản ứng biến đổi và tạo ra một lượng lớn sản phẩm. Chất xúc tác hoạt động theo cơ chế tuần hoàn.

5.2.2. Xúc tác đồng thể

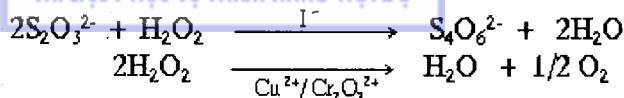


** Những phản ứng xúc tác đồng thể thường gặp*

Xúc tác đồng thể là quá trình xúc tác mà chất xúc tác và chất phản ứng cùng pha. Toàn bộ hệ phản ứng là đồng nhất.

Phản ứng xúc tác đồng thể thường có thể xảy ra trong pha khí hay trong dung dịch.

Những phản ứng trong pha khí như phản ứng oxy hoá SO_2 , oxy hoá CO thành CO_2 với chất xúc tác là khí NO, phản ứng phân huỷ nhiệt các ether, các aldehyd với sự xúc tác của hơi iod. Các phản ứng xúc tác đồng thể trong dung dịch có thể kể đến là phản ứng oxy hoá ion thiousulphat bằng H_2O_2 với xúc tác là ion I^- , phản ứng phân huỷ H_2O_2 với xúc tác là các ion kim loại nặng Cu^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , các phản ứng thủy phân đường, thủy phân este, thủy phân amid với xúc tác là các acid.



** Lý thuyết về xúc tác đồng thể*

Với những phản ứng xúc tác đồng thể ta dễ dàng xác định được *năng lượng hoạt hoá (E) của phản ứng*. Thực tế cho thấy năng lượng hoạt hoá của phản ứng có xúc tác thấp hơn trong trường hợp không có xúc tác như nêu trên bảng 5.4.

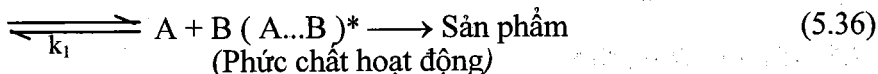
Bảng 5.4. Năng lượng hoạt hoá (E) của phản ứng phân huỷ nhiệt các ether (đơn vị: kcal)

Ether bị phân huỷ	E (không xúc tác)	E ^{xt} (có xúc tác)	ΔE = E - E ^{xt}
Methylethyl ether	54,5	38,0	16,5
Diethyl ether	53,0	34,3	18,7
Diisopropyl ether	61,0	28,5	32,5

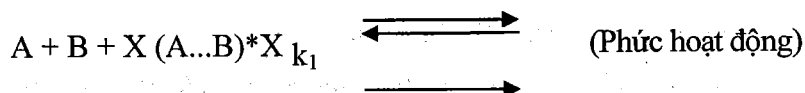
Năm 1926 Spitalsky đã nêu ra *lý thuyết về xúc tác đồng thể* gồm những điểm chính là:

- Chất xúc tác tương tác với chất phản ứng để tạo thành phức chất trung gian hoạt động kém bền.
- Quá trình hình thành phức chất là quá trình thuận nghịch và xảy ra nhanh.
- Sự phân huỷ phức chất tạo sản phẩm và giải phóng chất xúc tác xảy ra chậm.
- Tốc độ của toàn bộ phản ứng tỷ lệ thuận với nồng độ phức chất và tốc độ giai đoạn phân huỷ phức trung gian hoạt động để tạo ra sản phẩm.

Xét phản ứng giữa 2 chất A và B. Khi không có chất xúc tác, theo thuyết phức chất hoạt động ta có sơ đồ phản ứng:



Trong trường hợp phản ứng có chất xúc tác (ký hiệu X) thì theo thuyết Spitalsky quá trình phản ứng được biểu diễn:

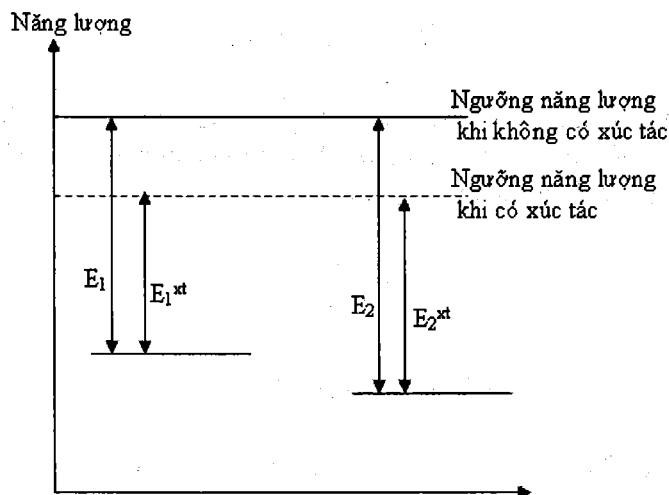


Sự tạo thành phức chất hoạt động có sự tham gia của chất xúc tác đã làm cho năng lượng hoạt hoá của phản ứng giảm đi. Sự thay đổi đó được trình bày trên hình 5.12.

Trên đó, ngưỡng năng lượng khi không có xúc tác chính là thế năng tối thiểu của quá trình tạo phức chất hoạt động (A...B)* theo thuyết phức chất hoạt động Eyring. Còn mức năng lượng khi có xúc tác là năng lượng tối thiểu của quá trình tạo phức chất hoạt động (A...B)*X. Ký hiệu E₁ và E₂ là năng lượng hoạt hoá của phản ứng thuận và nghịch khi không có xúc tác. E₁^{xt} và E₂^{xt} là của trường hợp có xúc tác.

Về mặt động học, các phản ứng xúc tác đồng thể có tốc độ (v) và hằng số tốc độ (k) tăng lên so với trường hợp không có xúc tác theo tỷ lệ thuận với nồng độ chất xúc tác. Điều đó có nghĩa là trong cùng điều kiện nhiệt độ, nồng độ chất phản ứng thì k^{xt} = k. C_{xt}.

Trong đó k^{xt} là hằng số tốc độ của phản ứng khi có mặt chất xúc tác, k là hằng số tốc độ phản ứng khi không có xúc tác, C_{xt} là nồng độ chất xúc tác.



Hình 5.12. Sự thay đổi mức năng lượng và năng lượng hoạt hóa của phản ứng khi có xúc tác

5.2.3. Xúc tác acid – base

Tốc độ của nhiều phản ứng hoá học thường tăng lên nếu trong hệ có mặt acid hay base. Đó là những phản ứng thủy phân các este, amid, acetal... Các dung dịch thuốc thường được bào chế trong các dung dịch đệm khác nhau. Trong một số trường hợp, tốc độ phản ứng không phụ thuộc vào nồng độ của các acid hoặc mà chỉ phụ thuộc vào giá trị pH của dung dịch. Trong các trường hợp này, phản ứng được xúc tác đặc hiệu bởi ion H^+ và ion OH^- , người ta gọi là hiện tượng xúc tác acid - base đặc hiệu. Trong nhiều trường hợp khác, tốc độ của các phản ứng không chỉ phụ thuộc vào nồng độ ion H^+ và ion OH^- mà còn phụ thuộc vào nồng độ của các acid và base, gọi là xúc tác acid - base mở rộng.

* Xúc tác acid - base đặc hiệu

Trong trường hợp này, chỉ có ion H^+ và ion OH^- có tác dụng xúc tác cho phản ứng. Một ví dụ điển hình của xúc tác đặc hiệu acid – base là xúc tác H^+ và OH^- đối với phản ứng thủy phân của các ester.

Trong môi trường acid, chúng ta có thể coi phản ứng thủy phân A gồm hai giai đoạn:



Trong mô hình phản ứng này, phản ứng tạo phức trung gian (1) là phản ứng thuận nghịch và phản ứng chuyển hoá từ phức trung gian thành sản phẩm SP (2) là phản ứng một chiều. Như vậy, sản phẩm của phản ứng không có khả năng tham gia phản ứng ngược trở lại để tạo ra ester.

Theo động học của phản ứng, có thể tính tốc độ phản ứng theo biểu thức sau:

$$\frac{dP}{dt} = k.[AH^+].[W] \quad (5.37)$$

Theo thuyết xúc tác đồng thể, phản ứng (1) xảy ra nhanh, phản ứng (2) xảy ra chậm. Do vậy nồng độ của phức trung gian AH^+ luôn cân bằng với nồng độ của A và H^+ theo cân bằng của phản ứng thuận nghịch (1).

$$K = \frac{[AH^+]}{[A].[H^+]} \quad (5.38)$$

Do vậy: $[AH^+] = K[A].[H^+] \quad (5.39)$

Từ (5.37) và (5.39) ta có: $\frac{dP}{dt} = k.K[A].[H^+].[W]$

Nồng độ nước không thay đổi trong quá trình phản ứng. Nếu ký hiệu $k_a = k.K.[W]$

Ta có: $\frac{dP}{dt} = k_a.[A].[H^+] \quad (5.40)$

Sự có mặt của nồng độ H^+ trong phương trình động học của phản ứng thủy phân chất A chứng tỏ đây là phản ứng được xúc tác đặc hiệu bởi ion H^+ .

Nghiên cứu hiện tượng thủy phân của các ester với xúc tác acid ở các nồng độ H^+ khác nhau (bằng cách thực hiện phản ứng trong các hệ đệm khác nhau) ta có mô hình phụ thuộc giữa tốc độ phản ứng vào pH. Tại mỗi môi trường pH nhất định, phản ứng tuân theo quy luật động học bậc nhất:

$$\frac{dP}{dt} = k_{obs}.[A] \quad (5.41)$$

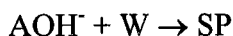
Trong đó k_{obs} là hằng số tốc độ phản ứng mà chúng ta tính được bằng thực nghiệm theo phương trình động học của phản ứng.

Từ (5.40) và (5.41) ta có: $k_{obs} = k_a.[H^+] \quad (5.42)$

Do vậy: $\lg k_{obs} = \lg k_a + \lg[H^+]$

$$\lg k_{obs} = \lg k_a - pH \quad (5.43)$$

Như vậy, sự phụ thuộc của $\lg k_{obs}$ vào pH là tuyến tính với hệ số góc là -1. Xét trường hợp phản ứng thủy phân ester A với xúc tác ion OH^- đặc hiệu. Chúng ta có thể coi phản ứng thủy phân A gồm hai giai đoạn:



Tương tự như phản ứng xúc tác ion H^+ đặc hiệu, ta có:

$$\frac{dP}{dt} = k_b \cdot [A] \cdot [OH^-] \quad (5.44)$$

Trong các hệ đệm, phản ứng tuân theo quy luật động học bậc nhất:

$$\frac{dP}{dt} = k_{obs} \cdot [A] \quad (5.45)$$

Trong đó k_{obs} là hằng số tốc độ phản ứng tính được bằng thực nghiệm.

Từ (5.44) và (5.45) ta có: $k_{obs} = k_b \cdot [OH^-]$

Tại một điều kiện nhất định, tích nồng độ của ion H^+ và ion OH^- là một hằng số K_W .

$$K_W = [H^+] \cdot [OH^-]$$

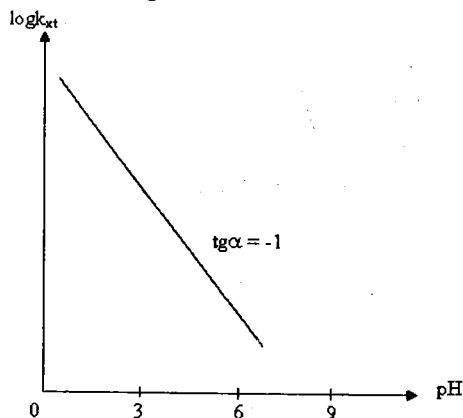
$$k_{obs} = \frac{k_b \cdot K_W}{[H^+]}$$

Do vậy:

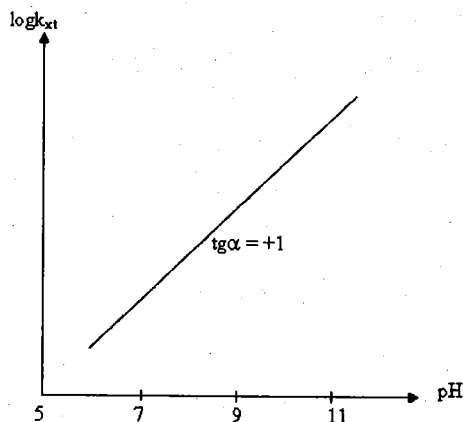
$$\lg k_{obs} = \lg(k_b \cdot K_W) - \lg[H^+]$$

$$\lg k_{obs} = \lg(k_b \cdot K_W) + pH \quad (5.46)$$

Biểu thức (5.46) cho thấy sự phụ thuộc của $\lg k_{obs}$ vào pH của dung dịch là tuyến tính với hệ số góc là +1



a- Xúc tác acid



b- Xúc tác base

Hình 5.13. Ảnh hưởng của pH tới hằng số tốc độ phản ứng

Trái với trường hợp xúc tác acid, những phản ứng xúc tác base có đồ thị ($\lg k^x$ - pH) là đường thẳng với độ dốc +1 ($\text{tg} \alpha = +1$) như trên hình 5.13.

Trong một số trường hợp, hợp bản thân phản ứng có thể tự xảy ra trong môi trường nước và tốc độ phản ứng hầu như không phụ thuộc vào nồng độ H^+ và OH^- trong một khoảng pH nhất định. Điều đó chứng tỏ rằng xúc tác của dung môi chiếm ưu thế trong khoảng pH đó.

Sự xúc tác của dung môi có tác động đồng thời với sự xúc tác đặc hiệu của ion H^+ hoặc ion OH^- , đặc biệt là trong các vùng pH có cả xúc tác đặc hiệu ion và xúc tác của dung môi. Các chất xúc tác đều cùng làm tăng một sản phẩm tạo thành. Động học của phản ứng tại khoảng pH này có thể được biểu diễn như sau:

$$\frac{dP}{dt} = (k_0 + k_a[H^+]) \cdot [A]$$

hoặc
$$\frac{dP}{dt} = (k_0 + k_b[OH^-]) \cdot [A]$$

Chúng ta có thể biểu diễn sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng xúc tác acid-base đặc hiệu bằng qui luật động học chung như sau:

$$\frac{dP}{dt} = (k_0 + k_a[H^+] + k_b[OH^-]) \cdot [A] \quad (5.47)$$

Tại vùng pH thấp, giá trị $k_a[H^+]$ lớn hơn giá trị k_0 và $k_b[OH^-]$, phản ứng gần như xúc tác đặc hiệu bởi ion H^+ . Tương tự như vậy, tại vùng pH cao, phản ứng xúc tác đặc hiệu bởi ion OH^- . Khi nồng độ H^+ và OH^- nhỏ, hoặc các giá trị $k_a[H^+]$ và $k_b[OH^-]$ không đáng kể so với giá trị k_0 , phản ứng tự xúc tác bởi dung môi.

** Xúc tác acid – base mở rộng (xúc tác chung acid-base)*

Trong rất nhiều trường hợp, người ta thường dùng các hệ đệm để duy trì pH của các dạng thuốc. Ngoài ảnh hưởng của pH đến tốc độ phản ứng, thành phần của các hệ đệm cũng có khả năng xúc tác cho phản ứng. Các trường hợp này gọi là xúc tác acid – base mở rộng.

Trong trường hợp xúc tác acid base mở rộng, ảnh hưởng của pH đến tốc độ phản ứng sai lệch so với các công thức (5.43) và (5.46). Ngoài xúc tác đặc hiệu bởi ion H^+ và OH^- phản ứng được xúc tác bởi các acid và base mở rộng dạng HAc hoặc Ac^- .

Như vậy trong trường hợp chung, phản ứng được xúc tác bởi acid – base mở rộng, qui luật động học của phản ứng sẽ có dạng:

$$k = k_0 + k_a[H^+] + k_b[OH^-] + k_{HAc} \cdot [HAc] + k_{Ac} \cdot [Ac^-]$$

Trong đó k_{HAc} và k_{Ac} là hằng số đặc trưng cho khả năng xúc tác của acid và base tương ứng.

Năm 1928, dựa trên các số liệu thực nghiệm về xúc tác acid và base mở rộng, Brondsted đã thiết lập được quan hệ giữa hệ số xúc tác với lực acid và lực base của acid và base mở rộng dựa trên hằng số phân ly K_i . Mỗi quan hệ của các hệ số xúc tác và hằng số phân ly của acid và base yếu được biểu diễn qua phương trình:

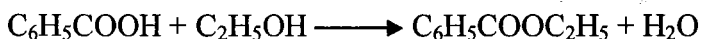
$$k_{ACH} = a \cdot K_i^\alpha \quad k_{Ac} = b \cdot K_i^\beta$$

Trong đó a, b, α, β là các hằng số đặc trưng cho phản ứng mà không phụ thuộc vào chất xúc tác. Các giá trị này phụ thuộc vào nhiệt độ và dung môi của phản ứng.

*** Hiện tượng tự xúc tác**

Trong một số trường hợp, chất tham gia phản ứng hoặc sản phẩm tạo thành sau phản ứng là các acid, base. Ngoài vai trò tham gia vào phản ứng, các acid và base này còn có vai trò xúc tác cho chính phản ứng đó. Hiện tượng mà chất tham gia phản ứng hoặc sản phẩm của phản ứng có khả năng xúc tác cho chính phản ứng đó được gọi là hiện tượng tự xúc tác.

Ví dụ phản ứng:



Ở đây acid benzoic vừa đóng vai trò chất phản ứng vừa đóng vai trò chất xúc tác. Nếu ta lấy ethanol với lượng dư, gọi a là nồng độ ban đầu của acid, x là nồng độ este tạo thành thì tốc độ phản ứng được thiết lập theo phương trình hóa học nêu trên là:

$$v = \frac{dx}{dt} = k \cdot C_{\text{ethanol}} \cdot C_{\text{acid}}$$

với $C_{\text{ethanol}} = \text{const}$. Đặt $kC_{\text{ethanol}} = k'$, $C_{\text{acid}} = (a - x)$ thì:

$$v = \frac{dx}{dt} = k'(a - x)$$

$$k' = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}$$

Như vậy, tốc độ phản ứng giảm tuyến tính cùng với nồng độ acid $(a-x)$ như phương trình động học của phản ứng bậc nhất. Tuy nhiên, kết quả thực nghiệm cho thấy phương trình trên không phù hợp. Kết quả thực nghiệm đã chứng minh phương trình động học của phản ứng trên có dạng:

$$v = \frac{dx}{dt} = (k_0 + k_{xt}(a - x))(a - x)$$

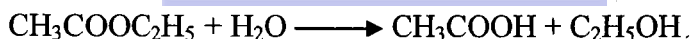
Tuy nhiên do $k_0 \ll k_{xt}(a-x)$ nên

$$v = \frac{dx}{dt} = k_{xt}(a - x)^2$$

Tốc độ phản ứng giảm theo lũy thừa bậc hai của nồng độ acid benzoic. Giải phương trình vi phân trên ta được phương trình:

$$k_{xt} = \frac{x}{t \cdot a(a - x)}$$

Một ví dụ khác, phản ứng thủy phân este etyl acetat:



Acid acetic tạo thành có vai trò xúc tác cho phản ứng thủy phân este ethyl acetat. Phương trình động học có dạng:

$$v = \frac{dx}{dt} = (k_0 + k_{xt} \cdot x)(a - x)$$

Tốc độ phản ứng lúc đầu chậm, sau đó tăng dần. Tốc độ phản ứng tăng đến khi đạt giá trị cực đại nhất định, sau đó lại giảm dần.

6. ĐỘNG HÓA HỌC CÁC PHẢN ỨNG DỊ THỂ

6.1. Đại cương động học các phản ứng dị thể

Phản ứng dị thể: là phản ứng giữa các chất tồn tại ở các pha khác nhau (các chất trong pha khí phản ứng với các chất trong pha rắn, các chất trong pha lỏng phản ứng với các chất trong pha khí...). Trong đó phản ứng dị thể xảy ra trong pha rắn đóng một vai trò quan trọng trong ngành Dược bởi thuốc dạng rắn là dạng bào chế phổ biến nhất. Chính vì vậy nghiên cứu động học quá trình dị thể đặc biệt là quá trình phân hủy thuốc dạng rắn mang lại nhiều ý nghĩa và ứng dụng.

Phân loại các phản ứng dị thể:

Có 2 cách phân loại: Phân loại theo trạng thái vật lý của các sản phẩm phân hủy và theo nguyên nhân gây ra quá trình phân hủy.

– Phân loại theo trạng thái vật lý của các sản phẩm phân hủy: Phản ứng dị thể được chia ra làm 6 loại:

Rắn → Rắn + Rắn

Rắn → Rắn + Khí

Rắn → Rắn + Lỏng

Rắn → Lỏng + Khí

Rắn → Lỏng + Lỏng

Rắn → Khí + Khí

Trong các nghiên cứu về độ ổn định thuốc rắn, hay gặp phản ứng 4 và 5.

– Phân loại theo nguyên nhân gây ra quá trình phân hủy, các phản ứng dị thể và các phản ứng phân hủy thuốc rắn được chia làm 4 loại:

+ Phân hủy do hơi ẩm: Là quá trình phân hủy xảy ra khi thuốc được tiếp xúc với hơi ẩm không khí.

+ Phân hủy do quá trình oxy hóa: Là quá trình phân hủy xảy ra khi thuốc được tiếp xúc với oxy không khí.

+ Phân hủy do ánh sáng: Quá trình phân hủy này thường chỉ xảy ra trên bề mặt.

+ Phân hủy do nhiệt độ.

Ngoài ra, với những thuốc thành phẩm trong đó dược chất được kết hợp với những tá dược khác nhau thì quá trình phân hủy phức tạp hơn nhiều. Trong những trường hợp này dược chất bị phân hủy còn là do sự tương tác giữa dược chất – dược chất, giữa dược chất - tá dược, thậm chí những sản phẩm phân hủy lại đóng vai trò là xúc tác cho quá trình phân hủy dược chất.

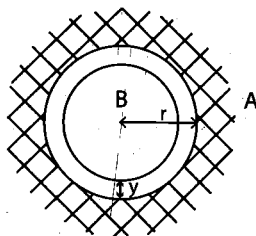
6.2. Phương trình động học phân hủy thuốc dạng rắn

Phương trình động học mô tả quá trình phân hủy thuốc dạng lỏng thường được xác định bằng cách thay thế các dữ liệu thực nghiệm để tìm phương trình phù hợp. Việc xác định phương trình động học phân hủy thuốc dạng rắn cũng dựa trên nguyên tắc đó, phương trình động học và hằng số tốc độ phản ứng phân hủy thuốc dạng rắn được xác định bằng cách so khớp số liệu thực nghiệm thu được với phương trình kinh nghiệm hoặc những phương trình biết trước.

Trong phần này, chúng tôi giới thiệu một số phương trình kinh nghiệm và các phương trình thường dùng trong nghiên cứu độ ổn định thuốc dạng rắn.

6.2.1. Phương trình Jander

Áp dụng cho mô hình chất B phân tán trong lòng chất A



Hình 5.14. Mô hình phân hủy chất B phân tán trong lòng chất A

Chất B có dạng hình cầu (hình 5.14), bán kính r . Ban đầu, phản ứng giữa chất B và chất A xuất hiện trên bề mặt chất B, theo thời gian chất B bị phân hủy càng nhiều và ăn sâu vào lòng hạt cầu B. Giả sử tại thời điểm t , bề dày phân hủy hạt cầu B là y và tỷ lệ phân hủy chất B là x , thì x và y tuân theo phương trình:

$$x = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 - \frac{4}{3}\pi(r-y)^2}{\frac{4}{3}\pi r^3}$$

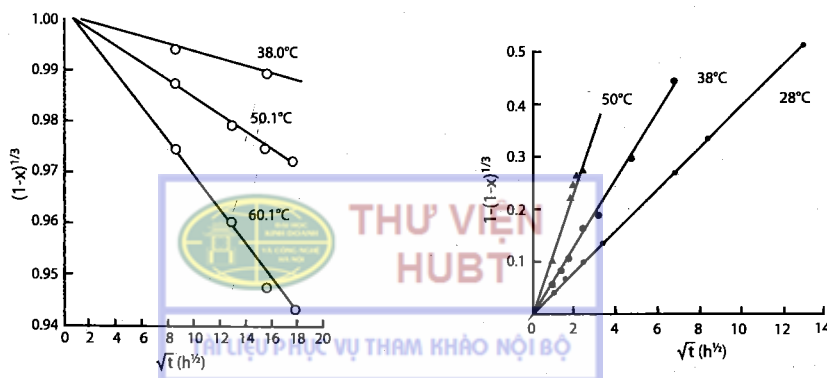
$$y = [r[(1-x)^{1/3}]]^2$$

Hằng số tốc độ phân hủy chất B được xác định theo phương trình Jander:

$$kt = [r[(1-x)^{1/3}]]^2 \quad (5.48)$$

Ví dụ 1: Quá trình phân hủy của các tiểu phân thiamin phosphat đã được đông khô. Nghiên cứu quá trình phân hủy thiamin phosphat đông khô ở các nhiệt độ 38°C , 50°C , 60°C . Lấy các dữ liệu thực nghiệm thu được ở các nhiệt độ so sánh với phương trình Jander, thấy tương quan giữa $\sqrt{t}$ và $(1-x)^{1/3}$ là đường thẳng (hình 5.15a). Chứng tỏ phương trình động học mô tả quá trình phân hủy tiểu phân thiamin phosphat tuân theo phương trình Jander.

Ví dụ 2: Quá trình phân hủy của propanthelin bromid với sự có mặt của gel $\text{Al}(\text{OH})_3$. Nghiên cứu ở 3 nhiệt độ 28°C , 38°C và 50°C (hình 5.15b), người ta thấy dữ liệu thực nghiệm thu được trùng khớp với phương trình Jander. Vì vậy phương trình động học mô tả quá trình phân hủy propanthelin bromid trong điều kiện này tuân theo phương trình Jander



a- Phân hủy thiamin phosphat đông khô b. Phân hủy propanthelin bromide có mặt của gel $\text{Al}(\text{OH})_3$

Hình 5.15. Một số quá trình phân hủy tuân theo phương trình Jander

6.2.2. Các phản ứng tự xúc tác do có sự hình thành của các trung tâm xúc tác

Trung tâm xúc tác là các phần khuyết tật của tinh thể chất rắn, các phản ứng hóa học có khuynh hướng diễn ra tại các trung tâm này. Phản ứng tự xúc tác bởi các trung tâm xúc tác là phản ứng khi diễn ra sẽ làm xuất hiện phần khuyết tật của tinh thể (các trung tâm xúc tác) và chính các trung tâm xúc tác này lại trở lại đóng vai trò làm xúc tác cho phản ứng.

Khi một phản ứng phân hủy được xúc tác bởi sự hình thành và gia tăng của trung tâm xúc tác thì đường cong phân hủy có dạng hình chữ S và tốc độ phân hủy phụ thuộc vào tốc độ hình thành của trung tâm xúc tác, được biểu diễn theo phương trình:

$$\frac{dx}{dt} = kx^l (1-x)^m t^n \quad (5.49)$$

Trong đó:

- x: Lượng chất phân hủy tại thời gian t
- k: Hằng số tốc độ của phản ứng phân hủy
- l, m, n: Hằng số

* Phương trình mô tả giai đoạn đầu của phản ứng tự xúc tác

Trong giai đoạn đầu của phản ứng tự xúc tác, tốc độ của các phản ứng tự xúc tác tỷ lệ thuận với số trung tâm xúc tác. Khi các phản ứng hóa học xảy ra làm xuất hiện các phần khuyết tật của tinh thể (các trung tâm xúc tác) và theo thời gian các trung tâm xúc tác được tăng sinh càng nhiều. Khi này, số các trung tâm xúc tác tăng lên sẽ làm tăng tốc độ phản ứng.

Trong giai đoạn đầu, tốc độ phản ứng tự xúc tác bởi các trung tâm xúc tác được tính theo phương trình:

$$\frac{dx}{dt} = k.t^n \text{ hay } x = k.t^n \quad (5.50)$$

Phương trình (5.50) chính là phương trình (5.49) khi $l = m = 0$

Một số ví dụ:

- Quá trình thủy phân meclofenoxat.HCl ở trạng thái rắn
- Quá trình thủy phân propanthelin.HBr

* Phương trình Prout-Tompkins

Khi đã có quá nhiều trung tâm xúc tác thì tốc độ hình thành các trung tâm xúc tác mới sẽ bị giảm đi và do đó ảnh hưởng tới tốc độ của phản ứng tự xúc tác. Tốc độ của phản ứng tự xúc tác lúc này được tính theo phương trình:

$$\frac{dx}{dt} = kx(1-x) \text{ gọi là phương trình Prout-Tompkins (5.51)}$$

Phương trình Prout-Tompkins chính là phương trình (5.49) khi $l = m = 1$ và $n = 0$.

Một số ví dụ:

- Quá trình phân hủy của KMnO_4 dưới tác động của nhiệt.
- Quá trình phân hủy aspirin rắn trong môi trường hiếm khí.

$$\text{Phương trình Kawakita} \quad \frac{dx}{dt} = kx^l (1-x) \quad (5.52)$$

Phương trình Kawakita chính là phương trình (5.49) khi $m = 1$ và $n = 0$

Ví dụ: động học quá trình phân hủy Fe_2O_3 tuân theo phương trình Kawakita, trong đó các giá trị l phụ thuộc vào nhiệt độ.

$$\text{Phương trình Avrami } \frac{dx}{dt} = k(1-x).t^n \text{ hay } -\ln(1-x) = k'.t^n \quad (5.53)$$

Phương trình Avrami chính là phương trình (5.49) khi $l=0$ và $m=1$

Ví dụ: Động học phản ứng giữa hai chất rắn ZnO và BaCO_3 đã được chứng minh tuân theo phương trình Avrami

6.2.3. Phương trình Bawn

Phương trình Bawn áp dụng cho các phản ứng tạo sản phẩm phân hủy là chất lỏng và chất khí. Khi tạo các sản phẩm phân hủy này, dược chất sẽ tồn tại ở 2 dạng là dạng chất rắn ban đầu và dạng lỏng do được hòa tan trong sản phẩm phân hủy. Do đó tốc độ của phản ứng phân hủy thuốc sẽ bằng tổng của tốc độ phân hủy chất ở trạng thái rắn và tốc độ phân hủy chất ở trạng thái lỏng và được tính theo phương trình:

$$\frac{dx}{dt} = k_s(1-x-S.x) + k_l.Sx \quad (5.54)$$

Trong đó:

- S : là độ tan của dược chất rắn ban đầu trong chất lỏng-sản phẩm phân hủy.
- K_s và k_l là hằng số tốc độ phân hủy của dược chất ở trạng thái rắn và trạng thái lỏng.
- x : tỷ lệ dược chất phân hủy.

6.2.4. Phương trình Leeson-Mattocks

Dược chất rắn được bảo quản trong điều kiện nhiệt độ phòng, theo thời gian trên bề mặt của nó sẽ xuất hiện lớp hơi ẩm do được hấp thụ từ môi trường. Dược chất sẽ được hòa tan trong lớp ẩm này và xảy ra quá trình phân hủy. Phương trình Leeson-Mattocks áp dụng cho mô hình phân hủy trong đó dược chất phân hủy trong lớp hơi ẩm được hấp thụ từ môi trường và tốc độ phân hủy được tính bằng:

$$\frac{dx}{dt} = kVD \quad (5.55)$$

Trong đó: x - lượng dược chất phân hủy, k - hằng số tốc độ phân hủy, V - thể tích lớp hơi ẩm, D - nồng độ dược chất.

Một số ví dụ:

- Quá trình oxy hóa sulpyrin với sự có mặt của hơi ẩm.
- Quá trình decarboxy hóa acid 4-aminosalicylic

6.2.5. Phương trình Weibull

Xây dựng phương trình động học mô tả quá trình phân hủy thuốc rắn thường rất khó do trạng thái vật lý của thuốc rắn thay đổi theo thời gian. Đặc biệt là các trường hợp phân hủy với sự có mặt của hơi ẩm, trong những trường hợp này hơi ẩm làm thay đổi trạng thái của thuốc rất phức tạp và việc xây dựng phương trình động học gần như là không thể. Khi này, người ta thường sử dụng phương trình kinh nghiệm Weibull:

$$\ln \ln \left(\frac{1}{1-x} \right) = \ln k + m \ln t \quad (5.56)$$

Trong đó: x - lượng dược chất phân hủy, k - hằng số tốc độ phân hủy, t - thời gian, m - hằng số.

Thực nghiệm cho thấy, quá trình phân hủy của acid ascorbic khi trộn lẫn với tá dược manitol tuân theo phương trình Weibull.

CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ VÀ BÀI TẬP

Câu hỏi

1. Trình bày nguyên tắc xác định bậc phản ứng đơn giản bằng phương pháp thế.
2. Trình bày nguyên tắc xác định bậc của phản ứng đơn giản bằng phương pháp đồ thị.
3. Trình bày nguyên tắc xác định hằng số tốc độ phản ứng thuận và phản ứng nghịch của phản ứng thuận nghịch bậc 1-1.
4. Trình bày nguyên tắc xác định hằng số tốc độ phản ứng thành phần của phản ứng song song bậc 1.
5. Trình bày phương trình Arrhenius và ý nghĩa của phương trình.
6. Trình bày phương pháp xác định năng lượng hoạt hóa và ý nghĩa của việc xác định năng lượng hoạt hóa.
7. Trình bày cách tiến hành phương pháp lão hóa cấp tốc để dự đoán tuổi thọ thuốc.
8. Trình bày ảnh hưởng của pH môi trường tới tốc độ của phản ứng xúc tác acid base đặc hiệu.
9. Trình bày được các phương trình động học phân hủy thuốc dạng rắn.

Bài tập

1. Theo dõi sự phân hủy của glucose có nồng độ ban đầu 0,056M trong môi trường HCl 0,35N ở 140°C người ta thu được kết quả như sau:

t (giờ)	2	3	4	6	8	10
Nồng độ glucose (mol/l)	$5,31 \cdot 10^{-2}$	$5,18 \cdot 10^{-2}$	5,02	4,78	4,52	4,31

Chứng minh rằng phản ứng phân hủy glucose tuân theo qui luật động học của phản ứng bậc 1.

Tính thời gian bán hủy của phản ứng? Hỏi sau thời gian bao lâu thì nồng độ glucose còn lại là 0,02 M?

Đáp số: a) $k = 0,0265 \text{ h}^{-1}$; b) $t_{1/2} = 26,1 \text{ (giờ)}$; 38,85 (giờ)

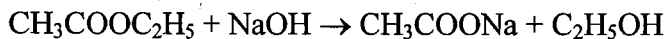
2. Nghiên cứu quá trình thủy phân homatropine (thuốc kháng cholinergic) trong môi trường HCl 0,10 (M) ở nhiệt độ 80°C được cho ở bảng sau:

t (giờ)	1,38	3,0	6,0	8,6	12
Nồng độ thuốc (mol/l)	$9,30 \cdot 10^{-4}$	$8,56 \cdot 10^{-4}$	$7,34 \cdot 10^{-4}$	$6,38 \cdot 10^{-4}$	$5,32 \cdot 10^{-4}$

Chứng minh rằng phản ứng thủy phân trong điều kiện trên tuân theo qui luật động học của phản ứng bậc 1. Tính hằng số tốc độ của phản ứng?

Đáp số: $k = 5,18.10^{-2} h^{-1}$

3. Hằng số tốc độ của phản ứng:



Ở $283^\circ K$ bằng $2,38 \text{ mol}^{-1} \cdot l \cdot ph^{-1}$. Tính thời gian cần thiết để nồng độ của $CH_3COOC_2H_5$ còn lại 50% nếu ta trộn 1 lít dung dịch $CH_3COOC_2H_5$ 0,05M với.

1 lít dung dịch NaOH 0,05M.

1 lít dung dịch NaOH 0,1M

Đáp số: a) 16,8 ph; b) 6,81 ph

4. Ở $25^\circ C$ trong dung dịch nước chất A phân hủy theo qui luật động học của phản ứng bậc 1 với hằng số tốc độ bằng $2,5.10^{-2} \text{ giờ}^{-1}$, độ tan trong nước của A là 0,2 g/L. Người ta cân 2 gam A và thêm nước vừa đủ 1 lít, hỏi sau thời gian bao lâu lượng chất A còn lại là 1 gam?

Đáp số: $t = 200 \text{ giờ}$

5. Độ tan trong nước của aspirin ở $25^\circ C$ là 0,33 g/100 mL. Biết rằng trong dung dịch ở $25^\circ C$ thì aspirin bị phân hủy theo qui luật động học phản ứng bậc 1 với hằng số tốc độ $4,5 \times 10^{-6} (s^{-1})$.

Tính hằng số tốc độ của phản ứng bậc 0?

Một lọ thuốc bột chứa 6,5 gam aspirin và được pha thành 100 mL hỗn dịch. Hỏi sau khi pha bao lâu thì thuốc hết hạn sử dụng? Biết rằng thuốc chỉ được dung khi hàm lượng không dưới 90% so với ban đầu.

Đáp số: a) $k_0 = 1,485.10^{-6} (g/100 \text{ mL} \times s^{-1})$

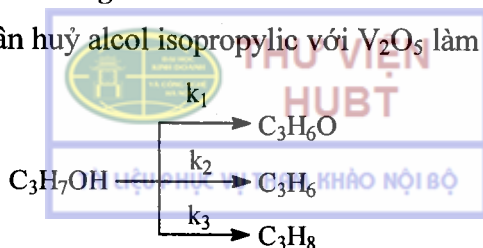
b) HD = $4,37.10^5 \text{ giây} = 5 \text{ ngày}$.

6. Cho phản ứng thuận nghịch bậc 1: $A \rightleftharpoons B$ với nồng độ ban đầu của A bằng a, của B bằng 0. Cho hằng số tốc độ của phản ứng thuận bằng $1,6.10^{-6} (s^{-1})$ và hằng số cân bằng $K = 1,12$.

Tính thời gian để A còn lại 70%.

Đáp số: $t = 200 \text{ giờ}$

7. Sự phân hủy alcol isopropylic với V_2O_5 làm xúc tác diễn ra theo phương trình:



Giả thiết rằng phản ứng là bậc 1, hãy thiết lập biểu thức tốc độ phản ứng ($k=k_1+k_2+k_3$) và tính k ; k_1 ; k_2 ; k_3 với a là nồng độ đầu của C_3H_7OH , x là độ giảm nồng độ của C_3H_7OH sau thời gian t . Phản ứng tiến hành ở nhiệt độ 588K và sau 4,3 giây nồng độ của các chất trong hỗn hợp phản ứng như sau:

Chất	C_3H_7OH	C_3H_6O	C_3H_6	C_3H_8
C(M)	$27,4 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$

Đáp số: $k_1=4,942 \cdot 10^{-2} (s^{-1})$; $k_2=5,337 \cdot 10^{-2} (s^{-1})$; $k_3=1,12 \cdot 10^{-2} (s^{-1})$

8. Để dự đoán tuổi thọ của thuốc A (có hàm lượng ghi trên nhãn là 100mg) người ta bảo quản thuốc ở 2 nhiệt độ 40° và 50°C. Giả sử thuốc phân huỷ theo qui luật động học phản ứng bậc một, các yếu tố khác không ảnh hưởng đến sự phân huỷ thuốc. Hãy:

a. Tính hằng số tốc độ phản ứng phân huỷ thuốc ở 2 nhiệt độ trên?

b. Biết thuốc sẽ được bảo quản ở điều kiện thực là 30°C và chỉ được dùng khi hàm lượng không dưới 90% so với hàm lượng ghi trên nhãn. Tính tuổi thọ của thuốc ở 30°C?

Cho biết sau những khoảng thời gian khác nhau, xác định hàm lượng thuốc còn lại ta được kết quả:

Thời gian (tháng)	Hàm lượng thuốc còn lại (mg)	
	$T_1=40^\circ C$	$T_2=50^\circ C$
0	101,50	101,50
2	99,75	96,50
4	98,00	91,80
6	96,30	87,20

Đáp số : $k_{40}=0,0087 \text{ tháng}^{-1}$; $k_{50}=0,025 \text{ tháng}^{-1}$; $t=37 \text{ tháng}$



Chương 6

ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH KHUẾCH TÁN VÀ HÒA TAN

MỤC TIÊU HỌC TẬP

1. Trình bày được khái niệm khuếch tán và cơ sở nhiệt động học của khuếch tán.
2. Giải thích được hai định luật Fick về khuếch tán.
3. Mô tả được một số mô hình đánh giá khuếch tán ứng dụng trong dược.
4. Trình bày được khái niệm độ tan, độ hòa tan và sự giải phóng thuốc.
5. Trình bày phép thử và thiết bị thử độ hòa tan trong kiểm định chất lượng thuốc.

1. SỰ KHUẾCH TÁN

1.1. Hiện tượng khuếch tán

1.1.1. Khái niệm

Khuếch tán của chất tan qua chất lỏng, chất rắn và màng là một quá trình quan trọng trong dược học. Hầu hết các quá trình giải phóng, hấp thu và thải trừ thuốc đều liên quan đến hiện tượng khuếch tán.

Sự khuếch tán được ứng dụng trong dược học gồm có: sự giải phóng và hòa tan của hoạt chất từ các dạng thuốc; công nghệ đông khô, siêu lọc; sự thấm của hơi nước, các loại khí, dược chất và các chất phụ qua màng bao, đồ bao gói; sự thấm và phân bố của dược chất trong các tế bào sống.

Khuếch tán là quá trình vận chuyển các phân tử và ion nhờ vào chuyển động nhiệt ngẫu nhiên của phân tử (chuyển động Brown) kết hợp với lực định hướng như chênh lệch nồng độ, chênh lệch nhiệt độ, điện thế, áp suất thẩm thấu...

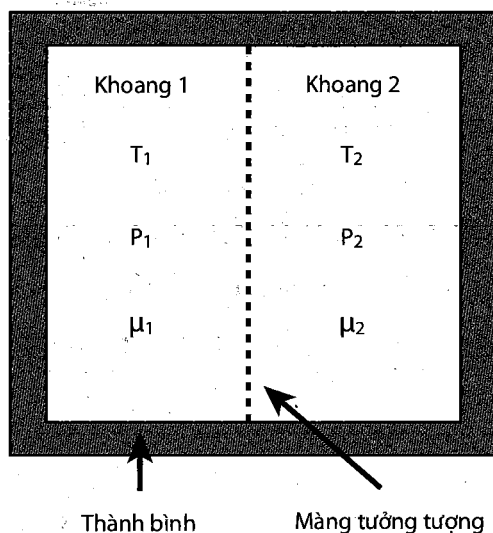
Nguyên lý về sự khuếch tán của các dung môi chất tan là cơ sở của nhiều hiện tượng trong dược học.

1.1.2. Động học quá trình khuếch tán

α. Cơ sở nhiệt động học

Một hệ cô lập gồm 2 dung dịch của một chất, được ngăn cách nhau bởi một màng ngăn, các thông số nhiệt động bao gồm: nhiệt độ T , áp suất P , hóa thế μ của chất tan A và dung môi B . Nếu hệ cân bằng nhiệt động, các giá trị P , T , μ_A , μ_B , là bằng nhau ở 2 dung dịch. Giả sử T và P không đổi và màng ngăn cho phép chất A di chuyển, khi thay đổi hóa thế chất A ở khoang 1 (bằng cách tăng nồng độ chất A) thì để hệ đạt trạng thái cân bằng nhiệt động mới, chất A sẽ vận chuyển qua màng từ khoang 1 sang khoang 2

cho đến khi hóa thế của chất A ở hai khoang bằng nhau. Quá trình vận chuyển của một chất để chống lại gradient nồng độ hay chênh lệch về hóa thế, diễn ra do chuyển động ngẫu nhiên của phân tử (ví dụ, chuyển động Brown) chính là quá trình khuếch tán. Mặc dù hóa thế là cơ sở nhiệt động học tốt nhất để giải thích hiện tượng khuếch tán, nhưng để đơn giản hơn về mặt toán học, đại lượng nồng độ thường được sử dụng nhiều hơn.



Hình 6.1. Mô hình khuếch tán giữa hai dung dịch của cùng một chất

Trong dược học, ngoài chênh lệch nồng độ còn có một số các yếu tố gây nên sự khuếch tán. Các yếu tố này gồm có áp suất, nhiệt độ, khuấy trộn và thế điện hóa.

b. Định luật khuếch tán Fick I

Năm 1855, nhà vật lý học Adolf Fick đã đề xuất phương trình toán học liên quan giữa tốc độ khuếch tán và nồng độ của chất dựa trên phương trình truyền nhiệt của Fourier. Phương trình này là cơ sở của sự khuếch tán trong dược học.

$$J = \frac{dm}{S \cdot dt} \quad (6.1)$$

Trong đó J là lượng chất khuếch tán đi qua một đơn vị diện tích trong một đơn vị thời gian, m là lượng chất khuếch tán, t là thời gian và S là diện tích khuếch tán. Mặt khác, tốc độ khuếch tán tỷ lệ với sự chênh lệch nồng độ (gradient nồng độ dC/dx). Do vậy, phương trình của định luật Fick có thể viết thành:

$$J = -D \cdot \frac{dC}{dx} \quad (6.2)$$

Trong đó D là hệ số khuếch tán, C là nồng độ và x là khoảng cách đến bề mặt khuếch tán. Dấu trừ ở đây có ý nghĩa mô tả chất khuếch tán di chuyển theo chiều ngược với chiều tăng của nồng độ hay cùng với chiều giảm của nồng độ. Sự khuếch tán dừng lại khi không có sự chênh lệch về nồng độ.

Hệ số khuếch tán không phải là một hằng số, nó phụ thuộc vào nhiệt độ, áp suất, tính chất của dung môi và bản chất của chất khuếch tán.

c. Định luật khuếch tán Fick II

Người ta thường quan tâm đến tốc độ thay đổi nồng độ của chất khuếch tán trong hệ. Định luật Fick II mô tả hiện tượng khuếch tán ảnh hưởng như thế nào đến nồng độ. Nó là nền tảng cho phần lớn các biểu thức toán học về khuếch tán. Khác với định luật Fick I, định luật Fick II đề cập đến sự thay đổi nồng độ của chất khuếch tán tại các vị trí nhất định trong hệ.

Định luật Fick II được thiết lập như sau: Nồng độ C , trong một đơn vị thể tích cơ sở chỉ thay đổi do dòng khuếch tán vào và ra (hình 6.2). Sự khác nhau của nồng độ (C) là do sự khác nhau của dòng vào và dòng ra. Nồng độ của chất khuếch tán thay đổi theo thời gian ($\Delta C/\Delta t$) là do sự thay đổi của tốc độ khuếch tán theo hướng x ($\Delta J/\Delta x$).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (6.3)$$

Vi phân hai vế của phương trình định luật Fick I theo x ta có:

$$-\frac{\partial J}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (6.4)$$

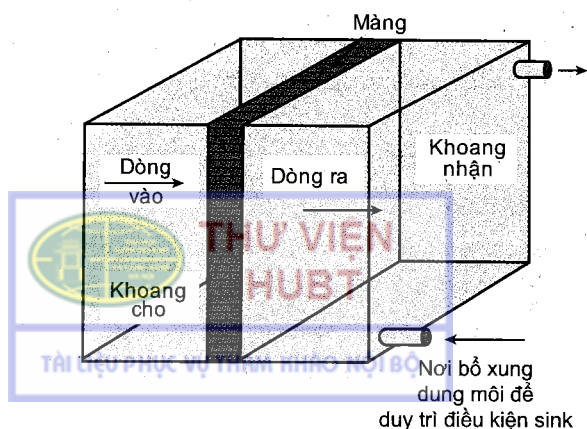
Thế $\partial C/\partial t$ vào phương trình trên ta có phương trình của định luật Fick II

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (6.5)$$

Phương trình này chỉ mô tả khuếch tán theo một phương x . Nếu mô tả sự thay đổi của nồng độ trong không gian 3 chiều, định luật Fick II được viết như sau:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (6.6)$$

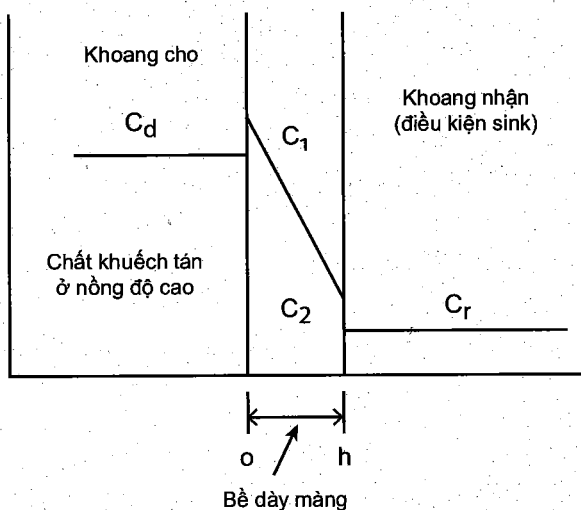
Biểu thức này ít được dùng trong dược học vì khuếch tán theo một phương thường đủ để mô tả phần lớn các trường hợp khuếch tán trong dược. Do vậy, định luật Fick II có thể được phát biểu là: sự thay đổi của nồng độ theo thời gian tại một điểm nhất định tỷ lệ với sự thay đổi của gradient nồng độ tại điểm đó.



Hình 6.2. Sơ đồ bình khuếch tán ngăn cho chứa chất khuếch tán có nồng độ C .

d. Trạng thái dừng

Trạng thái dừng là một hiện tượng quan trọng trong khuếch tán. Định luật Fick I mô tả tốc độ khuếch tán tại trạng thái dừng. Định luật Fick II đề cập đến sự thay đổi nồng độ của chất khuếch tán theo thời gian tại khoảng cách bất kỳ. Tuy nhiên trạng thái dừng cũng có thể được mô tả bằng định luật Fick II. Trong hình 6.3, chất khuếch tán được hòa tan vào dung môi ở ngăn thứ nhất, dung môi được đặt vào ngăn thứ 2. Chất tan khuếch tán qua màng (hàng rào) từ ngăn dung dịch sang ngăn dung môi.



Hình 6.3. Sơ đồ mô tả trạng thái dừng và điều kiện sink trong bình khuếch tán

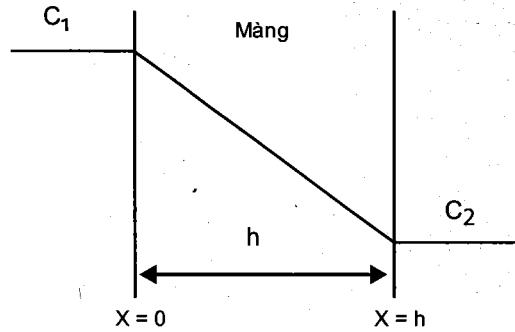
Trong thí nghiệm về khuếch tán, dung dịch trong ngăn dung môi (ngăn II) được thay liên tục bằng dung môi nguyên chất nhằm giữ cho nồng độ của chất tan tại khoang dung môi luôn thấp (điều kiện *sink*). ✓

Ban đầu, nồng độ của chất khuếch tán trong ngăn I giảm và ở ngăn II tăng cho đến khi hệ đạt trạng thái cân bằng. Đến một thời điểm nào đó, nồng độ của chất tan ở cả hai ngăn trở nên hằng định theo thời gian nhưng rõ ràng nồng độ của chất tan ở hai ngăn không bằng nhau. Do đó, trong mỗi một lớp khuếch tán vuông góc với hướng dòng chảy, tốc độ thay đổi nồng độ bằng không. Khi đó, định luật Fick II sẽ là:

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2} = 0 \quad (6.7)$$

Theo phương trình trên ta có d^2C/dx^2 phải bằng không do D khác không. Do đó, dC/dx phải là hằng số. Nói cách khác, nồng độ của chất khuếch tán trong màng phụ thuộc tuyến tính vào khoảng cách đến bề mặt của màng. Trong thực tế, nồng độ tại một vị trí nhất định trong màng không phải hằng định tuyệt đối, thực ra nó có thể thay đổi nhưng rất ít.

đ. Khuếch tán trở và độ khuếch tán



Hình 6.4. Sơ đồ mô tả sự khuếch tán qua màng từ ngăn có nồng độ cao (C_1) đến ngăn có nồng độ thấp (C_2). Cả hai ngăn đều có sự khuấy trộn đảm bảo nồng độ trong ngăn đồng nhất.

Trong hiện tượng khuếch tán, ở trạng thái cân bằng ($dC/dt=0$), định luật Fick II trở thành:

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} = 0 \quad (6.8)$$

Theo phương trình 6.2, tốc độ khuếch tán dC/dx là hằng số: $J = -D \frac{dC}{dx}$

Giải phương trình vi phân này với các khoảng biến thiên của nồng độ từ C_1 đến C_2 và x biến thiên từ 0 đến h (chiều dày của màng khuếch tán) ta có:

$$\begin{aligned} \int_0^h J \cdot dx &= - \int_{C_1}^{C_2} D \cdot dC \\ J \cdot x \Big|_0^h &= -D \cdot C \Big|_{C_1}^{C_2} \\ J \cdot h &= D \cdot (C_1 - C_2) \\ J &= \frac{D}{h} \cdot (C_1 - C_2) \end{aligned} \quad (6.9)$$

Đại lượng h/D là độ cản trở khuếch tán (gọi tắt là khuếch tán trở), thường được ký hiệu bởi R . Khi đó, tốc độ khuếch tán được biểu diễn như sau:

$$J = \frac{1}{R} \cdot (C_1 - C_2) \quad (6.10)$$

Trong thực tế ngành Dược, đại lượng độ khuếch tán P (còn được gọi là độ thấm) thường hay được sử dụng hơn khuếch tán trở (R). Độ khuếch tán là đại lượng nghịch

đào của khuếch tán trở, hay $P = 1/R$. Nếu khuếch tán trở càng lớn, độ khuếch tán càng nhỏ và ngược lại.

Trong mô hình khuếch tán trên (hình 6.4), hai khoang được ngăn cách nhau bởi một màng khuếch tán có diện tích S , độ dày h và nồng độ chất khuếch tán trong hai ngăn lần lượt là C_1 và C_2 . Khi đó biểu thức của định luật Fick I sẽ là:

$$J = \frac{dm}{S \cdot dt} = \frac{D}{h} \cdot (C_1 - C_2) \quad (6.11)$$

Thường nồng độ C_1 và C_2 trên bề mặt màng khuếch tán khác với nồng độ dung dịch ở khoang cho và khoang nhận. Tuy không thể biết được nồng độ C_1 và C_2 trong màng nhưng chúng ta có thể tính được bằng cách nhân nồng độ của các khoang và hệ số phân bố K .

$$K = \frac{C_1}{C_c} = \frac{C_2}{C_n} \quad (6.12)$$

Do vậy

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D \cdot S \cdot K}{h} \cdot (C_c - C_n) \quad (6.13)$$

Đối với điều kiện sink, nồng độ của khoang nhận được pha loãng liên tục, $C_n \cong 0$, ta có phương trình:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D \cdot S \cdot K \cdot C_c}{h} = P \cdot S \cdot C_c \quad (6.14)$$

Trong đó $P = \frac{D \cdot K}{h}$ Giá trị P được gọi là hệ số khuếch tán hoặc độ khuếch tán.

Trong một số trường hợp, chúng ta không thể biết được D , K và h để tính độ khuếch tán P . Tuy vậy, bằng thực nghiệm, vấn đề này được giải quyết tương đối đơn giản. Trước hết, đo diện tích của màng khuếch tán, xác định nồng độ của chất khuếch tán tại khoang cho (nồng độ này tương đối hằng định và có thể coi là không đổi). Sau đó, xác định lượng chất khuếch tán theo thời gian t . Từ đó chúng ta có thể tính được hệ số khuếch tán P dựa trên hệ số góc của đường thẳng biểu diễn liên quan tuyến tính giữa lượng chất khuếch tán và thời gian:

$$m = P \cdot S \cdot C_c \cdot t \quad (6.15)$$

Trong trường hợp khuếch tán qua nhiều lớp, mỗi lớp có độ khuếch tán và khuếch tán trở riêng phụ thuộc vào bản chất của từng lớp khuếch tán và chất khuếch tán.

$$P_i = \frac{D_i \cdot K_i}{h_i} \text{ và } R_i = \frac{1}{P_i} = \frac{h_i}{D_i \cdot K_i} \quad (6.16)$$

Khuếch tán trở tổng thể là tổng của các khuếch tán trở của từng lớp. Độ khuếch tán tổng thể là là nghịch đảo của khuếch tán trở tổng thể.

$$R_i = \sum_n R_i = \sum_n \frac{1}{P_i} = \sum_n \frac{h_i}{D_i \cdot K_i} \quad (6.17)$$

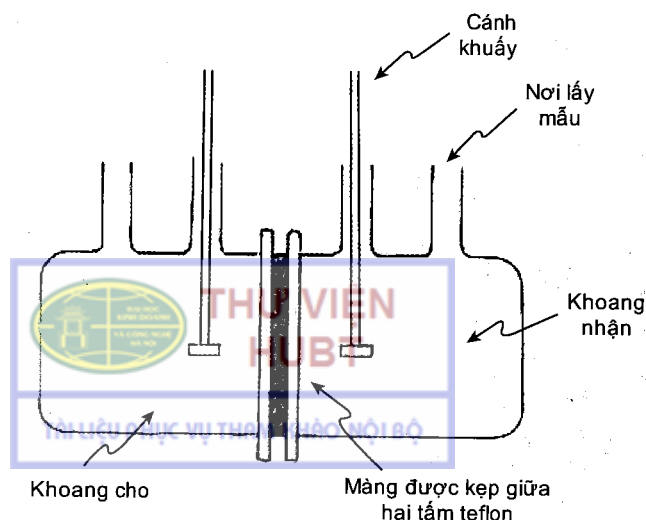
Trong trường hợp khuếch tán qua hai lớp nối tiếp như trường hợp hấp thu thuốc qua da, độ khuếch tán tổng thể sẽ là:

$$P = \frac{1}{R_i} = \frac{1}{\frac{h_1}{D_1 \cdot K_1} + \frac{h_2}{D_2 \cdot K_2}} \quad (6.18)$$

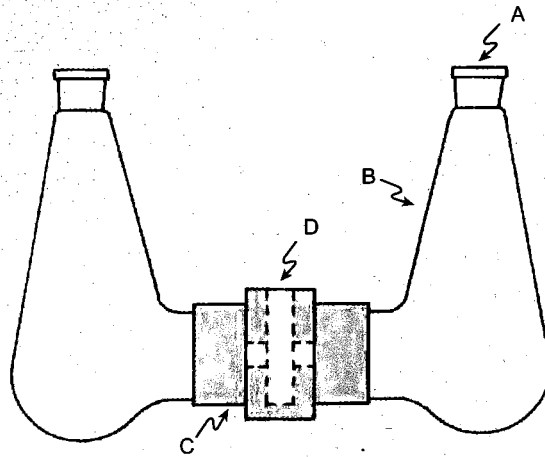
1.2. Một số mô hình đánh giá khả năng khuếch tán của thuốc

Đánh giá khả năng khuếch tán của thuốc qua các màng khuếch tán là phương pháp hiệu quả trong việc đánh giá khả năng hấp thu và vận chuyển thuốc. Việc thử nghiệm trên cơ thể người và động vật không phải bao giờ cũng dễ dàng thực hiện vì lý do về độ an toàn, chi phí cao, khó kiểm soát các yếu tố ảnh hưởng, thiếu phương tiện và phương pháp đánh giá... Vì vậy, các thử nghiệm trên người và súc vật thường là các thử nghiệm cuối cùng trong đánh giá khả năng hấp thu thuốc. Các thử nghiệm khả năng khuếch tán trên các mô hình có chi phí thấp, có độ lặp lại cao, đơn giản, dễ thực hiện thường được dùng để đánh giá lựa chọn công thức, đánh giá thăm dò và các nghiên cứu trước khi thử trên các cơ thể sống.

Nguyên lý cấu tạo của các thiết bị thử khuếch tán tương đối đơn giản. Một bình thử độ khuếch tán thường có hai ngăn, một ngăn chứa mẫu khuếch tán và ngăn kia chứa môi trường khuếch tán. Hai ngăn này tiếp xúc với nhau qua một màng khuếch tán. Các bộ thiết bị thường được trang bị thêm các bộ phận khác nhằm thực hiện các chức năng riêng phù hợp với đối tượng nghiên cứu như bộ ổn nhiệt, khuấy trộn, giá đỡ màng ... Một số thiết bị thử độ khuếch tán thường dùng trong nghiên cứu có thể kể đến là: bình khuếch tán Kath, Wurster, Sweetana/Grass, Franz (hình 6.5, hình 6.6, hình 6.7, hình 6.8).

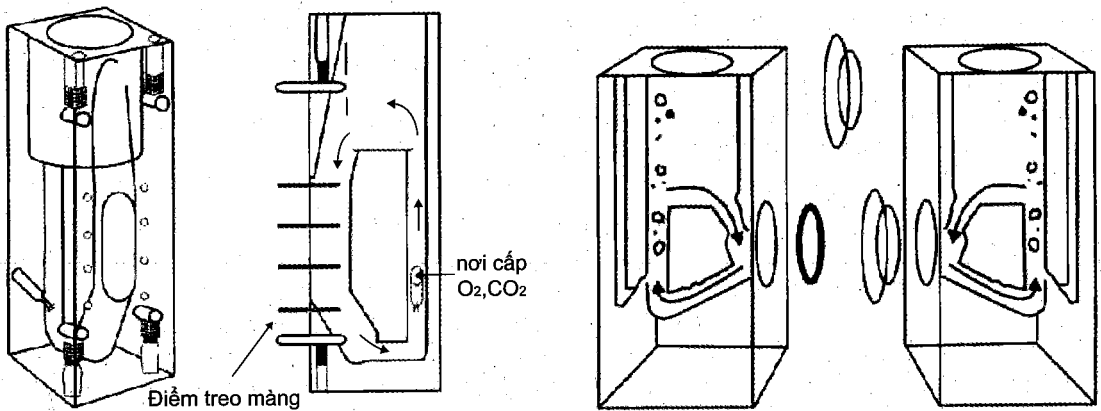


Hình 6.5. Sơ đồ thiết bị thử khuếch tán đơn giản (M. G. Kath, W. I. Higuchi)

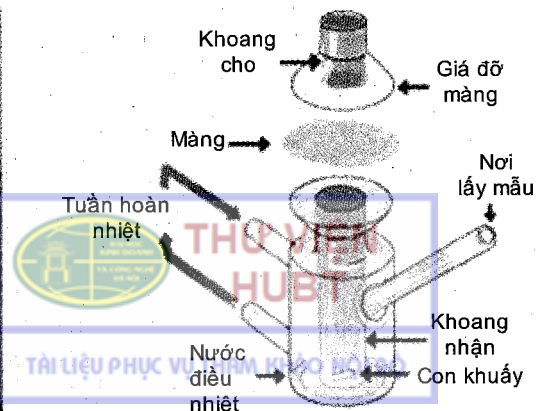
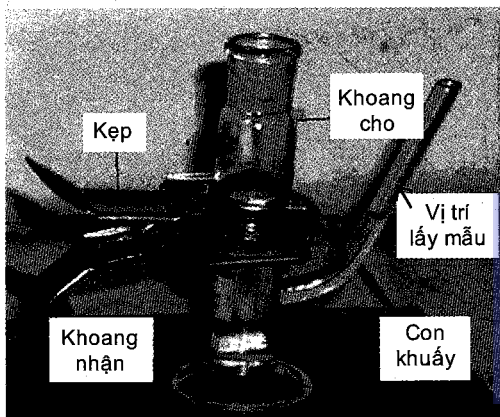


Hình 6.6. Mô hình khuếch tán ba ngăn (D.E Wurster, L.E Matheson)

A nắp đậy. B bình thủy tinh. C đai nhôm. D màng và bộ phận đặt mẫu thử.



Hình 6.7. Sơ đồ thiết bị thử khuếch tán Sweetana-Grass



Hình 6.8. Bình Frank và sơ đồ cấu tạo

1.3. Một số hiện tượng khuếch tán trong dược học

Khuếch tán là một quá trình chậm. Trong khí, tốc độ khuếch tán khoảng 10cm/phút; trong môi trường lỏng tốc độ khuếch tán khoảng 0,05cm/phút; và trong môi trường rắn tốc độ này chỉ khoảng 10^{-4} cm/phút. Mặc dù quá trình khuếch tán xảy ra rất chậm như vậy nhưng nó rất có ý nghĩa trong dược học bởi vì khoảng cách khuếch tán là rất ngắn. Ví dụ màng tế bào chỉ dày khoảng 5nm nên chỉ mất khoảng 1/10 giây để dược chất thấm vào trong tế bào. Màng sinh học dày nhất là da (độ dày trung bình là 3μm), với tốc độ khuếch tán tương tự, cũng chỉ mất trên dưới 10 phút để dược chất có thể thấm qua da.

Khuếch tán đơn thuần do chuyển động nhiệt của các phân tử chỉ có vai trò trong chuyển động của các phân tử ở khoảng cách nhỏ, gọi là quá trình vi mô. Để khuếch tán xảy ra ở khoảng cách xa, cần có một quá trình khác gây ra sự di chuyển của các phân tử như quá trình đối lưu, quá trình phân tán hay quá trình khuấy trộn. Các quá trình này gọi là quá trình vĩ mô. Trong thực tế, quá trình khuếch tán đơn thuần thường đi kèm không tách rời với các quá trình vĩ mô. Một ví dụ điển hình về sự kết hợp này là sự hấp thu thuốc và thức ăn qua đường tiêu hóa. Nhu động ruột gây ra quá trình vận chuyển vĩ mô vận chuyển các phân tử đến niêm mạc hấp thu. Tại đây, các phân tử hấp thu qua niêm mạc nhờ quá trình khuếch tán. Đồng thời, nhờ quá trình khuếch tán mà lớp tiếp xúc của hỗn hợp thức ăn với niêm mạc hấp thu được làm mới liên tục và luôn có các phân tử sẵn sàng cho quá trình hấp thu.

1.3.1. Sự hấp thu và thải trừ thuốc

Sự khuếch tán qua màng sinh học là một bước quan trọng để thuốc hấp thu hoặc thải trừ khỏi cơ thể. Nó còn là một cơ chế quan trọng cùng với đối lưu nhằm giúp thuốc phân bố có hiệu quả trong cơ thể, trong các mô và tổ chức. Phân tử có thể khuếch tán qua màng lipid kép của tế bào, và cũng có khả năng khuếch tán qua các khe giữa các tế bào. Thêm vào đó, thuốc và chất dinh dưỡng có thể đi qua màng nhờ các yếu tố vận chuyển màng tế bào (bản chất là các protein đặc biệt giúp cho vận chuyển thuốc qua màng sinh học) hoặc các receptor bề mặt.

1.3.2. Sự giải phóng thuốc đơn giản

Sự giải phóng dược chất là một quá trình quan trọng ảnh hưởng nhiều đến chất lượng. Thuốc và chất dinh dưỡng được giải phóng qua nhiều giai đoạn bao gồm: rã, phân tán, hòa tan và khuếch tán. Sau khi hòa tan, dược chất được khuếch tán ra khỏi dạng bào chế và tiếp theo sẽ khuếch tán đến niêm mạc hấp thu hoặc đích tác dụng. Như vậy, dược chất phải được giải phóng trước khi phát huy tác dụng dược lý. Các dạng thuốc mà giai đoạn giải phóng đóng vai trò rất quan trọng gồm có: viên nén, viên nang, hỗn dịch, nhũ tương, thuốc dùng ngoài da hoặc dán trên da.

1.3.3. Thẩm thấu

Sự thẩm thấu là hiện tượng các phân tử dung môi đi qua màng bán thấm (màng chỉ cho các phân tử dung môi đi qua) nhằm để pha loãng dung dịch có chứa dung môi và chất tan. Động lực của vận chuyển dung môi qua màng bán thấm là sự chênh lệch hóa thế của các phân tử dung môi ở hai bên màng bán thấm. Thẩm thấu là trường hợp đặc biệt của khuếch tán qua màng khi chỉ có các phân tử dung môi khuếch tán qua màng. Trong các hệ thuốc giải phóng thẩm thấu, áp suất thẩm thấu là lực định hướng cho sự kiểm soát giải phóng thuốc. Hệ thẩm thấu đơn giản bao gồm một nhân (có hoặc không có tá dược tạo áp suất thẩm thấu) và màng bao bán thấm. Trên màng bán thấm, có khoan một miệng để giải phóng thuốc. Khi tiếp xúc với các dung dịch, hệ bơm thẩm thấu hút nước vào trong với tốc độ phụ thuộc vào tính thấm của màng bán thấm và áp suất thẩm thấu của hệ trong màng bán thấm (phụ thuộc vào thành phần và cấu tạo của nhân). Sự hút nước vào trong hệ bơm thẩm thấu làm cho áp suất phía trong màng bán thấm tăng cao hơn so với ngoài màng. Áp suất này là động lực tạo nên dòng dung dịch thuốc giải phóng ra khỏi hệ thống qua miệng hoặc kênh giải phóng (kênh giải phóng do các chất tan trong màng bán thấm bị hòa tan tạo ra).

1.3.4. Siêu lọc và thẩm tích

Siêu lọc được dùng để tách các tiểu phân keo hoặc các phân tử lớn nhờ sự khuếch tán qua màng siêu lọc. Màng siêu lọc là màng mà trên đó các vi mao quản chỉ cho dung môi và các phân tử nhỏ đi qua, các phân tử lớn bị ngăn lại. Áp suất là tác nhân được sử dụng để đẩy dung môi đi qua màng. Quá trình siêu lọc có nguyên lý gần giống với quá trình thẩm thấu ngược. Tuy nhiên, trong thẩm thấu ngược, áp suất lớn hơn rất nhiều lần. Siêu lọc thường được dùng trong tinh chế albumin, enzyme và các hệ phân tán keo. Vi lọc cũng giống như siêu lọc nhưng sử dụng màng lọc có kích thước lỗ lọc to hơn, từ 100nanomet đến vài micromet.

Thẩm tích là quá trình tách dựa trên quá trình di chuyển không cân bằng giữa dung môi và chất tan qua các vi mao quản trên màng. Thẩm tích được dùng để điều trị rối loạn chức năng thận bằng cách loại bỏ các chất thải chuyển hóa (phân tử nhỏ) trong khi giữ lại các phân tử lớn trong thành phần của máu. Thẩm tích cũng như thẩm thấu là quá trình xảy ra tự nhiên và không cần sử dụng áp suất cao như siêu lọc và thẩm thấu ngược.

2. SỰ GIẢI PHÓNG VÀ HÒA TAN THUỐC

2.1. Hiện tượng hòa tan

2.1.1. Độ tan

Dung dịch được hình thành do các phân tử của hai hay nhiều chất tương tác với nhau một cách ngẫu nhiên, liên tục để tạo thành hệ phân tán đồng nhất của các phân tử. Nói cách khác, dung dịch là hệ phân tán đồng thể của hai hay nhiều chất, trong đó các chất phân tán vào nhau dưới dạng phân tử, nguyên tử hoặc ion. Dung dịch thường được dùng để chỉ dung dịch lỏng, ngoài ra còn có dung dịch rắn và dung dịch khí.

Khi cho một chất tan vào dung môi ở điều kiện nhiệt độ và áp suất nhất định sẽ tạo thành dung dịch có thể là dung dịch bão hòa hoặc chưa bão hòa. Dung dịch bão hòa đạt được khi trong hệ có sự cân bằng của chất tan ở pha dung dịch và pha chất tan nguyên chất. Dung dịch dưới bão hòa hoặc chưa bão hòa là dung dịch có nồng độ thấp hơn dung dịch bão hòa. Dung dịch quá bão hòa là dung dịch có nồng độ cao hơn nồng độ của dung dịch bão hòa.

Dung dịch dưới bão hòa là trạng thái bền về nhiệt động học. Trạng thái này dễ dàng được duy trì khi cố định các điều kiện của hệ. Ngược lại, dung dịch quá bão hòa là trạng thái không bền. Mặc dù các phân tử chất tan được phân tán trong dung môi dưới dạng phân tử hoặc nguyên tử, nhưng chúng có xu hướng kết tinh lại sau một thời gian. Đặc biệt, khi có các mầm tinh thể hoặc các tiểu phân lạ trong hệ làm trung tâm kết tinh.

Độ tan của một chất là tính chất nội tại của chất đó, nó chỉ thay đổi khi có sự biến đổi về mặt hóa học của phân tử. Độ tan của một chất được xác định dựa trên nồng độ của dung dịch bão hòa chất tan trong dung môi. Dựa trên quan điểm nhiệt động học, độ tan của một chất là lượng tối đa của chất đó ở dạng tồn tại bền nhất (dạng tinh thể bền nhất) có thể tan trong một thể tích dung môi ở trạng thái cân bằng trong điều kiện nhiệt độ và áp suất nhất định. Trạng thái này là sự cân bằng về năng lượng của ba loại tương tác: dung môi – dung môi, chất tan – chất tan và, dung môi – chất tan. Cân bằng nhiệt động học đạt được khi năng lượng của toàn hệ là thấp nhất.

Có thể biểu diễn độ tan bằng nhiều cách khác nhau: dưới dạng nồng độ mol/lít, nồng độ molan, nồng độ % (KL/TT và KL/KL). Dược điển Mỹ định nghĩa độ tan của một chất là nghịch đảo của số phần dung môi tối thiểu cần để hòa tan một phần được chất.

2.1.2. Độ hòa tan

Sự hòa tan là quá trình các phân tử chất tan ở pha rắn đi vào pha dung dịch. Khi hòa tan, các tiểu phân rắn tách nhau ra và phân tán từng phân tử một vào dung dịch dưới sự tác động của các phân tử dung môi. Hòa tan thuốc là quá trình các phân tử dược chất giải phóng ra khỏi dạng thuốc rắn đi vào pha dung dịch dưới dạng phân tán phân tử.

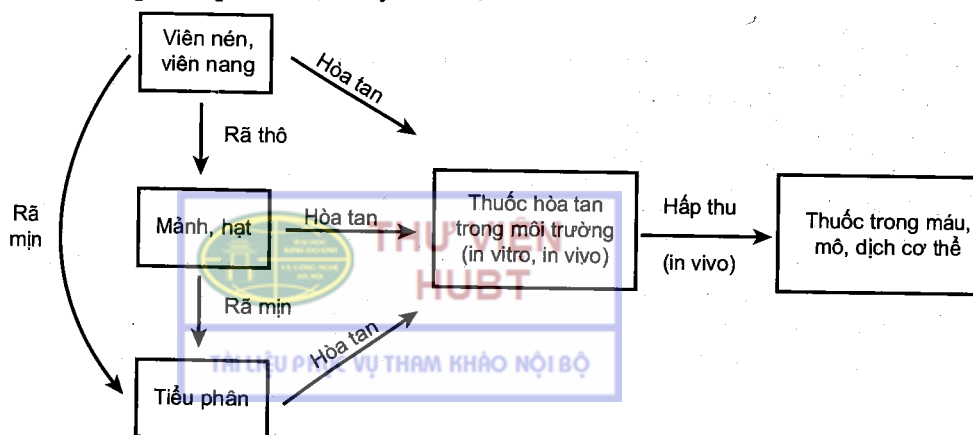
Độ hòa tan là một đại lượng dùng để đánh giá động học quá trình hòa tan. Về mặt định lượng, độ hòa tan là lượng chất tan đã đi vào dung dịch tại một thời điểm trong điều kiện xác định. Trong thực tế, có nhiều người nhầm lẫn giữa độ tan và độ hòa tan. Khác với độ tan, chỉ quan tâm đến lượng chất tan ở trạng thái dung dịch trong điều kiện cân bằng, độ hòa tan là lượng chất tan giải phóng ra dung dịch theo thời gian. Độ hòa tan thường được biểu diễn dưới dạng khối lượng chất tan hoặc tỷ lệ dược chất đã hòa tan theo thời gian.

Sự hòa tan của một chất bị ảnh hưởng bởi nhiều tác động hóa học, vật lý hoặc sự kết tinh như kích thước tiểu phân, đặc tính bề mặt, sự tạo phức, thay đổi dạng thù hình hoặc sự có mặt của các chất trợ tan. Trong dược học, người ta dùng các thử nghiệm hòa tan và giải phóng thuốc để đánh giá chất lượng các dạng thuốc.

Giải phóng thuốc là giai đoạn dược chất từ dạng bào chế đi vào môi trường sinh học để tham gia vào quá trình hấp thu, phân bố, thải trừ và gây tác dụng dược lý. Có thể kể một số mô hình giải phóng thuốc như sau: thuốc giải phóng ngay, thuốc giải phóng chậm, thuốc giải phóng kéo dài hoặc thuốc giải phóng theo nhịp.

2.1.3. Sự hòa tan và giải phóng thuốc

Hòa tan là quá trình chuyển một chất ở pha rắn sang dạng dung dịch, các tiểu phân rắn tách nhau ra và được trộn lẫn với các tiểu phân dung môi tạo thành dung dịch. Quá trình hòa tan xảy ra do sự chênh lệch nồng độ của chất tan trên bề mặt pha rắn so với nồng độ của chất tan trong dung dịch. Trong dược học, hòa tan thuốc là một quá trình rất quan trọng. Trong hầu hết các trường hợp, trước khi thâm nhập vào đích tác dụng, thuốc phải được hòa tan thành các phân tử tự do trong môi trường. Điển hình là các thuốc dạng rắn, dược chất phải được hòa tan thành dung dịch thì mới tham gia được vào các quá trình hấp thu, phân bố, chuyển hóa, thải trừ.



Hình 6.9. Sơ đồ quá trình rã, hòa tan, hấp thu dược chất từ viên nén, nang thuốc

Quá trình viên thuốc rã thô thành các mảnh hạt sau đó rã mịn thành các tiểu phân nhỏ đồng thời với quá trình hòa tan được chất. Quá trình giải phóng thuốc bao gồm rã viên và hòa tan được chất được mô tả trong hình 6.9.

Giải phóng thuốc chịu ảnh hưởng của các yếu tố: đặc tính lý hóa của dược chất và của dạng thuốc, đặc tính sinh lý và hóa lý của hệ sinh học.

Khả năng hấp thu thuốc từ viên nén phụ thuộc vào tỉ lệ rã thuốc thành hạt nhỏ và sự phân rã hạt thành giải phóng các tiểu phân dược chất. Tuy nhiên quan trọng nhất là tốc độ hòa tan của dược chất từ dạng thuốc rắn. Thông thường, hòa tan là quá trình quyết định sự hấp thu của dược chất ít tan vào cơ thể do nó là giai đoạn diễn ra chậm nhất trong chuỗi quá trình xảy ra từ khi giải phóng dược chất khỏi thuốc đến khi dược chất vào được vòng tuần hoàn. Nhiều phương trình và mô hình toán học dùng để mô phỏng quá trình hòa tan, giải phóng dược chất từ các dạng thuốc khác nhau đã được nghiên cứu và chứng minh sự phù hợp với thực nghiệm.

2.2. Một số mô hình giải phóng thuốc

Hòa tan là một quá trình động, nó phản ánh lượng thuốc đã được hòa tan dưới dạng dung dịch trong một khoảng thời gian nhất định. Việc tìm các phương trình toán học để mô tả việc giải phóng dược chất từ các dạng thuốc là rất khó khăn. Nhiều giả thiết đã được sử dụng để thiết lập các mô hình toán học biểu diễn động học hòa tan của thuốc từ các dạng bào chế. Trong một số trường hợp, phương trình toán được thiết lập có thể mô tả chính xác sự phụ thuộc của độ hòa tan vào thời gian. Tuy nhiên, trong nhiều trường hợp, phương trình toán học không thể mô tả chính xác động học hòa tan. Khi đó, tương quan gần đúng (tương quan ưu thế) được sử dụng để mô tả quá trình hòa tan của dược chất từ các dạng thuốc. Trong chương trình này, chỉ giới thiệu một số mô hình thông dụng về sự giải phóng thuốc.

2.2.1. Động học giải phóng bậc 0

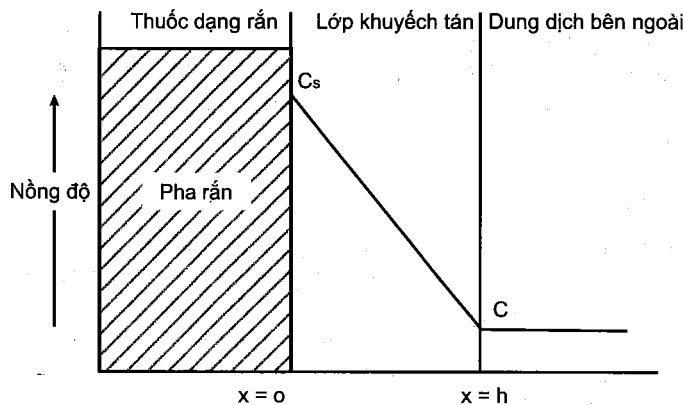
Động học giải phóng bậc không được dùng để chỉ quá trình giải phóng thuốc từ các dạng bào chế với tốc độ không đổi theo thời gian. Hay nói một cách khác, tốc độ hòa tan của dược chất từ các đơn vị bào chế là không đổi. Động học giải phóng bậc không có thể gặp ở viên nén thẩm thấu, hệ điều trị qua da, viên nén dạng cốt với dược chất là các chất ít tan và các hệ phân phối thuốc khác. Nhìn chung, động học giải phóng bậc không thường gặp ở các dạng thuốc có hình dạng không đổi hoặc diện tích bề mặt giải phóng thuốc không đổi. Trong trường hợp đơn giản, phương trình giải phóng bậc không được viết như sau:

$$Q = Q_0 + K_0 t \quad (6.19)$$

Trong đó, Q là lượng thuốc giải phóng, Q_0 là lượng thuốc ban đầu trong môi trường hòa giải phóng, K_0 là hằng số tốc độ giải phóng bậc 0.

2.2.2. Phương trình Noyes – Whitney

Trong lý thuyết về sự hòa tan, xung quanh bề mặt chất rắn luôn tồn tại lớp nước khuếch tán có bề dày h . Lớp chất lỏng h này là lớp dung môi trong đó chứa các phân tử chất tan tồn tại ở nồng độ từ C_s tới C . Ở bề mặt chất rắn tiếp xúc lớp khuếch tán ($x = 0$), nồng độ thuốc trong pha rắn cân bằng với thuốc trong lớp khuếch tán. Ở ngoài lớp khuếch tán này ($x > h$), luôn có sự khuấy trộn nên nồng độ tại tất cả các điểm đều bằng C . Gradient nồng độ dọc theo lớp khuếch tán là không đổi, được mô tả với đường thẳng đi xuống của nồng độ. Đây chính là các giá trị cho bởi công thức $(C_s - C)/h$ trong phương trình (6.20), (6.21).



Hình 6.10. Sơ đồ mô tả sự hòa tan dược chất từ dạng thuốc rắn theo Noyes – Whitney

Động lực cho sự hòa tan dược chất từ các dạng bào chế là sự chênh lệch nồng độ trong lớp khuếch tán. Do vậy, tốc độ hòa tan phụ thuộc chủ yếu vào hai yếu tố: bề dày lớp khuếch tán và nồng độ dược chất trong môi trường hòa tan. Trong trường hợp nồng độ thuốc trong dịch hòa tan nhỏ hơn nhiều (thường $C < 20\% C_s$) so với nồng độ bão hòa trên bề mặt rắn thì người ta gọi là điều kiện sink. Khi ở điều kiện sink, tốc độ hòa tan thuốc từ dạng bào chế là lớn nhất.

Tốc độ hòa tan của một chất rắn trong dung môi đã được nhiều nhà khoa học nghiên cứu tỉ mỉ. Noyes và Whitney là những người đầu tiên nghiên cứu có hệ thống về độ hòa tan của thuốc. Các công trình nghiên cứu của họ đã được công bố lần đầu tiên vào năm 1897. Một sản phẩm quan trọng hàng đầu của các công trình nghiên cứu này là phương trình mô tả tốc độ hòa tan thuốc. Phương trình này được đặt tên của những người đã tìm ra nó, phương trình Noyes – Whitney.

$$\frac{dM}{dt} = \frac{DS}{h} (C_s - C) \quad (6.20)$$

Hoặc:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{DS}{Vh} (C_s - C) \quad (6.21)$$

Trong đó, M là lượng chất được hòa tan trong thời gian t ; dM/dt là tốc độ hòa tan (khối lượng/thời gian), D là hệ số khuếch tán của chất tan trong dung dịch, S là diện tích bề mặt pha rắn, h là bề dày của lớp khuếch tán, C_s là độ tan của chất rắn (nồng độ ổn định của chất tan trên bề mặt chất rắn ở nhiệt độ thí nghiệm), C là nồng độ chất tan trong dung dịch tại thời điểm t . Giá trị dC/dt là tốc độ hòa tan và V là thể tích dung dịch.

Phương trình trên có thể viết lại là:

$$\frac{dC}{dt} = K \cdot (C_s - C) \quad \text{Trong đó: } K = \frac{DS}{Vh} \quad (6.22)$$

Nếu diện tích S và h không đổi, K được gọi là hệ số. Phương trình này có dạng phương trình bậc nhất

Khi hệ ở điều kiện *sink*, nồng độ C nhỏ hơn nhiều so với C_s , phương trình Noyes-Whitney có thể viết lại như sau:

$$\frac{dM}{dt} = \frac{D \cdot S \cdot C_s}{h} \quad (6.23)$$

Chúng ta có thể thấy rằng, Noyes-Whitney cho rằng diện tích bề mặt và bề dày lớp khuếch tán không đổi. Tuy nhiên, trong thực tế, bề dày lớp khuếch tán và diện tích bề mặt thay đổi trong quá trình hòa tan của thuốc. Bề dày lớp khuếch tán phụ thuộc nhiều vào sự khuấy trộn, lực khuấy trộn càng mạnh thì bề dày của lớp khuếch tán càng giảm nhưng chỉ giảm đến một giới hạn nhất định. Diện tích bề mặt

thay đổi và rất khó xác định được trong quá trình hòa tan. Trong thử nghiệm hòa tan, có thể kiểm soát diện tích bề mặt khuếch tán bằng cách đặt chế phẩm vào một thiết bị có diện tích tiếp xúc với môi trường hòa tan hằng định. Biện pháp này có thể đảm bảo diện tích bề mặt không đổi trong quá trình nghiên cứu và do đó mô hình giải phóng phù hợp hơn với mô hình toán học nhưng rõ ràng nó không thể mô phỏng được sự hòa tan thực của thuốc trong thực tế.

2.2.3. Phương trình căn bậc 3 Hixon-crowell

Khi các dạng bào chế bị ăn mòn trong quá trình hòa tan mà hình dạng của chúng không thay đổi, độ hòa tan thay đổi tỉ lệ với sự giảm của diện tích bề mặt, chúng ta có thể dùng mô hình căn bậc 3 Hixon-crowell để mô tả quá trình hòa tan của thuốc. Phương trình Hixon-crowell được thiết lập dựa trên tương quan giữa sự giảm khối lượng của tiểu phân rắn (lượng thuốc hòa tan) và sự thay đổi về diện tích bề mặt. Xuất phát từ phương trình Noyes-Whitney, với giả thiết các đơn vị hòa tan có dạng hình cầu, Noyes-Whitney thu được phương trình phụ thuộc của căn bậc 3 khối lượng vào thời gian như sau:

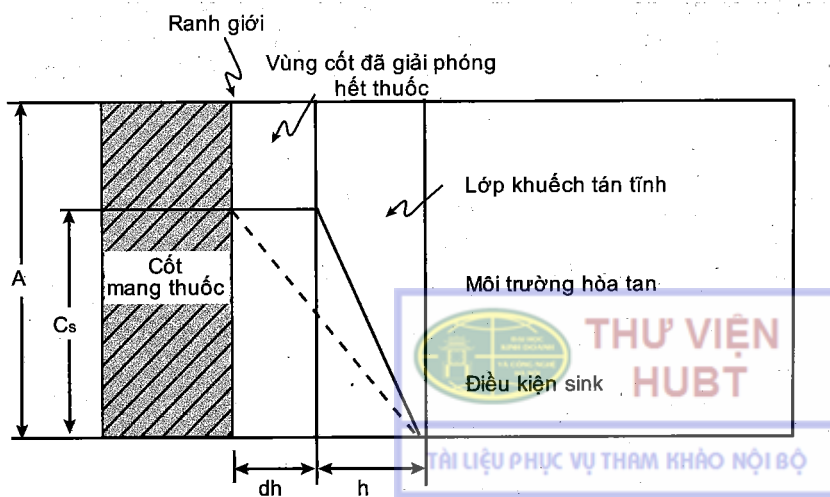
$$\sqrt[3]{M_0} - \sqrt[3]{M} = k.t \quad \text{Trong đó } k = \sqrt[3]{N.p.(\pi/6)} \cdot \frac{2k.C_s}{p} = \frac{\sqrt[3]{M_0}}{d} \cdot \frac{2k.C_s}{p} \quad (6.24)$$

Trong đó, k được coi là hằng số hòa tan của phương trình căn bậc ba. M_0 là khối lượng ban đầu, d là đường kính của đơn vị hòa tan, C_s là nồng độ tại bề mặt rắn (nồng độ bão hòa), p là nồng độ thuốc trong pha rắn, D là hệ số khuếch tán, h là bề dày lớp khuếch tán, $k = D/h$.

2.2.4. Phương trình Higuchi

Quá trình giải phóng thuốc bị chi phối bởi tính chất lý hóa của dược chất và hệ phân phối thuốc cũng như đặc điểm sinh lý và tính chất lý hóa của hệ thống sinh học. Nồng độ thuốc, độ tan, kích thước phân tử, dạng tinh thể, pK_a là những yếu tố cần phải được nghiên cứu và xem xét kỹ khi thiết kế các dạng thuốc giải phóng kéo dài hoặc giải phóng có kiểm soát.

Mô hình toán học được Higuchi xây dựng dùng để nghiên cứu khả năng giải phóng của các dược chất từ nhiều loại cốt rắn và bán rắn khác nhau. Trong mô hình này (hình 6.11), dược chất được phân tán đồng nhất trong cốt không tan của viên nén. Khi tiếp xúc với môi trường, dược chất sẽ được hòa tan trong cốt polyme và khuếch tán ra ngoài qua bề mặt tiếp xúc với môi trường hòa tan. Khi thuốc giải phóng ra khỏi cốt, bề dày của lớp khuếch tán sẽ dần tăng lên do có sự hình thành của vùng cốt không còn dược chất.



Hình 6.11. Sơ đồ mô tả sự hòa tan giải phóng dược chất từ dạng thuốc rắn hoặc bán rắn theo mô hình Higuchi

Xuất phát từ phương trình của định luật Fick

$$\frac{dM}{S \cdot dt} = \frac{dQ}{dt} = \frac{D \cdot C_s}{h}$$

Với lượng thuốc giải phóng dQ được tính theo công thức

$$dQ = A \cdot dh - \frac{1}{2} C_s \cdot dh$$

Higuchi đã biến đổi và thu được phương trình

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{1}{2} \left[\frac{D \cdot (2A - C_s) \cdot C_s}{t} \right]^{1/2} \quad (6.25)$$

Tuy nhiên, A thường lớn hơn nhiều so với C_s nên ta có thể viết phương trình gần đúng:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{1}{2} \left[\frac{D \cdot 2A \cdot C_s}{t} \right]^{1/2} = \left[\frac{A \cdot D \cdot C_s}{2t} \right]^{1/2} \quad (6.26)$$

Trong đó Q là lượng thuốc giải phóng, A là nồng độ dược chất trong cốt polyme ban đầu, C_s là nồng độ bão hòa của thuốc trong cốt polyme đã ngấm môi trường hòa tan, t là thời gian.

Đây chính là phương trình Higuchi. Trong đó, tốc độ giải phóng thuốc là hàm số căn bậc hai của thời gian, nồng độ ban đầu và nồng độ bão hòa của thuốc trong cốt polyme.

Ngoài các phương trình nêu trên, có rất nhiều phương trình phức tạp mô tả tốc độ giải phóng thuốc được đưa ra bởi nhiều tác giả khác nhau.

2.2.5. Sự giải phóng dược chất từ các dạng thuốc rắn dùng để uống

Đối với thuốc uống, trong hầu hết các trường hợp, dược chất phải được hòa tan hoặc giải phóng từ các đơn vị bào chế mới có thể hấp thu qua niêm mạc ruột để vào máu. Do đó, độ tan của dược chất và tốc độ hòa tan của dược chất từ dạng bào chế là hai yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến khả năng thuốc được hấp thu vào cơ thể. Tuy nhiên, thuốc phải có khả năng thấm qua niêm mạc ruột mới vào được máu để phát huy tác dụng, nên tính thấm của dược chất qua màng ruột là một trong những yếu tố quyết định đến sự hấp thu của thuốc.

Để phân loại sơ bộ các hoạt chất dựa trên khả năng hòa tan và hấp thu, người ta dùng hệ thống phân loại sinh dược học (BCS). Theo hệ thống phân loại này, nhóm I là những dược chất hòa tan nhanh và dễ hấp thu; nhóm II là những thuốc hòa tan chậm nhưng hấp thu tốt; nhóm III là những hoạt chất có khả năng hòa tan tốt nhưng khả năng hấp thu kém; nhóm IV là những chất có cả độ hòa tan và độ hấp thu kém.

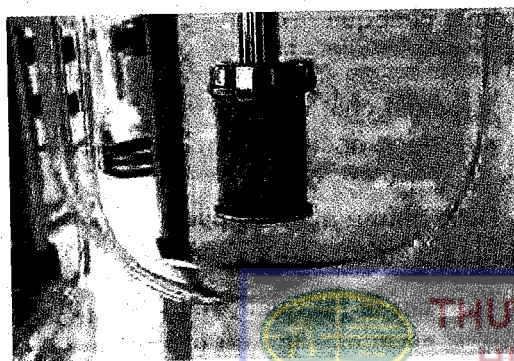
Đánh giá khả năng hòa tan là rất quan trọng đối với một sản phẩm thuốc uống. Yêu cầu thử độ hòa tan được sử dụng rộng rãi ở nhiều lĩnh vực: nghiên cứu phát triển thuốc mới, kiểm soát chất lượng thuốc, đánh giá tương đương sinh học... Các phép thử độ hòa tan ngày càng được phát triển để mô phỏng chính xác hơn sự giải phóng thuốc *in vivo*. Người ta luôn mong muốn tìm được mối liên hệ giữa độ hòa tan của dược chất với khả năng hấp thu của thuốc. Đối với những trường hợp thuốc được hấp thu bị động, nồng độ dược chất dạng dung dịch tại vị trí hấp thu càng lớn thì khả năng hấp thu càng cao. Trong trường hợp này, khả năng giải phóng dược chất quyết định đến tốc độ hấp

thu thuốc. Một trường hợp khác là với các thuốc giải phóng kéo dài, mô hình giải phóng được chất được dùng để đánh giá khả năng kéo dài hoặc điều khiển giải phóng. Ngoài ra, thử độ hòa tan còn là phương tiện để đánh giá sự đồng đều các lô mẻ sản xuất và chứng minh chất lượng thuốc được duy trì và đảm bảo.

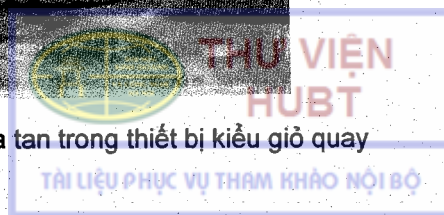
Ngày nay, đánh giá độ hòa tan là một tiêu chí quan trọng phổ biến áp dụng cho hầu hết các dạng thuốc rắn dùng để uống. Mỗi sản phẩm được đánh giá độ hòa tan trong điều kiện môi trường và thiết bị khác nhau. Trong quá trình thử, một số yếu tố môi trường, động lực học đều được tạo ra gần giống với quá trình thuốc hấp thu tại ruột. Vì vậy, đối với mỗi một sản phẩm thuốc uống thường có quy định chặt chẽ về điều kiện thử, môi trường thử, loại thiết bị thử và thông số thiết bị.

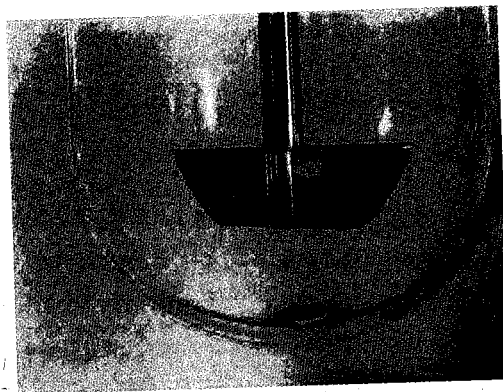
Thông thường nhiệt độ môi trường thử hòa tan được đặt ổn định ở nhiệt độ $37^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Có nhiều loại môi trường thử độ hòa tan khác nhau tùy theo từng hoạt chất và dạng bào chế. Đối với dạng thuốc giải phóng ngay, phổ biến có 3 loại: nước cất, HCl 0,1N (pH1) và đệm phosphat 6,8 (pH6,8). Một số thuốc chứa dược chất có độ tan thấp người ta thường cho thêm một lượng nhất định chất diện hoạt vào môi trường hòa tan. Dạng thuốc giải phóng kéo dài hoặc giải phóng có kiểm soát thường được thử hòa tan liên tiếp trong nhiều môi trường có pH khác nhau nhằm mô phỏng pH ở các vị trí khác nhau trong đường tiêu hóa.

Để đánh giá độ hòa tan của các chế phẩm thuốc uống người ta thường dùng thiết bị thử độ hòa tan với cánh khuấy hoặc giỏ quay. Ngoài ra, với hai thiết bị này, người ta còn cải tiến thêm cho phù hợp với từng trường hợp cụ thể. Ngày nay, thiết bị thử hòa tan thường có 8 cốc; trong đó có một cốc chứa dung dịch chuẩn, một cốc chứa mẫu trắng là môi trường hòa tan và sáu cốc còn lại là 6 mẫu thử được tiến hành đồng thời. Hệ thống thử hòa tan thường được ổn nhiệt bằng nước và có thể hút mẫu tự động hoặc hút mẫu và pha loãng tự động. Nhiều hệ thống còn được kết nối với máy đo quang hoặc máy sắc ký lỏng hiệu năng cao nhằm tăng khả năng tự động hóa. Sau đây là một số thiết bị thử hòa tan phổ biến:

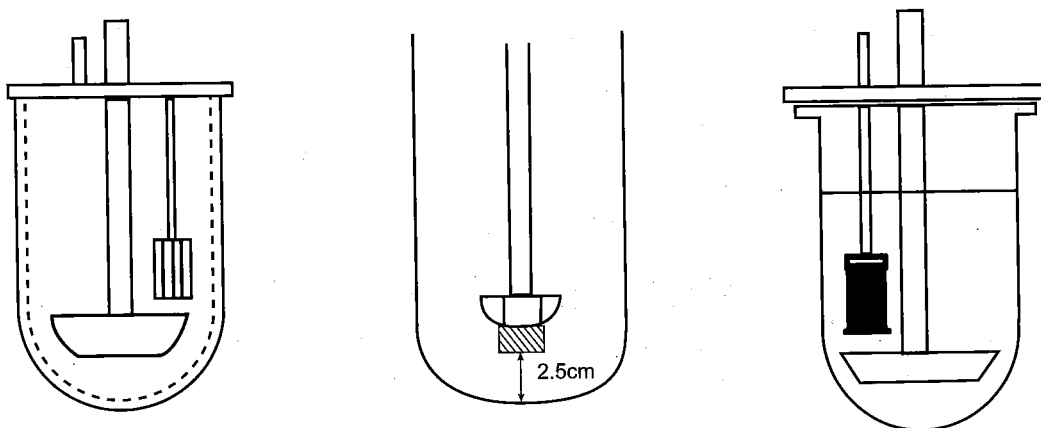


Hình 6.12. Cốc thử độ hòa tan trong thiết bị kiểu giỏ quay





Hình 6.13. Cốc thử độ hòa tan trong thiết bị kiểu cánh khuấy



Hình 6.14. Sơ đồ cốc thử độ hòa tan trong thiết bị kiểu cánh khuấy cải tiến mẫu thử được đặt trong giỏ



Hình 6.15. Thiết bị đánh giá độ hòa tan 8 cốc

CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

Câu hỏi

1. Trình bày khái niệm về khuếch tán và điều kiện để khuếch tán xảy ra?
2. Giải thích cơ chế của hiện tượng khuếch tán?
3. Giải thích các đại lượng trong phương trình Fick I và phương trình Fick II. Giải thích sự khác nhau của hai định luật này.
4. Trạng thái dừng trong khuếch tán là gì? Trình bày khái niệm và viết biểu thức tính của độ khuếch tán và khuếch tán trở.
5. Trình bày một ví dụ về hiện tượng khuếch tán trong lĩnh vực dược.
6. Trình bày một ứng dụng của hiện tượng khuếch tán ứng dụng trong nghiên cứu dược.
7. Trình bày khái niệm về độ tan của một chất trong dung môi.
8. Trình bày khái niệm về độ hòa tan và phân tích các yếu tố ảnh hưởng đến độ hòa tan.
9. Phân biệt độ tan và độ hòa tan?
10. Viết phương trình và giải thích ý nghĩa của một số mô hình hòa tan thuốc?
11. Trình bày ứng dụng độ hòa tan trong đánh giá chất lượng thuốc?



Chương 7

POLYME

MỤC TIÊU HỌC TẬP

1. Trình bày được định nghĩa và phân loại polyme.
2. Nêu được các đặc tính của polyme: khối lượng phân tử trung bình và nguyên tắc xác định, sự biến đổi cấu hình, tính thấm, sự trương nở hòa tan của polyme.
3. Nêu được các đặc tính của dung dịch polyme: độ nhớt, quá trình chuyển thể sol - gel, sự tạo thành cân bằng màng Donnan.
4. Kể được một số ứng dụng chính của polyme trong Dược học.

1. ĐỊNH NGHĨA VÀ PHÂN LOẠI POLYME

Polyme đã được ứng dụng trong công nghệ nhiều năm trước khi bản chất hóa học của nó được làm rõ. Một số mốc ứng dụng của polyme được ghi nhận: cellulose nitrat - năm 1833, sợi và màng cellulose (sợi visco, màng cellophan) – năm 1857, nhựa bakelit (tổng hợp từ phenol và formaldehyd) – năm 1910... Bản chất hóa học của polyme được nghiên cứu đầu tiên bởi Staudinger về cấu trúc của cao su thiên nhiên, tinh bột và cellulose vào năm 1920.

Năm 1953 Staudinger đã nhận giải Nobel về hóa học. Mark và Flory là những nhà khoa học tiên phong nghiên cứu các tính chất hóa lý của polyme và dung dịch polyme năm 1929. Flory cũng đã được nhận giải Nobel hóa học vào năm 1974.

1.1. Định nghĩa polyme

Polyme là chất có khối lượng phân tử lớn được tạo thành do sự liên kết lặp đi lặp lại hàng trăm ngàn đơn vị đơn phân tử (*monome*). Polyme còn được gọi là các chất cao phân tử.

Các polyme có thể liên kết với nhau có cấu trúc phức tạp, có các nhóm thế ở các vị trí khác nhau tạo nên chất phân tử lớn (*macromolecule*).

1.2. Phân loại các polyme

1.2.1. Phân loại theo đặc điểm cấu trúc

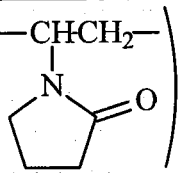
Các polyme mạch đồng nguyên tố có cấu tạo trong mạch liên kết chính chỉ có một loại nguyên tử: -S-S-, -C-C-,... Polyme mạch dị nguyên tố trong mạch chính có các nguyên tử khác loại như: -Si-O-, -C-Si-, -C-O-, -C-S-,...

Homopolyme bao gồm nhiều monome cùng loại. Copolyme bao gồm các monome khác nhau ngưng tụ hoặc polyme hóa liên kết tạo thành theo các quy luật thứ tự sắp xếp trong mạch khác nhau.

1.2.2. Phân loại theo nguồn gốc

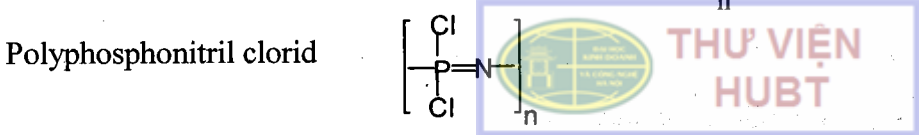
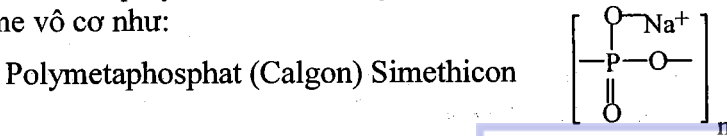
Polyme thiên nhiên có trong động vật, thực vật tự nhiên như cao su tự nhiên, cellulose (bản chất là homopolyme), protein (bản chất là copolyme). Polyme nhân tạo vô cùng phong phú đa dạng, được ứng dụng rộng rãi trong đời sống, trong các ngành khoa học, trong đó có nhiều ứng dụng trong y dược. Một số ví dụ về polyme nhân tạo như sau:

Bảng 7.1. Một số polyme nhân tạo

Tên polyme	Công thức hóa học	Đặc điểm
Polyethylen	$-CH_2-(CH_2)_n-CH_2-$	Mạch carbon bão hòa
Polybutadien	$-(CH_2CH=CH-CH_2)_m-$	Mạch carbon chưa bão hòa
Polystyrol	$-(CH-CH_2)_n-$ 	Mạch carbon có nhân thơm
Polyvinylpyrrolidon	$(-CHCH_2-)$ 	Mạch có dị tố N, O

Mạch polyme có thể là mạch thẳng hoặc mạch có phân nhánh, có cầu liên kết nối ngang giữa các mạch.

Hầu hết polyme tự nhiên hay nhân tạo là polyme hữu cơ. Tuy nhiên có một số polyme vô cơ như:



Polyme hữu cơ quan trọng nhất trong tất cả các quá trình hoạt động của sự sống là các protein. Các protein thiên nhiên gồm albumin (trong lòng đỏ trứng gà, máu, sữa, ...), globulin (trong máu), keratin, gelatin (trong da, tóc...). Theo hình dạng protein được phân ra dạng hình cầu và hình sợi, protein dạng hình cầu gồm các phân tử xoắn cuộn có tỉ số a/b (a- chiều dài, b- chiều rộng) chỉ khoảng 10-20. Loại này có kích

thuốc gần giống hạt keo bao gồm các albumin, globulin, hemoglobulin, pepsin... Protein dạng sợi có tỉ số a/b tới vài nghìn lần, có cấu trúc thẳng hoặc cong, bao gồm các keratin, gelatin,...

1.2.3. Phân loại theo khả năng tan trong nước

Polyme được phân ra loại polyme tan trong nước và polyme không tan trong nước.

Polyme tan trong nước ứng dụng trong ngành dược với vai trò: chất ổn định cho các thuốc hỗn dịch, nhũ tương, các chất bảo vệ keo; tá dược tạo viên, hạt cốm, pellet; tá dược trong dạng thuốc gel dạng uống và dùng ngoài; tá dược kiểm soát giải phóng dược chất trong các dạng thuốc, tạo màng bảo vệ.

Polyme không tan trong nước được dùng để chế tạo: màng thẩm tích, màng khuếch tán, màng lọc; cốt khuếch tán kiểm soát giải phóng dược chất từ các dạng thuốc; da nhân tạo, màng bảo vệ vết thương; bao bì dược phẩm...

2. TÍNH CHẤT CỦA POLYME

2.1. Khối lượng phân tử trung bình của polyme

Polyme là hệ đa phân tán trong đó các phân tử có khối lượng khác nhau, chỉ có thể đưa ra giá trị khối lượng phân tử trung bình của một loại polyme.

Bằng phương pháp đo áp suất thẩm thấu có thể xác định được khối lượng phân tử trung bình theo số lượng phân tử (M_n):

$$M_n = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots}{n_1 + n_2 + \dots} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (7.1)$$

Bằng phương pháp đo cường độ ánh sáng tán xạ có thể xác định được khối lượng phân tử trung bình theo khối lượng (M_w):

$$M_w = \frac{m_1 M_1 + m_2 M_2 + \dots}{m_1 + m_2 + \dots} = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad (7.2)$$

Trong các đẳng thức n_i là số mol chất polyme có khối lượng phân tử tương ứng M_i ; m_i là khối lượng của các mẫu polymer, $m_i = n_i M_i$.

Thông thường $M_w > M_n$ vì polyme là hệ đa phân tán. Sự sai khác giữa M_w và M_n được giải thích dựa trên nguyên tắc của 2 phép đo: các phân tử có khối lượng khác nhau đều tạo nên áp suất thẩm thấu như nhau, nhưng phân tử có khối lượng lớn lại tán xạ ánh sáng nhiều hơn. Vì vậy phương pháp tán xạ ánh sáng thường được sử dụng để xác định khối lượng phân tử trung bình của polyme.

Tỉ số $\frac{M_w}{M_n}$ biểu thị mức độ đa phân tán của polyme.

Ví dụ, dextran (là một polysaccharid) sử dụng trong dịch truyền thay thế huyết tương có các mẫu giá trị từ

$$\frac{M_w}{M_n} = \frac{47.000}{41.000} = 1,14$$

đến các mẫu có giá trị $\frac{M_w}{M_n} = \frac{54000}{240000} = 2,25$.

2.2. Trạng thái tồn tại của polyme

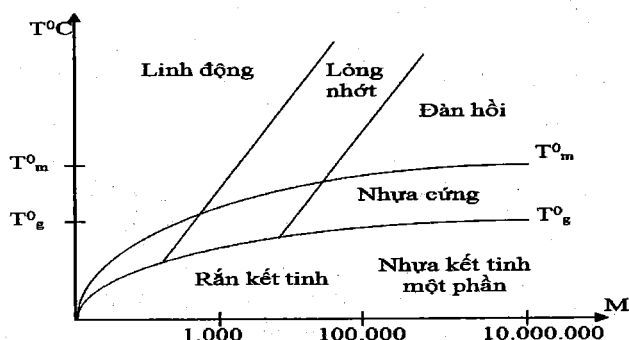
Lực liên kết giữa các phân tử trong polyme bằng hoặc lớn hơn lực liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử cho nên các polyme không bay hơi hoặc thăng hoa.

Có thể dùng lực cơ học để cắt nhỏ phân tử polyme tạo ra một loại polyme mới (phương pháp hóa cơ điều chế polyme).

Đặc điểm cấu tạo, nhóm chức trong phân monome quyết định tính chất hóa học của polyme. Đặc điểm về số đơn vị monome và kiểu liên kết cấu trúc mạch polyme quyết định tính chất hóa lý của polyme (như độ nhớt, tính dẻo, đàn hồi, độ trương nở, hòa tan...).

Polyme tồn tại ở 3 trạng thái vật lý: trạng thái thủy tinh (giòn, dễ vỡ), trạng thái đàn hồi, trạng thái lỏng nhớt. Nhiệt độ thủy tinh là nhiệt độ xảy ra sự chuyển đổi giữa trạng thái thủy tinh sang đàn hồi và ngược lại. Nhiệt độ chảy lỏng là nhiệt độ chuyển đổi giữa hai trạng thái đàn hồi và lỏng nhớt.

Mối quan hệ tương đối giữa khối lượng phân tử (M), nhiệt độ thủy tinh (T_g), nhiệt độ chảy lỏng (T_m) và các tính chất polyme được biểu thị trong đồ thị sau (hình 7.1).



Hình 7.1. Đồ thị biểu diễn quan hệ $M - T_m - T_g$ và các tính chất vật lý của polyme.

Liên kết cầu nối giữa các mạch trong phân tử và mức độ thể trong cấu tạo của phân tử ảnh hưởng đến nhiều tính chất của polyme (như kích thước tiêu phân, độ nhớt, độ hòa tan,...).

2.3. Sự trương nở, hòa tan polyme trong dung môi

Hòa tan polyme là quá trình tự diễn biến tạo hệ bền vững nhiệt động học. Tương tự như các phân tử nhỏ, polyme khi hòa tan trong dung môi tạo dung dịch là một hệ đồng thể (1pha). Tuy nhiên, khác phân tử nhỏ, sự hòa tan polyme xảy ra qua nhiều giai đoạn.

– *Giai đoạn 1*: polyme trương nở nhờ sự solvat hóa. Các phân tử lớn được bao bọc bởi lớp vỏ solvat của các phân tử dung môi. Thể tích của polyme tăng nhưng thể tích chung của toàn hệ giảm, độ đặc khít của hệ tăng lên. Sự co ngót thể tích là do các phân tử dung môi sắp xếp định hướng trong lớp vỏ solvat đơn phân tử và do sự thâm nhập của dung môi vào khoảng không gian giữa các polyme.

– *Giai đoạn 2*: trương nở polyme nhờ sự khuếch tán một chiều của các phân tử dung môi vào pha polyme. Sự trương nở hoàn toàn khi lượng dung môi đủ lớn làm đứt liên kết giữa các phân tử polyme. Lúc này chủ yếu các phân tử liên kết với nhau bằng các lớp solvat.

– *Giai đoạn 3*: hòa tan polyme tạo dung dịch. Giai đoạn này các phân tử polyme ở trạng thái tự do linh động trong một pha đồng thể như dung dịch thật, thường xảy ra với các polyme không có liên kết cầu nối. Polyme trương nở và hòa tan tạo dung dịch, gọi là trương nở vô hạn. Ví dụ: cao su thiên nhiên hòa tan trong benzen; albumin hòa tan trong nước. Quá trình hòa tan polyme đạt đến cân bằng rất chậm, có khi vài ngày.

Quá trình trương nở các polyme có liên kết cầu nối thường xảy ra đến giai đoạn 2 không tạo thành dung dịch, được gọi là trương nở hữu hạn. Các hệ, polyme - dung môi trương nở hữu hạn có khả năng giữ được hình dạng do trong hệ có mạng lưới liên kết không gian. Ví dụ: cao su lưu hóa không hòa tan trong benzen.

Sự trương nở polyme trong dung môi thường kèm theo sự tỏa nhiệt (do solvat hóa). Ví dụ: sự hấp thụ những lượng nước đầu tiên vào gelatin tỏa nhiệt 4,1 Kcal/mol.

2.4. Tính hấp phụ và tính thấm của các polyme

2.4.1. Sự hấp phụ các polyme tan trong nước

Các polyme như gelatin, gôm, polyvinyl alcol và protein có thể được hấp phụ lên bề mặt phân cách giữa các pha, do đó polyme được ứng dụng làm chất bảo vệ, chất tăng độ ổn định của các hệ keo, hỗn dịch, nhũ tương. Tuy nhiên, đối với các phân tử lớn có hoạt tính sinh học, tính chất này được coi là sự tương tác bất lợi, làm giảm hàm lượng thuốc.

Ví dụ: insulin trong dung dịch tiêm truyền bị hấp phụ lên bề mặt túi đựng, dây truyền PVC (polyvinyl clorid) và lên chai đựng thủy tinh. Lượng chất bị hấp phụ 5% khi thêm 20 đơn vị insulin và 3,1% khi thêm 40 đơn vị vào 500ml dung dịch NaCl đẳng trương trong túi PVC. Trong dây truyền bị hấp phụ 30% (khi thêm 20 đơn vị) và 26 % (khi thêm 40 đơn vị) insulin với lọ đựng dung dịch nêu trên. Sự hấp phụ xảy ra nhanh trong thời gian 15 giây. Sử dụng các albumin có thể hạn chế được phần nào sự hấp phụ insulin trong các đồ bao gói chất dẻo đựng dung dịch tiêm truyền.

2.4.2. Tính thấm của các chất qua màng polyme không tan trong nước

Các polyme sơ nước (không tan trong nước) có vai trò quan trọng trong công nghệ dược như dùng làm tá dược bao màng, đồ bao gói dược phẩm, ống dẫn dịch truyền. Tuy nhiên bề mặt của polyme không tan trong nước có thể cho các chất thâm nhập và thấm qua.

Tương tác của dược chất và tá dược với polyme phụ thuộc vào cấu trúc và loại đồng đẳng của polyme. Sự thấm các chất vào polyme được xem xét như quá trình hòa tan khuếch tán theo định luật Fick:

$$J = \frac{D.K.\Delta C}{l} \quad (7.3)$$

Trong đó J là lượng chất khuếch tán qua 1 đơn vị diện tích trong một đơn vị thời gian, K là hệ số phân bố của dược chất giữa hai pha thuốc và polyme, D là hệ số khuếch tán của dược chất vào polyme, l là bề dày màng, ΔC là sự chênh lệch nồng độ trong và ngoài màng.

So với phần cấu trúc vô định hình, phần polyme kết tinh cho tính thấm các chất kém hơn. Việc thêm các chất vô cơ không tan như một chất độn làm đục màng polyme sẽ hạn chế tính thấm, do độ tan của các chất vào màng (S) giảm đi theo biểu thức sau:

$$S = S_f \phi_f - S_p \phi_p \quad (7.4)$$

Trong đó S_f và S_p là độ tan của chất trong chất độn vô cơ và trong polyme, ϕ_f và ϕ_p là tỷ lệ thể tích của chất độn và của polyme trong màng.

Các yếu tố ảnh hưởng đến tính thấm do tác động lên hệ số khuếch tán D của polyme như sau:

Khối lượng phân tử polyme tăng sẽ làm giảm D

Mức độ liên kết cầu nối tăng sẽ làm giảm D

Lượng chất độn rắn vô cơ tăng sẽ làm giảm D

Tỷ lệ polyme kết tinh tăng sẽ làm giảm D

Các chất hóa dẻo thêm vào polyme làm tăng D .

Trong Dược học, sự thấm các dược chất ở thể hơi, sự thấm oxy và thấm ẩm qua màng polyme cần được quan tâm vì các quá trình này ảnh hưởng đến chất lượng của thuốc đựng trong đồ bao gói polyme (phân hủy, giảm hàm lượng, dược chất).

Thông thường càng phân cực, polyme sắp xếp càng trật tự hơn và màng ít lỗ xốp hơn, do đó ít thấm oxy hơn. Ngược lại màng polyme kém phân cực có nhiều lỗ xốp hơn, cho phép thấm oxy, nhưng có thể hạn chế thấm nước. Khả năng thấm nước và dung môi cần được xem xét trên cân bằng thân dầu thân nước của polyme.

Bảng 7.2. Ảnh hưởng của tỷ lệ nhóm thân dầu thân nước tới tính thấm hơi nước

% Nhóm OH	% Nhóm acetyl	Độ thấm hơi nước (%)	Độ thấm nước (10^{-7} g.cm.giây $^{-1}$)
7,2	34	19	12
5,9	36	17	7
4,6	38	14,7	4
3,3	40	12,6	2,5
2,0	42	10,5	1,5

*: % hấp thụ hơi nước ở 25°C , độ ẩm tương đối 95%

Ví dụ 1:

Độ thấm hơi nước qua màng cellulose acetat được trình bày trong bảng 7.2. Tính thấm nước phụ thuộc vào tỷ lệ nhóm thân nước (hydroxyl) và nhóm thân dầu (acetyl): tỷ lệ nhóm acetyl càng cao, phân tử càng kém phân cực, độ thấm nước giảm.

Ví dụ 2:

Độ thấm oxy qua một số màng polyme được so sánh với màng polyethylen (PE) được trình bày trong bảng 7.3.

Bảng 7.3. Độ thấm oxy qua màng polyme

Polyme	Độ thấm so với PE	Polyme	Độ thấm so với PE
Teflon	0,1	Polyvinyl alcol	0,1
Myla	0,019	Methyl cellulose	0,7
Nylon	0,04	Cellulose acetat	0,8
PVC	0,14	PE tỷ trọng cao	1
Polystyren	1,2	Cao su thiên nhiên	24
Fluorosilicon	110	Cao su dimethyl silicon	500

3. TÍNH CHẤT CỦA DUNG DỊCH POLYME

3.1. Độ nhớt của dung dịch polyme

Dung dịch rất loãng của các polyme có độ nhớt khá cao, không tuân theo các định luật thông thường về độ nhớt áp dụng cho chất lỏng (như phương trình Poiseuille).

Độ nhớt của dung dịch polyme thường được biểu thị qua các đại lượng sau:

– Độ nhớt tương đối (η_{td}): $\eta_{td} = \frac{\eta}{\eta_0}$ (7.5)

Trong đó: η độ nhớt của dung dịch, η_0 là độ nhớt của dung môi.

– Độ nhớt riêng (η_r): $\eta_r = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1$ (7.6)

– Độ nhớt rút gọn (η_g): $\eta_g = \frac{\eta_r}{C}$ (7.7)

(trong đó C là nồng độ dung dịch polyme)

– Độ nhớt đặc trưng $[\eta]$: $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_r}{C}$ (7.8)

Mối quan hệ giữa độ nhớt của dung dịch polyme với khối lượng phân tử được biểu thị trong công thức Standing:

$$[\eta] = K.M^a \quad (7.9)$$

Trong đó K là hệ số đặc trưng cho một dãy đồng đẳng của polymer trong một dung môi đã cho, α là đại lượng đặc trưng cho độ co cuộn của polyme trong dung dịch, khi phân tử hình que $\alpha = 1$, phân tử dạng hình cầu $\alpha = 0,25$.

Dựa trên phép đo độ nhớt có thể xác định khối lượng polyme như sau:

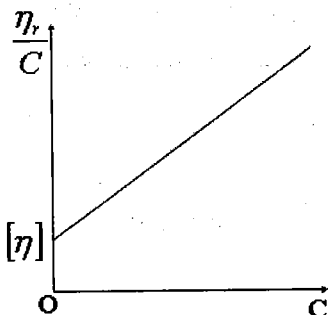
Hệ số K được xác định bằng cách chọn 2 polymer trong dãy đồng đẳng cần nghiên cứu, xác định khối lượng phân tử bằng phương pháp nghiệm lạnh, đo áp suất thẩm thấu... có được M_1, M_2 trong hệ phương trình:

$$[\eta_1] = K.M_1^\alpha$$

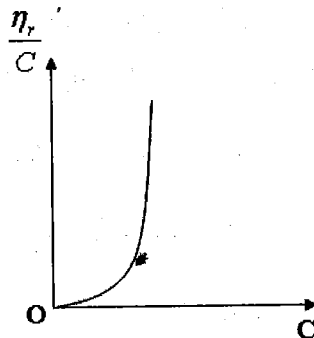
$$[\eta_2] = K.M_2^\alpha$$

Sau đó xác định η_r của hai dung dịch polyme đó ở $T, P = \text{const}$ ứng với các nồng độ pha loãng khác nhau, dùng đồ thị $\eta_r = f(C)$ ngoại suy đến $C \rightarrow 0$ (hình 7.2a) để xác định $[\eta_1]$ và $[\eta_2]$ từ các giá trị $[\eta_1]$ và $[\eta_2]$; M_1, M_2 ta tính được K và α . Khi đã biết K và α có thể xác định được khối lượng phân tử M bất kỳ của một polyme trong dãy đồng đẳng.

Ví dụ: dung dịch của một loại cellulose có $K = 0,85.10^{-5}$ và $\alpha = 0,81$ ở $298^0K, 1atm$, dung dịch alcol polyvinylíc trong nước có $K = 5,9.10^{-5}$ và $\alpha = 6,7$ ở $323^0K, 1atm$, cho ta thấy phân tử cellulose có dạng sợi que (cấu trúc cứng) còn phân tử alcol polyvinylíc có dạng cuộn (cấu trúc dẻo).



Hình 7.2a. Sự phụ thuộc η_r vào nồng độ dung dịch casein loãng



Hình 7.2b. Sự phụ thuộc η_r vào nồng độ dung dịch casein đặc

Khi dung dịch loãng, độ nhớt của dung dịch tăng tuyến tính với việc tăng nồng độ. Khi dung dịch đặc hơn, độ nhớt sẽ tăng nhanh hơn sự tăng nồng độ (biểu thị trong 2 đồ thị hình 7.2a và 7.2b).

Khi nhiệt độ hạ thấp độ nhớt của dung dịch tăng nhanh và có thể tạo gel, mất đi tính chảy lỏng nhớt, hoặc bị tách pha polyme ra khỏi dung môi.

3.2. Áp suất thẩm thấu của dung dịch polyme

Cũng như dung dịch phân tử nhỏ, áp suất thẩm thấu của dung dịch polyme loãng ở nhiệt độ, áp suất không đổi, có biểu thức gần giống như phương trình Van't Hoff:

$$\pi = \frac{RT}{M}C + bC^2 \quad (7.10)$$

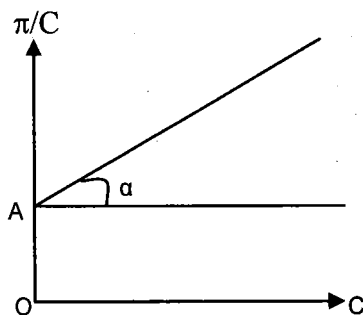
Trong đó C là nồng độ (gam/L) hệ số b đặc trưng cho sự sai lệch so với dung dịch lý tưởng, biểu thị sự tăng áp suất thẩm thấu mạnh hơn so với dung dịch phân tử nhỏ cùng nồng độ. Nguyên nhân là do polyme bị solvat hóa mạnh hơn, một phần các phân tử dung môi nằm trong lớp vỏ solvat, dẫn tới việc tăng nồng độ chất tan một cách hiệu dụng, xét về nhiệt động lực học làm giảm mạnh hóa thế của dung môi trong dung dịch so với hóa thế của dung môi nguyên chất.

Có thể xác định khối lượng polyme dựa trên phép đo áp suất thẩm thấu như sau:

Lập biểu thức của π ở dạng biến đổi, ta được π/C là một hàm bậc nhất của C biểu thị trên hình 7.3.

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M} + bC \quad (7.11)$$

Tiến hành thực nghiệm đo áp suất thẩm thấu của dung dịch polyme với các nồng độ khác nhau. Xây dựng đồ thị sự phụ thuộc của π/C vào C . Trên đồ thị, xác định OA. Từ đó xác định được M là khối lượng phân tử trung bình của polyme ($M = RT/OA$).



Hình 7.3. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của π/C vào C

3.3. Sự tán xạ ánh sáng

Khi chiếu ánh sáng vào dung dịch polyme, ánh sáng bị tán xạ theo mọi hướng. Trong dung dịch, phân tử polyme tán xạ ánh sáng mạnh hơn dung môi. Cường độ ánh sáng tán xạ tỷ lệ thuận với kích thước tiểu phân gây ra tán xạ, do đó khối lượng phân tử trung bình của polyme được tính dựa trên mối quan hệ của nó với cường độ tán xạ.

Với dung dịch lý tưởng, khi kích thước phân tử nhỏ hơn 0,05 lần bước sóng ánh sáng tới, ta có phương trình:

$$\frac{1}{M} = \frac{K}{R_{\theta}} \quad (7.12)$$

Trong đó: K : hằng số quang học, $K = \frac{2\pi^2 n^2}{\lambda^4 N} \left(\frac{\partial n}{\partial C} \right)^2$;

$\bar{R}_\theta$: hiệu số tán xạ Rayleigh ($R_{\theta \text{ dung dịch}} - R_{\theta \text{ dung môi}}$)

M : khối lượng mol của chất tan

n : chỉ số khúc xạ ánh sáng

λ : bước sóng ánh sáng tới

N : số Avogadro

C : nồng độ dung dịch

Do polyme là các phân tử lớn có khối lượng phân tử khác nhau nên phương trình biểu thị quan hệ giữa $\bar{M}$ với $\bar{R}_\theta$ có dạng sau:

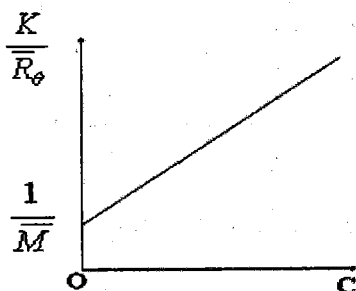
$$\frac{K}{\bar{R}_\theta} = \frac{1}{\bar{M}} \left[1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} a \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2} \right] + 2A.C \quad (7.13)$$

Trong đó: $\bar{M}$: Khối lượng phân tử trung bình,

A : hệ số biểu thị sự khác nhau,

a : bán kính của phân tử polyme cuộn tròn

Khi góc quan sát θ tiến dần đến 0 (khoảng nhỏ hơn 5°), phương trình trên được rút gọn thành: $\frac{K}{\bar{R}_\theta} = \frac{1}{\bar{M}} + 2A.C \quad (7.14)$

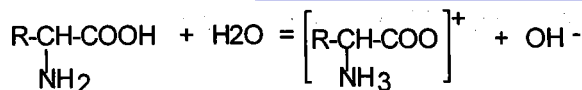


Hình 7.4. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của vào C (khi $\theta < 5^\circ$)

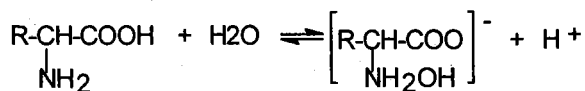
Thực nghiệm đo cường độ tán xạ của các dung dịch polyme với các nồng độ khác nhau. Lập đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc $K/\bar{R}_\theta$ và C (hình 7.4), từ đó sẽ xác định được $\bar{M}$.

3.4. Sự biến đổi cấu hình polyme do ảnh hưởng của pH môi trường

Tùy thuộc vào pH của môi trường polyme có thể có cấu hình khác nhau. Chẳng hạn một protid trong môi trường acid phân ly như một base:



Trong môi trường kiềm protid phân ly như một acid:



Với từng protid tại pH nào đó, độ phân ly của polyme theo acid và theo base như nhau, ở đó protid trung hòa về điện tích. Trạng thái đó là trạng thái đẳng điện, pH ứng với trạng thái đẳng điện được gọi là điểm đẳng điện. Ví dụ, điểm đẳng điện của casein là 4,6; của gelatin là 4,7. Tại điểm đẳng điện dọc theo chiều dài của phân tử protid, số điện tích dương bằng số điện tích âm, do đó dưới tác dụng của lực hút tĩnh điện của 2 điện tích trái dấu phân tử protid xoắn cuộn lại.

Khi thay đổi pH môi trường khỏi điểm đẳng điện, các phân tử có một loại dấu điện tích trội hơn sẽ đẩy nhau làm phân tử ở dạng cuộn xoắn được duỗi thẳng ra. Dung dịch polyme dạng sợi dài có độ nhớt cao hơn dung dịch polyme ở dạng cuộn xoắn.

3.5. Độ bền nhiệt động học của dung dịch polyme

Hòa tan polyme là quá trình tự diễn biến:

$$\Delta G < 0 \text{ và } \Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \text{ hoặc } \Delta H < T\Delta S$$

Các yếu tố làm thay đổi ΔS giảm đến mức $\Delta S > T\Delta S$ làm cho dung dịch polyme không bền có sự tách pha như: Việc cho thêm vào dung dịch một chất lỏng không hòa tan polyme hoặc hạ nhiệt độ của dung dịch.

Khối lượng phân tử của polyme càng cao dung dịch càng dễ mất cân bằng nhiệt động học. Với các yếu tố tác động nêu trên trong dung dịch gồm nhiều loại polyme có khối lượng phân tử khác nhau, nhóm polyme lớn sẽ tách ra trước, sau đó đến các nhóm polyme nhỏ hơn. Như vậy hệ đa phân tán có thể tách ra thành các hệ đơn phân tán.

3.6. Polyme được dùng làm chất ổn định trạng thái tập hợp của hệ phân tán

Các polyme đã bị solvat hóa được hấp phụ lên bề mặt các tiểu phân trong hệ keo, hỗn dịch, nhũ tương có tác dụng bảo vệ các tiểu phân không bị tập hợp kết tụ lại, giúp cho hệ phân tán có độ bền vững về trạng thái tập hợp. Lớp áo polyme bên ngoài tiểu phân còn tạo lớp vỏ bọc hydrat có điện tích làm bền hệ phân tán (do các tiểu phân tích điện cùng dấu đẩy nhau).

Cơ chế bảo vệ là tạo lớp áo có độ bền cơ học thân với môi trường phân tán. Phân tử polyme trên bề mặt tiểu phân của hệ phân tán còn tạo ra sự cản trở không gian, làm cho các tiểu phân khó kết tụ. Nếu polyme có kích thước quá lớn, cấu hình sợi dài với nồng độ thích hợp có thể tạo khối gel, các tiểu phân được bảo vệ phân tán trong mạng lưới gel.

Chỉ số bảo vệ đặc trưng cho khả năng bảo vệ keo của các polyme đối với các keo kim loại (như keo vàng...). Ví dụ: chỉ số bảo vệ của polyme đối với keo vàng là khối lượng tối thiểu (mg) polyme cần thêm vào 10ml dung dịch keo vàng trong nước 0,006% (khối lượng/ khối lượng) đủ để ngăn cản sự chuyển màu từ đỏ sang vàng tím do

bị keo tụ bởi 1ml dung dịch NaCl 10%). Chỉ số vàng của một số polyme như: gelatin-0,008 casein-0,1 albumin-0,15 tinh bột-25,0.

3.7. Sự chuyển thể sol-gel của các dung dịch polyme

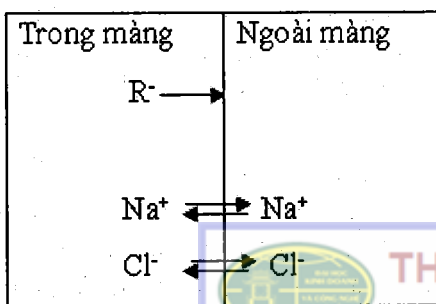
Dung dịch polyme có đặc tính *chuyển thể sol-gel*: ở thể *sol* các phân tử được tự do trong dung môi. Khi có điều kiện thích hợp (như tăng nồng độ, hạ nhiệt độ...), các phân tử liên kết nhau tạo mạng lưới không gian, giam giữ dung môi trong mạng lưới, toàn hệ trở nên cố định hình dạng như một vật thể rắn đông đặc (thể *gel*).

Các yếu tố ảnh hưởng đến sự tạo gel của dung dịch polyme như sau:

- Sự bất đối xứng của phân tử và polyme có nhiều nhóm chức sẽ tạo điều kiện liên kết mạng lưới tạo gel.
- Nồng độ polyme trong dung dịch cần đủ lớn ở nhiệt độ đủ thấp để có thể tạo gel.
- Nồng độ polyme càng cao khối lượng polyme càng lớn, nhiệt độ càng thấp dung dịch polyme càng dễ tạo gel.
- Chất điện ly ảnh hưởng đến quá trình tạo gel: ví dụ gluten 5% tạo gel trong 50 phút, có mặt SO_4^{2-} tạo gel trong 25 phút nhưng có mặt CNS không tạo gel.
- Gel mềm được tạo từ các polyme dài, linh động như gelatin, agar, thể tích biến đổi nhiều khi trương nở hoặc khi sấy khô. Gel rắn thường được tạo thành từ các hạt keo như silicagel $(SiO_2)_n$ thể tích ít thay đổi khi hút ẩm hoặc sấy khô.

3.8. Cân bằng màng Donnan

Hiệu ứng Donnan hay cân bằng Donnan là hiện tượng xảy ra trong dung dịch có chứa các ion, phân tử nhỏ chất điện ly và polyme phân ly (có điện tích), trong hệ có màng thấm tích ngăn cách. Do tính chất của các tiểu phân tích điện, các hạt keo, polyme, phân tử lớn điện li không khuếch tán qua màng, trong khi đó các ion và phân tử nhỏ vẫn khuếch tán qua màng, tạo ra trạng thái cân bằng mới của hệ. Có thể lấy một hệ chứa polyme tích điện âm và NaCl làm ví dụ minh họa (hình 7.5).



Hình 7.5. Minh họa sơ đồ hệ có cân bằng màng Donnan (R- là tiểu phân keo hoặc polyme như protid tích điện âm, vạch thẳng đứng là màng ngăn trong hệ).

Khi cân bằng được xác lập, hệ cần đảm bảo về cân bằng nhiệt động học: nhiệt độ 2 bên màng như nhau, các tiểu phân chuyển động nhiệt như nhau tạo cân bằng tích số nồng độ ion Na^+ và Cl^- (chính xác phải là hoạt độ ion). Ta có:

$$[Na^+]_{\text{trong}} \cdot [Cl^-]_{\text{trong}} = [Na^+]_{\text{ngoài}} \cdot [Cl^-]_{\text{ngoài}} \quad (7.15)$$

Mặt khác bên trong màng và ở ngoài màng hệ cân trung hòa điện tích, do đó:

$$[Na^+]_{\text{ngoài}} = [Cl^-]_{\text{ngoài}} \quad (7.16)$$

$$[Na^+]_{\text{trong}} = [Cl^-]_{\text{trong}} + [R]_{\text{trong}} \quad (7.17)$$

Thay (7.16) và (7.17) vào (7.15) ta có:

$$[Cl^-]_{\text{ngoài}}^2 = [Cl^-]_{\text{trong}} \cdot ([Cl^-]_{\text{trong}} + [R]_{\text{trong}}) = [Cl^-]_{\text{trong}}^2 \left(1 + \frac{[R]_{\text{trong}}}{[Cl^-]_{\text{trong}}} \right)$$

Suy ra:

$$\frac{[Cl^-]_{\text{ngoài}}}{[Cl^-]_{\text{trong}}} = \sqrt{1 + \frac{[R]_{\text{trong}}}{[Cl^-]_{\text{trong}}}} \quad (7.18)$$

Phương trình về cân bằng màng nêu trên cho thấy tỷ lệ nồng độ của anion khuếch tán ở trong và ngoài màng chịu ảnh hưởng của nồng độ các polyme điện ly có điện tích âm (hoặc các tiêu phân keo, phân tử lớn tích điện âm) không có khả năng khuếch tán qua màng. Nếu $[R]_{\text{trong}}$ (nồng độ polyme điện tích âm) lớn hơn nhiều lần so với $[Cl^-]_{\text{trong}}$, tỷ lệ $[Cl^-]_{\text{ngoài}}/[Cl^-]_{\text{trong}}$ coi như gần bằng $\sqrt{[R]_{\text{trong}}/[Cl^-]_{\text{trong}}}$. Ngược lại, nếu $[Cl^-]_{\text{trong}}$ lớn hơn nhiều lần so với $[R]_{\text{trong}}$ tỷ lệ $[Cl^-]_{\text{ngoài}}/[Cl^-]_{\text{trong}}$ coi như bằng 1.

Nếu thay vào biểu thức các anion thuốc khuếch tán qua màng sinh học là D^- thay cho Cl^- việc sử dụng phối hợp đồng thời các polyme điện tích âm với nồng độ lớn sẽ làm tăng sự khuếch tán thuốc qua màng (tăng hấp thu thuốc). Ví dụ:

$$\frac{[D^-]_{\text{ngoài}}}{[D^-]_{\text{trong}}} = \sqrt{1 + \frac{[R]_{\text{trong}}}{[D^-]_{\text{trong}}}}$$

Khi $[R]_{\text{trong}}/[D^-]_{\text{trong}} = 8$, thì $[D^-]_{\text{ngoài}}/[D^-]_{\text{trong}} = 3$.

Tỷ lệ này là 10 khi $[R]_{\text{trong}}/[D^-]_{\text{trong}} = 99$.

Ngược lại, các thuốc tạo phức với phân tử lớn và các polyme, hấp phụ trên các nhựa trao đổi ion sẽ không dễ dàng được giải phóng và khuếch tán qua màng, có tác dụng kéo dài sự giải phóng và hấp thu thuốc trong cơ thể.

4. ỨNG DỤNG CỦA POLYME TRONG CÔNG NGHỆ DƯỢC

Polyme được sử dụng rộng rãi trong công nghệ Dược, là một thành phần quan trọng trong các dạng thuốc thông thường cũng như trong dạng bào chế hiện đại. Dưới đây là một số ứng dụng của polyme trong công nghệ bào chế thuốc.

4.1. Dùng polyme làm vật liệu bao màng mỏng

Màng mỏng polyme có vai trò bảo vệ (tăng độ ổn định tránh tương tác), vai trò kiểm soát tốc độ giải phóng thuốc theo cơ chế khuếch tán, thẩm thấu.

Để tạo màng mỏng polyme có thể sử dụng dung dịch polyme hay hỗn dịch, như tương polyme tùy theo đặc tính phân cực của polyme và dung môi cần sử dụng trong công nghiệp bao màng.

- *Thành phần màng*: polyme, chất hóa dẻo, chất nhũ hóa, chất ổn định, chất rắn vô cơ làm đực...
- *Chất hóa dẻo cần có* trong công thức màng bao giúp cho màng có độ bền thích hợp không bị bong nứt. Các chất hóa dẻo thường dùng là *triacetin, triethyl citrat, polyethylen glycol 200* đến 8.000, *glyceryl monostearat, acetyl tributyl citrat, dibutyl phthalat*... Lượng chất hóa dẻo cần thiết trong công thức màng bao được tính theo công thức Couchmam:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \tag{7.19}$$

Trong đó: W_1 và W_2 là khối lượng của polyme và của chất hóa dẻo trong công thức T_g, T_{g1}, T_{g2} là nhiệt độ thủy tinh của hỗn hợp bao màng, của polyme và của chất hóa dẻo. Lượng chất tan (J) khuếch tán qua màng được xác định theo phương trình Fick:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \tag{7.20}$$

Trong đó J là lượng chất tan qua một đơn vị diện tích trong một đơn vị thời gian, dC/dx là sự chênh lệch nồng độ chất tan qua một khoảng cách nhỏ; D là hệ số khuếch tán của chất tan trong màng, phụ thuộc trực tiếp vào thể tích trống (không có polyme) của màng và kích thước phân tử chất tan.

Nếu duy trì sự chênh lệch nồng độ chất tan ở hai phía của màng-hằng định, lượng chất khuếch tán J qua màng được tính theo công thức:

$$J = \frac{KD}{b} \cdot \frac{\Phi}{\tau} (C_d - C_r) \tag{7.21}$$

Trong đó: K là hệ số phân bố chất tan giữa hai pha màng bao và dung dịch

h là bề dày màng

Φ là thể tích trống (không được làm đầy polyme trong màng)

τ là độ gấp khúc của các khe lỗ xốp trong màng bao

C_d, C_r là nồng độ chất tan bên cho và bên nhận qua màng

Một số ví dụ về màng polyme

Công thức 1: Màng bao kiểm sát giải phóng với Eudragit NE 30D gồm hỗn dịch A và hỗn dịch B, trộn 2 hỗn dịch khi cần sử dụng bao màng mỏng, được chất được khuếch tán qua lỗ xốp của màng.

Hỗn dịch A	Lượng (g)	Hỗn dịch B	Lượng(g)
Nước	700	Nước	333
Talc	160	Eudragit (NE30D)	667
Titan dioxit	70		
Màu đỏ nâu R26495	30		
Hydroxy propyl methyl cellulose	10		
Polyethylen glycol 6000	30		

Công thức 2: Màng bao tan ở ruột

Eudragit L30D	1000 gam
Chất hóa dẻo	30 gam
Talc	70 gam
Nhũ tương chống tạo bột	2 gam
Nước	898 gam

Với công thức 2 màng bao chứa polymer không tan trong môi trường acid của dạ dày, tan trong môi trường kiềm ở ruột.

Công thức 3: Màng bao viên multivitamin

Dịch màng bao	Aquacoat 30%	883 gam
	HPMC E-5 (dung dịch 16%)	1656,3 gam
	Dibutyl sebacat (20% trong Aquacoat)	53 gam
	Tween 80 (0,5% trong tổng lượng hỗn dịch)	25 gam
	Chất màu	400 gam
Dung dịch bao bóng	HPMC E-5 (dung dịch 16%)	250 gam
	PEG 400	20 gam
	Nước	1730 gam

Công thức 4: Màng bao kiểm soát giải phóng dược chất

Hỗn dịch chứa dược chất (để tạo lớp bao lên hạt trơ)	Pseudoephedrin	3000 gam
	Opadry (YS-1-7065)	300 gam
	Talc (bột siêu mịn)	300 gam
	Nước loại ion	3600 gam
Dịch bao áo	Opadry (YS-1-7472)	40 gam
	Nước loại ion	360 gam
Dịch bao màng kiểm soát giải phóng	Surelease (E-7-7050)	960 gam
	Nước loại ion	640 gam

4.2. Dùng polyme làm vật liệu tạo cốt chứa dược chất

Các polyme tan trong nước khi dùng tạo cốt thân nước, nước sẽ thấm vào trong cốt hình thành gel sánh nhớt. Dược chất trong cốt giải phóng có kiểm soát nhờ cơ chế khuếch tán chậm qua gel polyme.

Các polyme không tan trong nước khi dùng tạo cốt sơ nước chứa dược chất. Dược chất được giải phóng theo cơ chế khuếch tán, thẩm lọc qua lỗ xốp của cốt polyme.

Higuchi đã đưa ra phương trình biểu thị lượng dược chất (Q) được giải phóng trên một đơn vị bề mặt viên có cấu trúc cốt polyme không tan trong thời gian t:

$$Q = \left\{ \frac{D}{\tau} (2A - \varepsilon C_s) C_s t \right\}^{1/2} \quad (7.22)$$

Trong đó: D là hệ số khuếch tán của dược chất trong môi trường giải phóng

C_s là độ tan của dược chất trong môi trường

ε là độ xốp của cốt polyme

τ là độ quanh co của các lỗ xốp trong cốt

A là tổng lượng dược chất trong cốt trên một đơn vị diện tích

Nếu cốt polyme thấm nước nhưng chỉ trương nở, không tan trong nước, dược chất hòa tan trong dung môi chứa trong cốt, lượng dược chất khuếch tán qua lớp gel từ dung dịch bão hòa chứa trong cốt được biểu thị bằng phương trình sau:

$$Q = \frac{D\varepsilon}{\tau} \left\{ \left(\frac{2W_0}{V} - \varepsilon C_s \right) C_s t \right\}^{1/2} \quad (7.23)$$

Trong đó: W_0 là liều dược chất trong cốt, V là thể tích cốt được hydrat.

Các vật liệu polyme được sử dụng tạo cốt như sau:

- *Tạo cốt khuếch tán qua lỗ xốp*: polyetylen, polyvinyl acetat, polymethacrylat, polyvinylclorid, ethyl cellulose.
- *Tạo cốt thân nước khuếch tán qua gel*: carboxymethyl cellulose, natri carboxymethylcellulose, hydroxycarboxymethyl cellulose.
- *Tạo cốt hòa tan, trương nở và khuếch tán*: nhựa Epoxy.
- *Tạo cốt nhựa trao đổi ion*: dược chất được gắn vào bề mặt polyme theo cơ chế trao đổi ion trong các lỗ xốp, sau đó được giải phóng theo cơ chế phân ly và phản hấp thụ: Amberlit, Dowex...
- *Tạo cốt sáp thủy phân, hòa tan mòn dần*: glyeryl palmitostearat (Precirol), beeswas, glycowax, castorwax, nhôm monostearat, sáp carnauba, glyceryl monostearat, stearyl alcol.

4.3. Dùng polyme tạo màng bán thấm để bao viên giải phóng kéo dài theo cơ chế bơm thẩm thấu

Nguyên tắc bào chế thuốc viên dùng để uống giải phóng dược chất kéo dài theo cơ chế bơm thẩm thấu như sau:

Dược chất được trộn với các tá dược tan trong nước rồi đem dập viên. Sau đó viên nén được bao màng polyme có đặc tính như một màng thẩm thấu. Dùng tia laser khoan tạo lỗ thủng nhỏ trên màng.

Khi uống viên thuốc, nước trong đường tiêu hóa sẽ thẩm thấu qua màng, hòa tan dược chất và tá dược trong viên. Nồng độ các chất tan trong viên tạo ra áp suất thẩm thấu, bơm dịch thuốc ra ngoài qua lỗ của màng bao.

Tốc độ giải phóng của dược chất $\frac{dm}{dt}$ được biểu thị theo phương trình:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dV}{dt} C \quad (7.24)$$

Với:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{A}{h} k (\pi_f - \pi_e) \quad (7.25)$$

Do đó:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{A}{h} k (\pi_f - \pi_e) C \quad (7.26)$$

Trong đó: V : thể tích của dung dịch được bơm ra, C : nồng độ dược chất trong dung dịch, A : diện tích màng, h : bề dày màng, k : hệ số thẩm thấu nước qua màng, π_f : áp suất thẩm thấu trong viên, π_e : áp suất thẩm thấu ngoài viên (môi trường đẳng trương, 7,7 atm ở 37°C).

Nếu thiết kế công thức thuốc đảm bảo nồng độ dược chất được hòa tan luôn luôn bão hòa trong viên ($C =$ hằng số), lỗ giải phóng trên màng lớn cỡ 0,25-0,50mm và π_f lớn hơn nhiều lần π_e , sự giải phóng thuốc sẽ tuân theo động học bậc 0 biểu thị bởi phương trình:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{A}{h} k \pi_f C \quad (7.27)$$

Nếu nồng độ dược chất được hòa tan trong viên không bão hòa, đại lượng $\frac{dm}{dt}$ là một hàm parabol do có sự thay đổi V theo t .

Các polyme sử dụng làm màng bao thường dùng là cellulose acetat, ethyl cellulose, polyacrylic... Đường và muối vô cơ dễ tan thường được dùng làm chất tạo áp suất thẩm thấu trong viên (có thể trên 30atm).

4.4. Dùng polyme tạo vỏ vi nang

Vi nang là các tiểu phân nhỏ được bao một lớp vỏ có thể chứa một nhân hoặc nhiều nhân.

Đồng tụ polyme tạo vỏ vi nang:

Ở pH 6-8 gelatin tích điện dương và gôm arabic tích điện âm. Ở nồng độ dung dịch cao, 2 polyme tương tác tĩnh điện đủ mạnh tạo kết tủa phức hợp polyme trên bề mặt tiểu phân tạo vỏ vi nang.

Các tác nhân đồng tụ: giảm nhiệt độ, thêm dung môi không hòa tan polyme (như ethanol, isopropanol) thêm các muối Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, tăng nồng độ polyme...

Trùng hợp tạo vỏ vi nang:

Vỏ vi nang được tạo ra do phản ứng polyme hóa trên bề mặt phân cách pha D/N hoặc N/D của hệ phân tán giữa các nonome tan trong dầu và tan trong nước. Kích thước vi nang phụ thuộc kích thước tiểu phân trong hệ phân tán (thường là nhũ tương).

Trường hợp phản ứng polyme hóa xảy ra trong 1 pha (môi trường phân tán) polyme tạo thành kết tủa (do không tan trong pha này) tạo vỏ vi nang trên bề mặt tiểu phân (thường áp dụng với hỗn dịch).

Ví dụ: các alkyldiamin (tan trong nước) cho phản ứng với các chất tan trong dầu tạo vỏ vi nang là polyamid.

Bảng 7.4. Các vật liệu polyme thường dùng trong phương pháp đồng tụ tạo vi nang

Loại tan trong nước		Loại không tan trong nước
Arabinogalactan	Polyvinyl alcol	Cellulose acetat phtalat
Carboxy methyl cellulose	Methyl cellulose	Cellulose nitrat
Hydroxy ethyl cellulose	Tinh bột	Ethyl cellulose
Polyvinyl pyrrolidon	Gelatin	Polyethylen vinyl acetat
Polyethyl enimin	Gôm Arabic	Polymethyl methacrylat

4.5. Dùng polyme tạo hệ tiểu phân nano

Hệ tiểu phân nano là một hệ điều trị mới gồm các tiểu phân siêu nhỏ kích thước cỡ nanomet là một dạng thuốc tác dụng tại đích có khả năng thẩm nội bào tốt hơn hệ tiểu phân micro.

Hệ tiểu phân nano chế tạo từ polyme bao gồm nanocapsul (siêu vi nang) và nanosphere (siêu vi cầu).

Dùng polyme chế tạo siêu vi nang

Siêu vi nang có thể được tạo thành theo nguyên tắc polyme hóa các micell. Dung dịch nước của dược chất được nhũ hóa vào một dung môi hữu cơ nhờ chất diện hoạt sử dụng ở nồng độ micell tới hạn. Thêm polyme vào hệ micell, tiến hành polyme hóa nhờ các tác nhân vật lý như chiếu xạ, chiếu tia tử ngoại hoặc tác nhân hóa học như xúc tác, thay đổi pH môi trường, polyme mới sinh ra bao quanh micell tạo nanocapsul. Tách nanocapsul bằng siêu lọc, siêu ly tâm, thẩm tích, rửa nanocapsul bằng một dung môi thích hợp.

Các phương pháp đồng tụ, bốc hơi dung môi điều chế vi nang cũng có thể áp dụng điều chế siêu vi nang.

Các nanocapsul có thể được sử dụng điều chế thành thuốc tiêm tĩnh mạch. Các nanocapsul giải phóng dược chất do sự phân giải sinh học của màng bao polyme. Sự phân giải chậm gây tích lũy thuốc có thể gây độc cho tế bào của tổ chức cơ thể nơi thuốc tác dụng.

Dùng polyme chế tạo siêu vi cầu

Siêu vi cầu là các tiểu phân dạng cốt mang dược chất, kích thước cỡ 200-500nm có thể sử dụng để điều chế thuốc tiêm tĩnh mạch.

Siêu vi cầu có thể được tạo thành theo nguyên tắc polyme hóa: chất mang (tạo cốt) thường dùng là polyalkylmetacrylat, polyalkylcyanoacrylat hòa tan trong nước ở nồng độ 1,5% . Sự polyme hóa xảy ra do tác nhân hóa học cho vào hệ với việc tăng nhiệt độ hoặc dùng bức xạ năng lượng cao. Nhân để tạo vi cầu là các tiểu phân dược chất tập hợp nhờ các chất diện hoạt tạo micell hình cầu.

Quá trình polyme hóa do thay đổi pH ở nhiệt độ thường có nhiều ưu điểm hơn. Dược chất được gắn vào chất mang trong dung dịch bằng cách hấp thụ vào cấu trúc màng lưới polyme trong quá trình polyme hóa. Bản chất hấp phụ là do liên kết hydro giữa nhóm amin của dược chất với nhóm carboxylic của polyme. Siêu vi cầu điều chế được bằng cách thay đổi pH tạo sự polyme hóa: không phải dùng chất diện hoạt và dung môi hữu cơ, dễ dàng tinh chế, dược chất không bị phân hủy bởi các yếu tố bức xạ.

CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ VÀ BÀI TẬP

Câu hỏi

1. Trình bày định nghĩa và phân loại các polyme.
2. Trình bày các biểu thức xác định khối lượng phân tử trung bình của polyme.
3. Trình bày ảnh hưởng của pH đến sự biến đổi cấu hình của polyme.
4. Trình bày các đặc tính của dung dịch polyme.
5. Trình bày đặc điểm quá trình trương nở hòa tan polyme, quá trình chuyển thể solgel của dung dịch polyme và các yếu tố ảnh hưởng.
6. Trình bày sự tạo thành cân bằng màng Donnan, biểu thức của cân bằng Donnan và ý nghĩa.
7. Trình bày một số ứng dụng chính của polyme trong Dược học.

Bài tập

1. Dung dịch 5% (khối lượng/thể tích) polystyren (B) trong toluen (A), cho biết $M_B = 80.000$, $M_A = 92$, tỷ trọng $d_A = 0,87$, $d_B = 1,08$ và tỷ trọng của dung dịch là 0,88. Hãy tính nồng độ mol riêng phần và thể tích riêng phần Φ của A và B .

Đáp số: $x_A = 0,99993$, $x_B = 0,00007$, $\Phi_A = 0,954$, $\Phi_B = 0,046$.

2. Tính khối lượng phân tử của *hemoglobin*. Cho biết thực nghiệm đo áp suất thẩm thấu có đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc π/C vào C cắt trục tung ở điểm có giá trị $3,623 \cdot 10^{-4} \text{ L.atm/g}$ và tgα của góc tạo thành giữa đường biểu diễn với trục hoành có giá trị $1,80 \cdot 10^{-6} \text{ L}^2 \cdot \text{atm/g}^2$.

Đáp số: $m = 67,498 \text{ g/mol}$.

3. Trong hệ chứa dung dịch *natri salicylat* và *natri carboxy methylcellulose* (NaCMC) có màng ngăn chỉ cho *natri salicylat* đi qua, còn NaCMC không khuếch tán qua màng. Hãy tính tỷ lệ salicylat ở hai phía của màng cho biết khi cân bằng bên trong màng nồng độ NaCMC là $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ eq/L}$ và nồng độ *natri salicylat* là $6 \cdot 10^{-3} \text{ eq/L}$.

Đáp số: 1,73



Chương 8

HẤP PHỤ VÀ CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT

MỤC TIÊU HỌC TẬP

1. Phân biệt được bản chất lực hấp phụ, hấp phụ vật lý, hấp phụ hóa học, hấp phụ trao đổi ion.
2. Trình bày được đặc điểm cấu tạo và phân loại chất hấp phụ trao đổi ion, nguyên lý hấp phụ và ứng dụng trong ngành dược.
3. Trình bày được nội dung của các thuyết hấp phụ khí lên bề mặt rắn, đặc điểm hấp phụ chất tan từ dung dịch lên bề mặt rắn và các yếu tố ảnh hưởng, các phương trình biểu thị đường hấp phụ đẳng nhiệt.
4. Trình bày được phương trình Gibbs về sự hấp phụ trên bề mặt lỏng, đặc điểm cấu trúc phân tử và phân loại chất hoạt động bề mặt, chỉ số HLB và công thức tính.
5. Giải thích được cơ chế làm tăng độ tan, cơ chế nhũ hóa của chất hoạt động bề mặt.

1. HIỆN TƯỢNG BỀ MẶT VÀ SỰ HẤP PHỤ

Hầu hết các quá trình biến đổi trong hệ dị thể đều xảy ra trên bề mặt tiếp xúc giữa các pha thuộc về các hiện tượng bề mặt, như quá trình tạo thành hoặc phân hủy chất rắn, quá trình hòa tan, quá trình chuyển pha, quá trình xúc tác dị thể, quá trình điện hóa...

Nghiên cứu hiện tượng bề mặt giúp chúng ta hiểu được các quá trình hóa lý trong công nghệ nói chung và công nghệ dược cũng như các quá trình sinh học, hấp thu thuốc...

1.1. Một số khái niệm

Bề mặt là thuật ngữ dùng để chỉ bề mặt tiếp xúc giữa pha lỏng hay pha rắn với không khí. **Liên bề mặt** là thuật ngữ dùng để chỉ bề mặt tiếp xúc giữa 2 pha lỏng - lỏng, rắn - lỏng hay rắn - rắn.

Hiện tượng bề mặt là hiện tượng gây ra bởi sự khác nhau về lực tương tác giữa các phân tử trên bề mặt so với các phân tử trong pha.

Hấp phụ là một hiện tượng bề mặt, là sự tập trung chất chứa các chất trên bề mặt phân cách pha (bề mặt khí - rắn, lỏng - rắn, khí - lỏng, lỏng - lỏng).

Ví dụ sự hấp phụ các chất tan trong dung dịch hoặc chất khí lên than hoạt.

Chất hấp phụ là chất có bề mặt trên đó xảy ra sự hấp phụ. **Chất bị hấp phụ** là chất được tích lũy trên bề mặt.

Trong một số trường hợp chất bị hấp phụ có thể đi qua bề mặt pha vào trong chất hấp phụ. Hiện tượng đó được gọi là sự hấp thụ. Như vậy khác với **hấp phụ** là sự chuyển chất lên bề mặt pha, **hấp thụ** là sự chuyển chất qua bề mặt vào trong pha.

Trong các quá trình sinh học thường dùng thuật ngữ “hấp thu” đồng nghĩa với “hấp thụ”, ví dụ như hấp thu chất dinh dưỡng, hấp thu dược chất, tuy nhiên đây là quá trình phức tạp về sự vận chuyển chất qua màng sinh học.

Khác với phân tử ở lớp bên trong của pha lỏng chịu lực tương tác cân bằng với các phân tử xung quanh, phân tử trên liên bề mặt hai pha chịu lực tương tác khác nhau của các phân tử ở hai pha. Xét liên bề mặt lỏng - khí lực hút giữa các phân tử trên bề mặt lỏng với các phân tử ở pha khí yếu hơn so với lực hút giữa các phân tử trong pha lỏng. Do đó các phân tử trên bề mặt bị kéo vào phía trong pha lỏng. Các phân tử này bị ép vào nhau làm cho bề mặt có xu hướng co lại. Lực làm co bề mặt tạo ra sức căng bề mặt hay sức căng liên bề mặt.

Sức căng bề mặt và sức căng liên bề mặt của một số chất đối với nước được nêu trong bảng 8.1.

Bảng 8.1. Sức căng bề mặt và sức căng liên bề mặt của một số chất đối với nước ở 20°C

Các chất	Sức căng bề mặt (dyn/cm)	Các chất	Sức căng liên bề mặt (dyn/cm)
Nước	72,8	Thủy ngân	375,0
Glycerin	63,4	n – Hecxan	51,1
Acid oleic	32,5	Benzen	35,0
Benzen	28,9	Cloroform	32,8
Cloroform	27,1	Acid oleic	15,6
Carbon tetraclohid	26,7	n – octyl alcol	8,52
Dầu thầu dầu	39,0	Acid caprylic	8,22
Dầu oliu	35,8	Dầu oliu	22,9
Dầu hỏa	33,1	Ether ethylic	10,7

Sức căng bề mặt là lực tác dụng lên một đơn vị chiều dài bề mặt theo hướng song song với bề mặt, làm co diện tích bề mặt do kết quả tổng hợp tương tác giữa các phân tử trong pha.

Để làm co bề mặt lực F cần tác động lên chiều dài l phía trên và phía dưới của bề mặt, do đó biểu thức của sức căng bề mặt (σ) là:

$$\sigma = F/2l \quad (8.1)$$

Năng lượng tự do bề mặt G là năng lượng công A tạo ra bề mặt, tỉ lệ thuận với diện tích bề mặt s . Một dạng năng lượng bất kỳ đều là tích số của yếu tố cường độ và yếu tố khuếch độ, năng lượng tự do bề mặt có biểu thức: $G = \sigma.s$, trong đó σ là yếu tố cường độ, s là yếu tố khuếch độ.

Để chuyển các phân tử từ các lớp bên trong lên bề mặt cần thực hiện một công dA bằng tích số của lực tác dụng lên chiều dài $2l$ làm tăng diện tích bề mặt, bề mặt dịch chuyển một đoạn dx . Ta có:

$$dA = f.dx = \sigma.2l.dx$$

Đại lượng $2l \cdot dx$ là tổng diện tích tăng thêm ds do công dA tạo ra. Từ đó suy ra:

$$dA = \sigma \cdot 2l \cdot dx = \sigma \cdot ds$$

Hay: $A = \sigma \cdot \Delta s$ (8.2)

Thay công A bằng năng lượng tự do gia tăng ΔG , ta có thể viết:

$$A = \Delta G = \sigma \cdot \Delta s$$

Như vậy, theo nhiệt động lực học ở điều kiện $T, P = \text{constant}$, sức căng bề mặt có thể được coi là sự tăng năng lượng tự do khi có sự gia tăng một đơn vị diện tích bề mặt, phương trình (8.2) được viết ở dạng vi phân:

$$\sigma = (dG/ds)_{T,P}$$

Từ đó sức căng bề mặt có thể được định nghĩa là biến thiên năng lượng tự do bề mặt trên một đơn vị diện tích ở nhiệt độ và áp suất không đổi.

Định nghĩa trên về sức căng bề mặt có ưu điểm là thay thông số quá trình (công A) bằng hàm trạng thái G cho phép áp dụng được các mối quan hệ của G với các đại lượng khác cho sức căng bề mặt.

Áp dụng các phương trình cho lớp bề mặt quan hệ giữa năng lượng bề mặt G^s với enthalpy H^s và entropy bề mặt S^s viết cho một đơn vị diện tích bề mặt:

$$G^s = \sigma = H^s - T \cdot S^s$$

Ta có biểu thức:

$$[\partial G^s / \partial T]_P = [\partial \sigma / \partial T]_P = -S^s$$

Như vậy :

$$\sigma = H^s + T \cdot [\partial \sigma / \partial T]_P$$

Các phương trình trên biểu thị mối quan hệ giữa σ với các thông số nhiệt động trên bề mặt G^s, H^s và S^s .

1.2. Bản chất lực hấp phụ. Hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học

Hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học được phân biệt dựa trên bản chất của lực hấp phụ. Hấp phụ vật lý được gây ra bởi lực van der Waals, còn hấp phụ hóa học gây ra bởi lực liên kết hóa học.

1.2.1. Bản chất lực hấp phụ

a. Lực van der Waals trong hấp phụ vật lý

Lực van der Waals bao gồm :

- Lực phân tán là lực tương tác giữa phân tử chất bị hấp phụ không phân cực và phân tử của bề mặt không phân cực.
- Lực cảm ứng là lực tương tác giữa phân tử chất bị hấp phụ và phân tử bề mặt khi một là phân cực còn phân tử kia là không phân cực.



– Lực định hướng là lực tương tác giữa phân tử chất hấp phụ phân cực với phân tử của bề mặt phân cực.

b. Lực liên kết hóa học trong hấp phụ hóa học

Lực liên kết hóa học trong hấp phụ tạo ra hợp chất bề mặt. Tuy nhiên lớp hợp chất bề mặt này không được coi là những chất mới riêng biệt hoặc một pha mới, bởi vì ngoài liên kết với phân tử bị hấp phụ các nguyên tử của bề mặt vẫn giữ liên kết với các nguyên tử khác. Liên kết mới của hợp chất bề mặt không đủ mạnh để cắt đứt liên kết giữa các nguyên tử chất hấp phụ trên bề mặt. Sự cắt đứt này xảy ra khi nâng cao nhiệt độ, phản ứng tạo liên kết bề mặt chuyển thành phản ứng dị thể thông thường khi đó mới hình thành pha mới.

Ví dụ điển hình là sự hấp phụ O_2 trên than hoạt. Khi tăng nhiệt độ để thực hiện sự giải hấp sẽ thu được không phải O_2 mà là CO , vì dây nối $C=O$ bền hơn dây nối $C-C$.

c. Lực liên kết hydro và lực liên kết π

Ngoài lực van der Waals và lực liên kết hóa học có thể có mặt lực liên kết hydro và lực liên kết π trong một số trường hợp như hấp phụ nước trên bề mặt silicagen đã bị hydroxyl hóa (liên kết hydro) hoặc ethylen, benzen trên silicagen (liên kết π).

1.2.2. Phân biệt hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học

Ngoài lực hấp phụ còn có thể so sánh hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học về các đặc điểm:

– Nhiệt hấp phụ: nhiệt hấp phụ vật lý nhỏ thường ở khoảng 2 - 6 Kcal/mol. Nhiệt hấp phụ hóa học có giá trị lớn hơn, thường lớn hơn 20 Kcal/mol.

– Tốc độ hấp phụ: hấp phụ vật lý xảy ra nhanh giống như sự ngưng tụ, không đòi hỏi sự hoạt hóa phân tử. Hấp phụ hóa học xảy ra chậm do đòi hỏi sự hoạt hóa phân tử (phân tử cần đủ năng lượng để tạo liên kết hóa học).

– Ảnh hưởng của nhiệt độ: hấp phụ vật lý thường xảy ra ở nhiệt độ thấp. Sự tăng nhiệt độ làm tăng quá trình phản hấp phụ (sự hấp phụ giảm). Hấp phụ hóa học thường xảy ra ở nhiệt độ cao. Sự tăng nhiệt độ thường làm tăng sự hấp phụ.

– Tính chất thuận nghịch: hấp phụ vật lý có tính chất thuận nghịch, tăng nhiệt độ sẽ làm tăng động năng, các phân tử có thể thoát ra khỏi bề mặt hấp phụ (giải hấp hay phản hấp phụ). Hấp phụ hóa học thường không thuận nghịch, liên kết hóa học có thể tạo ra hợp chất bề mặt. Dùng nhiệt phản hấp phụ có thể tạo ra hợp chất mới thoát ra khỏi bề mặt hấp phụ, không phải chất bị hấp phụ ban đầu, như đã ví dụ về sự hấp phụ oxy trên carbon.

1.3. Hấp phụ trao đổi ion

1.3.1. Bản chất hấp phụ trao đổi ion

Bản chất hấp phụ trao đổi ion là sự hấp phụ hóa học đồng thời với phản ứng trao đổi ion xảy ra trên bề mặt rắn - lỏng.

Chất hấp phụ trao đổi ion còn được gọi là các ionit, đặc điểm cấu tạo thường có 2 phần: khung polyme không tan và các nhóm hoạt động gắn trên khung. *Dung lượng trao đổi ion* là khối lượng các ion có thể được hấp phụ trên một đơn vị khối lượng hay thể tích chất ionit. Dung lượng trao đổi ion lớn với điều kiện khi ngâm ionit trong dung dịch khung polyme có độ trương nở, độ xốp cao, tạo bề mặt tiếp xúc lớn, trên bề mặt này có nhiều nhóm hoạt động.

1.3.2. Phân loại các ionit

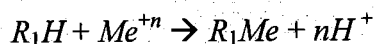
Các nhựa ionit chứa các nhóm hoạt động có khả năng phân ly ra H^+ , do đó có khả năng hấp phụ trao đổi cation được gọi là *cationit*, có tính chất là các acid mạnh (như chứa nhóm $-SO_3H$) hoặc các acid yếu (như chứa nhóm $-COOH$, $-OH\dots$).

Các nhựa ionit chỉ có khả năng hấp phụ trao đổi các anion được gọi là *anionit*, có chứa các nhóm hoạt động có khả năng phân ly ra OH^- . Do đó các anionit có tính chất là các base mạnh (như chứa các nhóm amoni bậc cao R_4NOH) hoặc các base yếu (như chứa các nhóm amoni bậc thấp $R_2NHOH\dots$).

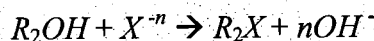
1.3.3. Nguyên lý hấp phụ trao đổi ion

Gồm 2 quá trình trong dung dịch:

Hấp phụ trao đổi cation với cationit R_1H :



Hấp phụ trao đổi anion với anionit R_2OH :



Trong đó Me^+ (như Na^+ , Ca^{+2} , $Mg^{+2}, \dots$), X^- (như Cl^- , $SO_4^{2-} \dots$) là các ion tạp chất cần loại bỏ, hoặc các ion được chất, hoạt chất cần hấp phụ để thu gom, tinh chế.

1.3.4. Ứng dụng của hấp phụ trao đổi ion

- Loại tạp ion trong kỹ thuật điều chế nước khử khoáng, nước cất.
- Điều chế, tinh chế hoạt chất từ dịch chiết.
- Hấp phụ được chất lên hạt nhựa ionit để tạo thuốc giải phóng được chất kéo dài.

2. HẤP PHỤ CÁC CHẤT KHÍ LÊN BỀ MẶT RẮN

Hấp phụ các chất khí lên bề mặt rắn có thể là hấp phụ vật lý hoặc hấp phụ hóa học. Tốc độ hấp phụ nhanh. Khí càng dễ hóa lỏng (hoặc hơi của các chất lỏng có nhiệt độ sôi thấp) càng dễ hấp phụ. Ở nhiệt độ không đổi, áp suất tăng làm tăng sự hấp phụ.

2.1. Sự hấp phụ lên bề mặt đồng nhất. Phương trình Langmuir

Năm 1816 *Langmuir* đã thiết lập phương trình dựa trên giả thiết về sự hấp phụ đơn lớp trên bề mặt đồng nhất:

- Tiểu phân bị hấp phụ liên kết với bề mặt tại những trung tâm xác định.

- Mỗi trung tâm chỉ hấp phụ một tiểu phân (hấp phụ đơn lớp).
- Bề mặt chất hấp phụ đồng nhất, năng lượng hấp phụ trên các trung tâm như nhau và không phụ thuộc vào sự có mặt của các tiểu phân đã hấp phụ trên các trung tâm bên cạnh.

Phương trình Langmuir có thể được thiết lập như sau:

Gọi p là áp suất chất bị hấp phụ trong pha khí, θ là phần bề mặt bị che phủ bởi chất bị hấp phụ, $(1 - \theta)$ là phần bề mặt tự do. Tốc độ hấp phụ tỉ lệ với áp suất và phần bề mặt tự do theo hệ số K_1 , còn tốc độ phản hấp phụ tỉ lệ với phần bề mặt bị che phủ theo hệ số K_2 . Ở cân bằng tốc độ hấp phụ bằng tốc độ phản hấp phụ, ta có:

$$K_1 \cdot p(1 - \theta) = K_2 \cdot \theta \quad (8.3)$$

Biến đổi 2 vế của phương trình ta được:
$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{K_1}{K_2} p = bp$$

Suy ra:
$$\theta = \frac{bp}{1 + bp} \quad (8.4)$$

Trong đó
$$b = K_1/K_2$$

Phần bề mặt bị che phủ (tỉ lệ bề mặt đã bị che phủ trên tổng bề mặt tối đa có thể hấp phụ) ở cân bằng tương ứng với tỉ lệ thể tích chất khí đã bị hấp phụ trên thể tích tối đa chất khí có thể được hấp phụ $\theta = \frac{v}{v_m}$. Ta có phương trình Langmuir về sự phụ thuộc của độ hấp phụ vào áp suất biểu thị trên đồ thị hình 8.1a :

$$\frac{v}{v_m} = \frac{bp}{1 + bp} \quad (8.5)$$

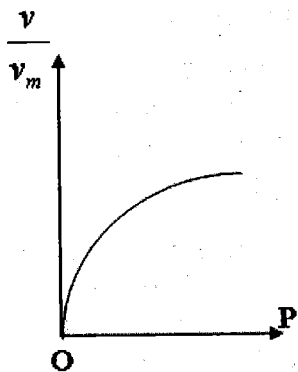
Xét quá trình hấp phụ ở cân bằng theo nhiệt động học thống kê hệ số b trong phương trình trên có biểu thức:

$$b = \frac{K_{NT}}{K_2(2\pi m K_1 T)^{1/2}} e^{Q/RT}$$

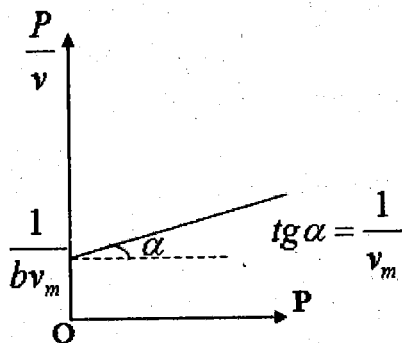
Trong đó K_{NT} là hệ số ngưng tụ, biểu thị xác suất các tiểu phân có thể hấp phụ lên bề mặt, m là khối lượng các phân tử va chạm với một đơn vị diện tích bề mặt, Q – nhiệt hấp phụ, $Q = E_2 - E_1$ (hiệu của năng lượng hoạt hóa giải hấp và hấp phụ).

Để xác định các hằng số trong phương trình Langmuir dạng đường cong ta có thể viết phương trình ở dạng đường thẳng (đồ thị hình 8.1b):

$$\frac{p}{v} = \frac{1}{bv_m} + \frac{p}{v_m} \quad (8.6)$$



Hình 8.1a. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc v/v_m theo p



Hình 8.1b. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc p/v theo P

2.2. Sự hấp phụ trên bề mặt không đồng nhất. Phương trình Freundlich và phương trình Temkin

Thực nghiệm cho thấy lực hấp phụ thường giảm khi tăng độ che phủ bề mặt. Có thể giải thích kết quả thực nghiệm dựa trên giả thiết về sự hấp phụ trên bề mặt không đồng nhất:

Bề mặt chất hấp phụ không đồng nhất. Các phân tử bị hấp phụ trước chiếm trung tâm hấp phụ mạnh có nhiệt hấp phụ lớn. Các trung tâm hấp phụ yếu hoạt động sau có nhiệt hấp phụ ít hơn.

Các phân tử có tương tác đẩy, các phân tử đã được hấp phụ trước đẩy các phân tử bị hấp phụ sau. Do đó nhiệt hấp phụ giảm khi tăng độ che phủ bề mặt.

Bằng thực nghiệm Freundlich đã tìm ra phương trình hấp phụ đẳng nhiệt áp dụng trong vùng che phủ thấp của bề mặt:

$$v = K.p^{1/n} \quad (8.7)$$

Trong đó v là thể tích khí đã được hấp phụ, p - áp suất khí, K và n là các hằng số thực nghiệm.

Để xác định các hằng số K , n phương trình được chuyển sang dạng logarit:

$$\lg p = \lg K + 1/n \cdot \lg p \quad (8.8)$$

Slygin và Frumkin cũng đã tìm ra phương trình hấp phụ đẳng nhiệt logarit bằng thực nghiệm. Sau đó Temkin đã chứng minh bằng lý thuyết, phương trình có dạng:

$$v/v_m = K \cdot \ln(K'p) \quad (8.9)$$

Trong đó K và K' là các hằng số tích phân trong phép tính độ che phủ bề mặt $\theta = \sum \frac{\theta_i S_i}{S}$ khi chia bề mặt S không đồng nhất thành những phần đồng nhất S_i , với giả thiết θ_i là hàm số của nhiệt hấp phụ Q_i và S_i/S là một hàm phân bố đều của Q_i .

2.3. Sự hấp phụ vật lý nhiều lớp. Phương trình Brunauer-Emmett-Teller

Thực nghiệm cho thấy có nhiều dạng đường đẳng nhiệt khác với đường đẳng nhiệt Langmuir, như dạng hình chữ S. Brunauer - Emmett - Teller (viết tắt BET) đã thiết lập phương trình dựa trên giả thiết hấp phụ đa lớp trên bề mặt đồng nhất để giải thích dạng đường cong S:

Bề mặt hấp phụ có tính đồng nhất (như giả thiết của Langmuir).

Hấp phụ xảy ra trên nhiều lớp, mỗi tiểu phân bị hấp phụ ở lớp trước trở thành trung tâm hấp phụ ở lớp tiếp theo.

Sự hấp phụ từ lớp thứ hai trở đi giống như sự hóa lỏng (có nhiệt hấp phụ bằng nhiệt hóa lỏng). Ở áp suất bão hòa số lớp hấp phụ trở nên vô hạn.

Phương trình BET có dạng:

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)}{v_m c} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (8.10)$$

Trong đó p - áp suất của chất bị hấp phụ trong pha khí, p_0 - áp suất hơi bão hòa của chất bị hấp phụ ở trạng thái lỏng, v và v_m - thể tích khí đã hấp phụ và thể tích tối đa có thể hấp phụ, c - hằng số của phương trình.

Nếu số lớp hấp phụ hữu hạn bởi n lớp, phương trình BET có dạng tổng quát:

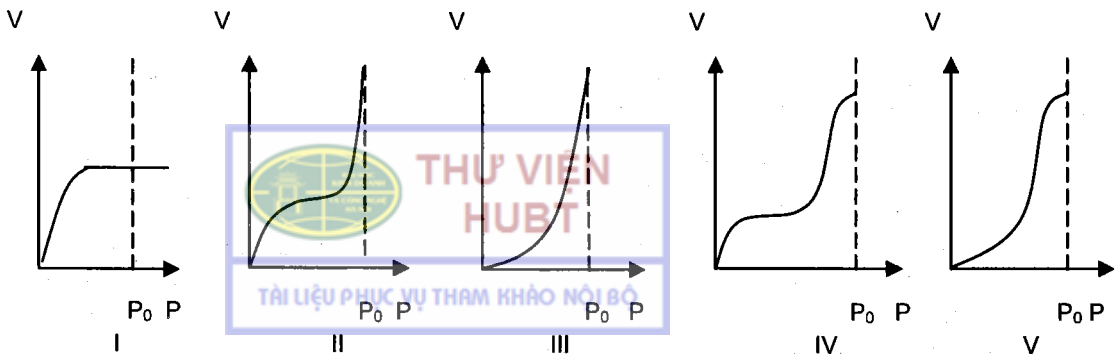
$$v = \frac{v_m c x \left[1 - (n+1)x^n + nx^{n+1} \right]}{(1-x) \left[1 + (c-1)x - cx^{n+1} \right]} \quad (8.11)$$

Trong đó :

$$x = \frac{p}{p_0}$$

Khi thay $n \rightarrow \infty$ vào phương trình tổng quát ta nhận được phương trình của BET. Nếu thay $n = 1$ ta nhận được phương trình Langmuir.

Giá trị hằng số c trong phương trình BET quyết định hình dạng của các đường hấp phụ đẳng nhiệt. Có 5 dạng điển hình được biểu diễn trên hình 8.2.



Hình 8.2. Năm kiểu đường hấp phụ đẳng nhiệt điển hình.

Trên đường hấp phụ đẳng nhiệt kiểu I ứng với sự hấp phụ đơn lớp của Langmuir. Các đường kiểu từ II đến V ứng với sự hấp phụ nhiều lớp. Nếu $c > 2$ phương trình toán học cho thấy đường cong có điểm uốn ứng với kiểu II và IV. Nếu $0 < c < 2$ đường cong không có điểm uốn ứng với kiểu III và V.

Đường hấp phụ đẳng nhiệt kiểu II và III khác với kiểu IV và V là sự hấp phụ trên bề mặt không có lỗ xốp với $n \rightarrow \infty$. Kiểu IV và V ứng với bề mặt có lỗ xốp (n hữu hạn) có hiện tượng ngưng tụ mao quản xảy ra, sự hấp phụ dừng lại ở cực đại khi các mao quản được ngưng tụ ngập đầy.

2.4. Sự hấp phụ trên bề mặt vật liệu xốp có mao quản

Vật liệu xốp bao gồm nhiều loại: vật xốp dạng hạt liên kết, khe hở giữa các hạt tạo lỗ xốp hay mao quản, như MgO hoạt tính; vật xốp tổ ong có mao quản thông với nhau và với môi trường bên ngoài như than hoạt; vật xốp hỗn tạp có cấu trúc cả hai loại hạt liên kết và tổ ong.

Kích thước mao quản được phân loại: vi mao quản có bán kính nhỏ hơn $2nm$; mao quản trung bình từ 2 đến dưới $50nm$; mao quản lớn - trên $50nm$.

Trường hợp sự hấp phụ xảy ra trong các mao quản khi tăng áp suất số lớp hấp phụ không thể tăng mãi. Đến một áp suất nhất định tùy thuộc vào bán kính mao quản các lớp hấp phụ sẽ chuyển thành chất lỏng có mặt cong lõm trong mao quản do sự thấm ướt mao quản. Trên bề mặt lõm của chất lỏng có sự ngưng tụ hơi.

2.4.1. Sự ngưng tụ mao quản. Phương trình Young Laplace

Mối liên hệ giữa áp suất hơi của chất lỏng, sức căng bề mặt và độ cong bề mặt được biểu diễn bằng phương trình Young Laplace:

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{\sigma V_{mol}}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (8.12)$$

Trong đó p và p_0 - áp suất hơi trên bề mặt cong và trên bề mặt phẳng của chất lỏng; V_{mol} - thể tích mol của chất lỏng; r_1, r_2 - bán kính của mặt cong có độ cong không đều.

Nếu mặt cong là hình cầu sẽ có $r_1 = r_2$ phương trình có dạng:

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{2\sigma V_{mol}}{r_1 RT} \quad (8.13)$$

Nếu mặt cong tạo với thành mao quản một góc thấm ướt φ , giữa r_1 và bán kính mao quản r có hệ thức $r_1 = r/\cos\varphi$. Thay vào phương trình trên ta có:

$$\ln \frac{p}{p_0} = - \frac{2\sigma V_{mol} \cos\varphi}{r RT} \quad (8.14)$$

Đây là phương trình Kelvin một trường hợp riêng của phương trình Young Laplace. Dựa vào phương trình Kelvin có thể tính được áp suất tương đối p/p_0 ở đó xảy ra sự ngưng tụ mao quản có bán kính r tương ứng.

Phương trình trên cho thấy mao quản có bán kính càng bé sự hấp phụ mao quản xảy ra ở áp suất càng thấp.

2.4.2. Sự hấp phụ trong các vi mao quản. Phương trình Polanyi -Dubinin.

Polanyi đã đề ra thuyết thế năng về hấp phụ với giả thiết toàn bộ chất bị hấp phụ trên bề mặt ở trạng thái lỏng. Thế hấp phụ ϵ được định nghĩa là công chuyển hơi từ áp suất p_0 đến p :

$$\epsilon = RT \ln \frac{p_0}{p} \quad (8.15)$$

Thể tích chất bị hấp phụ ở thể lỏng V có quan hệ với thể tích mol của chất lỏng và độ hấp phụ x : $V = x \cdot V_{mol}$. ϵ và V đều là hàm số của $\frac{p_0}{p}$ có thể biểu diễn ϵ qua V , đường biểu diễn gọi là đường cong đặc

trung. ở hai nhiệt độ T_1, T_2 đều có $V = x_1 \cdot V_{mol,1} = x_2 \cdot V_{mol,2}$ và $\epsilon = RT_1 \ln \frac{p_{0,1}}{p_1} = RT_2 \ln \frac{p_{0,2}}{p_2} e^{-k\epsilon^2}$.

Như vậy nếu biết đường đẳng nhiệt ở một nhiệt độ nào đó có thể tính ra được đường đẳng nhiệt ở các nhiệt độ khác.

Dubinin đã phát triển tiếp thuyết thế năng về hấp phụ, đã chứng minh:

$$\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = \beta$$

β được gọi là hệ số tương đồng, đường cong V phụ thuộc ϵ có dạng $V = V_0 e^{-k\epsilon^2}$ trong đó V_0 là thể tích của tất cả các mao quản nhỏ, k là hằng số đặc trưng cho sự phân bố mao quản theo kích thước.

Nếu ϵ của một chất bị hấp phụ nào đó được coi là chuẩn, thế hấp phụ của một chất khác sẽ là ϵ/β . Như vậy đối với chất này ta có phương trình:

$$V = V_0 e^{-k(\epsilon/\beta)^2} \quad (8.16)$$

Từ các phương trình trên ta có:

$$\lg x = \lg \frac{V_0}{V_{mol}} - 2,303 \cdot \frac{k}{\beta^2} (RT)^2 (\lg \frac{p_0}{p})^2 \quad (8.17)$$

Dựa vào điểm cắt trên trục tung của đồ thị biểu diễn phương trình này có thể tính được thể tích của mao quản nhỏ.

Lý thuyết Polanyi-Dubinin mô tả tốt sự hấp phụ các chất hữu cơ lên than hoạt, không áp dụng được cho hấp phụ đơn lớp, hấp phụ trên bề mặt không xốp hoặc có lỗ xốp lớn.

2.5. Cách tính diện tích bề mặt chất hấp phụ

Xuất phát từ phương trình BET dựng đồ thị $\frac{p}{v(p_0 - p)}$ phụ thuộc vào $\frac{p}{p_0}$ đường biểu diễn là đường thẳng có độ dốc là $\frac{c-1}{v_m c}$ và cắt trục tung tại $\frac{1}{v_m c}$. Nếu v_m là thể tích hấp phụ cực đại ứng với sự che phủ một lớp đơn phân tử trên bề mặt của một gam chất hấp phụ biểu diễn bằng cm^3 khí ở $0^\circ C, 1 atm$ thì diện tích bề mặt riêng $S (m^2/g)$ được tính theo công thức:

$$S = \frac{v_m}{22414} N A_m 10^{-20} \quad (8.18)$$

Trong đó N – số Avogadro, A_m diện tích bị chiếm chỗ bởi một phân tử chất bị hấp phụ trên bề mặt tính bằng $10^{-16} m^2$ (A^0 - angstrom)

Nếu lượng hấp phụ cực đại (x_m) tính bằng gam ta dùng công thức:

$$S = \frac{x_m}{M} N A_m 10^{-20} \quad (8.19)$$

Trong đó M - khối lượng phân tử chất bị hấp phụ.

Với ρ - là khối lượng riêng của chất bị hấp phụ, A_m có thể tính được từ hai công thức trên:

$$A_m = 1,091 \left(\frac{M}{\rho M} \right)^{2/3} 10^{16} \quad (8.20)$$

Nếu C trong phương trình BET rất lớn, đồ thị sẽ có dạng rút gọn đi qua gốc tọa độ, độ dốc là $1/v_m$ tính được v_m từ đó tính được S .

Nếu đường đẳng nhiệt có điểm uốn rõ rệt, sẽ tìm được đường thẳng tiếp tuyến tại điểm uốn, tương ứng sự hấp phụ một lớp kết thúc và bắt đầu sự hấp phụ đa lớp, v_m tương ứng với điểm uốn từ đó tính được S .

Phương trình BET được coi là tốt nhất để xác định diện tích bề mặt. Tuy nhiên, do giả thiết tính bề mặt đồng nhất nên chỉ đúng trong giá trị áp suất tương đối p/p_0 từ 0,05 đến 0,35. Ở áp suất tương đối nhỏ hơn 0,05 sẽ sai lệch do bề mặt không đồng nhất. Mặt khác sự sai lệch còn do BET chỉ tính đến tương tác phân tử theo hướng thẳng đứng vuông góc với bề mặt, bỏ qua tương tác ngang.

Sử dụng phương trình BET để xác định diện tích bề mặt trong hấp phụ kiểu đường III và V (hệ số c bé) kết quả không tin cậy. Ngược lại hấp phụ kiểu đường II và IV có điểm uốn trên đường càng rõ (c càng lớn) kết quả càng chính xác.

3. HẤP PHỤ CHẤT TAN TỪ DUNG DỊCH LÊN BỀ MẶT RẮN

Hấp phụ chất tan từ dung dịch lên bề mặt rắn tuân theo những quy luật đã nêu như phương trình Langmuir, Freundlich, BET.

Khác với sự hấp phụ chất khí và các chất ở thể hơi hấp phụ chất tan từ dung dịch lên bề mặt rắn có tốc độ chậm, cần khuấy trộn để tăng tốc độ khuếch tán, cần thời gian để đạt đến cân bằng... Trong dung dịch có sự hấp phụ cạnh tranh của dung môi và chất tan lên bề mặt rắn. Chất tan có thể ở trạng thái phân tử hoặc ion, sự hấp phụ có thể là hấp phụ hóa học hay hấp phụ vật lý.

3.1. Phương trình Langmuir về sự hấp phụ từ dung dịch

Khi quá trình hấp phụ đạt đến sự cân bằng, tốc độ hấp phụ chất tan bằng tốc độ giải hấp:

$$\text{Tốc độ hấp phụ} = k_a C(1 - \alpha). \quad (8.21)$$

$$\text{Tốc độ giải hấp} = k_d \alpha \quad (8.22)$$

$$k_a C(1 - \alpha) = k_d \alpha \text{ hoặc } \alpha = \frac{k_a C}{k_a C + k_d}$$

Trong đó: α là bề mặt đã bị chiếm chỗ bởi chất bị hấp phụ, $1 - \alpha$ là bề mặt chưa bị chiếm chỗ, k_a và k_d - hằng số tốc độ hấp phụ và giải hấp.

Lượng chất tan được hấp phụ trên một đơn vị khối lượng của chất hấp phụ (q) tỷ lệ thuận với bề mặt đã bị chiếm chỗ theo hằng số k' :

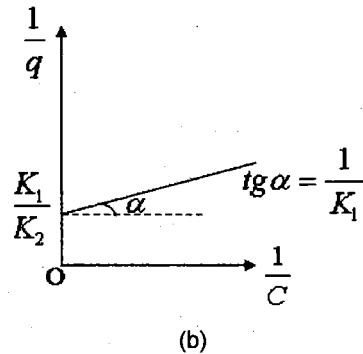
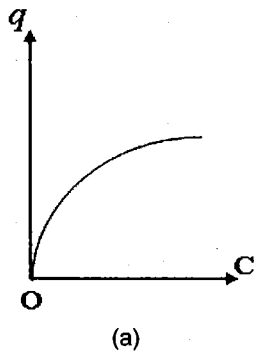
$$q = k' \cdot \alpha$$

Thay giá trị của α ta có phương trình Langmuir dạng đường cong: (đồ thị hình 8.3a)

$$q = \frac{(k_a k' / k_d) C}{1 + (k_a / k') C} = \frac{K_1 C}{1 + K_2 C} \quad (8.23)$$

Trong đó $K_1 = k_a k' / k_d$ và $K_2 = k_a / k'$. Biến đổi phương trình trên sang dạng đường thẳng: (đồ thị hình 8.3b)

$$\frac{1}{q} = \frac{K_1}{K_2} + \frac{1}{K_1} \left(\frac{1}{C} \right) \quad (8.24)$$



Hình 8.3. Đồ thị biểu diễn phương trình Langmuir dạng đường cong và dạng đường thẳng.

Bài tập 1: Hãy tính hằng số K_1 , K_2 trong phương trình Langmuir với các số liệu thực nghiệm q và C trong phương trình Langmuir như sau :

$Q \times 10^3 \text{ (mol/g)}$	0,75	0,95	1,1	1,4	1,55
$C \times 10^4 \text{ (mol/L)}$	0,25	0,4	0,6	1,1	1,35

Lời giải: Lập đồ thị đường hấp phụ đẳng nhiệt $1/q$ phụ thuộc $1/C$.

Tìm được $\text{tg} \alpha = 1/K = 0,01204$; $K_1 = 83,06$.

Điểm cắt trục tung $K_1/K_2 = 0,002963$; $K_2 = 28032$.

3.2. Phương trình Freundlich về sự hấp phụ từ dung dịch

Xét đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir ở hai trường hợp đặc biệt:

Khi nồng độ của chất tan rất nhỏ, $K_2 C \ll 1$, độ hấp phụ riêng q tỷ lệ thuận với C :

$$q = K_1 \cdot C$$

Khi nồng độ chất tan lớn, $k_2C \gg 1$, q không phụ thuộc vào nồng độ là một lượng không đổi đạt giá trị cực đại do các trung tâm trên bề mặt đã được chiếm hết chỗ bởi một lớp chất tan, ta có:

$$q = \frac{K_1}{K_2}$$

Ở nồng độ trung bình của chất tan, bằng thực nghiệm Freundlich đã tìm ra phương trình đường hấp phụ đẳng nhiệt có dạng:

$$q = KC^n \quad (8.25)$$

Trong đó K và n là các hằng số, K biểu thị gần đúng dung lượng hấp phụ, n có giá trị từ 0 đến 1, biểu thị cường độ hấp phụ. Phương trình Freundlich phù hợp với phương trình Langmuir khi $n = 1$ nồng độ chất tan rất nhỏ và khi $n = 0$ nồng độ chất tan lớn.

Bảng 8.2. Các hằng số K_1 , K_2 của một số dược chất hấp phụ trên than hoạt.

Tên dược chất	$K_1 (10^{-1}L/g)$	$K_2 (10^{-4}L/mol)$
Amitriptylin	4,24	2,07
Carpipramin	3,63	2,36
Chlorhexidin	31,33	0,097
Chlorpromazin	7,43	4,37
Dipireton	0,20	0,17
Isothypedin	2,9	2,23
Opipramol	2,67	1,77
Promazin	5,71	3,36

Dạng logarit của phương trình Freundlich cũng cho phép xác định được các giá trị K và n dựa vào đồ thị:

$$\lg q = \lg K + n \lg C \quad (8.26)$$

Trong đó $\lg K$ - điểm cắt trục tung, n - độ dốc ($\tan \alpha$) của đường thẳng biểu diễn trên đồ thị.

3.3. Phương trình BET hấp phụ chất tan từ dung dịch

Tương tự như hấp thụ khí lên bề mặt rắn BET giả thiết sự hấp phụ đa lớp trong mỗi lớp các trung tâm hấp phụ đồng nhất, có nhiệt hấp phụ như nhau, đã xây dựng phương trình đẳng nhiệt có dạng:

$$q = \frac{bCq^0}{(C_s - C) \left[1 + (b-1) \frac{C}{C_s} \right]} \quad (8.27)$$

Trong đó: C_s là nồng độ bão hòa của chất tan, q - độ hấp phụ (lượng chất tan bị hấp phụ trên một đơn vị khối lượng chất hấp phụ), q^0 - lượng chất tan bị hấp phụ một lớp đơn phân tử trên một đơn vị khối lượng chất hấp phụ, b - hằng số quan hệ với năng lượng tương tác của chất tan với bề mặt (nhiệt hấp phụ ΔH):

$$b = e^{-\frac{\Delta H_0}{RT}} \quad (8.28)$$

Điểm uốn trên đường đẳng nhiệt BET biểu thị sự kết thúc hấp phụ đơn lớp, bắt đầu của sự hấp phụ đa lớp. Điểm uốn càng rõ nét khi b càng lớn, khi $0 < b < 2$ đồ thị không có điểm uốn.

Phương trình BET có thể chuyển sang dạng đường thẳng:

$$\frac{C}{(C_s - C)q} = \frac{1}{bq^0} + \frac{(b-1)}{bq^0} \frac{C}{C_s} \quad (8.29)$$

Trên đồ thị cho giá trị điểm cắt trục tung $OC = \frac{1}{bq^0}$.

Độ nghiêng của đường biểu diễn $\operatorname{tg} \alpha = \frac{(b-1)}{bq^0}$, $q^0 = \frac{1}{OC + \operatorname{tg} \alpha}$, $b = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{OC} + 1$.

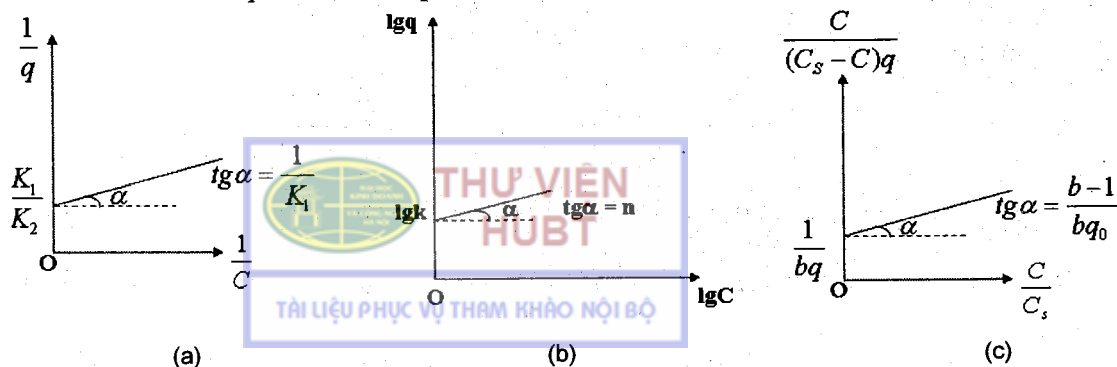
Nếu $C \ll C_s$ và $b > 1$ phương trình BET trở thành phương trình Langmuir. Có thể so sánh 3 dạng đường thẳng đẳng nhiệt BET, Langmuir, Freundlich trong hình 8.4.

Bài tập 2. Hơi nước hấp phụ lên polyvinyl pyrrolidon theo phương trình BET số liệu thực nghiệm thu được :

Hơi nước (%)	0,06	0,08	0,10	0,10	0,15	0,26	0,39	0,58
Áp suất (p/p_0)	0,11	0,33	0,33	0,44	0,58	0,76	0,85	0,90

Tính các giá trị q^0 và b trong phương trình BET.

Lời giải: dựng đồ thị tìm được độ nghiêng $\operatorname{tg} \alpha = 8,82$ và điểm cắt $OC = 2,14$, thay vào biểu thức của q^0 và b , ta có $q = 0,0912$; $b = 5,12$.



Hình 8.4. Ba dạng đường thẳng đẳng nhiệt Langmuir (a), Freundlich (b), BET (c)

3.4. Phương trình về sự hấp phụ cạnh tranh hai chất tan

Khi có hai chất A và B cùng hấp phụ lên bề mặt sẽ có sự hấp phụ cạnh tranh. Sự có mặt chất tan B ảnh hưởng nhiều đến hiệu quả loại bỏ chất A ra khỏi dung dịch bằng cách hấp phụ. Ví dụ, hiệu quả giải độc các dược chất do uống quá liều bằng than hoạt bị ảnh hưởng khi có các chất tan khác trong đường tiêu hóa. Do đó cần xem xét các yếu tố hấp phụ cạnh tranh.

3.4.1. Phương trình hấp phụ hai chất tan trong dung dịch lên cùng một trung tâm hấp phụ

Trong dung dịch chất A hấp phụ lên phần bề mặt α_A chất B hấp phụ lên bề mặt α_B .

Tốc độ hấp phụ hai chất r^A và r^B tỷ lệ với phần bề mặt còn chưa bị hấp phụ $(1 - \alpha_A - \alpha_B)$.

$$r_a^A = k_a^A C_A (1 - \alpha_A - \alpha_B) \quad (8.30)$$

$$r_a^B = k_a^B C_B (1 - \alpha_A - \alpha_B) \quad (8.31)$$

Trong đó k_a^A và k_a^B là hằng số tốc độ hấp phụ A và B .

Xét tương tự với tốc độ phản hấp phụ:

$$r_d^A = k_d^A \alpha_A \quad (8.32)$$

$$r_d^B = k_d^B \alpha_B \quad (8.33)$$

Trong đó r_d^A và r_d^B là tốc độ phản hấp phụ A và B , k_d^A và k_d^B là hằng số tốc độ phản hấp phụ A và B .

Ở cân bằng tốc độ hấp phụ bằng tốc độ phản hấp phụ, do đó:

$$\frac{\alpha_A}{1 - \alpha_A - \alpha_B} = \frac{k_a^A}{k_d^A} C_A = K_A C_A \quad \frac{\alpha_B}{1 - \alpha_A - \alpha_B} = \frac{k_a^B}{k_d^B} C_B = K_B C_B$$

Từ hai phương trình trên ta có:

$$\alpha_A = \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A + K_B C_B} \quad \alpha_B = \frac{K_B C_B}{1 + K_A C_A + K_B C_B}$$

Với giả thiết hấp phụ đơn lớp, độ hấp phụ q có biểu thức:

$$q = k'_A \alpha_A = \frac{k'_A K_A C_A}{1 + K_A C_A + K_B C_B} \quad (8.34)$$

Trong đó k'_A là hằng số. Phương trình trên trở thành phương trình Langmuir khi không có mặt chất B , ngay cả khi B có mặt trong dung dịch nhưng $K_B = 0$. Phương trình

trên chỉ ra sự hấp phụ A giảm khi nồng độ B trong dung dịch tăng do hấp phụ cạnh tranh trên cùng một trung tâm của bề mặt.

Phương trình viết dưới dạng tổng quát:

$$q_i = \frac{k' K_i C_i}{1 + \sum K C_i} \quad (8.35)$$

Khi C_A và C_B đủ lớn, có thể bỏ số 1 trong phương trình, ta có dạng tuyến tính như sau:

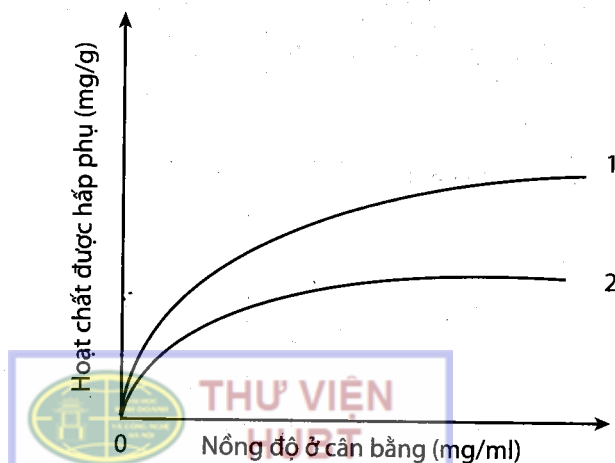
$$\frac{1}{q_A} = \frac{1}{k'_A} + \frac{K_B C_B}{k'_A K_A C_A} \quad (8.36)$$

Đồ thị cắt trục tung tại điểm $\frac{1}{k'_A}$ và có độ nghiêng $\frac{K_B C_B}{k'_A K_A C_A}$.

Phương trình đẳng nhiệt dạng đường thẳng viết cho B tương tự:

$$q = \frac{k' \alpha}{2} = \frac{k'' \sqrt{K C_A}}{1 + \sqrt{K C_A}} \frac{1}{q_B} = \frac{1}{k'_B} + \frac{K_A C_A}{k'_B K_B C_B} \quad (8.37)$$

Đồ thị trên hình 8.5 mô tả hấp phụ mephobarbital trong dung dịch lên than hoạt khi có mặt phenobarbital. Kết quả thực nghiệm cho thấy phân tử của hai chất tan hấp phụ cạnh tranh lên cùng một trung tâm trên bề mặt. Độ hấp phụ của mephobarbital giảm mạnh khi có mặt phenobarbital đúng với dự đoán của phương trình Langmuir về hấp phụ cạnh tranh.



Hình 8.5. Hấp phụ mephobarbital trong dung dịch lên than hoạt khi có mặt phenobarbital

Bài tập 3. Than hoạt 50g được khuấy trộn vào 1 lít dung dịch chứa 25mg dược chất A và 35mg tá dược B cho đến khi đạt cân bằng hấp phụ. Thực nghiệm tìm thấy sự hấp phụ cạnh tranh có các thông số:

$$k'_A=0,05\text{g/g}; k'_B=0,1\text{g/g}; K_A=45,6\text{L/g}; K_B=8960\text{L/g}$$

Hãy tính nồng độ A và B ở cân bằng hấp phụ.

Lời giải: thay các giá trị thực nghiệm vào hai phương trình tương ứng của q_A, q_B , giải hệ hai phương trình được $C_A = 21,46\text{mg/L}$ và $C_B = 32,87\text{mg/L}$.

Tuy nhiên các phương trình đẳng nhiệt nêu trên không áp dụng được cho trường hợp A và B hấp phụ ở hai trung tâm khác nhau trên bề mặt.

3.4.2. Phương trình hấp phụ hai chất tan trong dung dịch lên hai trung tâm khác nhau

Khi phân tử chất tan có hai hoặc nhiều hơn hai nhóm chức năng tham gia tương tác hấp phụ, mỗi nhóm này có thể hấp phụ lên một trung tâm của bề mặt chất hấp phụ. Với giả thiết phân tử có thể được hấp phụ trên hai trung tâm khác nhau trên bề mặt, động học hấp phụ có thể được viết như sau:

$$\text{Tốc độ hấp phụ} = k_a C_A (1 - \alpha)^2. \quad (8.38)$$

$$\text{Tốc độ phản hấp phụ} = k_d \alpha^2 \quad (8.39)$$

$$\text{Kết hợp lại ta có: } \alpha = \frac{\sqrt{K C_A}}{1 + \sqrt{K C_A}}. \text{ Trong đó ta có } K = \frac{k_a}{k_d}.$$

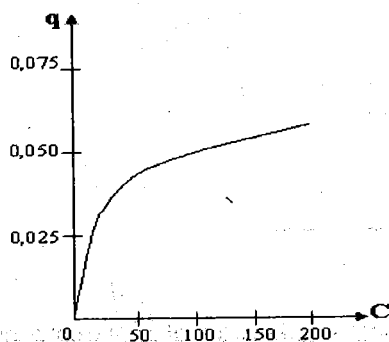
$$\text{Phương trình viết cho độ hấp phụ } q = \frac{k' \alpha}{2} = \frac{k'' \sqrt{K C_A}}{1 + \sqrt{K C_A}}. \quad (8.40)$$

Trong đó $k'' = \frac{k'}{2}$. Hình 8.6 là đồ thị so sánh đường cong hấp phụ đẳng nhiệt cạnh tranh trên một trung tâm và trên hai trung tâm theo phương trình Langmuir.

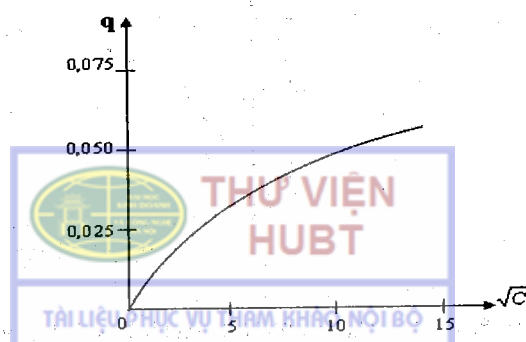
Khi dung dịch có nồng độ chất tan rất loãng, ta có:

$$q = k'' K \sqrt{C_A}$$

Khi nồng độ C_A lớn, $q = \text{constant}$ (cực đại).



(a)



(b)

Hình 8.6. Đồ thị hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

(a- hấp phụ 2 chất trên 1 trung tâm, b- hấp phụ 2 chất trên 2 trung tâm)

3.5. Các yếu tố ảnh hưởng sự đến hấp phụ chất tan

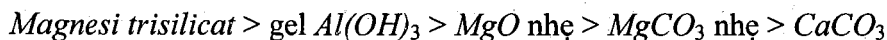
3.5.1. Dung môi

Trong dung dịch có sự hấp phụ cạnh tranh của dung môi và chất tan lên bề mặt rắn. Nếu dung môi có ái lực yếu với bề mặt chất tan sẽ dễ được hấp phụ hơn. Ái lực của dung môi với bề mặt rắn được xác định dựa trên sức căng bề mặt và nhiệt thẩm ướt: ái lực càng yếu khi sức căng liên bề mặt rắn - dung môi càng lớn, nhiệt thẩm ướt bề mặt bởi dung môi càng bé.

3.5.2. Chất hấp phụ

Chất hấp phụ có dung lượng hấp phụ và tốc độ hấp phụ khác nhau tùy thuộc vào bản chất, nguồn gốc nguyên liệu và công nghệ sản xuất ra nó. Chất hấp phụ có nhiều lỗ xốp mao quản, đường kính mao quản càng nhỏ, hấp phụ càng lớn.

Ví dụ: Khả năng hấp phụ digoxin và digitoxin trên các chất hấp phụ được so sánh như sau:



Than hoạt là chất hấp phụ được dùng rộng rãi chống nhiễm độc đường tiêu hóa. Than hoạt của các nhà sản xuất với các tên thương mại khác nhau có khả năng hấp phụ khác nhau biểu thị trên hằng số Langmuir và bề mặt riêng được trình bày trong bảng 8.3.

Sự hấp phụ xảy ra theo quy tắc Rebinder: chất hấp phụ lên bề mặt phân cách 2 pha làm giảm sự chênh lệch độ phân cực giữa 2 pha.

Bảng 8.3: Bề mặt của than hoạt và các hằng số Langmuir trong hấp phụ nitrophenol

Than hoạt (Ký hiệu)	Bề mặt riêng (m ² /g)	Hằng số Langmuir	
		K ₁ (g/g)	K ₂ (L/g)
BPL	1255	0,33	2,3
E400	853	0,30	6,2
FS100	751	0,28	5,6
WPLL	315	0,097	3,2
CBP	127	0,068	1,7

Nếu gọi ε là hằng số điện môi đặc trưng cho độ phân cực, quy tắc được viết dưới dạng bất đẳng thức sau:

$$\varepsilon_{\text{bề mặt rắn}} > \varepsilon_{\text{chất tan}} > \varepsilon_{\text{dung môi}}$$

Hoặc:

$$\varepsilon_{\text{bề mặt rắn}} < \varepsilon_{\text{chất tan}} < \varepsilon_{\text{dung môi}}$$

3.5.3. Chất bị hấp phụ

Bằng thực nghiệm Laudelius đã đưa ra quy tắc: trong dung dịch chất tan có độ tan càng lớn, sự hấp phụ lên bề mặt rắn càng yếu. Điều này được giải thích do lực tương tác liên kết giữa chất tan và dung môi lớn làm đứt gãy một phần các liên kết do lực hấp phụ tạo ra.

Traube cũng đưa ra quy tắc: các chất hữu cơ chứa mạch hydrocarbon khi tăng độ dài mạch carbon của dãy đồng đẳng độ tan trong nước giảm, sự hấp phụ trong dung dịch nước sẽ tăng. Đây là trường hợp riêng của quy tắc Laudelius.

Ví dụ: sự hấp phụ đẳng nhiệt ở 40°C trên than hoạt của các dẫn chất barbituric và thiobarbituric được so sánh như sau:

Thiopentant > heptabarbitan > pentabarbitan > phenobarbitan > barbitan

Như vậy các chất tan không phân cực trong dung môi phân cực sẽ hấp phụ mạnh trên bề mặt không phân cực, ngược lại sẽ khó bị hấp phụ lên bề mặt phân cực trong dung môi không phân cực.

Trong dung dịch điện ly bề mặt sẽ ưu tiên hấp phụ ion có trong thành phần cấu tạo nên bề mặt, sau đó sẽ hấp phụ ion trái dấu với điện tích tạo ra trên bề mặt. Ion có điện tích càng lớn càng dễ bị hấp phụ.

3.5.4. PH của dung dịch

PH của dung dịch ảnh hưởng đến sự hấp phụ gián tiếp qua ảnh hưởng đến độ tan và độ phân ly của chất tan. Như đã nêu trên về độ tan, chất tan càng phân ly trong nước càng hấp phụ yếu. Chất tan lưỡng tính sẽ có độ hấp phụ cực đại ở điểm đẳng điện vì ở đó độ tan thấp nhất. Cần xem xét các yếu tố ảnh hưởng đến hấp phụ trong mối quan hệ của dung môi, chất hấp phụ và chất bị hấp phụ trong từng trường hợp cụ thể.

3.5.5. Nhiệt độ

Hấp phụ vật lý thường là quá trình tỏa nhiệt hấp phụ giảm khi nhiệt độ tăng. Hấp phụ hóa học thường là quá trình thu nhiệt, hấp phụ tăng khi nhiệt độ tăng.

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hấp phụ được biểu thị bởi phương trình:

$$\lg \frac{q_1}{q_2} = \pm \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (8.41)$$

Trong đó ΔH hấp phụ có dấu (+) hoặc (-) tùy theo hấp phụ tỏa nhiệt hay thu nhiệt. Sự hấp phụ trong dung dịch nước thường có ΔH nhỏ, nên sự thay đổi nhỏ về nhiệt độ không ảnh hưởng nhiều đến độ hấp phụ.

Ví dụ:

Sự hấp phụ đẳng nhiệt chlorhexidin trên than hoạt ở 60°C độ hấp phụ cực đại khoảng $360 \mu\text{mol/g}$ ở nồng độ dung dịch $10 \mu\text{M}$. Ở 30°C độ hấp phụ cực đại chỉ đạt khoảng $300 \mu\text{mol/g}$ và cần phải nâng nồng độ để đạt tới cân bằng là $50 \mu\text{M}$.

Nhiệt độ tăng, hấp phụ trong dung dịch giảm nhưng thường ở mức độ ít hơn so với hấp phụ chất khí.

Đối với chất ít tan, nhiệt độ tăng làm độ tan tăng, khả năng hấp phụ có thể tăng lên.

Sự tăng nhiệt độ có thể làm tăng tốc độ hấp phụ chất tan nhưng lượng chất bị hấp phụ tăng hay giảm cần xét cụ thể trong từng loại chất tan và yếu tố nồng độ chất tan.

4. HẤP PHỤ LÊN BỀ MẶT CHẤT LỎNG. PHƯƠNG TRÌNH GIBBS

Thực nghiệm cho thấy sức căng bề mặt chất lỏng thay đổi khi hòa tan một chất khác vào trong chất lỏng. Sự thay đổi sức căng bề mặt theo nồng độ được biểu thị bởi phương trình Gibbs.

4.1. Thiết lập phương trình Gibbs biểu thị sự hấp phụ chất tan lên bề mặt dung dịch

Có thể khảo sát tính chất nhiệt động của lớp bề mặt tiếp xúc giữa hai pha có sự vận chuyển chất tan tương tự như trong dung dịch (với giả thiết các tính chất trong từng pha không đổi cho đến giới hạn lớp tiếp xúc hai pha). Trong một pha lỏng được coi là một hệ hở ta có phương trình thay đổi nội năng:

$$dU = T.dS - A + \sum \mu_i dn_i \quad (8.42)$$

Trong đó μ_i và n_i là hóa thế và số mol của cấu tử i . Công A thực hiện để tạo ra bề mặt tiếp xúc chống lại sức căng bề mặt nên: $A = \sigma ds$. Phương trình viết cho lớp bề mặt sẽ là:

$$dU^s = TdS^s + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i^s \quad (8.43)$$

Xét các giá trị U, S, n từ 0 đến giá trị nào đó, phương trình trên có dạng tích phân là: $U^s = TS^s + \sigma s + \sum \mu_i n_i^s$.

Lấy vi phân toàn phần của phương trình này ta có:

$$dU^s = TdS^s + S^s dT + \sigma ds + s d\sigma + \sum \mu_i dn_i^s + \sum n_i^s d\mu_i \quad (8.44)$$

Lấy phương trình (8.44) trừ đi (8.43) ta được

$$0 = S^s dT + s d\sigma + \sum n_i^s d\mu_i \quad (8.45)$$

Ở nhiệt độ không đổi phương trình trở thành:

$$d\sigma = -(\sum n_i^s / s) . d\mu_i = - \sum C_i^s . d\mu_i \quad (8.46)$$

Đại lượng $C_i^s = n_i^s / s$ là nồng độ thừa dư chất i trên bề mặt (số mol chất i trên bề mặt thừa dư so với số mol của chất i ở trong pha ở trạng thái cân bằng pha) với hệ hai cấu tử ở nhiệt độ không đổi phương trình trên đơn giản là:

$$d\sigma = -C_1^s . d\mu_1 - C_2^s . d\mu_2 \quad (8.47)$$

Nồng độ thừa dư trên bề mặt được xác định tương đối tùy theo cách chọn bề mặt phân chia hai pha. Để thuận tiện chọn pha có bề mặt phân chia có $C_2^s > 0$ (dư thừa chất tan trên bề mặt). Với dung dịch loãng C_1^s coi như bằng 0 (cấu tử 1 là chất tan), phương trình (8.47) sẽ là:

$$d\sigma = -C_2^s . d\mu_2 \quad (8.48)$$

Từ phương trình đã biết về hóa thế $\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2$ lấy vi phân ta được $d\mu_2 = RT d \ln a_2$. Thay giá trị của $d\mu_2$ vào phương trình (8.48), với dung dịch loãng có thể thay C_2 cho a_2 ta có:

$$C_2^s = - \frac{d\sigma}{RT d \ln C_2} \quad \text{suy ra} \quad C_2^s = - \frac{C_2}{RT} \frac{d\sigma}{dC_2} \quad (8.49)$$

Đây là phương trình của Gibb viết cho sự hấp phụ chất tan lên bề mặt lỏng. Như vậy có thể viết phương trình Gibbs cho sự hấp phụ chất tan không ion hóa lên bề mặt có dạng chung như sau:

$$C^s = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln C} = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} \quad (8.50)$$

Trong đó: C^s - nồng độ dư thừa chất tan trên bề mặt dung dịch

C - nồng độ chất tan trong dung dịch

$d\sigma/dC$ - hoạt tính bề mặt của chất tan, biểu thị khả năng thay đổi sức căng bề mặt của dung dịch khi có mặt chất tan.

Với chất tan ion hóa cần thêm hệ số K vào mẫu số của vế phải phương trình Gibbs, K có giá trị biến đổi từ 1 (cho dung dịch loãng) đến 2 (cho dung dịch đậm đặc).

4.2. Ý nghĩa của phương trình Gibbs về hấp phụ chất tan trên bề mặt lỏng

Trường hợp $d\sigma/dC > 0$, C^s sẽ luôn luôn âm, nghĩa là khi tăng nồng độ chất tan trong dung dịch, nồng độ ở lớp bề mặt sẽ nhỏ hơn nồng độ trong dung dịch, sức căng bề mặt tăng theo sự tăng nồng độ chất tan, sự hấp phụ âm. Chất tan như vậy không có hoạt tính bề mặt.

Khi $d\sigma/dC < 0$, C^s luôn luôn dương. Sự tăng nồng độ chất tan làm giảm sức căng bề mặt dung dịch. Nồng độ chất tan trong lớp bề mặt lớn hơn nồng độ chất tan trong dung dịch, các chất tan được hấp phụ lên bề mặt. Khi đó chất tan có hoạt tính bề mặt, được gọi là chất hoạt động bề mặt (chất diện hoạt).

Khi tăng nồng độ chất diện hoạt trong nước, sức căng bề mặt giảm nhanh ở nồng độ thấp. Khi chất diện hoạt xếp chặt khít trên bề mặt việc cho thêm chất diện hoạt không làm thay đổi sức căng bề mặt. Diện tích bề mặt S chiếm bởi một phân tử chất diện hoạt có thể được tính bởi công thức $S = \frac{1}{NC^s} = -\frac{RT}{N} \left(\frac{d\sigma}{d \ln C} \right)^{-1}$. Trong đó N là số

Avogadro và giá trị $\frac{d\sigma}{d \ln C}$ tới hạn (giá trị tương ứng với nồng độ C tới hạn, ở đó việc thêm chất diện hoạt không làm thay đổi sức căng bề mặt, C tới hạn chính là nồng độ tới hạn tạo micell).

Bài tập 4: Số liệu thực nghiệm về sức căng bề mặt (mN/m) phụ thuộc vào nồng độ (mol/L) ở 25°C của natri lauryl sulfat, cho giá trị $\frac{d\sigma}{d \ln C}$ tới hạn = -1,286.

Hãy tính diện tích bề mặt chiếm chỗ bởi một phân tử natri lauryl sulfat.

Lời giải: Thay giá trị $\frac{d\sigma}{d \ln C}$ vào phương trình của S tính được kết quả $S = 3,195 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$.

5. CHẤT ĐIỆN HOẠT

Chất điện hoạt là chất có khả năng tập trung lên bề mặt phân cách pha và làm giảm sức căng bề mặt phân cách.

5.1. Đặc điểm cấu trúc phân tử và phân loại chất điện hoạt

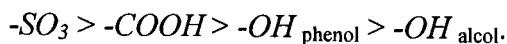
5.1.1. Đặc điểm cấu trúc phân tử của chất điện hoạt và mối quan hệ với hoạt tính bề mặt

Phân tử chất điện hoạt cấu trúc lưỡng thân: gồm phần thân dầu và phần thân nước. Thường được mô hình là một đuôi trống, trong đó đầu tròn đuôi trống là phần thân nước, cán đuôi trống là phần thân dầu.

Phần thân dầu là gốc hydrocarbon (mạch thẳng, mạch vòng hoặc nhân thơm). Phần thân nước là các nhóm phân cực: $-OH$ (alcol, phenol), $-COOH$, $-SO_3H$, $-NH...$

Gốc hydrocarbon (R) càng dài, hoạt tính bề mặt càng mạnh, tuy nhiên để có độ tan hợp lý để chất điện hoạt có thể tập trung lên bề mặt tiếp xúc hai pha gốc R cần vào khoảng từ 10 đến 18 cacbon.

Với gốc R như nhau, phần thân nước phân cực càng mạnh, hoạt tính bề mặt càng mạnh, theo thứ tự:



Tương quan giữa phần thân nước và phần thân dầu được biểu thị bằng chỉ số HLB. HLB là chỉ số cân bằng thân dầu thân nước (viết tắt của từ Hydrophyl Lipophyl Balance).

Công thức tính HLB: HLB của 1 chất điện hoạt được tính bằng công thức:

$$HLB = \sum \text{chỉ số nhóm thân nước} - \sum \text{chỉ số nhóm thân dầu} + 7 \quad (8.51)$$

HLB của hỗn hợp a gam chất điện hoạt A và b gam chất điện hoạt B:

$$HLB_{\text{agamA} + \text{bgamB}} = \frac{aHLB_A + bHLB_B}{a + b} \quad (8.52)$$

Chỉ số HLB của một số nhóm thân dầu, nhóm thân nước được nêu trong bảng 8.4

Bảng 8.4. HLB của các nhóm thân dầu, nhóm thân nước.

Nhóm thân nước	Chỉ số	Nhóm thân dầu	Chỉ số
$-SO_3Na^+$	38,7	$-CH-$	-0,475
$-COONa^+$	19,1	$-CH_2-$	
$-COOK^+$	21,1	$-CH_3$	
$-COOH$	2,1		
$-OH$	1,9		

Công thức tính HLB cho một chất điện hoạt không áp dụng được cho các chất điện hoạt không ion hóa có chứa alcol béo polyoxyetylen. Chỉ số HLB của một số chất điện hoạt được nêu trong bảng 8.5

Bảng 8.5. HLB của một số chất diện hoạt

Tên chất diện hoạt	HLB	Tên chất diện hoạt	HLB
Ethylenglycol distearat	1,5	Propylenglycol monosterat	3,4
Span 80	4,3	Span 60	4,7
Span 40	6,7	Acacia	8,0
Methyl cellulose	10,5	Triethanolamin oleat	12,0
Triton X-100	13,5	Tween 60	14,9
Tween 80	15,0	Natri oleat	18,0
Kali oleat	20,0	Natri lauryl sulfat	40,0

Một số công thức tính HLB được tìm ra bằng thực nghiệm. HLB của các chất diện hoạt chứa nhóm polyoxyethylen:

$$HLB = \frac{E}{5} \quad (8.53)$$

Trong đó E là phần trăm khối lượng mạch oxyethylen trong chất diện hoạt.

Công thức tính HLB cho các chất diện hoạt là este của acid béo với các polyalcol:

$$HLB = 20\left(1 - \frac{S}{A}\right) \quad (8.54)$$

Trong đó S - chỉ số xà phòng của este, A - chỉ số acid của acid béo. Nếu không thể xác định được chỉ số xà phòng (như trường hợp sáp ong, các dẫn chất của lanolin) thì áp dụng công thức:

$$HLB = \frac{E + P}{5} \quad (8.55)$$

Trong đó P - phần trăm khối lượng của các nhóm polyon trong chất diện hoạt (ví dụ như trong glycerin, sorbitol). HLB có mối quan hệ chặt chẽ với hệ số phân bố dầu - nước (K_{DN}) theo phương trình:

$$HLB = a + b.K_{DN} \quad (8.56)$$

Trong đó a và b là các hằng số, K_{DN} là tỷ số nồng độ chất tan trong pha dầu và trong pha nước ở điều kiện cân bằng pha (hệ số phân bố dầu - nước).

Đặc tính về độ tan trong nước của các chất diện hoạt theo HLB được nêu trong bảng 8.6.

Bảng 8.6. Đặc tính về độ tan trong nước của các chất diện hoạt theo HLB và lĩnh vực sử dụng

HLB	Ứng dụng	HLB	Độ phân tán trong nước
1-3	Chống tạo bọt	1-4	Không
3-6	Nhũ hóa nước/dầu	3-6	Kém
7-9	Thấm ướt	6-8	Phân tán để tách lớp
8-16	Nhũ hóa dầu/nước	8-10	Tạo hệ bền như sữa
13-15	Tẩy rửa	10-13	Tạo hệ mờ đục
15-18	Tăng độ tan	>13	Tạo dung dịch trong

5.1.2. Phân loại các chất điện hoạt

a. Phân loại theo tính phân ly

Chất điện hoạt anionit: là các chất khi tan trong nước phân ly cho gốc anion có hoạt tính bề mặt, bao gồm các acid béo và xà phòng của nó, các dẫn xuất sulfat, sulfonat hữu cơ.

Chất điện hoạt cation: là các chất khi tan trong nước phân ly cho gốc cation có hoạt tính bề mặt, bao gồm các muối amoni bậc cao của các amin hữu cơ.

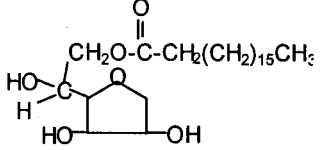
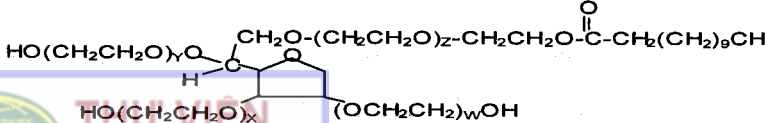
Chất điện hoạt không ion hoá: là các chất khi tan trong nước không phân ly, bao gồm các este của polyalcol với acid béo, ether của polyalcol với alcol béo.

Chất điện hoạt lưỡng phân: là các chất ở pH của môi trường có sự phân ly trong phân tử chứa cả 2 nhóm cation và anion. Ví dụ: lecithin, n-dodecyl dimethylbetain...

b. Phân loại theo chỉ số HLB và lĩnh vực sử dụng

Các chất điện hoạt được phân làm 6 nhóm theo HLB và lĩnh vực sử dụng:

Bảng 8.7: Một số chất điện hoạt phân loại theo sự phân ly

Tên chất điện hoạt	Nhóm thân nước – Nhóm thân dầu
Chất điện hoạt anion	
Natri oleat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO}^-\text{Na}^+$
Natri palmitat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COO}^-\text{Na}^+$
Natri lauryl sulfat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-\text{Na}^+$
Natridioctyl sulfosuccinat	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \parallel \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{O}_2\text{CSO}_3^-\text{Na}^+ \end{array}$
Chất điện hoạt cation	
Cetylpyridin clorid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}^-$
Benzalkonium clorid	$\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{đến } \text{C}_{18}\text{H}_{37})\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
- Hexadecyl trimethyl amoni clorid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$
Chất điện hoạt không ion hóa	
- Polyoxyl 8 doecyl ether	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8\text{OH}$
- Sorbitan monostearat (Span 60)	
Polyoxyethylen sorbitan mono oleat (Tween 20)	
Chất điện hoạt lưỡng phân	
- n-dodecyl dimethyl betain	$\begin{array}{c} \text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^- \\ (X+Y+W=20) \end{array}$
- Lecithin	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{R}_1 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{R}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{PO}_4^--\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{N}^+)(\text{CH}_2)_3 \end{array}$

Các chất điện hoạt dùng làm chất chống tạo bọt (khi chung cất các dịch chiết có dung môi phân cực) có HLB từ 1 - 3. Tác dụng chống tạo bọt là do trong trường hợp này chất điện hoạt rất thân dầu, không tan trong nước, tạo màng mỏng trên bề mặt. Khi bọt nổi lên bề mặt sẽ bị phá vỡ. Các chất điện hoạt dùng làm chất nhũ hoá tạo nhũ tương kiểu nước trong dầu có HLB từ 3 - 8, dùng làm chất nhũ hoá tạo nhũ tương kiểu dầu trong nước có HLB từ 8 - 16. Một số chất điện hoạt phân loại theo sự phân ly được nêu trong bảng 8.7.

c. Cơ chế nhũ hoá của chất điện hoạt

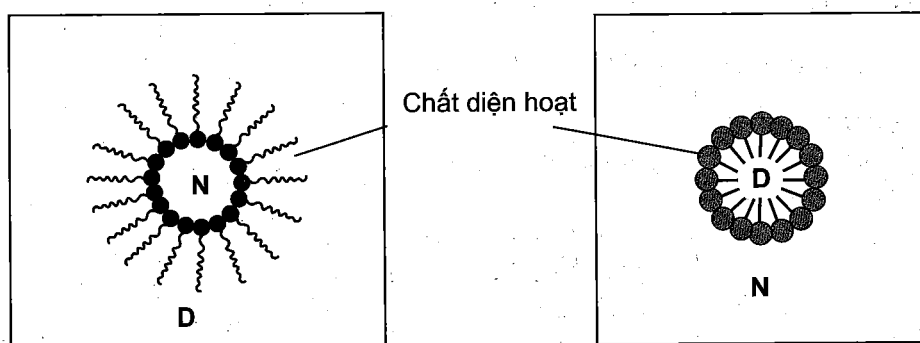
Nhũ hoá là sự phân tán 2 pha dầu và nước vào nhau thành hệ phân tán có các tiểu phân rất nhỏ, hệ đục trắng như sữa (hệ này được gọi là nhũ tương).

Chất điện hoạt tập trung lên bề mặt tiếp xúc (liên bề mặt) giữa 2 pha dầu và nước, làm giảm sức căng bề mặt tiếp xúc, từ đó dễ dàng phân tán 2 pha vào nhau.

Chất điện hoạt thân với pha nào hơn sẽ làm cho liên bề mặt 2 pha bị kéo mạnh và lõm về phía pha đó. Kết quả khi quá trình đạt cân bằng, pha này trở thành môi trường phân tán, pha lỏng kém thân với chất điện hoạt sẽ trở thành tiểu phân phân tán hình cầu.

Liên bề mặt dầu - nước bị bẻ cong để đảm bảo cân bằng lực tương tác của chất điện hoạt với hai pha do thay đổi mật độ của phần thân dầu và phần thân nước tại bề mặt trong hai pha. Như vậy, chất nhũ hóa có HLB từ 3 đến 7 thân với pha dầu hơn tạo nhũ tương N/D, còn chất nhũ hóa có HLB từ 8 đến 16 thân với pha nước hơn tạo nhũ tương D/N.

Cơ chế nhũ hóa tạo nhũ tương N/D và tạo nhũ tương D/N được minh họa trong sơ đồ hình 8.7



Hình 8.7. Sơ đồ nhũ cấu tạo nhũ tương N/D và nhũ tương D/N.

Các chất điện hoạt dùng làm chất gây thấm bề mặt rắn thân dầu sơ nước có HLB từ 7 - 9. Tác dụng gây thấm là do chất điện hoạt làm giảm sức căng liên bề mặt rắn - lỏng.

Các chất điện hoạt dùng làm chất tẩy rửa (các chất bản hữu cơ thân dầu) có HLB từ 12 - 16, theo cơ chế nhũ hóa phân tán các chất bẩn này vào trong nước.

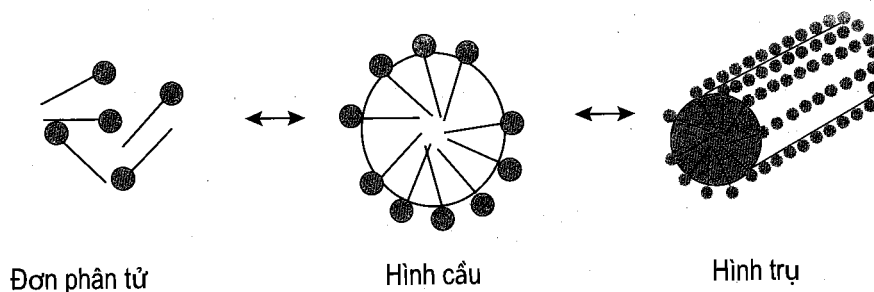
Các chất điện hoạt dùng làm chất tăng độ tan của chất khó tan trong nước có HLB từ 16 - 19 theo cơ chế hình thành micell được nêu trong mục dưới đây.

5.2. Sự tạo thành micell và cơ chế làm tăng độ tan của chất điện hoạt

5.2.1. Sự hình thành micell từ dung dịch chất điện hoạt và các yếu tố ảnh hưởng

a. Sự hình thành micell

Trong dung dịch các chất điện hoạt khi nồng độ tăng lên tới mức bão hòa trong dung dịch cũng như trên bề mặt, nếu tiếp tục hòa tan thêm các phân tử chất này sẽ tập hợp lại thành các tiểu phân (được gọi là micell). Hình dạng, kích thước của micell và cách sắp xếp các phân tử trong micell sao cho năng lượng tự do của hệ nhỏ nhất. Kích thước của các micell có thể từ vài chục cho đến vài trăm nanomet. Các micell thường có dạng hình cầu hoặc hình trụ, được mô tả trong hình 8.8.



Hình 8.8. Sơ đồ về khả năng biến đổi cấu trúc micell theo sự tăng nồng độ chất hoạt động bề mặt trong dung môi phân cực

Nồng độ tối thiểu từ đó bắt đầu sự hình thành micell được gọi là nồng độ tới hạn tạo micell (gọi tắt là nồng độ micell tới hạn – *cmc*).

Trong các dung dịch dung môi không phân cực, cách sắp xếp các phân tử trong micell ngược lại với cách sắp xếp trong hình 8.8: phần không phân cực quay ra phía ngoài micell, phần phân cực ở phía trong micell.

Dung dịch chất điện hoạt khi nồng độ tăng tới *cmc* có sự biến đổi đột biến các tính chất vật lý như áp suất thẩm thấu, sức căng bề mặt, độ dẫn điện, cường độ tán xạ ánh sáng.

Với các phân tử chất điện hoạt có cùng nhóm phân cực khi số nguyên tử carbon (*m*) trong mạch tăng khi đó nồng độ micell tới hạn giảm, tuân theo phương trình:

$$\lg cmc = A - B.m \quad (8.57)$$

Trong đó *A* và *B* là các hằng số có giá trị xác định tương ứng với từng dãy đồng đẳng.

b. Các thông số nhiệt động học của quá trình hình thành micell

Có thể xét sự hình thành micell theo quy luật tác dụng khối lượng (có sự cân bằng) và theo quy luật tách pha (quá trình 1 giai đoạn).

Nếu sự hình thành micell từ chất điện hoạt anion có thể viết biểu thức ở cân bằng:



Trong đó a và b là số ion tương ứng của M^+ và R^- , $n = (a - b)$ là điện tích của micell. Hằng số cân bằng của quá trình tạo micell (K_{micell}) sẽ là:

$$K_{micell} = \frac{[M_a R_b]^n}{[M^+]^a [R^-]^b} \quad (8.59)$$

Nếu micell tích điện âm ($b > a$) ta có ΔG^0_{micell} là biến thiên năng lượng tự do tiêu chuẩn của một mol chất điện hoạt có công thức sau:

$$\Delta G^0_{micell} = \frac{\Delta G^0}{b} = -\frac{RT}{b} \ln K_{micell} \quad (8.60)$$

Thay giá trị K_{micell} vào (8.59)

$$\Delta G_{micell} = -\frac{RT}{b} \ln \frac{[M_a R_b]^n}{[M^+]^a [R^-]^b} = -\frac{RT}{b} [n \ln [M_a R_b] - a \ln [M^+] - b \ln [R^-]]$$

Ở nồng độ tới hạn tạo micell, coi sự hình thành micell là một quá trình tách pha đột ngột nên $n \ln [M_a R_b] = 0$. Do đó:

$$\Delta G^0_{micell} = RT \left(1 + \frac{a}{b} \right) \ln cmc \quad (8.61)$$

Với chất điện hoạt không ion hóa $a = b$, phương trình trên trở thành:

$$\Delta G^0_{micell} = RT \ln cmc \quad (8.62)$$

Từ đó ta có thể tính được:

$$\Delta S^0_{micell} = \frac{\partial \Delta G^0_{micell}}{\partial T} \quad (8.63)$$

$$\Delta H^0_{micell} = \Delta G^0_{micell} - T \Delta S^0_{micell} = -RT^2 \frac{d \ln cmc}{dT} \quad (8.64)$$

c. Các yếu tố ảnh hưởng tới sự hình thành micell

Bản chất của chất điện hoạt: các số liệu khoa học về ảnh hưởng của chất điện hoạt và bản chất chất tan đến khả năng tăng độ tan tính theo dung lượng micell hóa được minh họa trong các bảng 8.8 và bảng 8.9.

Chất điện ly: trong dung dịch có mặt các chất điện ly, nồng độ chất điện ly tăng sẽ làm giảm cmc và làm tăng kích thước micell, do làm giảm lực đẩy giữa các nhóm tích điện trong các phân tử tạo thành micell.

Nhiệt độ: đối với dung dịch chất điện hoạt không ion hóa nếu tăng nhiệt độ đến một giá trị nào đó dung dịch sẽ vẫn đục, nhiệt độ này được gọi là điểm vẫn đục, do có sự tăng kích thước các micell và giảm cmc . Khi nguội, sự vẫn đục của dung dịch sẽ mất đi do đây là quá trình thuận nghịch. Sự có mặt của chất cho thêm vào dung dịch chất điện hoạt ảnh hưởng mạnh đến cmc và điểm vẫn đục.

Bảng 8.8. Thông số micell của các chất điện hoạt n-alkyl polyoxyethylen ở 25° khi làm tăng độ tan của các steroid.

Chất điện hoạt	Thể tích riêng (ml/g)	Số phân tử tạo micell	Số phân tử steroid trên một micell			
			Hydro-cortisol	Dexa-methasol	Testos-teron	Proges-teron
C ₁₆ E ₁₇	0,9376	99	9,1	6,7	6,0	5,6
C ₁₆ E ₃₂	0,9171	56	7,6	5,3	4,6	4,3
C ₁₆ E ₄₄	0,8972	39	5,8	4,2	3,6	3,3
C ₁₆ E ₆₃	0,8751	25	4,0	3,3	2,4	2,3

Ghi chú: E là ethylen oxy

Bảng 8.9. Khả năng của một số chất điện hoạt làm tan tối đa oestrone và 17 β - oestradiol

Chất điện hoạt	Nồng độ sử dụng (mol/L)	Nhiệt độ (°C)	Số mol chất điện hoạt trên một mol hormon trong micell	
			Oestrone	17-β-oestradiol
Natri caproat	0,1-0,5	20	202	99
Natrilauryl sulfat	0,01-0,15	40	70,5	58,1
Tetradecyltrimethyl- -amonibrommid	0,005-0,08	20	44,6	13,3

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng của chất điện hoạt làm tăng độ tan được nêu trong bảng 8.10.

Bảng 8.10. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng làm tan tối đa của một số chất điện hoạt.

Chất tan	Chất điện hoạt	Nồng độ chất tan tối đa x10 ⁻³ (số mol chất tan/mol chất điện hoạt)		
		27°C	37°C	45°C
Griseofulvin	Không có	4,59.10 ⁻⁴	7,14.10 ⁻⁴	10,2.10 ⁻⁴
	Natri cholat	5,36	6,18	6,80
	Natri desoxycholat	4,68	6,18	7,54
	Natri taurocholat	3,77	4,90	6,15
	Natri glycocholat	3,85	5,13	5,29
Hexoestrol	Không có	4,66.10 ⁻⁴	6,66.10 ⁻⁴	9,32.10 ⁻⁴
	Natri cholat	187	195	197
	Natri desoxycholat	164	167	179
	Natri taurocholat	220	225	223
	Natri glycocholat	221	231	251

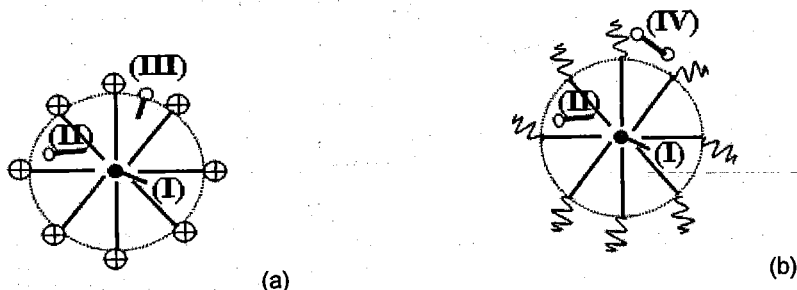
5.2.2. Cơ chế làm tăng độ tan của chất điện hoạt và ứng dụng

a. Cơ chế làm tăng độ tan của chất điện hoạt

Khi sử dụng chất điện hoạt ở nồng độ cao hơn nồng độ tới hạn micell, phân tử các chất điện hoạt sẽ tập hợp lại tạo thành các micell hình cầu hoặc hình ống. Trong quá trình

tạo micell, phân tử và tiểu phân chất tan được phân tán vào trong cấu trúc micell. Nồng độ của chất tan phân tán trong micell lớn hơn nhiều lần so với nồng độ của chất tan ở ngoài dung dịch. Do đó độ tan của chất khó tan được tăng lên nhiều lần. Dung dịch được tạo thành theo cơ chế này vừa có cấu trúc của dung dịch thật vừa có cấu trúc của hệ phân tán keo (kích thước tiểu phân phân tán trong hệ từ một đến vài trăm nanomet).

Các phân tử chất tan được phân bố trong micell theo các sơ đồ nêu trong hình 8.9.



Hình 8.9. Vị trí của chất tan trong micell ion (a) và micell không ion hóa (b). I là phân tử chất tan rất thân dầu, II là phân tử chất tan thân dầu, III là phân tử chất tan lưỡng thân, IV là phân tử chất tan thân nước.

b. Ứng dụng trong Dược học

Nhiều dược chất ít tan khi pha dung dịch thuốc thường sử dụng một số chất diện hoạt làm tăng độ tan. Ví dụ như một số vitamin tan trong dầu được làm tăng độ tan trong nước nêu trong bảng 8.11.

Bảng 8.11. Nồng độ của vitamin đã được làm tăng độ tan bởi 10% polysorbat.

Polysorbat	Vitamin D ₂ (IU/mL)	Vitamin E (mg/mL)	Vitamin K ₃ (mg/mL)	Vitamin A (IU/mL)
Polysorbat 20	20000	5,7	4,7	80000
Polysorbat 40	16000	3,8	4,0	60000
Polysorbat 60	15000	3,2	3,7	60000
Polysorbat 80	20000	4,5	4,5	80000

Ví dụ: thường sử dụng xà phòng để làm tăng độ tan các hợp chất phenol như cresol, chloro cresol, chloro xylenol và thymol trong pha chế dung dịch sát khuẩn tẩy trùng.

Dùng chất diện hoạt không ion hóa như Tween 80 làm tăng độ tan cho một số steroid trong thuốc nhỏ mắt chống viêm. Dùng Tween 60, Tween 80 làm tăng độ tan cho tinh dầu khi pha các dung dịch nước. Dùng chất diện hoạt làm tăng độ tan các hormone, các vitamin tan trong dầu (bảng 8.10), khi pha thuốc tiêm dung môi nước nhằm tăng tốc độ hấp thu dược chất.

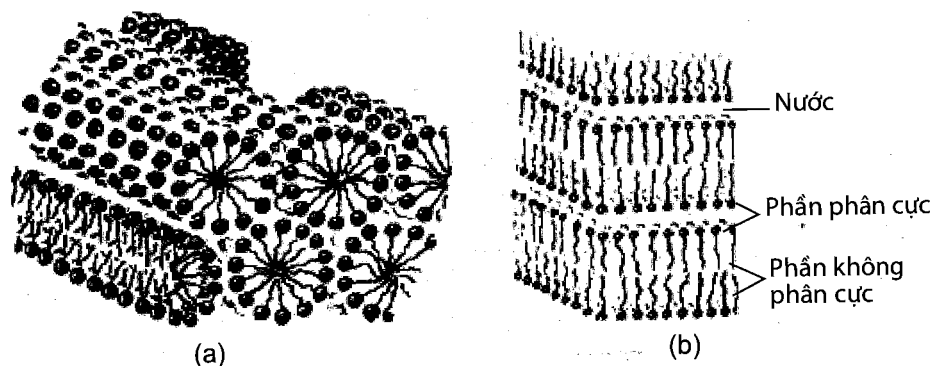
Tuy nhiên cần chú ý trong một số trường hợp có tương kỵ do chất diện hoạt làm tăng độ tan nhưng làm giảm hiệu lực điều trị của một số kháng sinh, chất sát khuẩn....

5.2.3. Chất diện hoạt dạng tinh thể lỏng dùng làm chất mang dược chất tác dụng tới đích

a. Cấu trúc tinh thể lỏng của chất diện hoạt

Dung dịch các chất điện hoạt ở nồng độ thấp và đến nồng độ tới hạn tạo micell hình cầu là dung dịch đẳng hướng, các tính chất vật lý như độ nhớt, chỉ số khúc xạ... như nhau theo mọi hướng. Khi nồng độ chất điện hoạt tăng lên các micell hình cầu tập trung thành các micell hình trụ, hình que. Nồng độ tăng cao hơn nữa các micell hình trụ có thể xếp hàng sát nhau tạo khối sáu cạnh tách ra thành một pha mới, gọi là pha xếp đồng trục (hình 8.10a). Tiếp tục nâng cao nồng độ pha thứ hai được tạo thành gọi là pha xếp lớp, có cấu trúc các lớp song song (hình 8.10b). Cả hai pha này tách ra khỏi dung dịch ở trạng thái tinh thể lỏng.

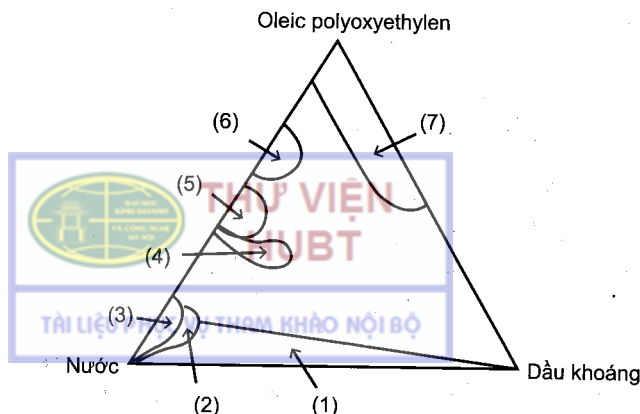
Các tinh thể lỏng là hệ bất đẳng hướng, các tính chất vật lý thay đổi theo các hướng khác nhau. Ví dụ tinh thể lỏng chỉ chảy theo hướng song song với trục các micell hình trụ ở pha xếp đồng trục hoặc song song với các lớp micell ở pha xếp lớp. Tương tự như vậy, mặt phẳng của ánh sáng phân cực bị quay khi truyền theo các hướng này.



Hình 8.10. Sơ đồ mô tả cấu tạo của hai dạng tinh thể lỏng thuộc pha xếp đồng trục (a) và pha xếp lớp (b).

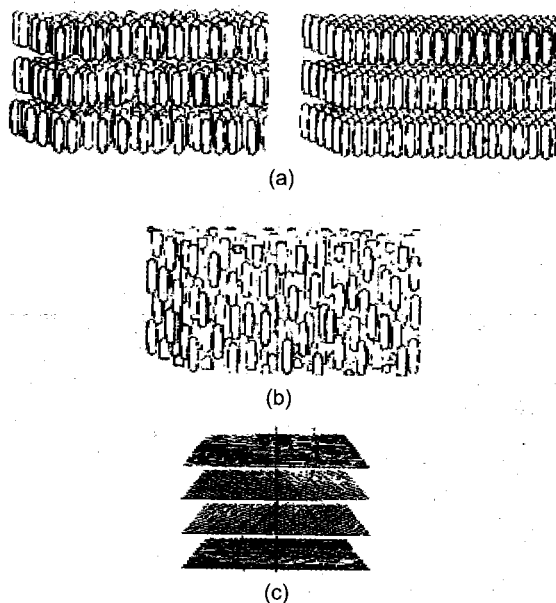
Có một số chất điện hoạt như các este của cholesterol tạo ra tinh thể lỏng ở dạng khác có tên gọi là tinh thể lỏng đối nhiệt, khi nhiệt độ tăng, trong một khoảng nhiệt độ xác định, dung dịch trở nên vẩn đục. Ví dụ, cholesteryl benzoat ở nhiệt độ 145°C đến 179°C là chất lỏng vẩn đục. Tên gọi tinh thể lỏng vẫn đúng cho chất lỏng vẩn đục này bởi vì có mặt các mảnh với cấu trúc giống như tinh thể trong dung dịch. Sự có mặt các nhóm có độ phân cực cao trong chất điện hoạt làm tăng khả năng tạo tinh thể lỏng.

Quá trình chuyển từ dung dịch micell thành tinh thể lỏng được mô tả trong giản đồ pha hình 8.11.



Hình 8.11. Giản đồ pha của hệ oleil polyoxy ethylen - nước - dầu khoáng

(Vùng 1: nhũ tương dầu nước ổn định; vùng 2: nhũ tương; vùng 3: dung dịch micell đẳng hướng; vùng 4: gel; vùng 5: pha xếp đồng trục; vùng 6: pha xếp lớp; vùng 7: pha dầu đẳng hướng).



Hình 8.12. Sơ đồ mô tả ba dạng cấu trúc của tinh thể lỏng đối nhiệt. (a-dạng xếp hàng lớp, b-dạng xếp xen kẽ cùng hướng, c-dạng xếp các lớp riêng đảo hướng).

Cách sắp xếp các phân tử chất diện hoạt trong tinh thể lỏng đối nhiệt thường là một trong ba kiểu cấu trúc sau đây: dạng xếp hàng lớp, dạng xếp xen kẽ cùng hướng, dạng xếp các lớp riêng đảo hướng (hình 8.12).

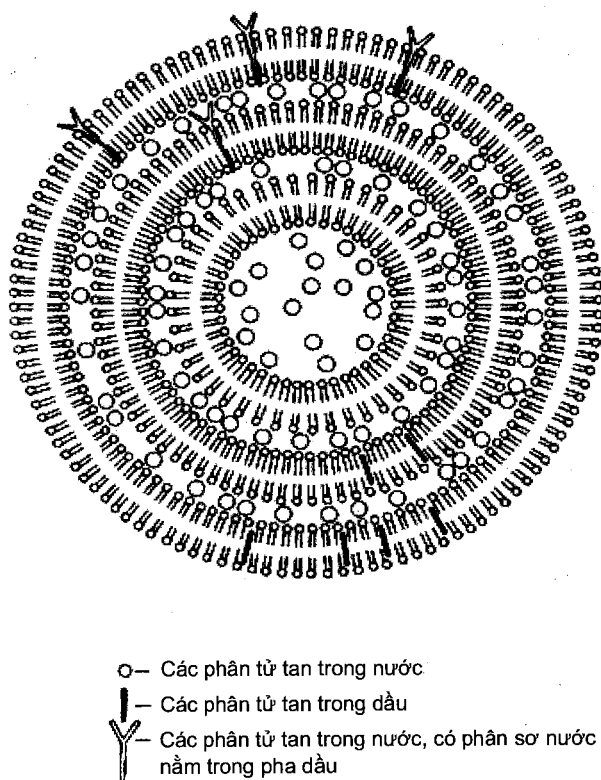
b. Liposom và niosom

Liposom là các tinh thể lỏng cấu trúc xếp lớp tạo thành từ phospholipid thiên nhiên như là lecithin tinh thể lỏng thường có dạng hình cầu gồm một lớp hoặc nhiều lớp lipid kép chứa nhân nước bên trong và các ngăn nước nằm giữa các lớp lipid kép. Các dược chất tan trong nước có thể được phân bố vào trong liposom (trong nhân hoặc trong các ngăn nước). Các dược chất tan trong nước có phần sơ nước, các dược chất tan trong dầu được phân bố trong liposom mô tả trong hình 8.13. Liposom một lớp kép thường có kích thước từ 100 đến 150 nanomet, các liposom đa lớp kép thường có kích thước từ 250 đến 450 nanomet.

Hệ chất mang tạo thành bằng cách phối hợp cholesterol, chất diện hoạt không ion hóa mạch alkyl đơn với glyceryl có tên gọi là niosom. Các chất mang này có tính chất in vivo giống như liposom về mặt phân bố thuốc và các tổ chức kéo dài tác dụng và bền vững trong quá trình chuyển hóa. Giống như liposom, tính chất của niosom phụ thuộc vào thành phần của lớp kép và phương pháp điều chế. Niosom có bản chất không ion hóa nên ít độc hơn các chất mang điều chế từ chất diện hoạt ion.

Liposom đóng vai trò như một chất mang dược chất, có khả năng dung nạp gắn với tổ chức đích cần điều trị. Với những tính chất riêng và đặc điểm về cấu trúc liposom được tập trung phân bố vào những tổ chức của cơ thể có kẻ hở như các tổ chức tế bào bị

ung thư. Do đó liposom tạo ra chế phẩm thuốc tác dụng tới đích nhằm điều trị khu trú, nâng cao hiệu quả điều trị và giảm độ độc của thuốc.



Hình 8.13. Sơ đồ cấu trúc liposom chứa ba lớp kép phospholipid phân cực với các ngăn nước và nhân nước chứa được chất tan trong nước.

CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ VÀ BÀI TẬP

Câu hỏi

1. Trình bày bản chất lực hấp phụ và phân biệt hấp phụ vật lý, hấp phụ hóa học, hấp phụ trao đổi ion.
2. Trình bày nội dung cơ bản của các thuyết hấp phụ khí lên bề mặt rắn, vận dụng giải thích 5 dạng đường cong hấp phụ đẳng nhiệt.
3. Thiết lập phương trình Langmuir và so sánh với phương trình Freundlich về sự hấp phụ chất khí lên bề mặt rắn.
4. Viết biểu thức của phương trình BET về hấp phụ đa lớp chất khí lên bề mặt rắn, trình bày nguyên tắc ứng dụng phương trình BET xác định bề mặt riêng của chất hấp phụ.
5. Trình bày đặc điểm hấp phụ chất tan từ dung dịch lên bề mặt rắn và các yếu tố ảnh hưởng.

6. Thiết lập phương trình Langmuir về hấp phụ chất tan trong dung dịch và so sánh với phương trình Freundlich.

7. Nhận xét và so sánh sự hấp phụ cạnh tranh hai chất tan trong dung dịch lên cùng một trung tâm và lên hai trung tâm khác nhau dựa trên phương trình hấp phụ đẳng nhiệt.

8. Viết biểu thức của các phương trình BET, Langmuir, Freundlich, và so sánh cách xác định bằng thực nghiệm các hằng số trong phương trình.

9. Trình bày đặc điểm cấu tạo và phân loại chất hấp phụ trao đổi ion, nguyên lý hấp phụ và ứng dụng trong ngành dược.

10. Viết biểu thức của phương trình Gibbs về sự hấp phụ trên bề mặt lỏng, nhận xét ý nghĩa.

11. Trình bày đặc điểm cấu trúc phân tử, mối quan hệ với hoạt tính bề mặt của chất diện hoạt, chỉ số HLB và công thức tính.

12. Giải thích cơ chế làm tăng độ tan và cơ chế nhũ hóa của chất hoạt động bề mặt.

Bài tập

1. Lượng khí hấp phụ N_2 trên than hoạt (0,0946g) ở -77^0K phụ thuộc áp suất của N_2 như sau:

P (atm)	3,5	10,0	16,7	25,7	33,5	39,2	48,6
x (g)	0,0119	0,0161	0,0181	0,0192	0,0195	0,0196	0,0199

a. Đường đẳng nhiệt thu được có dạng đường Langmuir hay đường Freundlich.

b. Hãy tính các hằng số trong phương trình đường đẳng nhiệt.

Đáp số: $x/m = Kp^{1/n}$, $K=0,0895$ $1/n=0,271$

2. Xác định bề mặt riêng của than hoạt tính người ta hấp phụ methanol lên than ở 293^0K . Kết quả tìm được $V_m = 176,6 \text{ cm}^3/\text{g}$. Hãy tính bề mặt riêng của than hoạt biết rằng mỗi phân tử methanol có tiết diện ngang 20.10^{-16} cm^2 .

Đáp số: $949,7 \text{ m}^2/\text{g}$

3. Kết quả đo sự hấp phụ của acid acetic trên than hoạt ở nhiệt độ phòng thu được các số liệu (thể tích chung 200ml):

Số thí nghiệm	Nồng độ acid acetic (mol/L trước hấp phụ)	Nồng độ acid acetic (mol/L ở cân bằng)	Lượng than (g)
1	0,503	0,434	3,96
2	0,252	0,202	3,94
3	0,126	0,0899	4,00
4	0,0682	0,0347	4,12
5	0,0314	0,0113	4,04
6	0,0157	0,00333	4,00

Tính các hằng số K và $1/n$ theo phương trình Freundlich.

Đáp số : $K=0,28$; $1/n=0,355$

4. Độ nghiêng tới hạn của đường biểu diễn sức căng bề mặt σ phụ thuộc vào $\ln C$ của một chất điện hoạt không ion hóa ở 23°C $\text{tg}\alpha = d\sigma/d\ln C = -5,2937 \text{ dyn/cm}$. Tính nồng độ chất điện hoạt thừa dư trên bề mặt dung dịch và diện tích bề mặt chiếm bởi một phân tử chất điện hoạt này.

Đáp số: $C^S = 2,15 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$. $S = 77 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{phân tử}$.

5. Sức căng bề mặt (σ) của dung dịch chất điện hoạt ở 25°C thu được số liệu khi đo ở các nồng độ (C) khác nhau như sau:

$C \cdot 10^{-4}$ (mol/L)	0,1	1,0	2,0	5,0	8,0	10,0	30,0
σ (mN/m)	63,8	46,4	41,1	33,5	30,1	29,2	29,0

Hãy tính nồng độ micell tới hạn và diện tích chiếm bởi một phân tử chất điện hoạt.



Chương 9

HỆ PHÂN TÁN

MỤC TIÊU HỌC TẬP

1. Phân biệt được đặc điểm chính của ba loại keo.
2. Trình bày được tính chất quang học, tính chất động học của hệ keo và các ứng dụng.
3. Trình bày được tính chất điện học của hệ keo, cấu tạo tiểu phân keo, điện thế trong lớp điện kép của tiểu phân keo. Viết được biểu thức của điện thế Zeta, nguyên tắc xác định, ý nghĩa và ứng dụng trong dược học.
4. Phân tích được lực tương tác giữa các tiểu phân keo, điều kiện bền vững của hệ keo và các yếu tố ảnh hưởng.
5. Trình bày được các phương pháp điều chế và tính chế keo.
6. Mô tả được đặc điểm thành phần của hỗn dịch và nhũ tương. Phân tích được điều kiện bền vững của hỗn dịch, nhũ tương và các biện pháp ổn định.
7. Trình bày được các phương pháp điều chế hỗn dịch, các phương pháp điều chế nhũ tương, nguyên nhân không thành công khi điều chế.

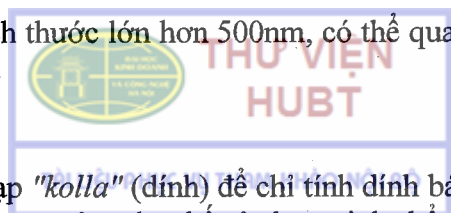
Lý thuyết và kỹ thuật điều chế các hệ phân tán là kiến thức quan trọng đối với các dược sĩ bởi vì các dạng thuốc là các hệ phân tán. Hệ phân tán được chia thành ba loại theo kích thước tiểu phân: hệ phân tán phân tử, hệ keo và hệ phân tán thô. Hệ phân tán phân tử là hệ đồng thể (dung dịch thật) đã được nêu trong chương 2. Các tính chất hóa lý của hệ keo và hệ phân tán thô được trình bày trong chương này.

Đặc điểm của ba loại hệ phân tán có thể được so sánh như sau:

- Hệ phân tán phân tử: kích thước tiểu phân phân tán nhỏ hơn nanomet, không quan sát được bằng kính hiển vi điện tử, khuếch tán nhanh.
- Hệ phân tán keo: tiểu phân có kích thước từ 1nm đến 500nm, có thể quan sát được bằng kính hiển vi điện tử, khuếch tán rất chậm.
- Hệ phân tán thô: tiểu phân có kích thước lớn hơn 500nm, có thể quan sát bằng kính hiển vi thường, không khuếch tán.

1. HỆ PHÂN TÁN KEO

Từ "keo" xuất phát từ gốc chữ Hy Lạp "kolla" (dính) để chỉ tính dính bám của các chất vô định hình khác với trạng thái rời rạc của các chất ở dạng tinh thể. Thommas Graham là người đầu tiên quan tâm nghiên cứu trạng thái keo từ năm 1861.



1.1. Phân loại hệ keo

Dựa trên tính chất thân với môi trường phân tán của tiểu phân, hệ keo có thể được chia thành ba loại:

1.1.1. Keo thân dịch

- Pha phân tán bao gồm các tiểu phân các phân tử lớn của các chất hữu cơ, các polyme có kích thước tiểu phân keo.
- Quá trình phân tán tiểu phân phân tử vào môi trường tự xảy ra.
- Phân tử của pha phân tán được solvat hóa.
- Độ nhớt của hệ tăng nhanh khi tăng nồng độ tiểu phân, hệ có nồng độ cao có thể chuyển sang dạng gel.
- Keo thân dịch có độ bền trạng thái tập hợp cao, không bị ảnh hưởng bởi các chất điện li.

1.1.2. Keo sơ dịch

- Pha phân tán thường là các tiểu phân kết tủa từ chất vô cơ.
- Tiểu phân phân tán không tương tác hoặc tương tác rất yếu (solvat hóa) với các phân tử của môi trường phân tán.
- Quá trình phân tán các tiểu phân vào môi trường không tự xảy ra, cần có lực phân tán và chất gây phân tán.
- Độ nhớt của hệ tăng không nhiều khi tăng nồng độ tiểu phân phân tán.
- Keo sơ dịch không ổn định trạng thái tập hợp khi có mặt lượng nhỏ các chất điện li.

1.1.3. Keo micell (keo lưỡng thân)

Pha phân tán gồm các tiểu phân (micell) do nhiều phân tử chất lưỡng thân kích thước nhỏ tập hợp thành.

Phân thân nước hay phân thân dầu được solvat hóa phụ thuộc vào môi trường phân tán là nước hay không phải nước.

Quá trình tập hợp tạo ra tiểu phân keo (micell) tự xảy ra khi nồng độ chất lưỡng thân vượt quá nồng độ micell tới hạn.

Độ nhớt của hệ keo tăng theo sự tăng nồng độ chất lưỡng thân, số lượng và tính bất đối xứng của micell.

Trong môi trường phân tán là nước nồng độ micell tới hạn giảm khi có mặt các chất điện li, có thể bị kết vón khi nồng độ chất điện li cao.

Nồng độ micell tới hạn của hỗn hợp (cmc) trong hệ có chứa hai chất lưỡng thân được tính theo công thức sau:

$$\frac{1}{cmc} = \frac{X_1}{cmc_1} + \frac{X_2}{cmc_2} \quad (9.1)$$

Trong đó, cmc_1 và cmc_2 là nồng độ micell tới hạn của chất lưỡng thân 1 và 2 có nồng độ mol riêng phần X_1, X_2 .

1.2. Tính chất quang học của hệ keo

1.2.1. Tính chất tán xạ ánh sáng của hệ keo

Khi chiếu chùm tia sáng đi qua hệ keo sẽ xuất hiện một vùng sáng hình nón cắt trong hệ keo tương ứng vị trí chùm tia chiếu qua, do các tiểu phân keo tán xạ ánh sáng. Hiện tượng này được gọi là hiệu ứng Faraday - Tyndall.

Sự tán xạ ánh sáng của hệ keo là do sự phản xạ, nhiễu xạ và huỳnh quang ánh sáng của hệ keo. Sự phản xạ ánh sáng xảy ra trong trường hợp kích thước hạt keo lớn hơn nhiều lần so với bước sóng của ánh sáng tới.

Nếu kích thước hạt keo nhỏ hơn độ dài bước sóng ánh sáng tới, ánh sáng bị nhiễu xạ. Nghĩa là ánh sáng bị uốn cong khi vòng qua hạt, các ánh sáng đơn sắc giống như của tia tới nhưng tỷ lệ cường độ giữa các vạch phổ bị biến đổi.

Các hạt keo có thể hấp thụ ánh sáng, nếu hạt keo dưới tác dụng của ánh sáng bị kích thích chuyển đến trạng thái năng lượng cao hơn, khi chuyển về mức cũ sẽ phát ra một ánh sáng có độ dài sóng khác. Hiện tượng đó là huỳnh quang, tỷ số cường độ các đơn sắc và các vạch phổ thay đổi khác so với ánh sáng tới.

1.2.2. Ứng dụng tán xạ xác định khối lượng các chất phân tử lớn có kích thước tiểu phân keo

Dựa vào tính chất tán xạ ánh sáng có thể xác định được khối lượng các chất phân tử lớn có kích thước tiểu phân keo như đã nêu trong chương polyme (chương 7, mục 3.3).

1.2.3. Phương trình Rayleigh về cường độ ánh sáng tán xạ của hệ keo

Nếu hạt keo hình cầu, không dẫn điện, phân tán ở nồng độ loãng, sự phụ thuộc của cường độ ánh sáng tán xạ vào độ dài bước sóng ánh sáng tới và các tính chất của hệ keo được biểu thị bởi phương trình Rayleigh:

$$I = I_0 \frac{(n_1^2 - n_0^2)}{n_0^2} \frac{(1 + \cos \alpha)}{l^2} \left(\frac{NV^2}{\lambda^4} \right) \quad (9.2)$$

Trong đó: I - Cường độ ánh sáng tán xạ (còn gọi là ánh sáng khuếch tán), I_0 - Cường độ ánh sáng tới, n_1 - Chiết suất của pha phân tán, n_0 - Chiết suất của môi trường phân tán, N - Nồng độ tính theo số tiểu phân keo, V - Thể tích tiểu phân keo, λ - Độ dài bước sóng ánh sáng tới, α - Góc tạo bởi hướng của ánh sáng tới và ánh sáng tán xạ, l - Khoảng cách từ tiểu phân keo đến nguồn nhận ánh sáng tán xạ.

Phương trình Rayleigh có dạng đơn giản:

$$I = I_0 K N V^2 \quad \text{với} \quad K = \frac{(n_1^2 - n_0^2)(1 + \cos \alpha)}{n_0^2 l^2 \lambda^4} \quad (9.3)$$

Nếu các thông số trong hằng số K không thay đổi trong các lần đo.

1.2.4. Nguyên tắc của phương pháp đo độ đục xác định nồng độ tiểu phân keo

Nguyên tắc của phép đo và thiết bị như sau

Cho chùm ánh sáng cùng chiều cường độ I_0 như nhau vào 2 cuvet đựng hệ keo chuẩn A có nồng độ C_A và hệ keo B cần xác định nồng độ C_B tính theo số tiểu phân hay theo khối lượng.

Bằng cách thay đổi chiều cao cột chứa hệ keo trong 2 cuvet để điều chỉnh cường độ ánh sáng khuếch tán nhận từ 2 cuvet bằng nhau:

$$\text{Khi đó} \quad I_0 K N_A V_A^2 = I_0 K N_B V_B^2 \quad (9.4)$$

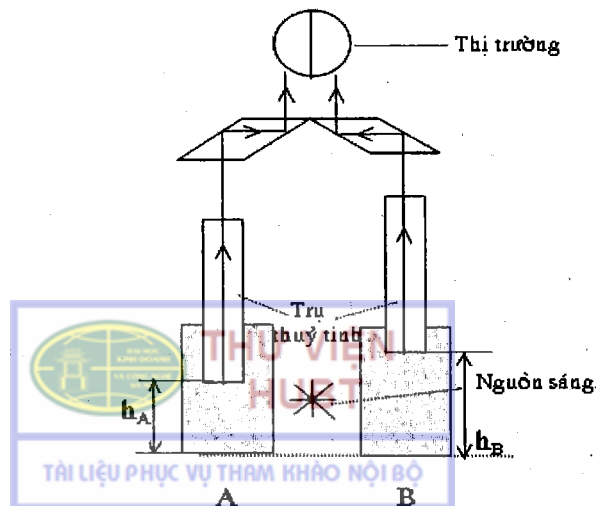
Hai hệ keo có cùng kích thước tiểu phân, cùng pha phân tán và môi trường phân tán. Khi đó $V_A = V_B$, và cùng hệ số K ta có $N_A = N_B$.

Hai cuvet có cùng tiết diện S , khi thay đổi chiều cao sẽ điều chỉnh được thể tích hệ keo để 2 thể tích này có cùng số tiểu phân keo tạo ra cường độ ánh sáng khuếch tán từ 2 cuvet như nhau. Như vậy:

$$\text{Khi } N_A = N_B \text{ ta có } C_A \cdot h_A S = C_B \cdot h_B S \text{ hay } C_A \cdot h_A = C_B \cdot h_B$$

$$\text{Suy ra} \quad C_B = \frac{C_A h_A}{h_B} \quad (9.5)$$

Sơ đồ nguyên tắc máy đo độ đục như sau (hình 9.1):



Hình 9.1. Sơ đồ nguyên tắc máy đo độ đục
(A - Hệ keo chuẩn, B - Hệ keo cần xác định nồng độ)

1.3. Tính chất động học của hệ keo

Tính chất động học của hệ keo liên quan trực tiếp hoặc gián tiếp với sự chuyển động của các tiểu phân phân tán, bao gồm: chuyển động Brown, khuếch tán, sa lắng, thẩm thấu, độ nhớt. Áp suất thẩm thấu và độ nhớt đã được nêu trong chương 7 mục 3.2, vì polyme có kích thước phân bố trong vùng kích thước tiểu phân keo.

1.3.1. Chuyển động Brown

Chuyển động hỗn loạn của các tiểu phân keo (chuyển động Brown) được nhà thực vật học Brown phát hiện ra khi nghiên cứu phấn hoa. Nguyên nhân của chuyển động Brown là do chuyển động nhiệt của các phân tử môi trường phân tán tác động không đều từ các phía vào tiểu phân keo. Khi tiểu phân keo di chuyển đến một vị trí mới lại tiếp tục bị tác động như vậy, khiến tốc độ và hướng chuyển động của tiểu phân luôn luôn thay đổi. Tốc độ chuyển động Brown giảm khi kích thước tiểu phân tăng, khi độ nhớt môi trường tăng. Nếu cho thêm các chất làm tăng độ nhớt đến mức nào đó sẽ làm ngừng chuyển động Brown.

Đặc trưng cho chuyển động Brown là quãng đường dịch chuyển trung bình (Δ):

$$\Delta = \left(\sum \frac{\Delta_i}{n_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \Delta = \left(\sum \frac{\Delta_i}{n_i} \right)^{\frac{1}{2}},$$
 trong đó Δ_i là quãng đường dịch chuyển của tiểu phân trong bước dịch chuyển i , n là số lần dịch chuyển.

1.3.2. Sự khuếch tán

Sự khuếch tán của các tiểu phân keo tự xảy ra từ nơi có nồng độ cao đến nơi nồng độ thấp cho đến khi nồng độ tiểu phân trong hệ như nhau ở mọi nơi. Sự khuếch tán là kết quả trực tiếp của chuyển động Brown.

Sự khuếch tán tuân theo định luật Fick:

$$\frac{dq}{dt} = -DS \frac{dC}{dx} \quad (9.6)$$

Trong đó $\frac{dq}{dt}$ là tốc độ khuếch tán (lượng chất khuếch tán q trong một đơn vị thời gian t) qua diện

tích S ; D - hệ số khuếch tán; $\frac{dC}{dx}$ là gradient nồng độ theo hướng x .

Nếu hình dạng tiểu phân keo gần giống hình cầu, D được tính theo công thức Sutherland:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad \text{hoặc theo Stokes - Einstein} \quad D = \frac{RT}{6\pi\eta r N}$$

Trong đó k - hằng số Boltzman, η độ nhớt môi trường, r - bán kính tiểu phân hình cầu, N - số Avogadro, R - hằng số khí lý tưởng, T - nhiệt độ tuyệt đối.

Từ thực nghiệm xác định được D có thể tính được khối lượng phân tử các tiểu phân gần hình cầu như albumin trứng, hemoglobin theo biểu thức:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta N} \sqrt{\frac{4\pi N}{3Mv}} \quad (9.7)$$

Trong đó M - khối lượng phân tử, v - thể tích riêng (gần đúng) cm^3/g của tiểu phân thu được từ phép đo tỷ trọng. Các phương trình trên cho thấy tiểu phân có tốc độ khuếch tán giảm khi tăng kích thước, tăng độ nhớt môi trường, nhiệt độ giảm.

Bài tập 1:

Hệ số D của protein hình cầu ở 20°C là $7,0 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$, $v = 0,75 \text{ cm}^3/\text{g}$, $\eta = 0,01 \text{ g/cm.s}$. Hãy tính khối lượng phân tử và bán kính tiểu phân protein.

Lời giải:

$$M = \frac{1}{162v} \left(\frac{1}{\pi N} \right)^2 \left(\frac{RT}{D\eta} \right)^3 = 100.000 \text{ g/mol}$$

$$r = \frac{RT}{6\pi\eta ND} = 3,1 \text{ nm}$$

1.3.3. Sự sa lắng

Tốc độ sa lắng của tiểu phân hình cầu có tỷ trọng ρ trong môi trường phân tán có tỷ trọng ρ_0 , độ nhớt η_0 được tính theo công thức Stock:

$$v = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta_0} \quad (9.8)$$

Trong đó g là gia tốc trọng trường.

Công thức trên áp dụng cho tiểu phân chịu tác động của gia tốc trọng trường có kích thước lớn hơn 500 nm . Nếu tiểu phân nhỏ hơn 500 nm phương trình Stock bị sai lệch do chuyển động Brown trở nên có ý nghĩa, làm giảm tác động của gia tốc trọng trường tới tốc độ sa lắng. Khi nghiên cứu sự sa lắng của hệ keo cần dùng máy siêu ly tâm tạo lực tác dụng lớn hơn triệu lần so với lực hút trọng trường để tiểu phân tách nhanh ra khỏi môi trường phân tán.

Trong quá trình ly tâm, tốc độ sa lắng được tính theo phương trình:

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)\omega^2 x}{9\eta_0} \quad (9.9)$$

Trong đó: thay gia tốc trọng trường bằng $\omega^2 x$ là gia tốc góc (ω là vận tốc góc, x là khoảng cách từ tiểu phân đến tâm quay).

Swedberg đã nghiên cứu về siêu ly tâm áp dụng trong sa lắng đưa ra thuật ngữ hệ số sa lắng s được tính theo công thức:

$$ds = \frac{dx/dt}{\omega^2 x} \quad (9.10)$$

Sau khi lấy tích phân trong khoảng từ x_1 ở thời điểm t_1 đến x_2 ở thời điểm t_2 ta thu được:

$$s = \frac{\ln(x_2 / x_1)}{\omega^2 (t_2 - t_1)}$$

Bằng cách chụp ảnh để biết khoảng cách từ x_1 đến x_2 trong ống ly tâm ở thời điểm t_1 và t_2 , biết vận tốc góc $\omega = 2\pi \cdot x$ của máy ly tâm, có thể tính được tốc độ sa lắng cũng như hệ số sa lắng.

1.4. Tính chất điện học của hệ keo

1.4.1. Tính chất điện động học của hệ keo

Hiện tượng điện động học gắn liền với sự di chuyển của tiểu phân tích điện. Một số hiện tượng điện động học đã chứng minh tiểu phân keo tích điện như sau:

Điện di: là sự di chuyển của các tiểu phân tích điện trong môi trường phân tán dưới tác động của điện trường.

Điện thẩm: là sự di chuyển của dung môi hay môi trường phân tán dưới tác động của điện trường ngược với chiều chuyển động của tiểu phân phân tán tích điện.

Ví dụ điển hình với hệ keo đất sét, tiểu phân keo tích điện âm di chuyển về phía cực dương làm đục cột nước ở điện cực này, môi trường nước di chuyển về cực âm làm nâng cao thể tích cột nước.

Điện thế sa lắng: trong cột môi trường lỏng có đặt 2 điện cực ở phần trên và phần dưới của môi trường, các tiểu phân tích điện khi sa lắng di chuyển từ cực trên xuống cực dưới, tạo ra hiệu điện thế giữa hai điện cực.

Điện thế chảy: khi cho hệ keo chảy trong ống có màng thấm tích đặt ở giữa ống, các tiểu phân phân tán bị giữ lại không qua màng thấm tích khi cho hệ phân tán chảy qua màng, chỉ có dung môi hay môi trường phân tán chảy qua tạo hiệu điện thế giữa hai điện cực đặt ở hai đầu dòng chảy.

Trong trường hợp điện di và điện thẩm, tiểu phân tích điện và môi trường di chuyển dưới tác động của điện trường. Ngược lại, trong trường hợp tạo ra điện thế sa lắng và điện thế chảy, sự chuyển động của tiểu phân tích điện và môi trường tạo ra điện thế. Hiện tượng tạo ra điện thế sa lắng ngược với hiện tượng điện di. Hiện tượng tạo ra điện thế chảy ngược với hiện tượng điện thẩm.

Các thực nghiệm đã chứng minh hệ phân tán keo có bốn hiện tượng trên chứng tỏ tiểu phân keo tích điện.

1.4.2. Nguyên nhân bề mặt tiểu phân keo tích điện

Các bề mặt rắn được tích điện khi tiếp xúc với dung môi phân cực, do các quá trình sau :

Sự hoà tan các ion từ bề mặt nhờ sự solvat hoá bởi các phân tử dung môi.

Sự phân li của các phân tử bề mặt rắn nhờ ảnh hưởng của dung môi hoặc do sự biến đổi hoá học của phân tử bề mặt.

Sự hấp phụ các ion từ dung dịch lên bề mặt do dư thừa năng lượng trên bề mặt, sự hấp phụ tự xảy ra làm giảm năng lượng của hệ. Trường hợp điển hình là sự hấp phụ các chất điện hoạt ion và các polyme điện ly từ dung dịch.

Các nguyên nhân trên làm cho bề mặt tiểu phân keo tích điện từ đó tạo ra lớp điện kép trên bề mặt tiểu phân keo.

1.4.3. Cấu tạo tiểu phân keo

Helmonltz và sau đó là Gouy-Chapman (1910) đã mô tả bề mặt tích điện có thêm một lớp ion đối dấu. Thuyết mô tả lớp điện kép như vậy không giải thích được nhiều hiện tượng xảy ra trong hệ keo (như ảnh hưởng của chất điện li đến độ bền của hệ keo).

Năm 1924, Stern đã bổ sung thuyết cấu tạo lớp điện kép mô tả đầy đủ hơn về cấu tạo tiểu phân keo như dưới đây.

a. Cấu tạo lớp điện kép trên bề mặt tiểu phân keo

Theo Stern các ion đối dấu với điện tích bề mặt được sắp xếp tạo thành lớp điện kép gồm lớp hấp phụ và lớp khuếch tán.

Lớp hấp phụ (còn được gọi là lớp Stern): ở sát bề mặt rắn lớp ion bị giữ khá chặt bởi lực hấp phụ. Khi bề mặt rắn của tiểu phân keo di chuyển, lớp hấp phụ di chuyển theo. Tâm của lớp hấp phụ cách bề mặt một khoảng δ cố định và bằng bán kính ion. Điện tích của các ion trong lớp hấp phụ trung hòa một phần điện tích bề mặt.

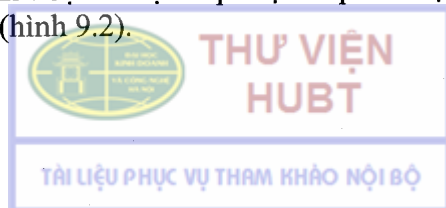
Lớp khuếch tán: tiếp theo lớp hấp phụ là các ion khuếch tán do chuyển động nhiệt tự do chuyển động trong một lớp có bề dày tương đối lớn, đây là số ion cần thiết để trung hòa hoàn toàn điện tích bề mặt. Bề dày của lớp khuếch tán (d) phụ thuộc vào bản chất, nồng độ ion trong môi trường khuếch tán. Mật độ phân bố ion giảm dần khi ra xa bề mặt.

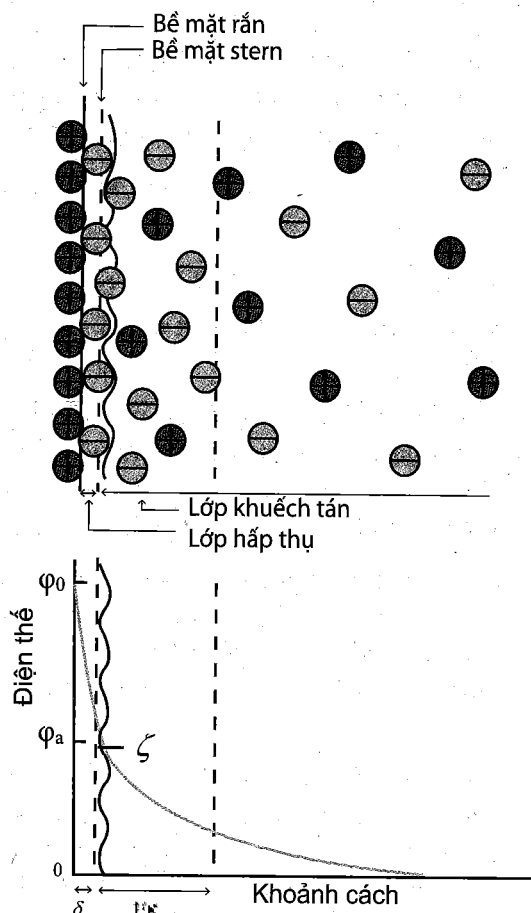
Bề mặt trượt: khi tiểu phân keo di chuyển, lớp hấp phụ di chuyển theo và trượt trên dung dịch chất điện li, cho nên bề mặt giữa lớp hấp phụ và dung dịch chứa lớp khuếch tán được gọi là bề mặt trượt. Bề mặt trượt không tách biệt rõ rệt bởi vì có một phần nào đó của dung môi liên kết với bề mặt tích điện cũng như với các ion và trở thành một phần tích hợp của hệ điện động. Tuy nhiên bề mặt trượt có thể được xác định ở khoảng cách nhỏ tính từ bề mặt Stern (hình 9.2).

b. Điện thế trong lớp kép

Trên bề mặt có điện tích φ^0 (được gọi là điện thế bề mặt). Trong lớp hấp phụ điện thế giảm tuyến tính theo khoảng cách từ bề mặt đến tâm của lớp hấp phụ. Tại tâm của lớp hấp phụ có bề mặt Stern mang điện tích φ_d (điện thế Stern). Điện tích giảm đến bề mặt trượt có giá trị ζ hơi nhỏ hơn φ_d . Điện thế Zeta (ζ) được gọi là thế điện động, do độ lớn của điện thế này quyết định tốc độ di chuyển của các tiểu phân keo dưới tác động của điện trường. φ_d rất khó xác định nên trong thực nghiệm φ_d được thay bằng giá trị ζ .

Sơ đồ minh họa cấu tạo lớp điện kép và điện thế trong lớp điện kép với bề mặt tích điện dương (hình 9.2).





Hình 9.2. Sơ đồ minh họa cấu tạo lớp điện kép và điện thế trong lớp điện kép có bề mặt tiểu phân tích điện dương

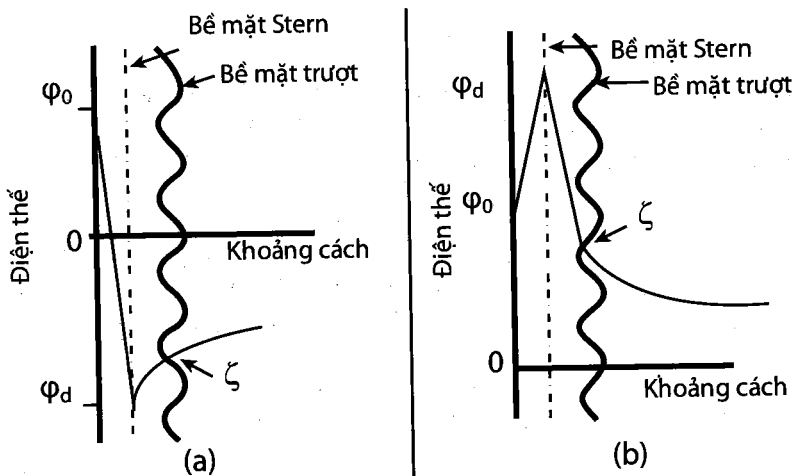
c. Quan hệ giữa các đại lượng φ^0 , ζ và bề dày lớp khuếch tán (d)

Thông thường φ^0 và ζ cùng dấu do lớp hấp phụ chưa trung hoà hoàn toàn lớp bề mặt, được minh họa trên hình 9.3 (a) và (b).

Một số ion đặc biệt (như chất điện hoạt, chất điện li hóa trị cao) có thể được hấp phụ nằm giữa bề mặt rắn và lớp Stern, làm giảm hoặc tăng điện thế Stern φ_d . Nếu các ion này cùng dấu với điện tích bề mặt tiểu phân keo, điện thế Stern φ_d sẽ lớn hơn điện thế bề mặt φ_0 (hình 9.3a). Trường hợp ion đặc biệt có điện tích trái dấu với φ_0 sẽ làm cho φ_d và ζ ngược dấu với φ_0 (hình 9.3b).

Thế điện động ζ tỉ lệ thuận với bề dày lớp khuếch tán, độ lớn của ζ và d quyết định độ bền vững của hệ keo.

Khi các chất điện hoạt không ion hóa được hấp phụ lên bề mặt tiểu phân keo bề mặt trượt sẽ di chuyển ra một khoảng cách rất xa bề mặt Stern, do đó làm giảm điện thế Zeta xuống rất thấp so với điện thế Stern.



Hình 9.3. Điện thế trong lớp điện kép, hấp phụ các chất điện hoạt và chất đa hóa trị ngược dấu (a), hấp phụ các chất điện hoạt cùng dấu (b).

d. Nguyên tắc xác định thế điện động Zeta

Điện thế ζ được xác định bằng thực nghiệm dựa trên nguyên tắc của hiện tượng điện di, tính theo công thức:

$$\zeta = \frac{v}{E} \frac{4\pi\eta}{\varepsilon} \quad (9.11)$$

Trong đó v là tốc độ di chuyển của tiểu phân keo dưới tác động điện trường (cm/s), E - cường độ điện trường (vol/cm), ε - hằng số điện môi - statcoulomb²/ (dyn.cm^2) , η - độ nhớt của môi trường (dyn.s/cm^2).

Theo định luật Coulomb: statvolt x statcoulomb = dyn.cm, do đó:

$$\text{Đơn vị đo } \zeta = \frac{\text{cm/s}}{\text{statvolt/cm}} \times \frac{\text{dyn.s/cm}^2}{\text{statcoulomb}^2/(\text{dyn.cm}^2)} = \text{statvolt}$$

Bởi vì 1statvolt = 300 volt, mặt khác đơn vị của E trong mẫu số của vế phải biểu thức của ζ là V nên cần đổi sang statvolt, mẫu số được nhân với 1/300. Kết quả giá trị của ζ khi đổi đơn vị sẽ được nhân với 300.300 V = $9 \cdot 10^4$ V hoặc $9 \cdot 10^7$ mV, ta có công thức:

$$\zeta = \frac{v}{E} \frac{4\pi\eta}{\varepsilon} \cdot 9 \cdot 10^7 \text{ mV} \quad (9.12)$$

Đại lượng $U = v/E$ được gọi là linh độ điện di của các tiểu phân tích điện. Đối với hệ keo có môi trường phân tán là nước ở 20°C giá trị của $\zeta = 141 v/E$, ở 25°C giá trị của $\zeta = 128 v/E$.

Có hai phương pháp thường được dùng để xác định điện thế Zeta dựa trên phép đo linh độ điện di, từ đó tính được Zeta theo công thức đã nêu.

*** Phương pháp vi điện di - siêu hiển vi**

Linh độ điện di (U) của tiểu phân keo được xác định bằng thiết bị kính siêu hiển vi theo dõi quãng đường di chuyển của tiểu phân theo thời gian trong điện trường giữa hai điện cực platin. Sơ đồ của thiết bị được mô tả trên hình 9.4.

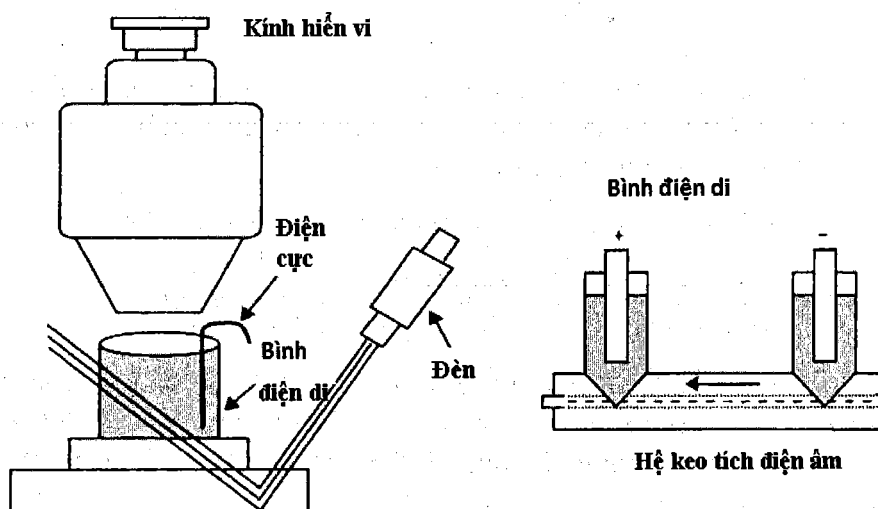
Ví dụ thiết bị đo điện thế Zeta Phoremeter IV-CAD có các thông số: độ dẫn điện của mẫu đo từ 1 đến 100 mS/cm ; pH mẫu đo từ 2 đến 11; nhiệt độ đo: từ nhiệt độ phòng đến 40^{0C}; điện thế 100 - 255 V; cường độ dòng của mạch đo từ 0 đến 10mA; kính siêu hiển vi dùng tia laser được kết nối với máy tính và phần mềm xử lí số liệu. Thiết bị đo điện thế Zeta từ -150 mV đến +150 mV.

*** Phương pháp điện di tán xạ laser**

Linh độ điện di (U) được xác định dựa trên sự thay đổi tần số (ΔV) của tia laser tán xạ với nguồn phát laser đứng yên trong khi tiểu phân di chuyển, theo hiệu ứng Doppler:

$$U = \frac{\Delta \nu \lambda_0}{2nE \sin \frac{\theta}{2}} \quad (9.13)$$

Trong đó λ_0 là bước sóng của laser trong chân không, n - chiết suất của môi trường, θ - góc tán xạ, E - cường độ điện trường.

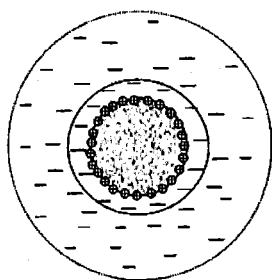


Hình 9.4. Sơ đồ thiết bị đo điện thế Zeta

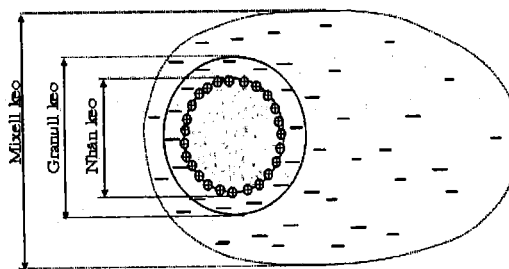
Ví dụ thiết bị Zetasizer nano ZS90 có thể đo hệ phân tán với mẫu đo có độ dẫn điện tối đa 300mS/cm; nhiệt độ đo từ nhiệt độ phòng đến 90^{0C}; phần mềm vi tính của thiết bị cho phép xác định phân bố điện thế Zeta và phân bố kích thước tiểu phân.

e. Mô hình và công thức cấu tạo tiểu phân keo

Tiểu phân keo có cấu tạo micell bao gồm: nhân keo, lớp hấp phụ (còn gọi là lớp Stern) và lớp khuếch tán tạo thành micell keo trung hòa về điện. Mô hình tiểu phân keo được thể hiện trên hình 9.5.



a. Trạng thái tĩnh



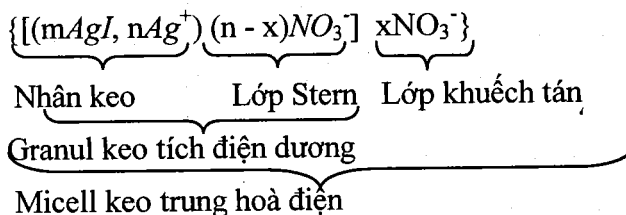
b. Trạng thái chuyển động (di chuyển từ phải sang trái)

Hình 9.5. Mô hình cấu tạo tiểu phân keo

Công thức cấu tạo được dùng để mô tả tiểu phân keo như sau :

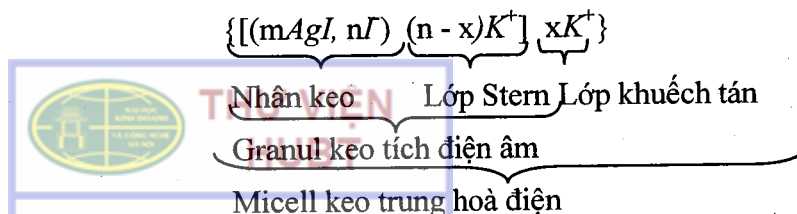
*** Trường hợp nhân keo tích điện dương**

Keo AgI được chế tạo bằng cách vừa khuấy vừa nhỏ từng giọt dung dịch KI 1% vào dung dịch $AgNO_3$ ($AgNO_3$ thừa dư so với KI), tiểu phân keo AgI hình thành trong phản ứng sẽ hấp phụ Ag^+ , tạo ra nhân keo tích điện dương theo nguyên tắc ưu tiên hấp phụ ion tạo thành bề mặt đang có nồng độ thừa dư trong dung dịch. Tiếp theo hấp phụ NO_3^- tạo lớp hấp phụ (lớp Stern). Lớp khuếch tán là số ion NO_3^- còn lại cần thiết trung hòa điện tích nhân keo. Cách viết công thức như sau:

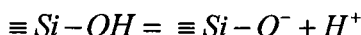


*** Trường hợp nhân keo tích điện âm**

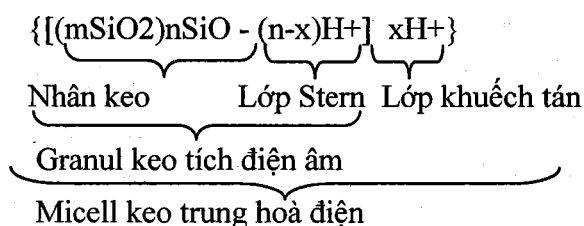
Chế tạo keo AgI bằng cách vừa khuấy vừa nhỏ từng giọt dung dịch $AgNO_3$ 1% vào dung dịch KI (KI thừa dư so với $AgNO_3$), tiểu phân keo AgI hình thành trong phản ứng sẽ hấp phụ I^- , tạo ra nhân keo tích điện âm theo nguyên tắc ưu tiên hấp phụ ion tạo thành bề mặt đang có nồng độ thừa dư trong dung dịch. Tiếp theo hấp phụ K^+ tạo lớp hấp phụ (lớp Stern). Lớp khuếch tán là số ion K^+ còn lại cần thiết trung hòa điện tích nhân keo. Cách viết công thức như sau:



Ví dụ trên minh họa nhân keo AgI tích điện do sự hấp phụ. Trường hợp nhân keo tích điện do sự phân li các phân tử bề mặt, các hạt keo SiO_2 là ví dụ điển hình. Trong nước SiO_2 hình thành các nhóm bề mặt $\equiv SiOH$. Các nhóm này ở $pH > 2$ bị phân li thành:



Nhóm $\equiv Si - O^-$ là nhóm tạo điện thế bề mặt. Do đó bề mặt các hạt keo silicagel thường mang điện tích âm. Công thức cấu tạo một tiểu phân keo SiO_2 có thể viết như sau:



1.4.4. Độ bền trạng thái tập hợp của hệ keo

Các tiểu phân keo phân tán trong môi trường lỏng chịu tác động của trọng lực và các lực tương tác lẫn nhau. Trong một hệ keo không bền vững có thể xảy ra hiện tượng keo tụ: các tiểu phân keo kết tụ lại thành tiểu phân lớn. Độ bền vật lý của thuốc thuộc hệ phân tán keo xét về cấu trúc hóa lý được gọi là độ bền trạng thái tập hợp, là khả năng giữ được kích thước và cấu trúc tiểu phân cũng như cách phân bố các tiểu phân phân tán như trạng thái ban đầu.

* Độ bền của hệ keo phụ thuộc vào năm loại tương tác:

Lực đẩy tĩnh điện; lực hút van der Waals; sự nén lớp điện kép; sự solvat hóa; sự cản trở không gian (phụ thuộc vào kích thước và cấu hình của phân tử trên bề mặt tiểu phân keo, liên kết giữa các phân tử polyme hấp phụ trên bề mặt tiểu phân keo).

Ngoài ra độ bền của hệ keo còn chịu ảnh hưởng của chất điện ly, môi trường phân tán và nhiệt độ.

Năm 1940, các nhà khoa học Deryagin, Landau, Verway và Overbeek đã nghiên cứu lực đẩy tĩnh điện và lực hút van der Waals giữa các tiểu phân keo đưa ra lý thuyết về độ bền của hệ keo (thuyết DLVO).

a. Lực tương tác giữa hai tiểu phân

Trong lý thuyết DLVO lực tương tác (F_t) bằng tổng của lực hút (F_h) và lực đẩy tĩnh điện (F_d):

$$F_t = F_h + F_d \quad (9.14)$$

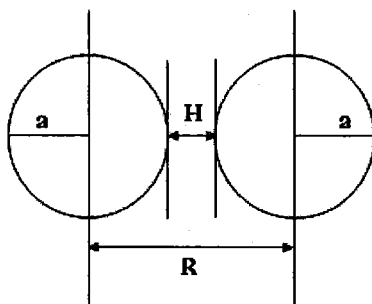
b. Lực hút van der Waal

Hamaker là người đầu tiên thiết lập phương trình mô tả định lượng về lực hút van der Waals khi hai tiểu phân ở gần nhau (hình 9.6).

$$F_h = -\frac{A}{6} \left\{ \frac{2a^2}{R^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{R^2} + \frac{R^2 - 4a^2}{R^2} \right\} \quad (9.15)$$

Trong đó R là khoảng cách hai tâm tiểu phân, a - bán kính tiểu phân. A là hằng số Hamaker, $R = H + 2a$ với H là khoảng cách hai mép tiểu phân. Khi kích thước tiểu phân tương đối lớn, H/a nhỏ, biểu thức trên có thể đơn giản trở thành:

$$F_h = \frac{Aa}{12H} \quad (9.16)$$



Hình 9.6. Sơ đồ hai tiểu phân keo ở gần nhau.

c. Lực đẩy tĩnh điện

Lực đẩy tĩnh điện xuất hiện khi hai tiểu phân ở gần nhau là một hàm số phức tạp của khoảng cách. Tuy nhiên khi φ_0 , lớp điện kép giãn xa lớn hơn bán kính tiểu phân lực đẩy tĩnh điện có thể tính theo công thức sau:

$$F_d = 2\pi \cdot \epsilon \epsilon_0 a \varphi_0^2 \cdot e^{-KH} \cdot \frac{1}{1 + H/2a} \quad (9.17)$$

Trong đó ϵ, ϵ_0 là hằng số điện môi tuyệt đối và tương đối của môi trường, φ_0 - điện thế bề mặt tiểu phân, a - bán kính bề mặt tiểu phân, K - nghịch đảo của bề dày lớp điện kép.

$$\frac{1}{K} = \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 RT}{F^2 \sum c_i z_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9.18)$$

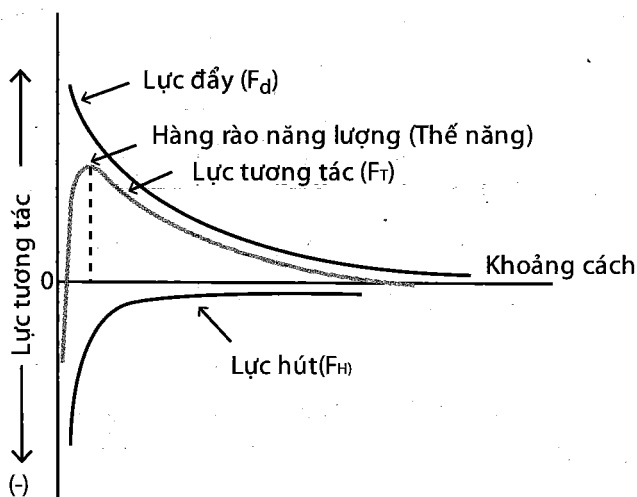
Trong đó F là hằng số Faraday, c_i và z_i là nồng độ và số điện tích của các ion i trong môi trường phân tán.

Khi hai tiểu phân ở rất gần nhau, $H \ll a$ công thức của F_d có thể đơn giản như sau:

$$F_d = 2\pi \epsilon \epsilon_0 a \varphi_0^2 e^{-KH} \quad (9.19)$$

Các phương trình trên viết cho các trường hợp điện thế bề mặt φ_0 không thay đổi. Thực nghiệm khó xác định được điện thế khi φ_0 , cũng như φ_d . Giá trị thực nghiệm gần đúng nhất với φ_0 là thế điện động Zeta.

Điều kiện bền vững trạng thái tập hợp của hệ keo: trong hệ keo theo xác suất sự keo tụ xảy ra chủ yếu do tương tác giữa hai tiểu phân keo khi chuyển động tiến lại gần nhau. Để thấy rõ điều kiện bền vững của hệ keo có thể phân tích đồ thị biểu diễn sự tương tác giữa hai tiểu phân trong trường hợp hệ bền vững trạng thái tập hợp ($F_t > 0$) được mô tả trên hình 9.7.



Hình 9.7. Đồ thị biểu diễn sự tương tác giữa hai tiểu phân trong trường hợp hệ keo bền vững trạng thái tập hợp

Khi φ_0 , ζ đủ lớn, lực đẩy lớn hơn lực hút, lực tương tác tổng cộng ($F_t > 0$) là lực đẩy được coi là hàng rào năng lượng, ngăn cản các tiểu phân không tiến lại gần nhau để keo tụ, bảo vệ hệ keo bền vững.

Khi kích thước tiểu phân keo càng nhỏ, hệ keo càng bền vững bởi vì động năng của tiểu phân càng nhỏ, không đủ lớn để vượt qua hàng rào năng lượng. Mặt khác, nếu bề dày lớp khuếch tán lớn các tiểu phân từ khoảng cách xa đã đẩy nhau, ở khoảng cách này lực hút yếu, các tiểu phân không bị keo tụ.

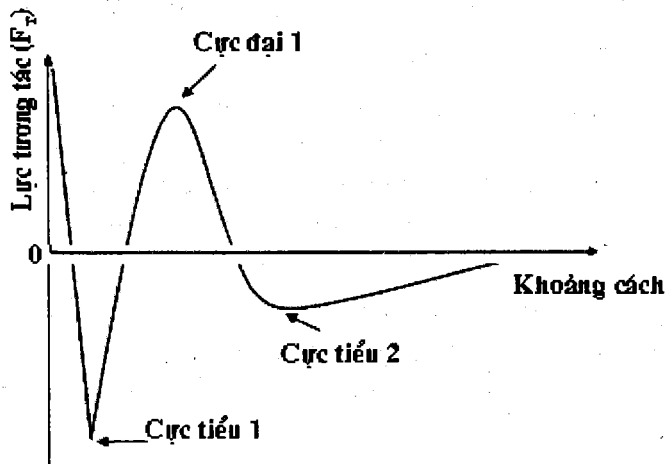
Như vậy điều kiện bền vững trạng thái tập hợp của hệ keo là điện thế bề mặt φ_0 , điện thế Zeta ζ và bề dày lớp khuếch tán phải đủ lớn, kích thước tiểu phân keo phải đủ nhỏ. Hệ phân tán keo bền vững khi có ζ khoảng $30mV$ và rất bền vững khi ζ có giá trị $50 - 60 mV$.

Đồ thị biểu diễn lực tương tác giữa các tiểu phân còn gọi là đường cong thế năng theo khoảng cách giữa các tiểu phân được mô tả trong hình 9.8.

Phương trình của $F_{đẩy}$ và $F_{hút}$ cho thấy lực đẩy của lớp điện kép có mối quan hệ với khoảng cách hai tiểu phân (H) là hàm mũ e^{-KH} . Trong khi đó lực hút van der Waals tỷ lệ nghịch với H .

Ở khoảng cách nhỏ giữa các tiểu phân lực hút chiếm ưu thế. Ở khoảng cách trung bình lực đẩy tĩnh điện chiếm ưu thế. Thông thường đường cong thế năng có một cực tiểu ở khoảng cách nhỏ, tiếp ở là cực đại ở khoảng cách trung bình. Tuy nhiên đường

cong thể năng còn phụ thuộc vào giá trị của F_d và F_h trong từng hệ phân tán. Nếu F_d lớn hơn F_h và F_T đủ lớn để thắng được năng lượng chuyển động nhiệt của các tiểu phân hệ keo sẽ bền vững, các tiểu phân luôn luôn ở trạng thái phân tán không kết tụ lại với nhau.



Hình 9.8. Đồ thị biểu diễn đường cong thế năng theo khoảng cách

Đường cong thế năng có thể có một cực tiểu thứ hai ở khoảng cách tương đối lớn giữa các tiểu phân trong trường hợp bề mặt tiểu phân hấp phụ các polyme hoặc các chất điện hoạt có sự liên kết giữa các phân tử này. Nếu như cực tiểu nhỏ hơn động năng các tiểu phân luôn tách khỏi nhau không có sự kết tụ. Mặt khác cực tiểu thứ hai của thế năng có thể tạo liên kết lỏng lẻo giữa các tiểu phân tạo ra sự kết tụ toi xóp, tiểu phân dễ dàng phân tán trở lại trạng thái ban đầu.

Độ lớn của cực tiểu thứ hai phụ thuộc vào kích thước tiểu phân. Đối với tiểu phân nhỏ khi lực tương tác đẩy đủ lớn các tiểu phân sẽ không thể tiến vào vùng cực tiểu thứ nhất và không tạo ra cực tiểu thứ hai. Để xảy ra sự kết tụ toi xóp ở cực tiểu thứ hai của đường cong thế năng tiểu phân phải có bán kính từ một micromet trở lên.

Ngoài những yếu tố thuộc về cấu tạo tiểu phân keo, độ bền của hệ keo còn phụ thuộc vào bản chất của môi trường phân tán, sự có mặt các chất điện ly, các chất điện hoạt, các polyme thân nước, nhiệt độ...

d. Sự nén lớp điện kép

Khi cho thêm chất tan nói chung và các chất điện ly nói riêng với nồng độ cao các chất này sẽ khuếch tán di chuyển từ dung dịch vào bề mặt làm cho các ion của lớp khuếch tán bị di chuyển vào trong (lớp khuếch tán bị nén). Bề dày lớp khuếch tán sẽ giảm. Cân bằng giữa hai lớp hấp phụ và lớp khuếch tán thay đổi, một số ion trong lớp khuếch tán sẽ tham gia vào lớp hấp phụ. Kết quả là điện thế Zeta và bề dày lớp khuếch tán giảm, làm hệ keo kém bền vững.

đ. Ảnh hưởng của chất điện li trơ

Chất điện li trơ không phản ứng với các chất trong hệ keo, không bị hấp phụ lên bề mặt rắn của nhân keo, do đó không làm thay đổi φ_0 (thế bề mặt).

Chất điện li trơ có thể ảnh hưởng đến lớp khuếch tán và thế điện động ζ . Lượng nhỏ chất điện li trơ cho thêm vào hệ ít tác động tới độ bền vững của hệ keo. Khi thêm lượng lớn chất điện li trơ hệ keo sẽ không bền vững do lớp khuếch tán bị nén, bề dày lớp khuếch tán giảm, cân bằng giữa 2 lớp hấp phụ và khuếch tán thay đổi làm giảm thế ζ .

e. Ảnh hưởng của chất điện li không trơ

Chất điện li không trơ có thể thâm nhập, liên kết với bề mặt rắn của nhân keo, tác động vào lớp bề mặt, lớp hấp phụ và lớp khuếch tán. Lượng nhỏ chất điện li không trơ cùng dấu cho thêm vào hệ, làm tăng độ bền của hệ keo, do làm tăng φ_0 , ζ và bề dày lớp khuếch tán. Nếu thêm chất điện li cùng dấu với nhân keo đến lượng đủ lớn lớp khuếch tán bị nén, sẽ làm giảm d và ζ , làm giảm độ bền của hệ keo.

Khi thêm lượng nhỏ chất điện li ngược dấu với điện tích nhân keo, sẽ làm giảm mạnh φ_0 , ζ gây keo tụ. Nếu tiếp tục thêm một lượng chất điện li ngược dấu tới mức có thể làm đổi dấu điện tích tiểu phân keo, hệ keo có thể được phân tán trở lại nhưng không được như trạng thái ban đầu.

Nồng độ tới hạn gây keo tụ là nồng độ của các chất điện ly đủ để làm kết tụ các tiểu phân keo. Phương trình toán học để tính nồng độ tới hạn keo tụ được tính từ phương trình của lực đẩy và lực hút. Lực tương tác là tổng của lực đẩy và lực hút tính được như sau:

$$F_T = \frac{32\pi\epsilon aRT\varphi_0^2}{e^2 z^2} \cdot e^{-kH} - \frac{aA}{12H} \quad (9.20)$$

Nồng độ tới hạn keo tụ xảy ra trong điều kiện $F_T = 0$ và $dF_T/dH = 0$ cho cùng một giá trị của H :

$$F_T = F_h + F_d = 0 \quad (9.21)$$

$$\frac{dF_T}{dH} = -KF_d - \frac{F_h}{H} = 0 \quad (9.22)$$

$$\text{Thay phương trình (9.22) vào (9.21) ta có } K = \frac{433,8\epsilon\pi^2 T^2 \varphi_0^2}{Ae^2 z^2} \quad (9.23)$$

Tuy nhiên bề dày lớp điện kép có biểu thức $K = \left(\frac{2e^2 Ncz^2}{\epsilon kT} \right)^{\frac{1}{2}}$, với k trong vế phải là hằng số

Boltzman, từ đó rút ra nồng độ tới hạn keo tụ có biểu thức:

$$C_{\text{tới hạn keo tụ}} = \frac{3,84 \cdot 10^{-39} \varphi_0^4}{A^2 z^6} \text{ mol / L} \quad (9.24)$$

Phương trình trên chỉ ra nồng độ tới hạn keo tụ tỷ lệ nghịch với z^6 . Thực nghiệm xác định nồng độ tới hạn keo tụ phụ thuộc nhiều hơn vào số điện tích ion so với giá trị dự báo của phương trình lý thuyết. Phương trình lý thuyết sử dụng cho điều kiện lý tưởng tính cả sự hấp phụ ion đặc biệt, và sự solvat hóa.

Các polyme tan trong môi trường phân tán có thể làm tăng độ bền của hệ keo do được hấp phụ lên bề mặt tiểu phân. Nếu các polyme có điện tích cùng dấu với tiểu phân keo lực đẩy của lớp điện kép sẽ tăng lên. Mặt khác các polyme hấp phụ trên bề mặt tiểu phân còn có thể tạo liên kết yếu giữa các tiểu phân. Tuy nhiên, các yếu tố này không thể tính vào các biểu thức của lực tương tác.

f. Sự cản trở không gian

Thuật ngữ ổn định không gian (làm ổn định do cản trở không gian giữa các tiểu phân keo) được dùng để mô tả cơ chế polyme hấp phụ lên bề mặt tiểu phân góp phần làm bền hệ keo. Khi các tiểu phân có lớp hấp phụ polyme hydrat hóa chạm nhau, sự phản hấp phụ có thể xảy ra ở điểm tiếp xúc. Năng lượng tự do của phản hấp phụ là dương làm tăng lực đẩy và độ ổn định của hệ keo.

Khi các tiểu phân va chạm, các lớp hydrat hóa ép vào nhau nhưng không đan xen nhau, đặc biệt khi môi trường là dung môi hòa tan tốt polyme. Số cấu hình có thể có của các polyme trong lớp hấp phụ sẽ giảm đi kết quả là biến thiên entropy âm và làm tăng năng lượng tự do.

Sự đẩy giữa các tiểu phân và độ ổn định của hệ keo được tăng lên nhờ hiệu ứng đàn hồi. Mặt khác nếu môi trường phân tán có ít dung môi, lớp hấp phụ giữa các tiểu phân có thể đan xen vào nhau và kết dính.

Tuy nhiên các tiểu phân đẩy nhau hay hút nhau còn phụ thuộc vào tương tác giữa môi trường phân tán với polyme và tương tác giữa polyme với polyme.

Trong hệ phân tán có sự hấp phụ polyme lên bề mặt tiểu phân hệ có thêm lực đẩy do tương tác không gian (F_k) làm tăng độ ổn định của hệ keo, khi đó:

$$F_T = F_h + F_d + F_k \quad (9.25)$$

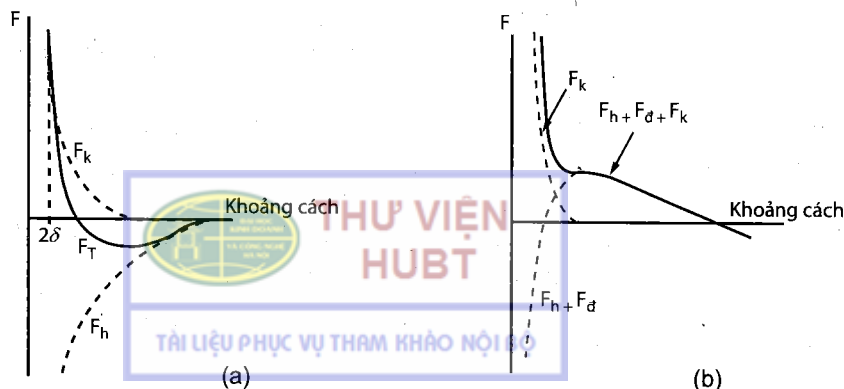
Lực đẩy do cản trở không gian được tạo ra chịu ảnh hưởng của hai yếu tố:

- Kích thước và cấu hình của các phân tử polyme hấp phụ trên bề mặt tiểu phân.
- Sự tăng áp suất thẩm thấu do nồng độ của mạch polyme tăng lên trong vùng xen phủ, và sự giải phóng các phân tử nước hydrat hóa vào môi trường phân tán.

Đồ thị thể năng tương tác giữa hai tiểu phân có lực tương tác không gian được mô tả trên hình 9.9.

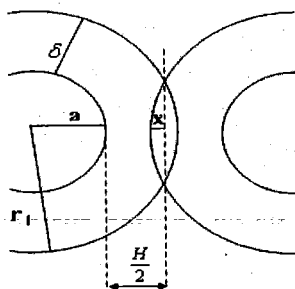
Lực tương tác không gian được tính theo thể tích hai chòm cầu xen phủ của hai lớp hấp phụ có bề dày δ và khoảng cách H giữa hai tiểu phân có bán kính a (hình 9.10):

$$F_k = \frac{2\pi}{3} \left(\delta - \frac{H}{2} \right)^2 \left(3a + 2\delta + \frac{H}{2} \right) \quad (9.26)$$



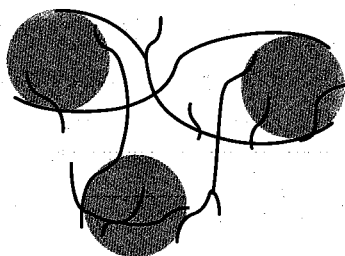
Hình 9.9. Đồ thị thể năng tương tác giữa hai tiểu phân có lực tương tác không gian (a-không có lực đẩy của lớp điện kép, b-có lực đẩy của lớp điện kép)

Sự có mặt của các phân tử polyme bao quanh tiểu phân có bề dày lớn tạo ra sự tương tác không gian ở khoảng cách xa hơn một nửa khoảng cách hai mép tiểu phân ($H/2$). Kết quả tạo ra đường cong thế năng có cực đại lớn hơn và ở khoảng cách xa hơn khi hệ phân tán chỉ có lực đẩy tĩnh điện, làm tăng độ bền hệ keo.



Hình 9.10. Sơ đồ mô tả sự xen phủ của hai tiểu phân

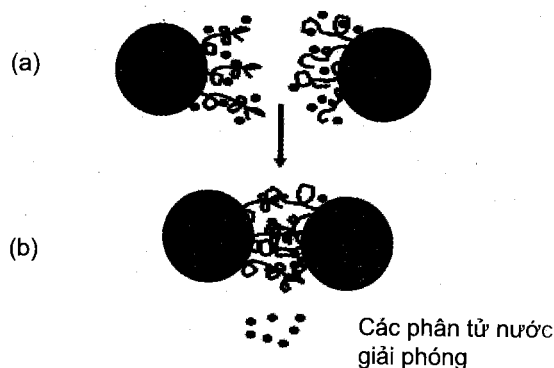
Ngoài vai trò làm tăng hàng rào thế năng như trên, các phân tử polyme còn tạo cầu nối liên kết yếu giúp cho hệ phân tán khi có sự kết tụ sẽ toi xóp, dễ dàng phân tán trở lại các tiểu phân tự do như trạng thái ban đầu (hình 9.11).



Hình 9.11. Mô hình cầu nối polyme thân dịch giữa các tiểu phân keo

g. Sự hydrat hóa

Sự đan xen của các mạch polyme xảy ra ở điểm va chạm gây ra biến đổi enthalpy và entropy. Về mặt nhiệt động học sự ổn định không gian có thể được giải thích bởi năng lượng tự do Gibbs ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). Để hệ phân tán keo ổn định cần thiết $\Delta G > 0$, ngược lại để gây keo tụ cần thiết $\Delta G < 0$. Hệ phân tán ổn định khi $\Delta H > 0$ và $\Delta S < 0$ (sự ổn định enthalpy và entropy). Khi các mạch polyme trên bề mặt tiểu phân đan xen nhau một số phân tử nước liên kết trong mạch có thể được giải phóng. Các phân tử nước liên kết trong mạch có mức độ tự do kém hơn các phân tử nước trong môi trường, có nghĩa là quá trình cần cung cấp năng lượng, kết quả làm cho biến thiên enthalpy $\Delta H > 0$. Tại vùng tương tác va chạm entropy giảm nhưng khi các phân tử nước tự do entropy tăng lên nhiều hơn. Khi các mạch polyme đan xen mức độ tự do của cấu hình bị giảm đi và biến thiên entropy nhỏ hơn không ($\Delta S < 0$).



Hình 9.12. Sự ổn định enthalpy: (a) các tiểu phân có mạch polyme hydrat ổn định được hydrat hóa và (b) các tiểu phân có mạch polyme đan xen vào nhau giải phóng các phân tử nước

Hệ phân tán keo ổn định ở một nhiệt độ nào đó, độ ổn định phụ thuộc vào nhiệt độ θ mà ở đó $\Delta G = 0$ trừ khi $\Delta H > 0$ và $\Delta S < 0$. Nếu cả hai đại lượng ΔH và ΔS lớn hơn 0 khi đun nóng trên nhiệt độ θ hệ keo sẽ bị keo tụ do $\Delta H < T\Delta S$. Nếu ΔH và ΔS nhỏ hơn 0 khi làm lạnh hệ phân tán dưới nhiệt độ θ , hệ sẽ keo tụ do $\Delta H > T\Delta S$. Hình 9.12 mô tả quá trình ổn định enthalpy.

h. Yếu tố môi trường phân tán

Dung môi hữu cơ có độ phân cực kém so với nước, do đó khi thêm dung môi hữu cơ vào môi trường phân tán sẽ làm giảm sự phân li của các phân tử, giảm điện tích bề mặt φ_0 , từ đó độ bền của hệ keo kém hơn. Dung môi hữu cơ có độ nhớt thấp làm giảm độ nhớt của môi trường, các tiểu phân sẽ có động năng lớn, dễ gây keo tụ hơn. pH của môi trường có thể ảnh hưởng gián tiếp như làm thay đổi độ phân ly, làm tăng hay giảm nồng độ chất điện ly, từ đó ảnh hưởng tới thế Zeta. Trong môi trường có pH không thích hợp các polyme có thể bị phân hủy làm giảm độ nhớt, làm giảm độ ổn định của hệ keo.

i. Yếu tố nhiệt độ

Nhiệt độ tăng làm tăng quá trình phản hấp phụ, làm giảm điện thế φ_0 . Nhiệt độ tăng còn làm giảm độ nhớt môi trường, tăng tốc độ chuyển động tiểu phân, do đó làm giảm độ ổn định của hệ keo.

1.5. Các phương pháp điều chế và tinh chế hệ keo

1.5.1. Các phương pháp điều chế hệ keo

Hệ keo là hệ phân tán có kích thước tiểu phân phân tán khoảng từ 1 nanomet đến 500 nanomet.

Có 2 phương pháp điều chế hệ keo:

a. Phương pháp phân tán

Phân tán bằng năng lượng cơ học: chia nhỏ pha phân tán thành các tiểu phân keo bằng cách dùng cối xay keo, máy đồng nhất hoá.

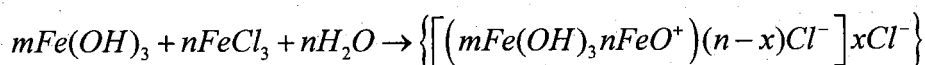
Phân tán bằng năng lượng điện: dùng hồ quang điện với điện cực chính là pha phân tán, thường dùng để điều chế keo kim loại, kim loại bay hơi do hồ quang điện phân tán vào môi trường nước.

Phân tán bằng siêu âm: siêu âm là các sóng dao động tần số cao (10^5 - 10^6 Hz), làm cho các phân tử dao động với tần số cao, do đó phá vỡ các liên kết trong cấu trúc pha phân tán tạo ra các tiểu phân keo.

Phân tán bằng tác nhân hóa học (pepti hoá): các kết tủa xốp có liên kết lỏng lẻo giữa các tiểu phân trong dung dịch được làm tách rời, các tiểu phân chuyển vào dung dịch thành hệ keo nhờ các chất hấp phụ có khả năng phá vỡ các liên kết (chất pepti hoá).

Bản chất, điện tích và nồng độ chất pepti hoá quyết định khả năng hấp phụ lên bề mặt tủa, tạo điện tích cho tiểu phân keo hình thành.

Ví dụ: keo sắt hydroxyd được tạo thành theo phản ứng sau:



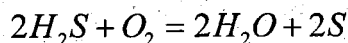
Về nguyên tắc trong phương pháp phân tán cần sử dụng các chất bảo vệ keo (như các chất làm tăng độ nhớt, giảm sức căng bề mặt, tăng điện thế Zeta...) và cần lực gây phân tán lớn.

b. Phương pháp ngưng tụ

Có 3 phương pháp làm ngưng tụ các phân tử trong dung dịch tạo ra tiểu phân keo.

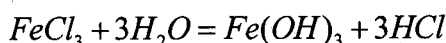
* *Phương pháp ngưng tụ do phản ứng hoá học:* chất mới tạo ra do phản ứng hoá học có độ tan nhỏ, kết tụ lại tạo tiểu phân keo.

Ví dụ: tiểu phân keo lưu huỳnh được tạo thành từ phản ứng:

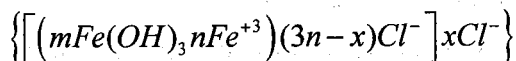


Công thức tiểu phân keo: $\left\{ \left[(mS, nHS^-) (n-x)H^+ \right] xH^+ \right\}$

Ví dụ: tiểu phân keo sắt hydroxyd tạo thành từ phản ứng:



Công thức tiểu phân keo:



* *Phương pháp ngưng tụ do thay đổi dung môi:* khi thay đổi dung môi về độ phân cực, pH, nồng độ chất điện li, phân tử chất tan sẽ tập hợp lại thành tiểu phân keo.

* *Phương pháp ngưng tụ hơi:* pha phân tán được làm bay hơi hoặc thăng hoa, hơi của pha phân tán và môi trường được ngưng tụ trong buồng lạnh tạo ra hệ keo.

Về nguyên tắc ngưng tụ tạo hệ keo để có các tiểu phân nhỏ mịn (trong vùng kích thước hạt keo) cần pha loãng nồng độ, thay đổi dung môi từ từ, đồng thời liên tục khuấy trộn để tránh sự tập hợp tạo tiểu phân lớn thô đại.

1.5.2. Các phương pháp tinh chế hệ keo

Hệ keo thu được từ thiên nhiên hoặc sau khi điều chế thường có nhiều tạp chất là các ion và phân tử nhỏ, cần loại bỏ.

Có 3 phương pháp tinh chế hệ keo:

a. Phương pháp thẩm tích

Cho hệ keo tiếp xúc với môi trường thích hợp để tinh chế qua màng thẩm tích, các phân tử nhỏ và ion khuếch tán qua màng vào môi trường để loại bỏ, giữ lại các tiểu phân keo trong hệ keo. Tuy nhiên nếu thẩm tích lâu có thể loại bỏ mất một số chất làm bền hệ keo.

Có thể thẩm tích với môi trường để yên hoặc có khuấy trộn, thay nhiều lần hoặc môi trường được chảy chậm từ từ để lôi kéo loại bỏ các ion và phân tử nhỏ.

Điện thẩm tích để loại tạp cho hiệu suất cao do tăng tốc độ di chuyển các ion về các điện cực đặt ngoài môi trường ở hai phía ngoài màng. Cần dùng màng điện thẩm tích khác với màng thẩm tích thông thường là không bị phá huỷ khi có dòng điện chạy qua ở các môi trường pH acid và kiềm.

b. Phương pháp siêu lọc

Dùng màng siêu lọc với áp lực của máy nén khí để lọc dung dịch keo, các phân tử nhỏ và các ion qua lọc theo dung môi môi trường, các tiểu phân keo được giữ lại trên lọc. Cần có sự khuấy trên bề mặt lọc để tránh sa lắng tiểu phân keo lên bề mặt màng lọc, hạn chế hiệu suất lọc do che lấp lỗ lọc, có thể thêm nước để tránh dịch keo bị cô đặc trên màng lọc.

c. Phương pháp lọc trên gel

Dùng các gel cao phân tử, khi ngâm trong nước các hạt cao phân tử sẽ hút nước trương nở tạo các hạt gel. Cho dung dịch keo chảy qua cột chứa các hạt gel, các ion và phân tử nhỏ khuếch tán vào trong gel, bị giữ lại. Các tiểu phân keo ở ngoài hạt gel di chuyển xuống dưới cột được lấy riêng ra, thu được dịch keo đã loại tạp.

1.6. Ứng dụng của hệ keo trong dược học

Nhiều chế phẩm thuốc khi được điều chế thành hệ phân tán keo có hiệu lực điều trị tăng và tính kích ứng giảm so với dạng dung dịch.

Ví dụ như keo bạc protein, keo AgI, có hiệu quả sát khuẩn tăng nhưng không gây kích ứng như dung dịch chứa ion Ag^+ . Thuốc tiêm điều trị ung thư có cấu trúc liposom kích thước tiểu phân từ 30 đến 300 nanomet, được chất được phân bố trong lớp lipid kép hình cầu chỉ thâm nhập vào các tế bào ung thư để tiêu diệt các tế bào này, hiệu lực điều trị tăng, độ độc giảm.

Các dạng bào chế có cấu trúc hệ phân tán keo làm thuốc tác dụng kéo dài, thuốc tác dụng tại đích và dùng trong chuẩn đoán bệnh được nêu trong bảng 9.1.

2. HỆ PHÂN TÁN THÔ

Các hệ phân tán thô bao gồm hỗn dịch và nhũ tương, có kích thước tiểu phân phân tán lớn hơn kích thước tiểu phân keo, từ 0,5 đến hàng chục micromet. Lý thuyết về lớp điện kép trên bề mặt tiểu phân có thể được vận dụng trong hỗn dịch và nhũ tương.

Bảng 9.1. Các dạng bào chế có cấu trúc hệ phân tán keo và ứng dụng

Đường kính trung bình của tiểu phân	Tên dạng Bào chế	Đặc điểm thành phần trong hệ	Ứng dụng làm thuốc
0,5 - 20 μm	Vi cầu	Alginate, gelatin, chitosan	Tác dụng kéo dài
0,2 - 5 μm	Vi tiểu phân	Polystyren, polylactid	Tác dụng tại đích
0,15 - 2 μm	Vi nhũ tương	Dầu - nước, lecithin	Tác dụng tại đích
30 - 1000 nm	Liposome	Phospholipid và polyme	Tác dụng tại đích
3 - 80 nm	Micell	Các chất điện hoạt	Tác dụng tại đích
2 - 100 nm	Siêu vi tiểu phân	Lipid, polyme, chất vô cơ	Tác dụng tại đích
2 - 100 nm	Siêu vi tinh thể	Chấm lượng tử	Chẩn đoán hình ảnh

2.1. Hỗn dịch

Hỗn dịch là hệ dị thể thuộc hệ phân tán thô chứa các tiểu phân chất rắn phân tán trong môi trường, kích thước tiểu phân lớn hơn kích thước tiểu phân keo. Tuy nhiên trong các chế phẩm thuốc có một số hỗn dịch nano (siêu vi hỗn dịch) tiểu phân phân tán có kích thước nano được xem xét như hệ phân tán keo.

2.1.1. Đặc điểm thành phần

Để đảm bảo độ ổn định vật lý, thành phần hỗn dịch thường có các chất gây thấm, gây phân tán, các chất tăng độ nhớt làm bền trạng thái tập hợp (như các chất hoạt động bề mặt, polyme thân nước...).

Để đảm bảo độ ổn định hóa học, thành phần của hỗn dịch có thêm các chất ổn định ngăn cản sự biến đổi hóa học phân hủy dược chất, chất bảo quản diệt nấm mốc, ngăn cản vi khuẩn phát triển. Tùy theo yêu cầu của từng dạng bào chế và đường dùng thuốc thành phần hỗn dịch còn có thêm một số chất khác, như chất điều chỉnh pH, chất đẳng trương, chất điều vị điều hương,...

2.1.2. Phương pháp điều chế

Tương tự như hệ keo, thường áp dụng 2 phương pháp: phân tán và ngưng kết.

2.1.3. Độ ổn định vật lý của hỗn dịch

Độ ổn định vật lý còn gọi là độ bền trạng thái tập hợp của hỗn dịch liên quan tới các yếu tố: sự sa lắng tạo trạng thái tập hợp đông bánh hay tơi xốp, sự tăng kích thước tiểu phân, sự kết dính tiểu phân vào thành chai lọ bao bì.

a. Sự sa lắng các tiểu phân trong hỗn dịch

Theo thời gian bảo quản dưới tác dụng của trọng trường các tiểu phân có tỷ trọng lớn hơn tỷ trọng của môi trường sẽ lắng xuống dưới đáy chai lọ.

Trong hỗn dịch sức cản của môi trường tỷ lệ với tốc độ sa lắng của các tiểu phân. Trong khoảng thời gian rất ngắn các tiểu phân đạt được tốc độ sa lắng không đổi. Khi đó có sự cân bằng giữa lực trọng trường với lực cản của môi trường.

$$\frac{4}{3}\pi a^3(d-d_0)g = 6\pi\eta av \quad (9.27)$$

Từ đó ta có biểu thức của tốc độ sa lắng tương tự như phương trình (9.8):

$$v = \frac{2a^2(d-d_0)g}{9\eta}$$

Trong đó: d - tỷ trọng của tiểu phân phân tán, d_0 - môi trường phân tán, a - kích thước của tiểu phân (là bán kính nếu tiểu phân hình cầu), η - độ nhớt môi trường, g - gia tốc trọng trường.

Biện pháp tăng độ nhớt và giảm nhỏ kích thước tiểu phân sẽ làm chậm tốc độ sa lắng.

Tỷ lệ thể tích lớp tiểu phân sa lắng (V_{sl}) so với tổng thể tích của hỗn dịch (V_T) là R_{sl} được dùng làm thước đo sự sa lắng của các tiểu phân trong hỗn dịch:

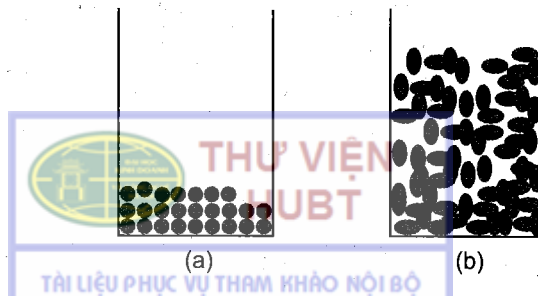
$$R_{sl} = \frac{V_{sl}}{V_T} = \frac{h_\infty}{h_0} \quad (9.28)$$

Trong đó, h_0 là chiều cao ban đầu của hỗn dịch trong ống đong, h_∞ là chiều cao lớp tiểu phân sa lắng tối đa.

Trong hỗn dịch có chiều cao lớp sa lắng lớn (R_{sl} lớn) các tiểu phân được phân tán tốt và sau một thời gian bảo quản dễ dàng phân tán trở lại hỗn dịch đồng nhất như ban đầu.

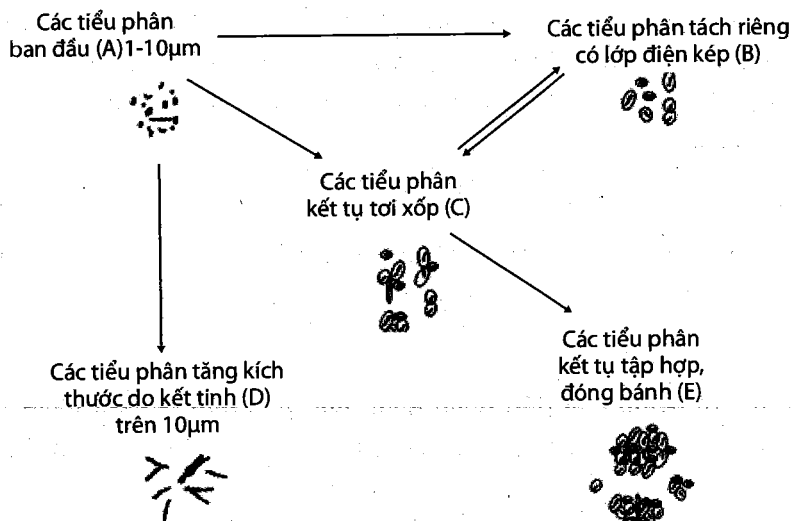
b. Các trạng thái tập hợp tiểu phân trong hỗn dịch

Khi sa lắng các tiểu phân có hai trạng thái tập hợp. Trạng thái có sự liên kết chặt chẽ (có tính chất không thuận nghịch) giữa các tiểu phân được gọi là trạng thái đóng bánh, các tiểu phân sắp xếp nén chặt trong một thể tích nhỏ. Ngược lại với trạng thái đóng bánh khi sa lắng là trạng thái tập hợp rời xốp trong một thể tích lớn, trong đó các tiểu phân có liên kết yếu dễ dàng phân tán trở lại tiểu phân riêng rẽ ban đầu (Hình 9.13).

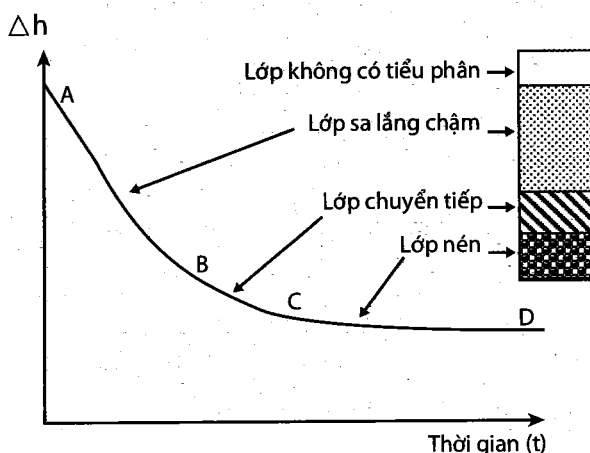


Hình 9.13. Sơ đồ mô tả trạng thái đóng bánh (a) và trạng thái rời xốp (b)

Robert A.Nash đã mô tả các quá trình xảy ra trong khi hình thành hỗn dịch trên hình 9.14 và các tính chất đặc trưng của hỗn dịch trong bảng 9.2.



Hình 9.14. Sơ đồ mô tả các quá trình xảy ra trong khi hình thành hỗn dịch



Hình 9.15. Đồ thị tốc độ sa lắng theo thời gian và sơ đồ các phân đoạn thể tích sa lắng

Bảng 9.2. Các tính chất đặc trưng của hỗn dịch tùy theo trạng thái tập hợp

Kiểu tập hợp của các tiểu phân	Tốc độ sa lắng	Thể tích sa lắng ở cân bằng	Khả năng phân tán trở lại
Kết tụ từng đám	Không đồng nhất	Thấp, có vón cục	Kém, có thể đóng bánh
Kết tụ tiểu phân có liên kết rất yếu	Rất cao	Rất cao	Tốt
Kết tụ tiểu phân có liên kết yếu	Cao	Cao	Tốt
Kết tụ tiểu phân có liên kết dưới trung bình	Trung bình	Trung bình	Kém
Kết tụ tiểu phân có liên kết trung bình	Thấp	Thấp	Kém
Tiểu phân phân tán riêng rẽ	Không đồng nhất	Thấp, xếp tầng	Kém và khó phân tán trở lại

Trường hợp điển hình với một hỗn dịch có nồng độ tiểu phân trung bình khi sa lắng có các phân đoạn và tốc độ sa lắng được mô tả trong hình 9.15.

Trong sơ đồ trên cùng là vùng môi trường trong suốt không có tiểu phân phân tán. Tiếp theo là vùng sa lắng chậm có tốc độ không đổi từ A đến B , tốc độ được biểu thị bằng sự thay đổi chiều cao lớp sa lắng theo thời gian. Sau đó là vùng chuyển tiếp có tốc độ sa lắng giảm dần từ B đến C . Dưới cùng là vùng tiểu phân sa lắng bị nén ép trong đó các lớp tiểu phân liên kết với nhau xếp chồng lên nhau.

Biện pháp dùng polyme thích hợp tránh sự tập hợp đóng bánh, tạo sự tập hợp rời rạc, có liên kết yếu giữa các tiểu phân đã được phân tích trong lý thuyết hệ phân tán keo (phản tương tác do cản trở không gian).

Các biện pháp cơ bản khắc phục các yếu tố trên, nâng cao độ bền trạng thái tập hợp của hỗn dịch:

- Hạn chế sự sa lắng kết tụ bằng cách giảm sự chênh lệch tỷ trọng 2 pha, giảm kích thước tiểu phân, tăng độ nhớt môi trường.

- Hạn chế sự tăng kích thước tiểu phân hỗn dịch do các nguyên nhân: chuyển thể vô định hình sang kết tinh, khi giảm nhiệt độ có sự tái kết tinh, giảm bề mặt tự do để giảm năng lượng của hệ. Cần chọn pha phân tán ở dạng kết tinh bền, dạng vi tinh thể. Dùng polyme hoà tan trong môi trường tạo màng bảo vệ tiểu phân và hạn chế sự tái kết tinh. Dùng chất hoạt động trong thành phần hỗn dịch, gây thâm giảm sức căng bề mặt tiếp xúc 2 pha rắn - lỏng để giảm năng lượng của hệ.

- Tránh sự đóng bánh khi sa lắng bằng cách sử dụng các chất hoạt động bề mặt, các polyme để tạo khối sa lắng rời rạc của các tiểu phân nhờ vai trò tạo lớp bảo vệ chống liên kết bền chặt.

- Tránh kết dính tiểu phân vào thành lọ, bao bì bằng cách dùng chất hoạt động bề mặt thích hợp, có nồng độ đủ lớn, có khả năng đẩy các tiểu phân ra khỏi bề mặt chai lọ, bao bì.

- Áp dụng các biện pháp làm tăng thế điện động ζ , điện thế φ^0 , bề dày lớp khuếch tán và giảm nhỏ kích thước của tiểu phân trong hỗn dịch.

c. Sự kết tinh làm tăng kích thước tiểu phân trong hỗn dịch

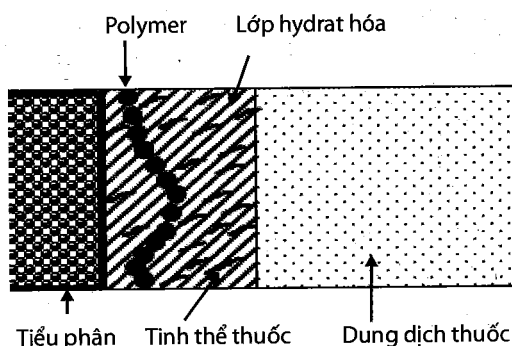
Trong quá trình bảo quản ngoài sự tập hợp các tiểu phân còn có sự kết tinh chất tan từ dung dịch lên bề mặt tiểu phân do thay đổi nhiệt độ làm mất độ ổn định vật lý của hỗn dịch. Hiện tượng này được gọi là sự lão hóa Ostwald. Khi nhiệt độ tăng các tinh thể có thể hòa tan tạo dung dịch quá bão hòa tạo điều kiện cho sự tái kết tinh làm tăng kích thước tiểu phân.

Phương trình Kelvin đã chỉ ra tỷ lệ nồng độ quá bão hòa ($\frac{C}{C_0}$) giữa các tinh thể lớn và tinh thể nhỏ:

$$\ln \frac{C}{C_0} = \frac{2\sigma M}{NkT\rho r} \quad (9.29)$$

Trong đó σ là sức căng liên bề mặt tinh thể và dung dịch, ρ - tỷ trọng của tinh thể, M - khối lượng phân tử chất tan, r - bán kính của tiểu phân nhỏ, N là hằng số avogadro, k - hằng số Boltzman.

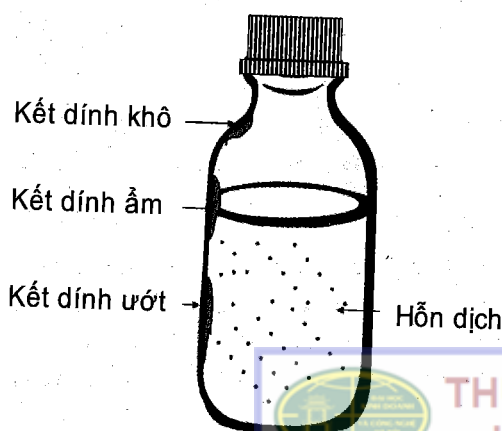
Biện pháp sử dụng polyme có khả năng hấp phụ lên bề mặt tiểu phân tạo một lớp vỏ hydrat hóa như một hàng rào bảo vệ ngăn cản sự tái kết tinh. Ví dụ Zyller và Rupprecht đã sử dụng polyvinyl pyrrolidol trong hỗn dịch acetanomiphen, đã mô tả cơ chế ngăn cản sự kết tinh được chất lên bề mặt tiểu phân theo sơ đồ hình 9.16.



Hình 9.16. Sự hòa tan và kết tinh của thuốc lên hỗn dịch khi có mặt polyme hấp phụ trên bề mặt tiểu phân

d. Sự kết dính tiểu phân vào thành chai lọ, bao bì

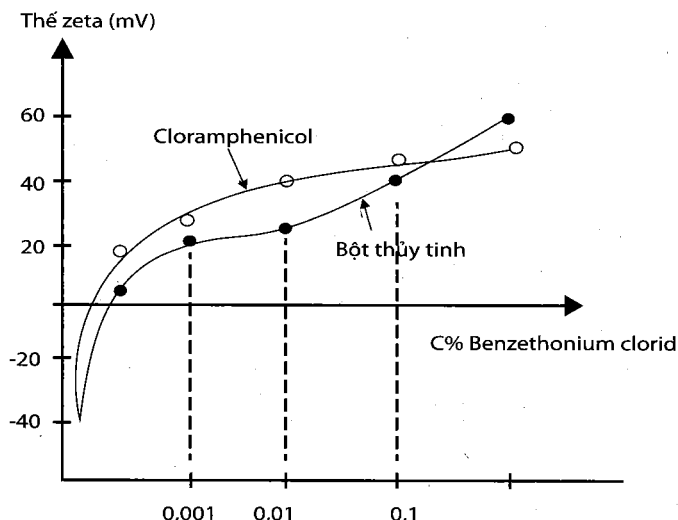
Trong quá trình vận chuyển và bảo quản hỗn dịch các tiểu phân có thể kết dính vào thành chai lọ theo ba trạng thái: kết dính khô, kết dính ẩm và kết dính ướt, mô tả trên hình 9.17.



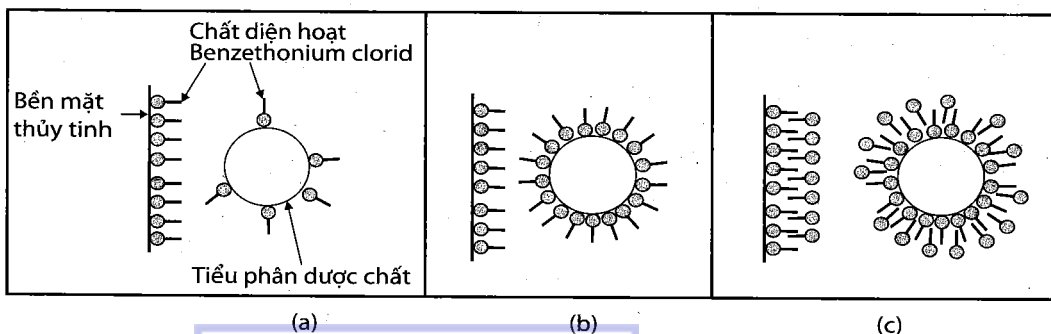
Hình 9.17. Sơ đồ ba trạng thái kết dính tiểu phân lên thành chai lọ

Có thể dùng chất điện hoạt với nồng độ thích hợp để chống dính các tiểu phân lên thành chai lọ. Uno H và Tanaka S đã thực nghiệm làm rõ cơ chế chống dính của chất điện hoạt trong hỗn dịch: benzethonium clorid đã được dùng để chống dính tiểu phân

trong hỗn dịch cloranphenicol. Ở nồng độ thấp chất điện hoạt cation hấp phụ lên bề mặt tiểu phân dược chất và bề mặt thủy tinh có điện tích âm làm cho bề mặt thủy tinh trở nên sơ nước. Ở nồng độ cao hơn có sự tương tác giữa hai phần sơ nước của bề mặt tiểu phân và bề mặt thủy tinh. Tiếp tục tăng nồng độ chất điện hoạt sẽ tạo thành lớp kép các chất điện hoạt lên cả hai loại bề mặt. Kết quả làm cho các bề mặt có tương tác đẩy nhau, tránh sự kết dính tiểu phân lên bề mặt thủy tinh. Cơ chế hấp phụ chất điện hoạt được mô tả trong đồ thị tăng thế Zeta của bề mặt thủy tinh hình 9.18 và sơ đồ tương tác tiểu phân và bề mặt thủy tinh trong hình 9.19



Hình 9.18. Thế Zeta của bột thủy tinh và tiểu phân cloramphenicol trong dung dịch chứa benzethonium clorid.



Hình 9.19. Sự hấp phụ benzethonium clorid lên tiểu phân và thành chai lọ.

(a- Nồng độ benzethonium clorid thấp, b- Nồng độ benzethonium clorid trung bình, c- Nồng độ benzethonium clorid cao)

e. Các chất làm tăng độ bền trạng thái tập hợp trong hỗn dịch

Các chất gây thấm thường dùng là chất điện hoạt có HLB 7 - 10 và lớn hơn 10. Ví dụ các chất điện hoạt anion như: natri docusat, natri lauryl sulphat, chất điện hoạt không

ion hóa như các ether polyoxy alkyl, ether phenyl polyoxy alkyl, ester polyoxy sorbitan, polyoxy dầu thầu dầu hydrogen hóa...

Các chất gây phân tán thường dùng như lecithin và dẫn chất.

Các chất tạo sự kết tụ tạo các tiểu phân thường dùng các polyme tan trong nước phân li và tích điện, kết hợp các chất đệm pH, các ion đa điện tích. Các chất này có vai trò tạo liên kết yếu giữa các tiểu phân và làm tăng điện thế Zeta.

Các chất làm tăng độ nhớt thường dùng là các polyme thiên nhiên hay tổng hợp với nồng độ khoảng 0,1%. Ví dụ như các dẫn chất cellulose, các loại gôm, gelatin, dextrin, polyvinyl alcol, povidon, carbomer...

2.1.4. Động học phân hủy thuốc trong hỗn dịch

Trong hỗn dịch quá trình phân hủy dược chất là động học giả bậc không, lượng dược chất M còn lại ở thời điểm t được biểu thị bởi phương trình:

$$M = M_0 - k_1 V C_S t \quad (9.30)$$

Trong đó: k_1 : hằng số tốc độ bậc 1, M_0 : lượng dược chất ở thời điểm ban đầu, C_S : độ tan của dược chất, V : thể tích của hỗn dịch.

Nếu độ tan rất nhỏ động học dược coi như động học phân hủy dược chất ở trạng thái rắn. Nếu hệ phân tán có độ nhớt cao, động học phân hủy dược chất có thể được kiểm soát bởi tốc độ hòa tan theo phương trình Noyes-Whitney:

$$\frac{dC}{dt} = KS(C_S - C_t) \quad (9.31)$$

Trong đó C_S là độ tan của dược chất, C_t - nồng độ chất tan ở thời điểm t , S - diện tích bề mặt rắn của các tiểu phân, K - hằng số tốc độ hòa tan.

Giả sử sự phân hủy dược chất trong pha lỏng dược bù bằng sự hòa tan tốc độ mất đi của dược chất trong pha lỏng có thể được mô tả theo phương trình:

$$\frac{dC}{dt} = -kC + KS(C_S - C_t) \quad (9.32)$$

Trong đó đại lượng $-kC$ biểu diễn tốc độ phân hủy làm mất đi dược chất tại thời điểm t , đại lượng $KS(C_S - C_t)$ biểu diễn tốc độ hòa tan tạo ra dược chất trong pha lỏng. Giải phương trình vi phân nêu trên cho kết quả:

$$C = \frac{C_S KS}{k_1 + KS} e^{-(k_1 + KS)t} \quad (9.33)$$

Với sự phân hủy sau khoảng thời gian dài (t lớn) giá trị C trở thành:

$$C = \frac{C_S KS}{k_1 + KS} \quad (9.34)$$

Khi đó lượng dược chất còn lại trong hỗn dịch sẽ là:

$$M = M_0 - \frac{k_1 S K C_S V}{k_1 + KS} t \quad (9.35)$$

Trong đó M_0 là lượng dược chất ban đầu có trong hỗn dịch, lúc này phương trình dạng động học phân hủy bậc không, giống như phương trình đầu tiên.

Bài tập 2:

Hằng số tốc độ phân hủy dược chất trong dung dịch nước $k = 5,78.10^{-4} s^{-1}$, hằng số tốc độ hòa tan dược chất $K = 3,35.10^{-4} cm^{-2} s^{-1}$. Tính lượng dược chất còn lại trong 25 ml hỗn dịch có nồng độ 5% dược chất (khối lượng / thể tích) sau 3 ngày.

Cho biết tỷ trọng của bột dược chất $\rho = 3 g/cm^3$. Độ tan của dược chất $C_s = 2,8.10^{-4} g/ml$. Giả thiết tiểu phân hình cầu có đường kính trung bình $d = 2.10^{-4} cm$.

Lời giải: trước hết cần tính S theo công thức $S = n\pi d^2$, trong đó n là số tiểu phân $n = \frac{6}{\pi d^3 \rho}$, thay giá trị của d và ρ tính được $n = 7,96.10^{10}$ (tiểu phân/gam).

Khối lượng dược chất ban đầu trong 25ml hỗn dịch 5%:

$$M_0 = \frac{5g}{100ml} \cdot 25ml = 1,25g$$

Số tiểu phân có trong 25ml hỗn dịch: $n' = 7,96.10^{10} \cdot 1,25 = 9,95.10^{10}$ tiểu phân. Từ đó tính được $S = n' \pi d^2 = 1,25.10^4 cm^2$.

Ta tính được $M = M_0 - \frac{k_1 S K C_s V}{k_1 + K S} t$, khi $t = 2,6.10^5 s$, $M = 0,213 g$.

2.2. Nhũ tương

Nhũ tương là hệ phân tán dị thể bao gồm các tiểu phân chất lỏng có kích thước rất nhỏ (từ 0,1 đến hàng chục micromet) phân tán trong một chất lỏng khác không đồng tan.

2.2.1. Đặc điểm thành phần nhũ tương

Nhũ tương có ba thành phần chính:

- Chất lỏng phân cực chứa các chất tan trong nó được gọi là pha nước.
- Chất lỏng không phân cực chứa các chất tan trong nó được gọi là pha dầu.
- Chất nhũ hoá là chất có tác dụng tạo điều kiện pha dầu pha nước phân tán vào nhau, làm cho nhũ tương hình thành và bền vững.

Pha phân tán có tính chất gián đoạn là tập hợp các tiểu phân phân tán được gọi là pha nội. Môi trường phân tán có tính chất liên tục bao bọc các tiểu phân phân tán, được gọi là pha ngoại.

Kiểu nhũ tương dầu trong nước (D/N) có tiểu phân phân tán là pha dầu, môi trường phân tán là pha nước. Ngược lại với kiểu nhũ tương N/D, tiểu phân phân tán là pha nước, môi trường phân tán là pha dầu. Ngoài ra còn có kiểu nhũ tương kép: kiểu N/D/N hoặc D/N/D.

2.2.2. Điều kiện hình thành và các yếu tố ảnh hưởng đến độ bền vững của nhũ tương

a. Điều kiện hình thành và bền vững của nhũ tương

Để hình thành nhũ tương cần chia nhỏ pha phân tán thành các tiểu phân, năng lượng cần để phân tán chuyển thành năng lượng tự do trên bề mặt riêng trong nhũ

tuong (G). G càng nhỏ nhũ tuong càng dễ hình thành và càng bền vững, G được tính theo phương trình (8.3):

$$G = \sigma.S$$

Trong đó: σ là sức căng bề mặt phân cách, S là tổng diện tích bề mặt riêng có trong hệ.

Tốc độ tách lớp (v) là yếu tố ảnh hưởng đến độ bền vững của nhũ tuong, càng lớn nhũ tuong càng không bền. Tiểu phân có tỷ trọng lớn hơn môi trường sẽ bị sa lắng, ngược lại tiểu phân có tỷ trọng nhỏ hơn môi trường sẽ nổi lên.

Theo (9.8) phương trình Stock:

$$v = \frac{2(d-d_0)gr^2}{9\eta}$$

Trong đó: d, d_0 là tỷ trọng của pha phân tán và của môi trường phân tán, g là gia tốc trọng trường, r là bán kính tiểu phân phân tán, η là độ nhớt của môi trường phân tán.

Như vậy điều kiện nhũ tuong hình thành và bền vững là năng lượng tự do bề mặt G và tốc độ tách lớp v càng nhỏ. Các biện pháp có thể áp dụng làm giảm G và v như sau:

- Dùng chất hoạt động bề mặt làm giảm sức căng bề mặt σ , từ đó giảm năng lượng tự do G , còn có vai trò giảm bán kính tiểu phân phân tán r , từ đó giảm tốc độ tách lớp v .
- Dùng chất nhũ hóa là cao phân tử còn làm tăng độ nhớt môi trường phân tán η , từ đó giảm tốc độ tách lớp v .
- Dùng dung môi hoặc thêm chất tan có tỉ trọng thích hợp trong pha nội và pha ngoại làm giảm sự chênh lệch tỉ trọng ($d - d_0$), từ đó giảm tốc độ tách lớp v .

b. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ bền vững của nhũ tuong

Ngoài yếu tố chất diện hoạt, chất làm giảm chênh lệch tỷ trọng như đã phân tích ở trên, có thể liệt kê các yếu tố làm tăng độ nhớt của nhũ tuong như sau:

- Các yếu tố thuộc về pha nội: tỷ lệ thể tích pha, độ nhớt của pha nội, kích thước tiểu phân và phân bố kích thước tiểu phân, bản chất hóa học của các chất trong pha.
- Các yếu tố thuộc về pha ngoại: độ nhớt của pha ngoại, thành phần hóa học và độ phân cực của pha.
- Các yếu tố thuộc về chất nhũ hóa: thành phần, nồng độ, độ tan của chất nhũ hóa trong hai pha, tính chất vật lý của lớp áo bảo vệ.
- Hiệu ứng điện nhớt: sự tăng độ nhớt trong hệ tiểu phân có lớp điện kép trên bề mặt đó gây ra hiệu ứng điện nhớt làm tăng độ nhớt so với độ nhớt của môi trường. Tác giả Smoulukhosky đã đưa ra phương trình biểu thị độ nhớt của hệ có hiệu ứng điện nhớt:

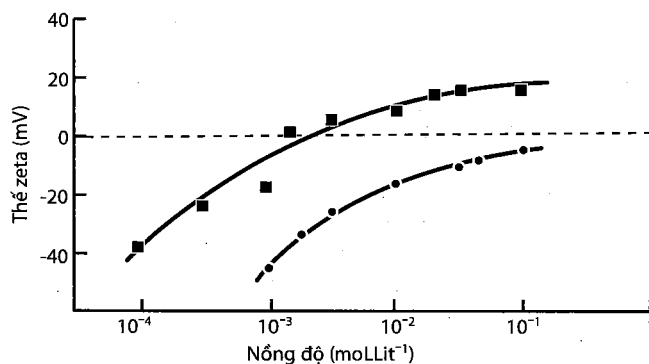
$$\eta = 2,5\Phi \left[1 + \frac{1}{\eta_0 \lambda r^2} \left(\frac{\epsilon \zeta}{2\pi} \right)^2 \right] \quad (9.36)$$

Trong đó: η_0 - độ nhớt của môi trường phân tán, λ - độ dẫn điện riêng, r - bán kính tiểu phân, ε - độ thẩm điện môi của môi trường, ζ - thế điện động của hệ keo, Φ - tỷ lệ thể tích pha nội - pha ngoại.

*** Chất điện ly làm thay đổi điện thế Zeta**

Các chất điện ly cho thêm vào nhũ tương ảnh hưởng tới cấu tạo lớp điện kép đã được phân tích trong mục hệ phân tán keo.

Ví dụ: số liệu thực nghiệm (hình 9.20) cho thấy ảnh hưởng của chất điện ly CaCl_2 và NaCl đến điện thế Zeta trong nhũ tương tiêm truyền cung cấp năng lượng Intralipid 20% có thành phần dầu đậu nành 10%, lecithin trứng 1,2%, glycerin 2,2%, đệm phosphat 1,5 mM/L, nước vừa đủ 100%.



Hình 9.20. Thế zeta của dung dịch Intralipid 20% hòa tan trong các dung dịch NaCl (•) và dung dịch CaCl_2 (▪)

Phối hợp nhũ tương Intralipid 20% với dung dịch CaCl_2 để tiêm truyền với sự tăng dần nồng độ CaCl_2 làm cho thế Zeta từ -40 mV giảm về 0 sau đó đảo dấu tăng dần đến +20 mV.

Phối hợp nhũ tương Intralipid 20% với dung dịch NaCl để tiêm truyền với sự tăng dần nồng độ NaCl , thế Zeta từ -40 mV giảm gần về 0 mV.

2.2.3. Cơ chế tác dụng của các loại chất nhũ hoá

Chất nhũ hóa có thể là chất điện hoạt, chất cao phân tử, chất nhũ hoá ở dạng bột mịn, chất nhũ hóa tạo ra tức thời khi phối hợp hai pha.

Bốn loại chất nhũ hóa này có cơ chế chung như sau:

Các chất nhũ hóa tập trung lên bề mặt tiếp xúc hai pha, tạo lớp áo bảo vệ tiểu phân phân tán, có độ bền cơ học, có tính thân với môi trường phân tán và có thể tích điện. Lớp áo này có tác dụng dễ phân tán tiểu phân vào môi trường và làm bền trạng thái tập hợp của tiểu phân.

Chất nhũ hóa loại bột mịn không tan thân với cả hai môi trường chỉ có cơ chế như đã nêu trên.

Chất diện hoạt ngoài cơ chế chung còn có tác dụng giảm sức căng bề mặt tiếp xúc 2 pha. Khi sử dụng chất diện hoạt cần chọn HLB (chỉ số cân bằng thân nước thân dầu) thích hợp cho kiểu nhũ tương D/N hay N/D. Sơ đồ minh hoạ như đã nêu về cơ chế tác dụng nhũ hoá của chất hoạt động bề mặt (chương 8, 8.5.1 b).

Chất cao phân tử ngoài cơ chế chung còn có tác dụng tăng độ nhớt môi trường. Tuy nhiên một số cao phân tử có hoạt tính bề mặt còn có tác dụng như chất diện hoạt.

Chất nhũ hoá không có sẵn chỉ được tạo ra trên bề mặt phân cách 2 pha cho hiệu quả cao hơn khi dùng ở dạng có sẵn vì tập trung được nồng độ cao trên bề mặt phân cách. Loại này thường là các xà phòng của acid béo với các base vô cơ, base hữu cơ.

Ví dụ acid oleic hoặc acid steric được hòa tan trong pha dầu, base hữu cơ triethanolamin được hòa tan trong pha nước. Sau đó hai pha được phân tán vào nhau ở nhiệt độ 70 - 80⁰C. Trên bề mặt tiếp xúc hai pha xà phòng của acid béo (triethanolamin sterat hoặc oleat, ...) được tạo ra tức thời có tác dụng nhũ hóa mạnh, tạo nhũ tương bền vững.

2.2.4. Kiểu của nhũ tương và chỉ số HLB

Kiểu của nhũ tương được quyết định bởi tỷ lệ thể tích hai pha dầu nước và chỉ số HLB của chất nhũ hóa có trong nhũ tương.

Môi trường phân tán là pha ngoại có tính liên tục thường chiếm thể tích lớn hơn. Tuy nhiên đôi khi pha phân tán có thể tích lớn hơn 50%. Về lý thuyết pha phân tán nếu là tập hợp các giọt hình cầu kích thước đều nhau sắp xếp sát nhau có thể chiếm thể tích 74%. Khi pha loãng nhũ tương đặc, tỷ lệ hai pha thay đổi có thể làm đảo pha. Chỉ số HLB của chất nhũ hóa là yếu tố quyết định kiểu của nhũ tương.

Chỉ số HLB cần thiết đối với một số dầu và sáp khi điều chế nhũ tương cho kiểu nhũ tương dầu trong nước hay nhũ tương nước trong dầu được nêu trong bảng 9.3:

Bảng 9.3. Chỉ số HLB đối với một số dầu và sáp

Pha dầu	Chỉ số HLB cần thiết để tạo nhũ tương	
	Kiểu D/N	Kiểu N/D
Dầu thầu dầu	6 – 7	
Dầu hỏa	8	
Sáp ong	9 – 11	5
Dầu khoáng	10 – 12	5 – 6
Lanolin khan nước	12 – 14	8
Alcol cetylic	13 – 16	

Bài tập 3: Tính lượng chất nhũ hóa Span 80 và Tween 60 để điều chế 250g nhũ tương bền vững có công thức:

- Sáp ong24% (HLB=9)
- Dầu khoáng14% (HLB=11)
- Alcol cetylic5% (HLB=14)
- Chất nhũ hóa5%
- Nước vừa đủ100%

Lời giải: trước tiên tính *HLB* cần thiết cho pha dầu. Tổng khối lượng pha dầu 43%, do đó, tỷ lệ các thành phần trong pha dầu là 24/43, 14/43 và 5/43. Từ đó giá trị *HLB* của hỗn hợp pha dầu được tính là:

$$HLB_{\text{dầu}} = 9 \cdot \frac{24}{43} + 11 \cdot \frac{14}{43} + 14 \cdot \frac{5}{43} = 10,23$$

HLB của hỗn hợp hai chất nhũ hóa cần sử dụng bằng *HLB* của pha dầu.

Ta có: $HLB_{\text{chất nhũ hóa}} = f_A \cdot HLB_A + (1 - f_A) \cdot HLB_B$, trong đó *A* là Span 80 và *B* là Tween 60. Thay vào ta có:

$$10,23 = f_A [4,3 + (1 - f_A) \cdot 14,9]$$

Tính được $f_A = 0,44$ và $f_B = 0,56$.

Khối lượng Span 80: $250 \text{ g} \times 5/100 \times 0,44 = 5,5 \text{ g}$

Khối lượng Tween 60: $250 \text{ g} \times 5/100 \times 0,56 = 7,0 \text{ g}$

2.2.5. Phương pháp điều chế nhũ tương

Có thể phân loại các phương pháp theo cách phối hợp 2 pha dầu - nước.

a. Phương pháp phân tán 2 pha dầu - nước vào nhau ở nhiệt độ thích hợp

Nguyên tắc tiến hành: chuẩn bị riêng 2 pha dầu và nước. Dược chất, các chất phụ, chất nhũ hóa... có trong thành phần, tan trong pha nào thì hoà tan vào pha đó. Nâng nhiệt độ pha nước và pha dầu, thường pha nước cần T^0 cao hơn pha dầu 10^0C (ở $70^0\text{C} \pm 10^0\text{C}$). Phối hợp 2 pha dùng lực gây phân tán tạo nhũ tương đến khi đồng nhất và kích thước tiểu phân mịn nhỏ, khuấy kỹ đến khi hệ nguội tới nhiệt độ phòng.

Phương pháp này thường được áp dụng trong sản xuất công nghiệp.

b. Phương pháp phân tán pha nội vào pha ngoại

Nguyên tắc: giai đoạn đầu tiến hành điều chế nhũ tương đặc, có độ nhớt cao, tạo điều kiện phát huy lực gây phân tán. Các chất tan trong pha nào hoà tan vào pha đó, pha ngoại dùng lượng nhỏ so với lượng có trong thành phần. Dùng lực gây phân tán tới độ mịn và đồng nhất tối đa, sau đó mới pha loãng để có nhũ tương theo công thức.

Các chất điện ly gây kết vón tiểu phân, gây tách pha cần pha loãng, phối hợp dần vào nhũ tương. Các chất dễ bị nhiệt phân huỷ, dễ bay hơi cần cho vào sau cùng khi nhũ tương nguội bằng nhiệt độ phòng.

c. Phương pháp phân tán pha ngoại vào pha nội

Nguyên tắc: giai đoạn đầu pha nội chiếm tỉ lệ khối lượng cao.

Khi tiếp tục thêm pha ngoại có thể có sự đảo pha (pha phân tán trở thành môi trường phân tán). Chất nhũ hoá thân pha nào hơn, pha đó sẽ trở thành pha ngoại. Trong nhiều trường hợp, phương pháp này còn gọi là phương pháp keo khô vì các chất nhũ hóa sử dụng là các keo thân nước, polyme dùng ở trạng thái bột mịn, phân tán nhanh vào pha

dầu, sau đó thêm pha nước vừa đủ để hoà tan chất nhũ hoá, dùng lực gậy phân tán tạo nhũ tương đặc. Cuối cùng mới pha loãng tạo nhũ tương theo công thức.

d. Phương pháp thêm dần cả 2 pha dầu - nước vào chất nhũ hoá

Phương pháp này có ưu điểm trong giai đoạn đầu chất nhũ hoá có nồng độ cao phát huy tối đa tác dụng. Về nguyên tắc các chất còn lại trong công thức tan trong pha nào thì hoà tan vào pha đó để chuẩn bị từng pha dầu hoặc nước.

e. Phương pháp tách pha từ dung môi đồng tan cả 2 pha dầu - nước

Phương pháp này thường đi từ dung môi alcol thân nước để hòa tan pha dầu có sự trợ tan của các chất hoạt động bề mặt hoặc hỗn hợp dung môi. Dung dịch này phối hợp với pha nước. Một trong 2 pha sẽ tách ra thành các tiểu phân phân tán tạo thành nhũ tương.

2.2.6. Nguyên nhân không thành công khi điều chế nhũ tương

Có thể nêu ra một loạt nguyên nhân không thành công khi điều chế nhũ tương như sau:

- Chọn chất nhũ hóa không phù hợp.
- Lượng chất nhũ hoá sử dụng không đủ.
- Có sự biến đổi hoá học làm hỏng chất nhũ hoá.
- Nhiệt độ điều chế, nhiệt độ bảo quản không thích hợp.
- Có sự tác động của chất điện li làm giảm điện thế φ , thế điện động ζ của tiểu phân phân tán.
- Độ nhớt của hệ thấp.
- Tỷ lệ 2 pha không thích hợp.
- Điều kiện đồ bao gói, chất bảo quản không thích hợp.
- Pha dầu bị biến tính ôi, khét.
- Pha nước có sự tạo gel do sự chuyển thể sol-gel.
- Có sự chênh lệch lớn về tỉ trọng 2 pha.
- Phương pháp điều chế (trình tự thao tác) không phù hợp.

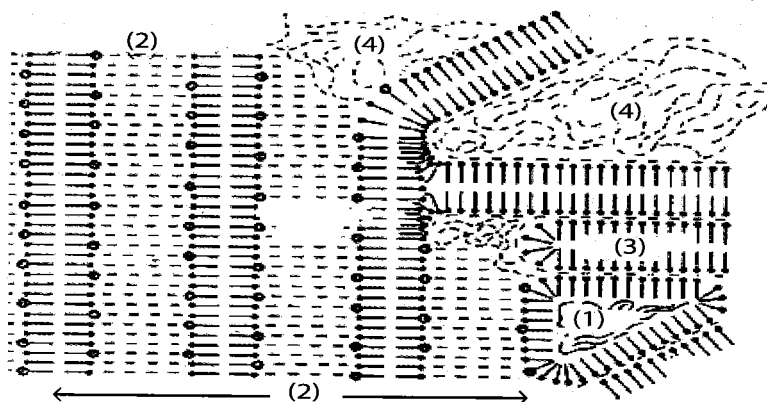
2.2.7. Nhũ tương thể bán rắn

Nhũ tương có nồng độ tiểu phân phân tán loãng thường là thể lỏng có cấu trúc đơn giản gồm môi trường phân tán chứa các tiểu phân có lớp áo tạo bởi chất nhũ hóa. Nhiều chế phẩm nhũ tương trong ngành dược, mỹ phẩm, thực phẩm có thể chất bán rắn là một hệ phân tán có cấu trúc bền vững chứa một lượng lớn chất nhũ hóa tạo ra các lớp đơn phân tử trên bề mặt dầu nước.

Lý thuyết về độ bền vững của hệ phân tán keo ở thể lỏng không áp dụng cho hệ bán rắn. Trong sản xuất khi khuấy trộn với tốc độ cao hoặc khi nâng nhiệt độ cấu trúc của hệ nhũ tương bán rắn bị phá vỡ, hệ có thể chảy lỏng do tiểu phân phân tán trở nên tự do trong môi trường.

Cream là một dạng điển hình của nhũ tương bán rắn. Dạng cream kiểu dầu trong nước có cấu trúc bền vững điều chế từ chất nhũ hóa ion hoặc không ion hóa với các sáp là một hệ ít nhất chứa bốn pha: pha dầu phân tán, pha gel kết tinh, pha hydrat kết tinh và pha nước môi trường (hình 9.2). Trong đó pha dầu được phân tán bao bọc bởi pha hydrat kết tinh.

Pha gel kết tinh và pha hydrat kết tinh được tạo thành từ chất nhũ hóa và nước cố định trong các lớp cấu trúc song song của chất điện hoạt. Hai pha này có cấu trúc bền vững tạo ra nhũ tương có thể chất bán rắn.



Hình 9.21. Sơ đồ cấu trúc của cream điều chế với chất điện hoạt ion và cetostearyl alcol: vùng 1 - pha dầu phân tán, vùng 2 - pha gel, vùng 3 - pha hydrat kết tinh, vùng 4 - pha nước môi trường phân tán.

2.2.8. Sự khuếch tán giải phóng dược chất từ nhũ tương

Sự khuếch tán giải phóng dược chất từ dạng thuốc mỡ bôi trên da có cấu trúc nhũ tương có thể được tính theo phương trình Higuchi:

$$Q = [D(2A - C_s)C_s t]^{1/2} \quad (9.37)$$

Trong đó Q là lượng chất giải phóng ở thời điểm t trên một đơn vị diện tích bề mặt tiếp xúc. C_s - độ tan của dược chất trong thuốc mỡ (khối lượng/cm³), A - tổng nồng độ dược chất tan và không tan, D - hệ số khuếch tán của dược chất trong thuốc mỡ (cm²/s).

Khi dược chất hòa tan phân bố trong cả pha nội và pha ngoại phương trình Higuchi được tính gần đúng:

$$Q = 2C_0 \sqrt{\frac{D_e t}{\pi}} \quad (9.38)$$

Trong đó C_0 là nồng độ dược chất ban đầu, D_e - hệ số khuếch tán hiệu dụng của dược chất trong thuốc mỡ, t- thời gian tính từ thời điểm ban đầu.

Đối với thể tích nhỏ của pha nội:

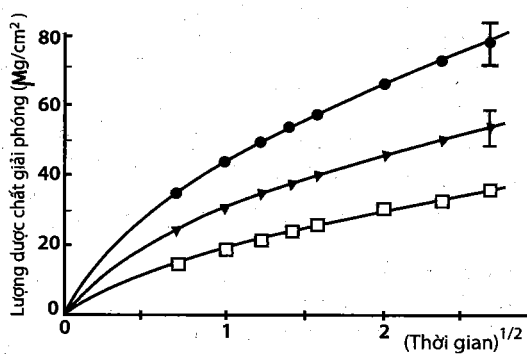
$$D_e = \frac{D_1}{\phi_1 + K\phi_2} \left[1 + 3\phi_2 \left(\frac{KD_2 - D_1}{KD_2 + 2D_1} \right) \right] \quad (9.39)$$

Trong đó chữ số 1 và 2 để chỉ pha ngoại và pha nội, D - hệ số khuếch tán, ϕ - tỷ lệ thể tích của pha, K - hệ số phân bố dược chất giữa hai pha.

$$\text{Khi } D_2 \gg D_1 \text{ ta có: } D_e = \frac{D_1(1+3\phi_2)}{\phi_1 + \phi_2} \quad (9.40)$$

D_e thu được từ số liệu thực nghiệm, ϕ_1 và ϕ_2 đã biết ta có thể tính được D_1 .

Ong và Manoukian đã nghiên cứu thuốc mỡ kiểu nhũ tương nước trong dầu chứa dược chất lonapalen với các tỷ lệ thể tích hai pha khác nhau, dược chất được tăng độ tan trong hệ dung môi propylen carbonat - propylen glycol, pha ngoại là hỗn hợp sáp - glyceryl monosterat - ether dầu hỏa. Dược chất được giải phóng ở giai đoạn đầu có tốc độ nhanh và giảm dần, sau đó không đổi. Tốc độ trong 30 phút đầu nhanh do có sự vận chuyển một lượng lớn dược chất trực tiếp từ bề mặt hình cầu của tiểu phân phân tán qua da (hình 9.22).



Hình 9.22. Đồ thị mô tả sự giải phóng Lonapalen từ thuốc mỡ nhũ tương có hàm lượng dược chất khác nhau theo thời gian (□-Lonapalen 0,5%, ▼- Lonapalen 1%, ●- Lonapalen 2%).

Phương trình Higuchi gần đúng nêu trên chỉ áp dụng cho giai đoạn có tốc độ giải phóng dược chất không đổi. Giai đoạn có tốc độ giải phóng dược chất không đổi được gọi là sự khuếch tán có kiểm soát có sự bù trừ lượng dược chất từ pha nội vào pha ngoại.

Bài tập 4: Tính lượng dược chất được giải phóng trên 1cm^2 sau 24h từ thuốc mỡ nhũ tương 0,5% dược chất (khối lượng/thể tích), tỷ lệ thể tích của pha nội $\phi_2 = 0,028$, hệ số khuếch tán của dược chất trong pha ngoại $D_1 = 2,60 \cdot 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$, hệ số phân bố $K = 69$.

Lời giải: Áp dụng phương trình (9.40) tính hệ số khuếch tán hiệu dụng D_e .

$$D_e = \frac{(2,60 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s})[1 + (3 \times 0,028)]}{(1 - 0,028) + (69 \times 0,028)} = 0,97 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$$

Áp dụng phương trình Higuchi gần đúng (9.38) tính Q :

$$Q = 2C_0 \sqrt{\frac{D_e t}{\pi}}$$

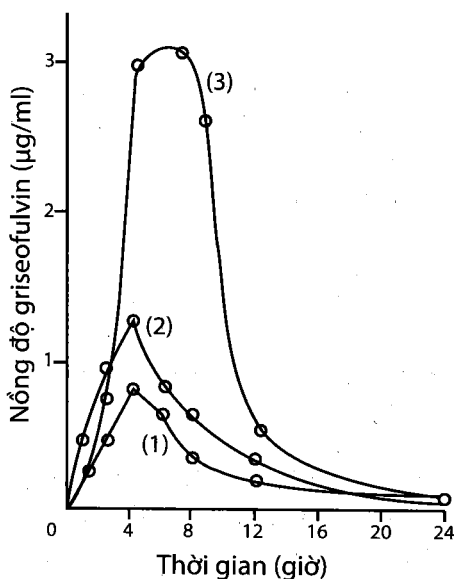
$$Q = 2 \times (5 \text{mg}/\text{cm}^3) \sqrt{\frac{(0,97 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}) \times (24 \times 3600) \text{s}}{3,1416}} = 0,05 \text{mg}/\text{cm}^2$$

2.2.9. Ưu điểm của nhũ tương về mặt sinh dược học

Dạng bào chế nhũ tương dầu trong nước có khả năng làm tăng sự hấp thu dược chất thân dầu đã được các nhà khoa học quan tâm để làm tăng hiệu lực của thuốc dùng theo đường uống cũng như đường tiêm tĩnh mạch.

Ví dụ: griseofulvin được hấp thu theo đường uống từ nhũ tương cao hơn nhiều so với hỗn dịch nước và hỗn dịch dầu, biểu thị bằng các số liệu trên hình 9.23.

Có thể giải thích sự tăng hấp thu griseofulvin vào máu là do chất nhũ hóa tạo điều kiện làm tăng độ tan của dược chất trong nhũ tương, từ đó được hấp thu nhanh theo cách vận chuyển qua các vi mao trong đường tiêu hóa, chất nhũ hóa cũng làm tăng tính thấm của màng sinh học.



Hình 9.23. Đồ thị biểu diễn nồng độ griseofulvin trong huyết tương theo thời gian, sau khi uống các dạng thuốc ((1) - hỗn dịch nước, (2) - hỗn dịch dầu cọ, (3) - nhũ tương dầu cọ trong nước).

CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ VÀ BÀI TẬP

Câu hỏi

1. Trình bày đặc điểm của ba loại hệ phân tán keo.
2. Trình bày nguyên tắc xác định khối lượng phân tử lớn, kích thước tiểu phân keo bằng phương pháp tán xạ ánh sáng.
3. Trình bày nguyên tắc xác định nồng độ tiểu phân keo dựa trên phương pháp đo độ đục.
4. Trình bày nguyên nhân bề mặt rắn tiểu phân keo tích điện, cấu tạo lớp điện kép, điện thế trong lớp điện kép và mối quan hệ với bề dày lớp khuếch tán.
5. Trình bày nguyên tắc xác định điện thế Zeta và ý nghĩa trong dược học.

6. Phân tích điều kiện bền vững của hệ keo và các yếu tố ảnh hưởng.
7. Viết công thức cấu tạo của tiểu phân keo với nhân keo tích điện dương và nhân keo tích điện âm.
8. Trình bày phương pháp điều chế và tinh chế hệ keo.
9. Trình bày độ ổn định của hỗn dịch và các yếu tố ảnh hưởng.
10. Phân tích điều kiện hình thành và bền vững của nhũ tương.
11. Trình bày cơ chế tác dụng của các loại chất nhũ hóa.
12. Trình bày các nguyên nhân không thành công khi điều chế nhũ tương.

Bài tập

1. Trong hệ keo chứa các micel của n-dodecyl octaoxyethylen glycol monoether ($C_{12}E_8$) và n-dodecyl 3-D-maltosid (DM). Nồng độ tới hạn tạo micel của $C_{12}E_8$ là $cmc_1 = 8,1 \cdot 10^{-5} M$ (mol/lít) và phần mol là $x_1 = 0,75$; cmc_2 của DM = $15 \cdot 10^{-5} M$. Tính nồng độ micel tới hạn của hỗn hợp hai chất trong hệ keo.

Đáp số: $cmc = 9,15 \cdot 10^{-5} M$

2. Tốc độ tiểu phân keo sắt hydroxyd trong nước ở $20^\circ C$ đo được trên thiết bị đo thế Zeta có giá trị $16,5 \cdot 10^{-4} cm/s$, khoảng cách 2 điện cực 20 cm, sức điện động đặt giữa hai điện cực là 110 volt. Hãy tính điện thế Zeta của tiểu phân keo.

Đáp số: 0,042 volt.

3. Tính tỷ lệ nồng độ quá bão hòa (C/C_0) gây ra sự kết tinh lên bề mặt rắn của dược chất trong hỗn dịch với tiểu phân có kích thước 5 micromet ở nhiệt độ $30^\circ C$. Giả thiết sức căng liên bề mặt của dược chất rắn với nước trong hỗn dịch là $100 erg/cm^2$, khối lượng phân tử của dược chất là 200 gam/mol, tỷ trọng của tiểu phân là $1,3 gam/cm^3$. Hãy so sánh tỷ lệ nồng độ quá bão hòa của dược chất khi bề mặt tiểu phân được phủ bởi polyme có bán kính đường cong của lớp phủ trên bề mặt kết tinh là $6 \cdot 10^{-7} cm$

Đáp số: 1,03 với kích thước tiểu phân 5 micromet và 7,66 với kích thước tiểu phân 6 nanomet

4. Tính năng lượng cần thiết để nhũ tương hình thành chứa 1ml dầu khoáng và 1ml nước. Cho biết sức căng liên bề mặt dầu nước là $57 erg/cm^2$, đường kính trung bình của tiểu phân phân tán là $d_{vs} = 10$ nanomet, công thức tính diện tích bề mặt của các tiểu phân hình cầu $S_v = 6/d_{vs}$.

Đáp số: 8 calor

5. Tính tốc độ tách lớp của các tiểu phân nhũ tương. Cho biết đường kính trung bình của tiểu phân phân tán là 5 micromet, độ nhớt của pha ngoại là 0,5 poise ($0,5 dyn.s/cm^2 = 0,5 g/cm.s$). Tỷ trọng của hai pha $d = 0,9$ và $d_0 = 1,05$; gia tốc trọng trường là $981 cm/s^2$.

Đáp số: 0,35 cm/ngày

6. Cần điều chế nhũ tương kiểu dầu trong nước có công thức như sau:

Dầu khoáng	(HLB = 12)	36%
Sáp ong	(HLB = 9)	2%
Lanolin	(HLB = 10)	1%
Alcol cetylic	(HLB = 15)	1%
Chất nhũ hóa		5%
Nước vừa đủ		100%

Hãy xác định lượng chất diện hoạt Span 60 (HLB = 4,7) và Tween 60 (HLB = 14,9) cần dùng là bao nhiêu ?

Đáp số: Span 60 - 1,48%; Tween 60 - 3,52%



TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đào Minh Đức (2004), *Giáo trình Hóa Lý Dược*, Trường Đại học Dược Hà Nội.
2. Nguyễn Đình Huệ (2003), *Giáo trình Hóa lý*, Tập 1, Nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội.
3. Mai Long (1970), *Hóa lý*, Trường Đại học Dược Hà Nội, Nhà xuất bản Y học và thể dục thể thao.
4. Trần Văn Nhân (2001), *Hóa lý*, Tập 1, Tập 2, Nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội.
5. Trần Văn Nhân (2006), *Hóa lý*, Tập 3, Nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội.
6. Nguyễn Hữu Phú (2003), *Hóa lý & Hóa keo*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
7. Đỗ Minh Quang (2010), *Hóa lý Dược*, Trường Đại học Y Dược thành phố Hồ Chí Minh.
8. Trần Sơn (2001), *Động hóa học*, Nhà xuất bản Khoa học Kỹ thuật, Hà Nội.
9. Alfred N. Martin (1993), *Physical Pharmacy – Physical Chemical Principles in the Pharmaceutical Sciences*, Fourth Edition, Lea & Febiger, Philadelphia.
10. Cherng-ju Kim. (2004), *Advanced Pharmaceutics – Physico Chemical Principles*, CRC Press, New York.
11. Florence A.T, Attwood D. (1990), *Physicochemical Principles of Pharmacy*, Second Edition, Macmillen Press London.
12. James Swarbrick, James C.Boylan (2002), *Encyclopedia of Pharmaceutical Technology*, 2nd edition, Marcel Dekker Inc., NewYork
13. Mansoor M.Amiji, Beverly L.Sandmann (2005), *Applied physical pharmacy*, McGraw-Hill, New York.
14. Patrick J.Sinko. (2011), *Martin's Physical Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, Sixth Edition, Lippincott William & Wilkins, Philadelphia.
15. Peter Atkins (2010), *Physical chemistry*, 9th edition, Oxford University Press, New York.
16. Robert G.Mortimer (2008), *Physical chemistry*, 3rd edition, Academic Press, USA.



PHỤ LỤC

Bảng 1. Các đơn vị cơ sở của hệ thống đo lường quốc tế SI

Đại lượng vật lý	Ký hiệu thường dùng	Tên đơn vị	Ký hiệu theo hệ SI
Độ dài	l	met	m
Khối lượng	M	kilogam	Kg
Thời gian	T	giây	s
Cường độ dòng điện	I	Ampe	A
Nhiệt độ	T	Kelvin	K
Lượng chất	N	mol	Mol

Bảng 2. Các đơn vị dẫn xuất của hệ đo lường quốc tế SI

Đại lượng vật lý	Ký hiệu thường dùng	Tên đơn vị	Ký hiệu đơn vị	Biểu diễn theo đơn vị SI
Tần số	ν	Hertz	Hz	s^{-1}
Lực	F	Newton	N	$m.kg.s^{-2}$
Áp suất	P	Pascal	Pa	$N.m^{-2}$
Nhiệt lượng	E, q, ...	Joul	J	N.m
Điện lượng	Q	Coulomb	C	$s.A$
Điện thế	E, U, ...	Volt	V	$J.A^{-1}.s^{-1}$
Độ từ cảm	B	Tesla	T	$V.s.m^{-2}$
Độ từ cảm	B	Gauss	Gs	$10^{-4}T$
Độ dài	L	Fermi	F	$10^{-15}m$
Độ dài	L	Angstrom	$\text{\AA}$	$10^{-10}m$
Từ trường	H	Oersted	Oe	$79,57.A.m^{-1}$
Thông lượng từ	Φ	Maxwell	Mx	$10^{-8}.Wb$
Thời gian	T	giờ	h	3600s

Bảng 3. Các hằng số vật lý thường gặp trong Hóa Lý

Tên đại lượng	Ký hiệu	Giá trị
Tốc độ ánh sáng trong chân không	c	$299792458 m.s^{-1}$
Hằng số Planck	h	$6,6260755.10^{-34} J.s$
Hằng số Boltzmann	k	$1,380658.10^{-23} J.K^{-1}$
Số Avogadro	N	$6,0221367.10^{23} mol^{-1}$

Hằng số khí	R	$8,314510 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Thể tích mol khí lý tưởng ở 0°C , 1atm	V	$22,41410 \text{ L.mol}^{-1}$
Điện tích electron	E	$1,60217733 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Khối lượng tĩnh của electron	m_e	$9,1093897 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Khối lượng tĩnh của proton	m_h	$1,6726231 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Nhiệt độ nóng chảy của nước đá ở 1atm		273,15K
Nhiệt độ điểm ba của nước		273,16K
Nhiệt độ tuyệt đối	T	$273,15 + t^{0\text{C}} \text{ (K)}$
Số Faraday	F	$96485,309 \text{ C.mol}^{-1}$
-----	F	$23062 \text{ cal.eq}^{-1} \text{V}^{-1}$
Electron von	eV	$1,60217733 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Atmophe tiêu chuẩn	Atm	1,01325 Pa
Gia tốc trọng trường điểm chuẩn	G	$9,80665 \text{ m.s}^{-2}$

Bảng 4. Sự chuyển đổi giữa các đơn vị đo áp suất

	Pa	Bar	Atm	torr (mmHg)	kG.cm^{-2}
1 pascal	1	10^{-5}	$9,869 \cdot 10^{-6}$	$7,5006 \cdot 10^{-3}$	$1,0197 \cdot 10^{-5}$
1 bar	10^5	1	0,9869	750,06	1.0197
1 atmophe	$102,325 \cdot 10^3$	1,01325	1	760	1,0332
1 torr	133,32	$1,3332 \cdot 10^{-3}$	$1,3158 \cdot 10^{-3}$	1	$1,3595 \cdot 10^{-3}$
1 KG.cm^{-2}	98066,5	0,98066	0,96781	735,55	1

Ghi chú *: kG = kilogam lực

Bảng 5. Giá trị hằng số khí R ứng với các đơn vị khác nhau

Đơn vị	$\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\text{Erg.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\text{l.atm.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\text{cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\text{kG.m.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
R	8,3143	$8,3143 \cdot 10^7$	0,082057	1.98725	0,8478

Bảng 6. Sự chuyển đổi giữa các đơn vị đo năng lượng

	J	erg	$\text{cal}_{\text{nhiệt hoá}}$	$\text{Cm}^3 \cdot \text{atm}$	eV	kWh
1J	1	10^7	$2,390 \cdot 10^{-1}$	9,869	$6,242 \cdot 10^{18}$	$2,778 \cdot 10^{-7}$
1 erg	10^{-7}	1	$2,390 \cdot 10^{-8}$	$9,869 \cdot 10^{-7}$	$6,2412 \cdot 10^{11}$	$2,778 \cdot 10^{-14}$
1 cal	4,184	$4,184 \cdot 10^7$	1	41,293	$2,612 \cdot 10^{19}$	$1,162 \cdot 10^{-6}$
1 $\text{cm}^3 \cdot \text{atm}$	0,101	$1,013 \cdot 10^6$	$2,422 \cdot 10^{-2}$	1	$6,325 \cdot 10^{17}$	$2,815 \cdot 10^{-8}$
1eV	$1,602 \cdot 10^{-19}$	$1,602 \cdot 10^{-12}$	$3,829 \cdot 10^{-2}$	$1,581 \cdot 10^{-18}$	1	$4,450 \cdot 10^{-26}$
1kWh	$3,600 \cdot 10^6$	$3,600 \cdot 10^{13}$	$8,604 \cdot 10^5$	$3,553 \cdot 10^7$	$2,247 \cdot 10^{23}$	1

Tiếp theo bảng 6

	J.mol^{-1}	k.cal.mol^{-1}	eV	cm^{-1}
1J.mol^{-1}	1	$2,390 \cdot 10^{-4}$	$1,036 \cdot 10^{-5}$	$8,360 \cdot 10^{-2}$
1kcal.mol^{-1}	$4,184 \cdot 10^3$	1	$4,336 \cdot 10^{-2}$	$3,498 \cdot 10^2$
1eV	$9,649 \cdot 10^4$	23,060	1	$8,065 \cdot 10^3$
1cm^{-1}	11,96	$2,859 \cdot 10^{-3}$	$1,240 \cdot 10^{-4}$	1



NHÀ XUẤT BẢN Y HỌC

HÓA LÝ DƯỢC

Chịu trách nhiệm xuất bản

**TỔNG GIÁM ĐỐC
CHU HÙNG CƯỜNG**

Biên tập viên:

ThS. LÊ THỊ KIM TRANG
DS. NGUYỄN NGỌC HÀ

Sửa bản in:

NGUYỄN NGỌC HÀ

Trình bày bìa:

NGUYỆT THU

Kt vi tính:

BÙI HUỆ CHI

GIÁ: 93.000 Đ



In 600 cuốn, khổ 19 x 27 cm tại Công ty in Y học. Số đăng ký kế hoạch xuất bản: 602 - 2014/CXB/16 - 31/YH. Số xuất bản: 205/QĐ-YH ngày 25/6/2014. In xong và nộp lưu chiểu quý III năm 2014.



TRƯỜNG ĐẠI HỌC DƯỢC HÀ NỘI
BỘ MÔN VẬT LÝ - HÓA LÝ

HÓA LÝ DƯỢC



Địa chỉ: 352 Đội Cấn - Ba Đình - Hà Nội
Điện thoại: 04.37 625 934 - 37 627 819 * Fax: 04.37 625 923
Website: www.xuatbanyhoc.vn * Email: xuatbanyhoc@fpt.vn
Chi nhánh: 699 Trần Hưng Đạo - Quận 5 - TP. Hồ Chí Minh
Điện thoại: 08.39 235 648 * Fax: 08.39 230 562

Mã số sách chuẩn quốc tế



Y học

ISBN: 978-604-66-0677-2



9 786046 606772