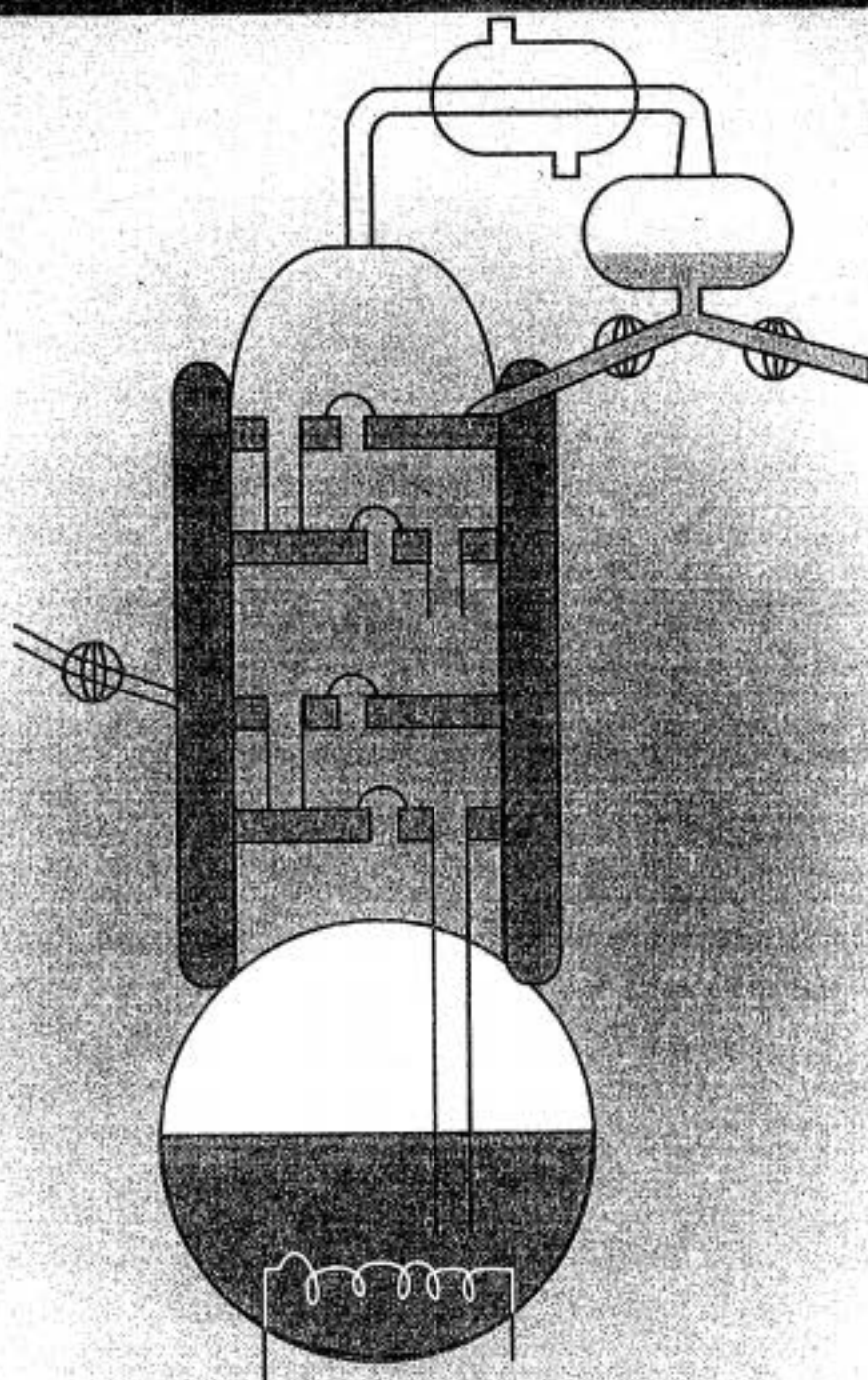


HOÁ LÝ NHIỆT ĐỘNG HÓA HỌC



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

LỜI NÓI ĐẦU

Thường môn học "Hoá lý" gồm năm phần chính: Cấu tạo chất, Nhiệt động hoá học, Động hoá học, Điện hoá học, Hoá lý các hiện tượng bề mặt và hoá keo. Trong năm phần được nêu ra, phần nhiệt động hoá học được hình thành sớm nhất. Nhiệt động học lại bao gồm nhiệt động học kinh điển ra đời trước, nhiệt động học thống kê và nhiệt động học các quá trình bất thuận nghịch xuất hiện muộn hơn. Hiện nay, nhiệt động học thống kê và nhiệt động học các quá trình bất thuận nghịch được trình bày như các chuyên đề.

Đã từ lâu nhiệt động hoá học có ứng dụng rộng rãi trong hoá học, luyện kim, kỹ thuật nhiệt và trong nhiều lĩnh vực khoa học và kỹ thuật khác. Áp dụng nhiệt động hoá học trong công nghệ sản xuất hoá học có ảnh hưởng lớn đến phát triển công nghiệp hoá học. Nhu cầu về giáo trình hoá lý cho các sinh viên cao đẳng, sinh viên đại học, học viên cao học và nghiên cứu sinh là rất lớn.

Quyển sách này được viết ra trước tiên là cho các kỹ sư tương lai nên, trong giới hạn cho phép, tác giả cố tránh sự trừu tượng, tránh trình bày nặng phần lý thuyết vì nhiều khi bản chất của vấn đề và ý nghĩa ứng dụng của nó có thể bị khuất đi sau hàng loạt các dẫn dắt toán học, các công thức và các phương trình. Tuy vậy, cơ sở lý thuyết vững chắc được trình bày để hiểu và vận dụng nhiệt động học vào giải quyết những vấn đề thực tiễn. Do đó trong mỗi chương có các bài tập mẫu và ví dụ cụ thể giúp cho người đọc, sau khi hiểu được phần lý thuyết, qua đó có thể biết cách vận dụng ngay những điều vừa nắm được. Kinh nghiệm giảng dạy nhiều năm của tác giả cho sinh viên, học viên cao học, nghiên cứu sinh Khoa Công nghệ Hoá học, Khoa Luyện kim Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, 5 năm giảng dạy tại hai trường đại học ở Tizi-Ouzou và Blida, Algérie cho thấy người học chỉ nắm được chắc vấn đề và biết vận dụng hoá lý khi tự giải những bài tập (sau mỗi chương có đề bài tập và đáp số kèm theo) và làm nghiêm túc có suy nghĩ những thí nghiệm hoá lý. Trước kia tính toán hoá lý đòi hỏi nhiều thời gian, nhưng bây giờ kỹ thuật tính toán đã ở trình độ cao hơn hẳn nên, với máy tính khoa học bỏ túi, có thể giải quyết được những bài toán hoá lý thông thường. Chính vì vậy mà trong giáo trình này đã không trình bày phương pháp Shvartsman-Tiomkin để tính nhanh tích phân thường gặp trong các sách Liên Xô cũ. Đối với người học, một bài tập được tự giải bổ ích hơn nhiều các bài tập được giải sẵn. Các số liệu nhiệt động cập nhật (có chỉ ra nguồn gốc) để tính toán được đưa ra trong phụ lục B. Không nên coi các số liệu được đưa ra chỉ mang tính chất minh họa vì có thể dùng chúng để tính toán giải quyết những vấn đề cụ thể. Đã nhiều năm trong hoá học nói

chung và trong nhiệt động học nói riêng có sự không thống nhất quy ước về ký hiệu và về dấu các đại lượng hoá lý nên ở đây quy ước được lấy theo Liên hiệp quốc tế Hoá học Ứng dụng và Thuần túy – International Union of Pure and Applied Chemistry được gọi tắt là IUPAC. Các đại lượng hoá lý thường được ký hiệu bằng chữ cái La Tinh hoặc Hy Lạp nên trong phụ lục C còn đưa ra bảng chữ cái Hy Lạp với cách viết in, viết tay và cách đọc. Ngoài ra, trong phụ lục A còn đưa ra những đại lượng vật lý cơ bản và đơn vị đo chúng, trong phụ lục C – các hằng số hoá lý thường gặp, tương quan giữa các đơn vị đo năng lượng khác nhau và các tiền tố thường dùng. Phải nói rằng trên thực tế calo vẫn được dùng rộng rãi để đo nhiệt song song với jun mặc dù có thể chuyển đổi giữa hai loại đơn vị này nên cả calo và jun đều được dùng trong giáo trình. Để giảm bớt khó khăn trong việc tiếp thu cốt lõi của vấn đề chỉ đánh số các công thức cơ bản và bỏ qua đánh số các công thức dẫn xuất. Cần đọc kỹ phần mở đầu để nắm chắc những khái niệm, các ký hiệu và quy ước về dấu dùng trong hoá lý, nói chung, và trong nhiệt động hoá học, nói riêng.

Xin chân thành cảm ơn TS. Trần Thị Thanh Vân, cán bộ nghiên cứu Viện Kỹ thuật nhiệt đới thuộc Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ quốc gia, Trần Văn Anh, giảng viên Bộ môn Hoá lý Khoa Công nghệ Hoá học Trường Đại học Bách khoa Hà Nội đã đọc bản thảo và đóng góp nhiều ý kiến quý báu cũng như động viên và giúp đỡ trong quá trình viết giáo trình này. Giáo trình có thể có những thiếu sót và những ý kiến đóng góp xây dựng cho giáo trình được tốt hơn xin gửi theo địa chỉ:

Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật

70, Trần Hưng Đạo – Hà Nội

và tác giả sẽ rất biết ơn về những ý kiến đó.

Tác giả

MỤC LỤC

	Trang
Lời nói đầu	3
Mục lục	5
Mở đầu	11
1. Những khái niệm cơ bản, định nghĩa và những quy ước dùng trong nhiệt động hoá học	11
2. Thuật ngữ và các ký hiệu	15
Chương I	
NGUYÊN LÝ I CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC VÀ ÁP DỤNG NGUYÊN LÝ NÀY VÀO HOÁ HỌC	
1. 1 Phương trình trạng thái của khí	19
1. 1. 1 Các trạng thái khác nhau của chất	19
1. 1. 2 Phương trình trạng thái của khí lý tưởng	20
1. 2 Sự giãn nở (hoặc nén) khí trong biến đổi thuận nghịch và bất thuận nghịch	24
1. 2. 1 Dẫn nở (hoặc nén) thuận nghịch đẳng nhiệt	24
1. 2. 2 Dẫn nở (hoặc nén) bất thuận nghịch đẳng nhiệt	26
1. 3 Nguyên lý I của nhiệt động học	28
1. 3. 1 Hệ số nhiệt	28
1. 3. 2 Nguyên lý I (hoặc còn được gọi là định luật I) của nhiệt động học	29
1. 3. 3 Định luật Joule	31
1. 3. 4 Hệ số nhiệt và công thức Laplace	32
1. 4 Áp dụng nguyên lý I của nhiệt động học vào hoá học	35
1. 4. 1 Nhiệt đẳng tích Q_V và nhiệt đẳng áp Q_P	35
1. 4. 2 Định luật Hess. Enthalpy tạo thành và enthalpy cháy của một chất	37

1. 4. 3 Tính nhiệt của các quá trình hoá và lý một cách có hệ thống	42
1. 5 Sự phụ thuộc nhiệt của phản ứng vào nhiệt độ và định luật Kirchhoff	46
Bài tập chương 1	50

Chương 2

NGUYÊN LÝ II CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC VÀ ÁP DỤNG NGUYÊN LÝ NÀY VÀO HOÁ HỌC

2. 1 Máy nhiệt và chu trình Carnot của một khí lý tưởng	56
2. 2 Entropy và nguyên lý II của nhiệt động học	59
2. 2. 1 Entropy	59
2. 2. 2 Biến thiên entropy là tiêu chuẩn tự diễn biến của quá trình đối với hệ cô lập	62
2. 3 Giải thích entropy trên cơ sở thống kê	66
2. 3. 1 Entropy và độ hỗn độn trạng thái của hệ	66
2. 3. 2 Trạng thái vĩ mô và trạng thái vi mô	67
2. 3. 3 Xác suất nhiệt động và entropy	69
2. 4 Tính biến thiên entropy cho một số quá trình	74
2. 4. 1 Biến thiên entropy trong quá trình thay đổi trạng thái của chất nguyên chất	74
2. 4. 2 Biến thiên entropy của chất nguyên chất theo nhiệt độ	75
2. 4. 3 Tính biến thiên entropy gắn với dẫn đẳng nhiệt của khí lý tưởng	76
2. 4. 4 Tính biến thiên entropy của quá trình trộn lẫn hai khí lý tưởng	77
2. 4. 5 Biến thiên entropy là hàm của p , T và của V và T	77
2. 5 Nguyên lý thứ ba của nhiệt động học (định luật ba) của nhiệt động học và entropy tuyệt đối	78
2. 5. 1 Định luật III của nhiệt động học	78
2. 5. 2 Tính giá trị entropy tuyệt đối	79
2. 5. 3 Tính biến thiên entropy cho các phản ứng	80

MỤC LỤC

2. 6. Thế nhiệt động và tiêu chuẩn tự diễn biến của quá trình	81
2. 6. 1 Thế nhiệt động	81
2. 6. 2 Tiêu chuẩn tự diễn biến của quá trình	84
2. 7 Sự phụ thuộc thế đẳng nhiệt đẳng áp G (hàm Gibbs) vào nhiệt độ và áp suất đối với chất nguyên chất	87
2. 7. 1 Sự phụ thuộc biến thiên thế đẳng nhiệt đẳng áp ΔG vào nhiệt độ	87
2. 7. 2 Sự phụ thuộc thế đẳng nhiệt đẳng áp G vào áp suất	89
2. 8 Đại lượng mol riêng phần và thế hoá học	93
2. 8. 1 Đại lượng mol riêng phần	93
2. 8. 2 Thế hoá học	94
2. 8. 3 Tính cộng tính của năng lượng Gibbs và phương trình Gibbs–Duhem I	99
2. 8. 4 Phương trình Gibbs–Duhem II	100
2. 9 Ứng dụng nhiệt động học cho các máy nhiệt	100
2. 9. 1 Động cơ nhiệt thuận nghịch lưỡng nhiệt	100
2. 9. 2 Máy làm lạnh	101
2. 9. 3 Bơm nhiệt	102
Bài tập chương 2	104

Chương 3

CÂN BẰNG HOÁ HỌC

3. 1 Đại cương về cân bằng hoá học	109
3. 1. 1 Khái niệm về cân bằng hoá học	109
3. 1. 2 Cân bằng bền và giả bền	110
3. 1. 3 Hai loại cân bằng hoá học	110
3. 2 Hằng số cân bằng và phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff	111
3. 3 Mối liên hệ giữa các hằng số cân bằng K_p , K_c , K_n và K_y	116
3. 3. 1 Mối liên hệ giữa K_p và K_c	116
3. 3. 2 Mối liên hệ giữa K_p , K_n và K_y	117
3. 4 Cân bằng đồng thể trong pha lỏng	119
3. 5 Cân bằng hoá học dị thể	123

3. 5.1 Hệ chứa một pha lỏng và một pha rắn	123
3. 5. 2 Hệ gồm một pha khí và pha rắn	123
3. 6 Các yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng hoá học	125
3. 6. 1 Ảnh hưởng của nhiệt độ và phương trình đẳng áp Van't Hoff	125
3. 6. 2 Ảnh hưởng của áp suất tới dịch chuyển cân bằng	130
3. 6. 3 Ảnh hưởng của thành phần ban đầu và khí trơ tới cân bằng	131
3. 7 Các phương pháp xác định hằng số cân bằng	134
3. 7. 1 Tính hằng số cân bằng dựa trên dữ liệu quang phổ và nhiệt hoá	134
3. 7. 2 Phương pháp nhiệt động	135
3. 7. 3 Tính hằng số cân bằng hoá học bằng phương pháp gián tiếp	135
3. 7. 4 Xác định hằng số cân bằng bằng phương pháp thực nghiệm	136
Bài tập chương 3	137

Chương 4

CÂN BẰNG PHA VÀ DUNG DỊCH

4. 1 Dung dịch và cách biểu diễn nồng độ dung dịch	141
4. 1. 1 Đại cương về dung dịch	141
4. 1. 2 Khái niệm về fugat và hoạt độ	145
4. 2 Dung dịch lý tưởng và dung dịch thực	147
4. 2. 1 Dung dịch lý tưởng và định luật Raoult	147
4. 2. 2 Dung dịch loãng và dung dịch vô cùng loãng	149
4. 2. 3 Dung dịch thực đậm đặc	152
4. 3 Cân bằng pha và quy tắc pha Gibbs	153
4. 4 Cân bằng pha trong hệ một cấu tử hoặc cân bằng vật lý của một chất nguyên chất	155
4. 4. 1 Phương trình Clapeyron	156
4. 4. 2 Áp dụng phương trình Clapeyron cho các trường hợp chuyển pha khác nhau và phương trình Clausius – Clapeyron.	157
4. 4. 3 Giảm đồ cân bằng hoặc giảm đồ pha của nước	159
4. 4. 4 Giảm đồ trạng thái của lưu huỳnh	162

4. 5 Hệ hai cấu tử gồm hai pha lỏng và rắn	166
4. 5. 1 Hệ không tạo thành hợp chất hoá học	166
4. 5. 2 Hệ tạo thành hợp chất hoá học bền không phân huỷ khi nóng chảy	170
4. 5. 3 Hệ tạo thành hợp chất hoá học không bền phân huỷ khi nóng chảy	171
4. 6 Hệ ba cấu tử	174
4. 6. 1 Các phương pháp biểu diễn thành phần hệ ba cấu tử	174
4. 6. 2 Giảm đồ không gian hệ ba cấu tử	175
4. 7 Cân bằng lỏng – lỏng hệ hai cấu tử	178
4. 7. 1 Giảm đồ trạng thái cân bằng lỏng – lỏng	178
4. 7. 2 Quy tắc đòn bẩy	179
4. 8 Cân bằng lỏng – hơi hệ hai cấu tử	182
4. 8. 1 Hai chất lỏng tan lẫn hoàn toàn và tạo thành dung dịch lý tưởng	182
4. 8. 2 Hai chất lỏng tan lẫn và tạo thành dung dịch thực	185
4. 8. 3 Giảm đồ cân bằng lỏng – hơi	186
4. 9 Sự chưng cất	190
4. 9. 1 Chưng cất hỗn hợp hai cấu tử	190
4. 9. 2 Chưng tinh luyện	193
4. 10 Những tính chất tổng hợp hoặc kết hợp (colligative) của dung dịch	195
4. 10. 1 Sự hoà tan rắn và khí trong lỏng	195
4. 10. 2 Độ giảm áp suất hơi bão hoà của dung môi trên dung dịch	198
4. 10. 3 Độ giảm điểm đông đặc (hoặc kết tinh) và độ tăng điểm sôi của dung dịch	199
4. 11 Cân bằng lỏng hơi hệ hai cấu tử hoàn toàn tan lẫn	201
4. 11. 1 Áp suất hơi trên hệ lỏng gồm hai cấu tử hoàn toàn không tan lẫn	202
4. 11. 2 Chưng cất theo hơi nước	203
4. 12 Định luật phân bố và áp dụng định luật này vào sự chiết	203
4. 12. 1 Định luật phân bố	203
4. 12. 2 Áp dụng định luật phân bố vào sự chiết	205

4. 13 Áp suất thẩm thấu	207
4. 13. 1 Hiện tượng thẩm thấu và áp suất thẩm thấu	207
4. 13. 2 Ý nghĩa của áp suất thẩm thấu	208
Bài tập chương 4	210
Phụ lục A	213
Phụ lục B	216
Phụ lục C	229
Tài liệu tham khảo	232

MỞ ĐẦU

Nhiệt động học nghiên cứu những định luật chi phối sự trao đổi năng lượng, đặc biệt là những định luật liên quan đến sự biến đổi nhiệt thành dạng năng lượng khác. Nó có ứng dụng rất quan trọng trong hoá học vì không những cho phép đánh giá hoặc tính toán năng lượng trao đổi trong một phản ứng, như chúng ta sẽ thấy, mà còn cho phép nghiên cứu sự tiến triển của một phản ứng, hướng và giới hạn diễn biến của một quá trình. Ta xét nhiệt động học kinh điển. Nó dựa trên ba định luật hoặc còn được gọi là ba nguyên lý được thiết lập, xuất phát từ các dữ kiện thực nghiệm. Cần phải nhấn mạnh rằng những định luật đó không có chứng minh mà được luận cứ bởi tính logic của các hệ quả rút ra từ chúng mà khả năng tiên đoán đã được thực nghiệm xác nhận. Ta bắt đầu bằng cách xét chính xác các thuật ngữ và những quy ước được chấp thuận khi nghiên cứu phần này.

NHỮNG KHÁI NIỆM CƠ BẢN, ĐỊNH NGHĨA VÀ NHỮNG QUY ƯỚC DÙNG TRONG NHIỆT ĐỘNG HOÁ HỌC

1. NHỮNG KHÁI NIỆM CƠ BẢN VÀ ĐỊNH NGHĨA

a) Hệ và môi trường bên ngoài

– Hệ là một vật hoặc một nhóm vật được tách ra trong ý nghĩ hoặc bằng bề mặt chia cắt để nghiên cứu về mặt lý thuyết hoặc thực nghiệm. Bề mặt chia cắt có thể là bề mặt thực hoặc trong trí tưởng tượng. Phần còn lại ngoài bề mặt chia cắt được gọi là *môi trường bên ngoài*. Nếu qua bề mặt chia cắt có thể có sự trao đổi chất giữa hệ với môi trường thì hệ được gọi là *hệ mở*, ngược lại, hệ được gọi là *hệ kín*. Ví dụ như khí chứa trong một bình đầy kín là một hệ kín. Khi nghiên cứu phần này ta sẽ chỉ xét các hệ kín. Hệ không có bề mặt chia cắt giữa các phần khác nhau của nó được gọi là *hệ đồng thể*, ngược lại, nếu có bề mặt chia cắt như vậy, hệ được gọi là *dị thể*. Nếu qua biên giới của hệ không thể có sự trao đổi nhiệt hoặc, nói cách khác, sự trao đổi nhiệt bị cấm thì hệ là *hệ cô lập về nhiệt* hoặc *đoạn nhiệt*, còn nếu không thể có cả sự trao đổi nhiệt và cả sự trao đổi chất thì hệ được gọi là *hệ cô lập*.

– Pha là tập hợp những phần đồng thể của hệ có cùng tính chất hoá và lý. Hệ gồm nước lỏng và nước rắn (băng, đá), không phụ thuộc vào việc nước rắn ở dạng một cục lớn hoặc nhiều cục nhỏ, gồm hai pha. Pha gồm một chất duy nhất được gọi là *pha đơn giản* hoặc *pha thuần khiết*. Pha chứa hai hoặc nhiều chất được gọi là *pha hỗn hợp*. Qua đây ta cũng thấy có thể định nghĩa *hệ đồng thể* là hệ gồm một pha, còn *hệ dị thể* là hệ gồm từ hai pha trở lên.

b) Biến số trạng thái

Thực nghiệm cho phép tách ra một số thông số, mà biết chúng, đủ để xác định hệ nghiên cứu và các trạng thái khác nhau của hệ. Những thông số này là các *biến số nhiệt động* và là đại lượng vĩ mô. Những đại lượng cho phép xác định trạng thái của hệ được gọi là các *biến số trạng thái*. Những biến số trạng thái thường được dùng hơn cả trong hoá học là: áp suất p , nhiệt độ T , thể tích V , thành phần của hỗn hợp (được biểu diễn, ví dụ như bằng áp suất riêng phần p_i , phần mol trong pha hơi y , phần mol trong dung dịch x hoặc nồng độ các thành phần của hệ được biểu diễn bằng các cách khác). Người ta phân biệt hai loại biến số trạng thái:

– *Biến số dung tính hoặc quảng tính* tỷ lệ với lượng chất (hoặc kích thước của hệ), ví dụ như thể tích, khối lượng.

Giá trị biến số này của hệ bằng tổng các giá trị thuộc về các phần khác nhau của hệ. Ví dụ như có thể tách 2 lít nước thành hai phần mà mỗi phần là một lít thì thể tích của hệ bằng tổng thể tích của hai phần, nghĩa là $1 \text{ lít} + 1 \text{ lít} = 2 \text{ lít}$.

– *Biến số cường tính* không phụ thuộc vào lượng chất. Đó là nhiệt độ T , áp suất p , độ nhớt η , chỉ số khúc xạ n , nồng độ v.v... Những đại lượng này là đặc tính của chất, ví dụ như khi ta chia hai lít nước thành hai phần, mỗi phần là 1 lít thì nhiệt độ của mỗi phần vẫn như cũ.

c) Phương trình trạng thái: sự phụ thuộc lẫn nhau của các biến số nhiệt động

Quan sát các hệ khác nhau ở các trạng thái cân bằng có thể có khác nhau cho thấy các biến số nhiệt động mô tả hệ phụ thuộc vào nhau. Chúng liên hệ với nhau bởi các phương trình được gọi là *phương trình trạng thái*. Ví dụ: Giả sử có n mol khí (biến số dung tính). Nếu cố định số mol n , thể tích V và nhiệt độ T thì áp suất p được xác định vì có một hệ thức dạng $p = f(n, V, T)$ cho phép biểu thị V là hàm của n , p và T hoặc T là hàm của n , V và p v.v..., có nghĩa là có thể biết hoặc tính bất kỳ một tính chất nào khác. Chẳng hạn, như đối với khí lý tưởng, thể tích V của hệ được cho bởi phương trình:

$$V = \frac{nRT}{p}$$

d) Hàm trạng thái

– *Hàm trạng thái là trường hợp riêng của phương trình trạng thái*. Nó biểu diễn một biến số trạng thái mà khi có sự tiến triển trong hệ thì biến thiên hàm gắn với sự tiến triển đó chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối. Ví dụ: Thế năng là hàm một trạng thái. Thật vậy, xét một vật có khối lượng m chịu tác động của trọng trường và được đặt ở độ cao h_1 so với mặt đất. Trạng thái I được xác định bằng giá trị h_1 của biến số trạng thái h và thế năng U_1 ứng với trạng thái đó bằng:

$$U_1 = mgh_1 + k,$$

trong đó k là một hằng số có thứ nguyên năng lượng, còn g là gia tốc trọng trường. Ở độ cao h_2 , trạng thái II, thế năng U_2 có biểu thức dạng:

$$U_2 = mgh_2 + k$$

Hiệu giữa hai thế năng bằng:

$$U_2 - U_1 = mg(h_2 - h_1)$$

và hiệu này chỉ phụ thuộc vào độ cao của các điểm 1 và 2 và không phụ thuộc vào cách di chuyển từ độ cao h_1 sang độ cao h_2 . Ngược lại, công dùng để di chuyển vật từ trạng thái I sang trạng thái II không phải là hàm trạng thái, vì nó phụ thuộc vào đường đi từ trạng thái I sang trạng thái II.

– Các tính chất toán học của một hàm trạng thái

Nếu một hàm trạng thái F là hàm của hai biến số x và y thì trong một biến đổi vô cùng nhỏ biến thiên dF là một vi phân toàn phần chính xác. Điều này được biểu diễn bởi biểu thức sau:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy$$

trong đó:

$\left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx$ là đạo hàm riêng phần của F theo x khi y là hằng, còn $\left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy$ là đạo hàm của F theo y với x là hằng. Các tính chất đặc trưng của vi phân toàn phần chính xác dF

+ Giá trị tích phân chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối:

$$\int_{\text{Trạng thái I}}^{\text{Trạng thái II}} dF(x, y) = F[\text{Trạng thái II}(x_2, y_2)] - F[\text{Trạng thái I}(x_1, y_1)]$$

+ Nếu hệ trải qua một quá trình kín (chu trình) thì:

$$\oint dF(x, y) = F(\text{Trạng thái II}) - F(\text{Trạng thái I}) = 0$$

Cuối cùng là nếu dF là vi phân toàn phần chính xác thì hệ thức sau đây phải được thoả mãn:

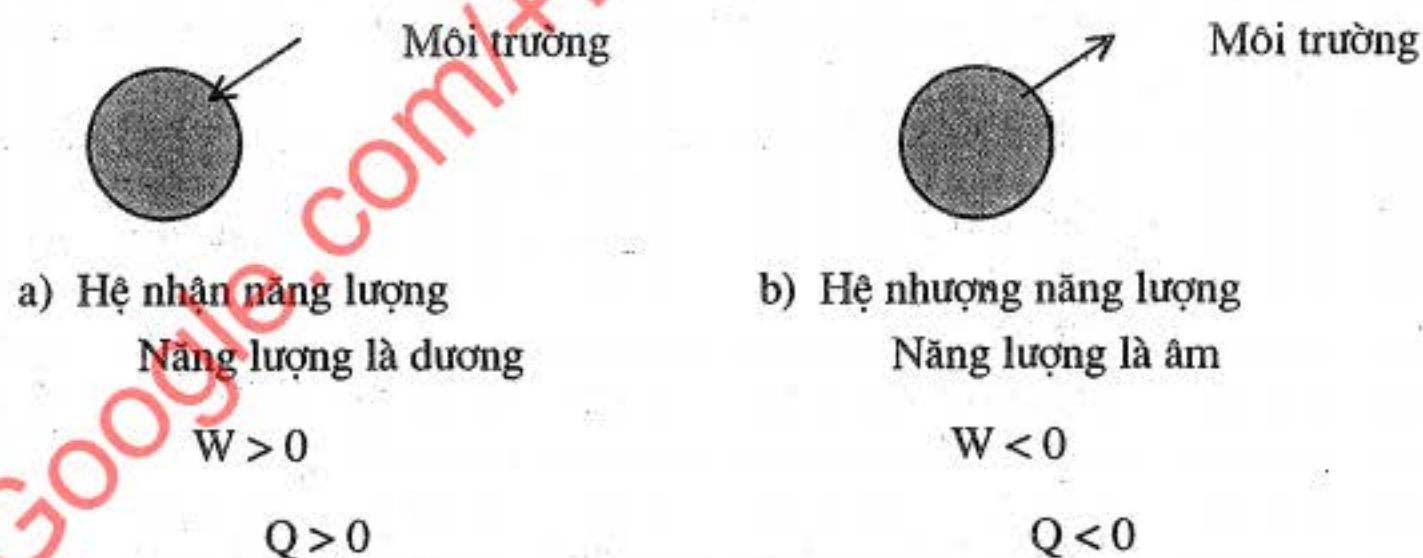
$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x \quad (1.1)$$

Hệ thức (1. 1) có thể được dùng để kiểm tra xem một hàm số có phải là hàm trạng thái hay không.

e) Các dạng năng lượng khác nhau; thứ nguyên; quy ước về dấu khi trao đổi năng lượng giữa hệ và môi trường

Có thể gặp năng lượng trao đổi giữa hệ và môi trường bên ngoài ở dạng khác nhau: cơ năng, nhiệt năng, điện năng, năng lượng bức xạ v.v... Những năng lượng như vậy có thể chuyển đổi trực tiếp từ dạng năng lượng này sang dạng khác. Ta sẽ ký hiệu nhiệt bằng Q , còn công – bằng W . Thứ nguyên của công là jun $[1J = 10^7 \text{ erg}]$. Đơn vị đặc biệt thường được dùng để đo nhiệt năng là calori (thường được gọi tắt là calo). Theo định nghĩa, calo là lượng nhiệt cần thiết để nâng nhiệt độ của 1 gram nước từ $14,5^\circ \text{C}$ tới $15,5^\circ \text{C}$. Một calo bằng 4,184 J. Quy ước về dấu trong quá trình trao đổi năng lượng giữa hệ và môi trường như sau: Khi hệ trao đổi năng lượng ở dạng nào đi chăng nữa với môi trường bên ngoài thì năng lượng hệ nhận được có dấu dương +, còn năng lượng hệ nhượng lại có dấu âm – như được minh hoạ trên hình 1. 1

Như vậy Q và W là các đại lượng đại số. Ví dụ như giá trị dương của Q có nghĩa là hệ nhận nhiệt, còn giá trị âm có nghĩa là hệ toả nhiệt, tương tự, W có dấu dương nếu môi trường tiến hành công đối với hệ (còn nói là hệ nhận công) và W là âm nếu hệ tiến hành công đối với môi trường bên ngoài (còn nói là hệ sinh công).



Hình 1. 1 Quy ước về dấu trong quá trình trao đổi năng lượng

f) Khái niệm cân bằng và biến đổi của một hệ

– Hệ ở cân bằng

Một hệ ở cân bằng nhiệt động khi các giá trị biến số trạng thái ở mọi điểm của hệ là như nhau và giữ nguyên giá trị không thay đổi theo thời gian.

– Sự biến đổi một hệ

Khi một trong những biến số trạng thái của hệ ở trạng thái cân bằng thay đổi thì hệ đó bị biến đổi và đạt một trạng thái cân bằng mới được đặc trưng bằng các giá trị biến số trạng thái cân bằng mới. Nếu qua nhiều biến đổi hệ trở lại trạng thái ban đầu thì người ta nói hệ đã qua một chu trình hoặc hệ đã qua một biến đổi kín. Nếu biến đổi được thực hiện ở:

- + nhiệt độ không đổi $T = \text{const}$ thì biến đổi được gọi là *đẳng nhiệt*
- + áp suất không đổi $p = \text{const}$ thì biến đổi được gọi là *đẳng áp*
- + thể tích không đổi $V = \text{const}$ thì biến đổi được gọi là *đẳng tích*
- + điều kiện không có sự trao đổi nhiệt thì biến đổi được gọi là *đoạn nhiệt*

– Biến đổi thuận nghịch và bất thuận nghịch

Nếu hệ chuyển vô cùng chậm từ một trạng thái cân bằng sang một trạng thái cân bằng khác qua hàng loạt các trạng thái cân bằng thì *biến đổi* được gọi là *thuận nghịch*. Ở hai trạng thái cân bằng kế nhau như vậy các giá trị biến số trạng thái chỉ thay đổi những đại lượng vô cùng nhỏ và bao giờ cũng có thể trở lại trạng thái cân bằng trước đó bằng một sự thay đổi vô cùng nhỏ các biến số trạng thái. Mặt khác, ở mỗi thời điểm, các biến số trạng thái của hệ (ví dụ như áp suất) chỉ khác một cách ngẫu nhiên các biến số của môi trường một đại lượng vô cùng nhỏ. Cần lưu ý là biến đổi thuận nghịch là trường hợp lý tưởng, không thực hiện được trên thực tế vì biến đổi như vậy là *vô cùng chậm*. Cũng có thể nói rằng một *quá trình nhiệt động học thuận nghịch* là một quá trình mà hệ có thể trở lại trạng thái ban đầu mà không làm cho môi trường bên ngoài thay đổi gì. Trong trường hợp ngược lại thì quá trình được gọi là *bất thuận nghịch*.

2. THUẬT NGỮ VÀ CÁC KÝ HIỆU

Vì trong nhiệt động học không xét vấn đề cơ chế của một biến đổi nói chung và của một phản ứng hoá học, nói riêng, nên các phương trình mô tả các quá trình chỉ liên hệ với trạng thái đầu và trạng thái cuối. Trong ngoặc kèm theo mọi công thức hoá học của một chất còn chỉ ra đặc trưng trạng thái vật lý của chất đó. Ví dụ như dưới công thức $\text{H}_2\text{O} (l)$ ta sẽ hiểu là nước lỏng dưới áp suất bằng 1 atm, nếu không nói gì đặc biệt thêm về áp suất, nghĩa là ở điều kiện bình thường. Ở đây chỉ đưa ra các đại lượng thường gặp nhất và thứ nguyên đo đại lượng tương ứng.

Ký hiệu	Tên gọi	Đơn vị đo (chủ yếu theo SI)
A	Thế đẳng nhiệt đẳng tích (hàm Helmholtz)	J
C	Nhiệt dung mol	cal mol ⁻¹ K ⁻¹ hoặc J mol ⁻¹ K ⁻¹

C	Số cấu tử	1
c	Nhiệt dung riêng	$\text{cal g}^{-1} \text{K}^{-1}$ hoặc $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$
c	Nồng độ mol	mol lít^{-1} hoặc mol m^{-3}
E	Hằng số nghiệm sôi	K kg mol^{-1}
F	Hằng số Faraday	C đlg^{-1} hoặc C mol^{-1}
f	fugat (Pa hoặc atm)	1
f	Số (độ) bậc tự do	1
G	Thế đẳng nhiệt đẳng áp (hàm Gibbs) (J)	J
g	Gia tốc trọng trường	m s^{-2}
H	Enthalpy	J hoặc cal
h	Hằng số Planck	J s
K_r	Hằng số nghiệm lạnh	K kg mol^{-1}
K	Hằng số cân bằng	1
K_c	Hằng số cân bằng trên cơ sở c/c°	1
K_p	Hằng số cân bằng trên cơ sở p/p° khi cân phân biệt với K_c	1
K_x, K_y	Hằng số cân bằng trên cơ sở phần mol trong dung dịch lỏng và khí tương ứng	1
K_n	Hằng số cân bằng trên cơ sở số mol	1
K_H	Hằng số Henry	Pa
k_B	Hằng số Boltzmann	$\text{J K}^{-1} (\text{phân tử})^{-1}$
L	Nhiệt chuyển pha mol	cal mol^{-1} ; kcal mol^{-1} ; J mol^{-1}
ℓ	Nhiệt chuyển pha riêng	cal g^{-1} hoặc kcal kg^{-1} , J g^{-1}
M	Khối lượng phân tử	g mol^{-1} hoặc kg mol^{-1}
m	Nồng độ molal	mol g^{-1} hoặc mol kg^{-1}
m	Khối lượng	kg hoặc g
n	Lượng chất	mol
N	Số hạt	1
N_A	Số Avogadro	mol^{-1}
P_i	Áp suất riêng phần của cấu tử i	Pa hoặc atm
P	Áp suất tổng cộng	Pa hoặc atm
Q	Nhiệt	J hoặc cal
R	Hằng số khí	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ hoặc $\text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
S	Entropy	J K^{-1} hoặc cal K^{-1}
T	Nhiệt độ nhiệt động hoặc nhiệt độ tuyệt đối	K

MỞ ĐẦU

t	Nhiệt độ bách phân hoặc nhiệt độ Celcius	$^{\circ}\text{C}$
t	Thời gian	$\text{s}^{-1}, \text{min}^{-1}, \text{h}^{-1}$
U	Nội năng	J hoặc cal
V	Thể tích	m^3 hoặc ℓ (lít)
v	Thể tích riêng	$\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$
x_i	Phần mol của cấu tử i trong pha lỏng	K^{-1}
y_i	Phần mol của cấu tử i trong khí	1
W	Công tiến hành đối với hệ	J
W'	Công hữu ích, nghĩa là công toàn bộ trừ đi công chống áp suất bên ngoài (nghĩa là trừ công dẫn nở)	J
α	Hệ số dẫn nở ba chiều (hệ số dẫn nở lập phương)	K^{-1}
γ	Hệ số hoạt độ $\gamma_c = a/c$; $\gamma_m = a/m$; $\gamma_x = a/x$	1
γ	Hệ số fugat $\gamma = f/p$	1
γ	Tỷ số C_p chia cho C_v	1
Δ	Biến thiên hữu hạn của một tính chất (giá trị dương có nghĩa là tăng)	
η	Độ nhớt	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1} = \text{Pa s}$
μ	Thế hoá	J mol^{-1}
ρ	Tỷ khối	kg m^{-3}
ϕ	Số pha	1

[Google.com/+DayKemQuyNhon](https://www.google.com/+DayKemQuyNhon)

Chương 1

NGUYÊN LÝ I CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC VÀ ÁP DỤNG NGUYÊN LÝ NÀY VÀO HOÁ HỌC

1. 1. PHƯƠNG TRÌNH TRẠNG THÁI CỦA KHÍ

1. 1. 1 CÁC TRẠNG THÁI KHÁC NHAU CỦA CHẤT

Các hạt hoá học (nguyên tử, phân tử, ion v.v...) của một chất tương tác với nhau với mức độ khác nhau tùy thuộc chất ở trạng thái rắn, lỏng hoặc khí.

Trạng thái rắn. Khi hạ nhiệt độ của một vật tới nhiệt độ thấp, thì nói chung, các hạt cấu tạo nên vật đó được xếp đặt theo một trật tự hình học xác định. Tác dụng khuấy động của nhiệt độ bị hạn chế. Mỗi hạt chỉ có thể dao động xung quanh vị trí cố định, lực liên kết giữ toàn bộ các hạt một cách tương đối cứng chắc và hệ ở trạng thái rắn.

Trạng thái lỏng. Khi nhiệt độ tăng, biên độ dao động của các hạt tăng. Đối với mỗi chất có một nhiệt độ nhất định mà bắt đầu từ đó tác dụng khuấy động của nhiệt mạnh hơn lực liên kết. Kết quả là liên kết giữa các hạt thường xuyên bị phá vỡ và tái tạo. Các hạt có thể thực hiện chuyển động tịnh tiến, quay hoặc dao động. Chúng có thể dịch chuyển, nhưng dịch chuyển này bị hạn chế do tiếp xúc với các hạt khác và kết quả là cấu trúc có tính quy luật bị phá vỡ. Khi đó vật ở trạng thái lỏng. Cũng như trong khí, chuyển động trong lỏng là chuyển động nhiệt và hỗn độn, nhưng di chuyển phân tử trong lỏng nhỏ hơn là trong khí. Khác với các vật rắn, khi các lớp lỏng dịch chuyển, không có lực đàn hồi nên trong lỏng chỉ có các lực ma sát bên trong tác động. Những dữ liệu thu được trong những năm gần đây cho thấy, về mặt cấu trúc chất lỏng gần với vật rắn hơn là khí.

Trạng thái khí. Nếu tiếp tục tăng nhiệt độ của vật thì tác động của nhiệt mạnh đến mức các hạt thực tế trở thành độc lập với nhau và hệ ở trạng thái khí.

Trạng thái plazma. Nếu nâng nhiệt độ của một chất khí tới vài trăm nghìn độ thì sự va chạm giữa các hạt khí mạnh đến mức các nguyên tử hoặc phân tử mất đi các electron của chúng. Khi đó ta có một plazma gồm các hạt nhân và các electron mà có thể coi là trạng thái thứ tư của chất. Trên trái đất trạng thái này là trạng thái đặc biệt, nhưng nó thường xuyên tồn tại trên mặt trời.

Khí lý tưởng. Khí lý tưởng là một mô hình có tính giả thiết. Khí lý tưởng có những tính chất sau:

- Khí gồm các hạt sơ đẳng độc lập, các chất điểm, có khối lượng xác định.
- Các hạt hoá học luôn luôn ở trạng thái chuyển động, ngay cả khi toàn bộ khí không chuyển động.

Va chạm giữa các hạt là va chạm đàn hồi. Chỉ khi va chạm mới có lực tiếp xúc, còn khi các hạt ở cách nhau thì các hạt không tương tác với nhau.

Đối với khí thực, lực tương tác giữa các hạt là yếu và trở thành đáng kể ở trạng thái lỏng và trạng thái rắn.

1.1.2 PHƯƠNG TRÌNH TRẠNG THÁI CỦA KHÍ LÝ TƯỞNG

Một khí lý tưởng tuân theo nghiêm ngặt các định luật sau đây trong bất kỳ vùng nhiệt độ và áp suất nào.

a) *Định luật Charles, định luật Gay-Lussac và định luật Boyle Mariotte*

Xét một lượng khí m ở trạng thái I và II. Việc chuyển từ trạng thái I sang trạng thái II được tiến hành:

- Ở áp suất không đổi $p = \text{const}$, quá trình đẳng áp.

Qua nghiên cứu thực nghiệm về sự thay đổi thể tích V là hàm của nhiệt độ, Charles đã rút ra là, ở áp suất không đổi, thể tích của khí có khối lượng m thay đổi tuyến tính theo nhiệt độ theo hệ thức:

$$V_2 = V_1 (1 + \alpha t),$$

trong đó hệ số tỉ lệ $\alpha = \frac{1}{273,16}$, có nghĩa là khi tăng nhiệt độ của hệ lên 1 độ thì thể tích của khí

tăng lên $\frac{1}{273,16}$ so với giá trị của nó ở 0°C . Nếu $t_1 = 0^\circ\text{C}$ thì khi tăng nhiệt độ từ t_1 đến t_2 , ta có:

$$V_2 = V_1 + \frac{V_1}{273,16} t_2 \Rightarrow V_2 = V_1 \left(\frac{273,16 + t_2}{273,16} \right)$$

Đặt $273,16 + t = T$ thì T được gọi là *nhiệt độ tuyệt đối* hoặc *nhiệt độ Kelvin*. T biểu diễn nhiệt độ tuyệt đối và được ký hiệu là K và dùng ký hiệu này, có thể viết:

$$T_2 = 273,16 + t_2, \quad T_1 = 273,16 K$$

Định luật Charles được viết lại như sau:

$$\frac{V_2}{T_2} = \frac{V_1}{T_1} = k_T$$

Định luật Charles nêu lên mối quan hệ giữa thể tích và nhiệt độ tuyệt đối được biểu diễn trên hình 1. 2. Bằng thực nghiệm Gay Lussac đã thiết lập được định luật cùng loại như định luật Charles cho trường hợp sự thay đổi áp suất là hàm của nhiệt độ T khi thể tích V không đổi. Khi nhiệt độ thay đổi từ t_1 đến t_2 và nếu $t_1 = 0$, ta có:

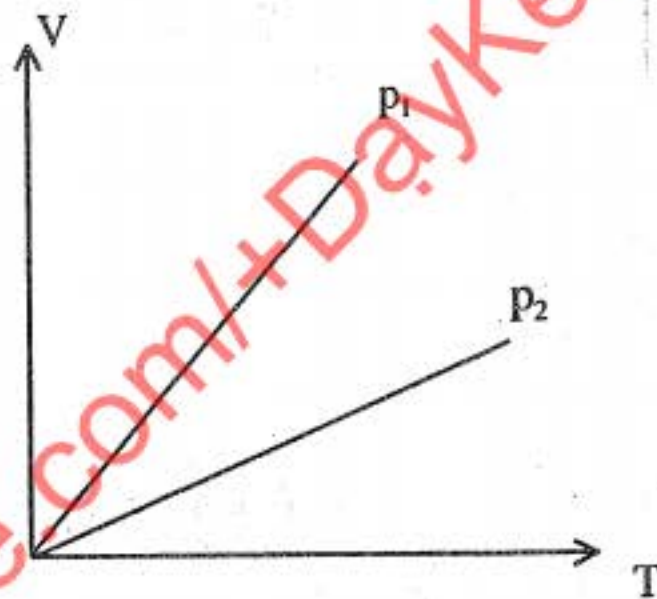
– Ở thể tích không đổi $V = \text{const}$, quá trình đẳng tích

$$p_2 = p_1 + \frac{p_1}{273,16} t_2 \Rightarrow p_2 = p_1 \left(\frac{273,16 + t_2}{273,16} \right)$$

Lại dùng định nghĩa về nhiệt độ tuyệt đối, nghĩa là $273,16 + t_2 = T_2$, tương tự như trường hợp xét định luật Charles, có thể viết

$$\frac{p_2}{T_2} = \frac{p_1}{T_1} = k$$

Quan hệ giữa áp suất và nhiệt độ tuyệt đối khi thể tích không đổi có thể được biểu diễn bằng đồ thị như được đưa ra trên hình 1. 3



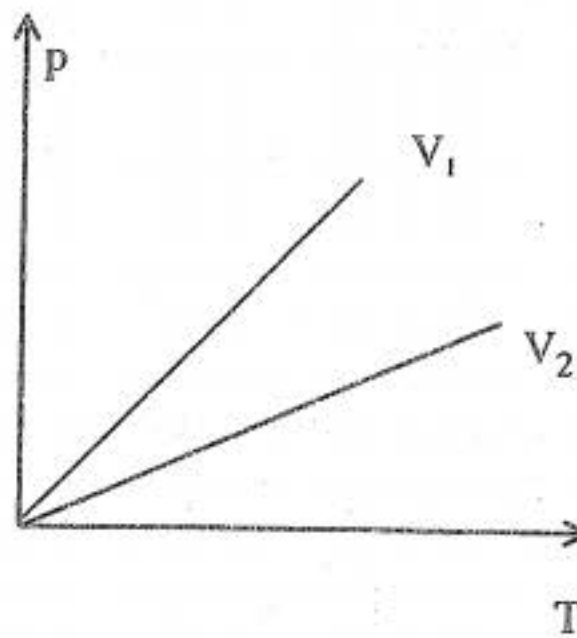
Hình 1. 2 Biểu diễn định luật Charles trên đồ thị.

– Ở nhiệt độ không đổi $T = \text{const}$, quá trình đẳng nhiệt

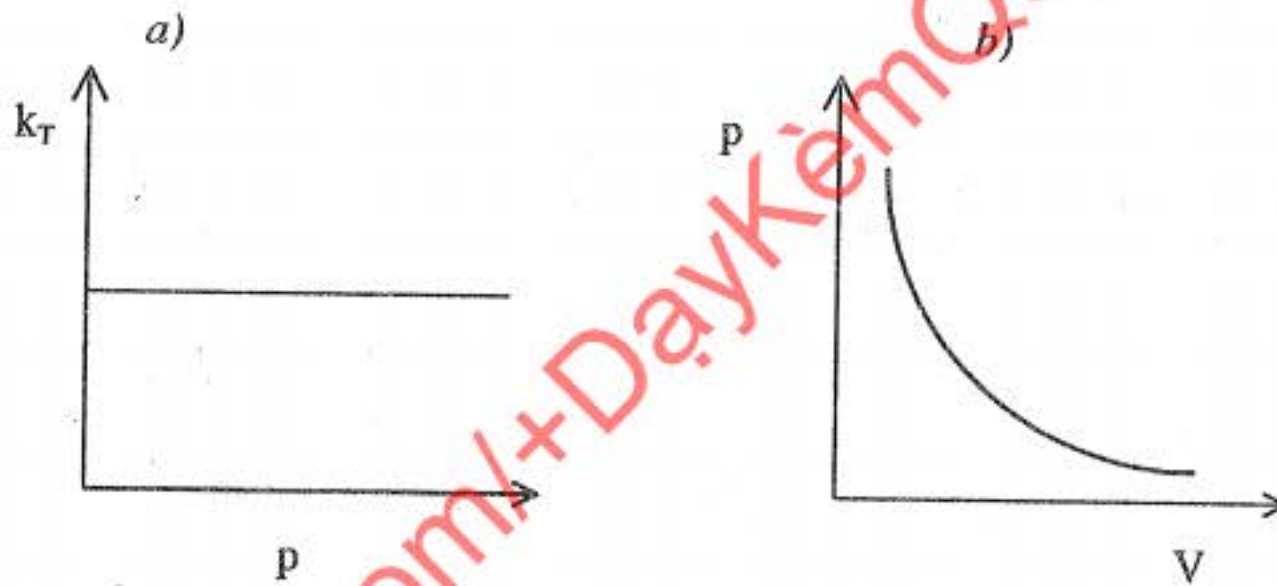
Theo định luật Boyle–Mariotte: ở nhiệt độ không đổi, đối với một khối lượng m của khí lý tưởng, tích của thể tích mà khí chiếm với áp suất mà khí tạo nên là một hằng số, nghĩa là:

$$pV = k_T = \text{const}$$

Trên đồ thị 1. 4 định luật Boyle–Mariotte được biểu diễn bằng sự phụ thuộc $pV = k_T$ là hàm của p và kết quả là nhận được nửa đường thẳng song song với trục áp suất, còn khi p là hàm của V thì ta có nhánh hyperbol cân.



Hình 1.3 Biểu diễn định luật Gay-Lussac.



Hình 1.4 Biểu diễn định luật Boyle-Mariotte:

- a) k_T là hàm p ;
b) p là hàm của V .

b) Phương trình trạng thái của khí lý tưởng : $pV = nRT$

Xét ba trạng thái của một khối lượng m khí lý tưởng. Ta sử dụng các định luật của khí lý tưởng khi có sự chuyển từ trạng thái này sang trạng thái khác.

Đầu tiên xét trường hợp chuyển từ trạng thái I sang trạng thái II ở thể tích không đổi. Theo định luật Gay-Lussac:

$$\frac{p_2}{T_2} = \frac{p_1}{T_1}$$

Trạng thái I	$T_1 \quad V_1 \quad p_1$
Trạng thái II	$T \quad V_1 \quad p_2$
Trạng thái III	$T \quad V \quad p$

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

Sự chuyển từ từ trạng thái II sang trạng thái III xảy ra ở nhiệt độ không đổi nên, theo định luật Boyle–Mariotte, có thể viết:

$$p_2 V_1 = pV$$

Giá trị p_2 được rút ra từ đẳng thức thứ nhất bằng:

$$p_2 = p_1 \frac{T}{T_1}$$

Thay p_2 vừa nhận được vào biểu thức của định luật Boyle–Mariotte, ta được:

$$p_2 V_1 = p_1 \frac{T}{T_1} V_1 = pV \Rightarrow \frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{pV}{T}$$

Trong điều kiện tiêu chuẩn của nhiệt độ và áp suất, cụ thể là $T_1 = 273,16 \text{ K}$ và áp suất $p_1 = 1 \text{ atm}$, một mol khí bất kỳ chiếm một thể tích bằng 22,4 lít và nó được gọi là thể tích mol chuẩn. Đối với 1 mol khí lý tưởng giá trị của tỉ số $\frac{pV}{T}$ được ký hiệu bằng R và R được gọi là hằng số của khí lý tưởng, khi đó:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{pV}{T} = R$$

Thay các giá trị của p , V và R ở điều kiện tiêu chuẩn cho giá trị của R

$$R = \frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{1 \times 22,414}{273,16} = 0,08206 \text{ l atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Trong hệ đơn vị SI:

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

hoặc tính bằng calo:

$$R = 1,987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Đối với một mol của khí lý tưởng, phương trình trạng thái được viết như sau:

$$pV = RT,$$

còn đối với n mol:

$$pV = nRT \quad (1.2)$$

c) Phương trình Van der Waals

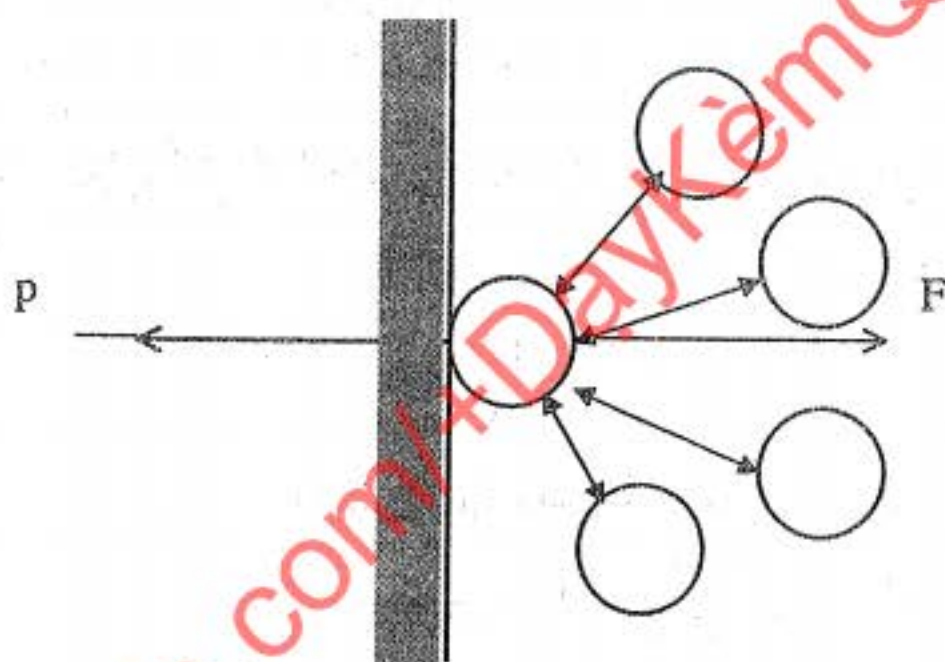
Các phân tử của khí thực không giống các quả cầu. Giữa chúng có lực hút và không thể bỏ qua thể tích bản thân của chúng so với thể tích mà khí chiếm. Như vậy là thể tích mà trong đó các phân tử có thể dịch chuyển không còn bằng thể tích V của khí nữa mà bằng

$V - b$ và $V - b$ được gọi là *đồng thể tích*. Trong khi va chạm các phân tử lên thành bình hoặc áp kế, đối với một khí thực, lực tác động lên thành bình yếu hơn là đối với khí lý tưởng. Trên thực tế các phân tử của một khí thực tác động một lực hút lên các phân tử va chạm với thành bình, nên lực tổng cộng sẽ vuông góc với thành bình nhưng có hướng ngược lại với hướng áp lực tạo bởi khí lên thành bình như được biểu diễn trên hình 1. 5. Van der Waals đã đưa ra phương trình trạng thái khí thực tương tự như phương trình khí lý tưởng, trong đó có hai số hạng bổ sung để tính đến tính chất của các phân tử khí lý tưởng như sau:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT$$

Đối với n mol:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = nRT \quad (1.3)$$



Hình 1.5 Lực hút tổng cộng có hướng ngược với áp lực.

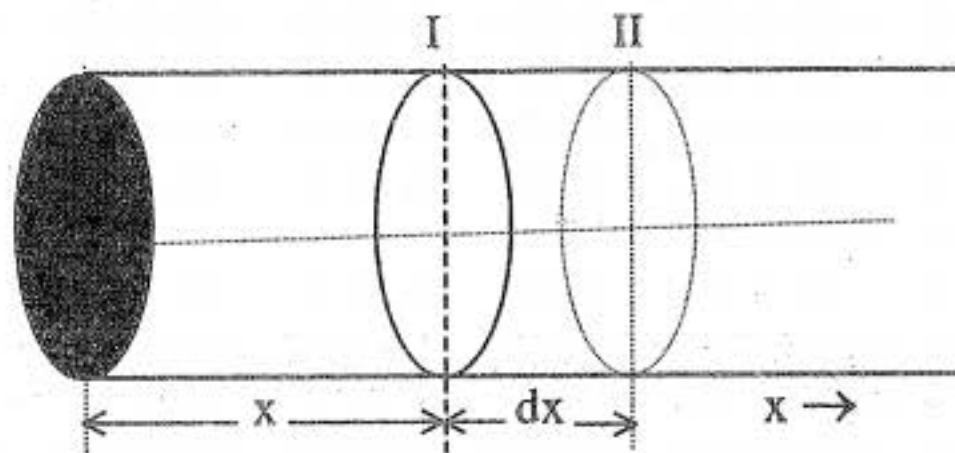
Đối với một khí đã cho, các hằng số a và b được xác định từ các kết quả thực nghiệm trong vùng áp suất nhất định mà phương trình được áp dụng cho vùng đó.

1.2 SỰ DẪN NỞ (HOẶC NÉN) KHÍ TRONG BIẾN ĐỔI THUẬN NGHỊCH VÀ BẤT THUẬN NGHỊCH

1.2.1 DẪN NỞ (HOẶC NÉN) THUẬN NGHỊCH ĐẲNG NHIỆT

Xét hệ gồm một khối lượng khí lý tưởng chứa trong một xylanh được đậy kín bằng một piston. Xylanh được đặt trong máy ổn nhiệt để tất cả các biến đổi xảy ra ở nhiệt độ không đổi. Có thể nhận được biểu thức công cơ học trong trường hợp đơn giản nhất bằng cách coi piston

chuyển động không có ma sát trong xy lanh và đảm bảo có sự tiếp xúc cơ học giữa khí tạo thành hệ và môi trường bên ngoài. Đáy và các thành của xy lanh tạo thành giới hạn cố định với môi trường bên ngoài, còn piston với tiết diện S tạo thành giới hạn cơ động. Vị trí của piston ở trạng thái I được xác định bằng hoành độ x so với đáy của xy lanh (xem hình 1. 6). Ở trạng thái II piston đã dịch chuyển một đoạn vô cùng nhỏ dx và toạ độ của nó trở thành $x + dx$.



Hình 1. 6 Sự dẫn nở khí trong xy lanh được đóng kín bằng một piston được đặt trong máy ổn nhiệt.

Công trong quá trình chuyển từ trạng thái I sang trạng thái II bằng tích của lực cản piston dịch chuyển nhân với độ dịch chuyển vô cùng nhỏ này:

$$\delta W = \vec{F} d\vec{x} = -p_{\text{bên ngoài}} S dx = -p_{\text{bên ngoài}} dV$$

Nếu tôn trọng quy ước về dấu thì δW là dương nếu hệ nhận công và là âm nếu hệ tiến hành công hoặc, nói cách khác, nếu môi trường tiến hành công đối với hệ thì công là dương, còn nếu hệ tiến hành công đối với môi trường bên ngoài thì công là âm. Trong trường hợp trên: $x < x + dx \Rightarrow dV > 0$ – thể tích của hệ tăng, hệ tiến hành công nên công là âm và ta viết:

$$\delta W = -p_{\text{bên ngoài}} dV$$

Ngược lại, trong trường hợp dV là âm hệ “nhận” công, do đó $\delta W = -p_{\text{bên ngoài}} dV$ là dương. Sự biến đổi được coi như là thuận nghịch nếu piston dịch chuyển vô cùng chậm. Trong trường hợp này ở thời điểm bất kỳ áp suất bên ngoài bằng áp suất bên trong $p_{\text{bên trong}}$, do vậy mà khi áp suất bên ngoài $p_{\text{bên ngoài}}$ thay đổi thì lập tức hệ có phản ứng ngay với sự thay đổi đó, nên $p_{\text{bên ngoài}} = p_{\text{bên trong}}$. Khi đó, có thể viết:

$$-\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{bên ngoài}} dV = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{bên trong}} dV$$

Đối với khí lý tưởng phương trình trạng thái cho phép biểu diễn áp suất của khí như là hàm của thể tích và nhiệt độ:

$$p_{\text{khí}} V = nRT \Rightarrow p_{\text{khí}} = p_{\text{bên ngoài}} = \frac{nRT}{V}$$

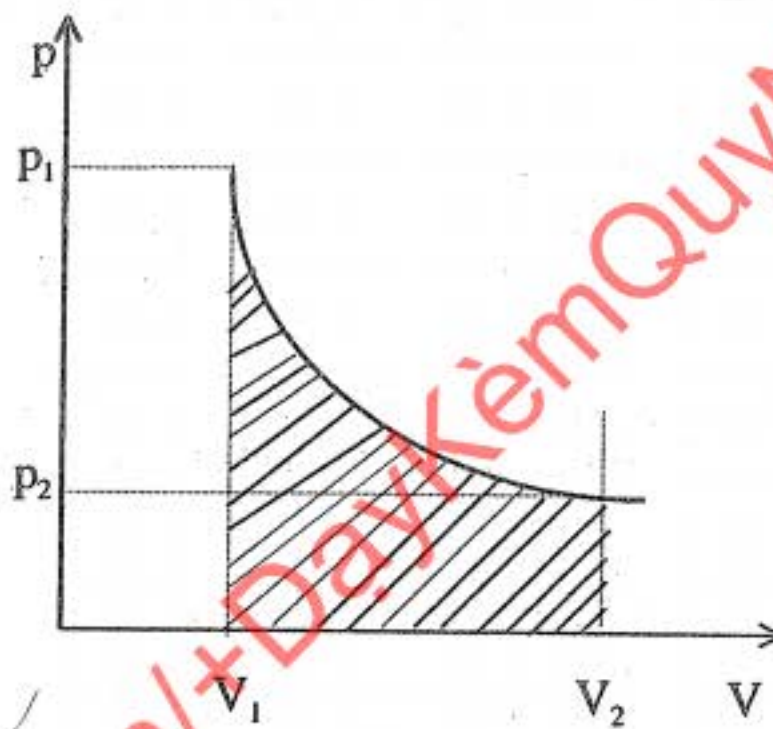
Ở nhiệt độ không đổi công thuận nghịch trong quá trình đẳng nhiệt được tính như sau:

$$W_{\text{thuận nghịch}} = W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{12} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.4)$$

Đường cong đẳng nhiệt $p_{\text{b. trong}} = f(V)$, $p = \frac{nRT}{V}$ có dạng như trên hình 1.7.

Công trên hình 1.7 được biểu diễn bằng vùng diện tích được đánh dấu bằng các đường gạch chéo. Đó là công cực đại mà hệ có thể cung cấp.



Hình 1.7 Đường cong đẳng nhiệt $p-V$.

Lưu ý: Tích phân vẫn giữ nguyên giá trị tuyệt đối của nó khi ta thay giới hạn tích phân, nghĩa là $W_{12} = W_{21}$. Đối với hai trạng thái xác định, khi tiến hành giãn nở hoặc nén thuận nghịch, từ trạng thái này sang trạng thái kia hoặc ngược lại, người ta đi theo cùng một con đường.

1.2.2 DẪN NỞ (HOẶC NÉN) BẤT THUẬN NGHỊCH ĐẲNG NHIỆT

a) Sự giãn nở bất thuận nghịch đẳng nhiệt

Sự giãn nở bất thuận nghịch xảy ra đột ngột làm cho áp suất bên ngoài của hệ $p_{\text{bên ngoài}}$ chuyển từ giá trị p_1 sang giá trị p_2 , hệ giãn nở ở thể tích V_2 . Trong quá trình giãn nở không có sự cân bằng, áp suất bên ngoài không đổi và bằng áp suất khí quyển $p_{\text{bên ngoài}} = p_{\text{k. quyển}}$. Trong trường hợp này công được tính như sau:

$$W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{bên ngoài}} dV \quad \text{với} \quad p_{\text{bên ngoài}} = p_2 = \text{const}$$

$$W_{12} = -p_2 \int_{V_1}^{V_2} dV = -p_2 (V_2 - V_1) \quad W < 0$$

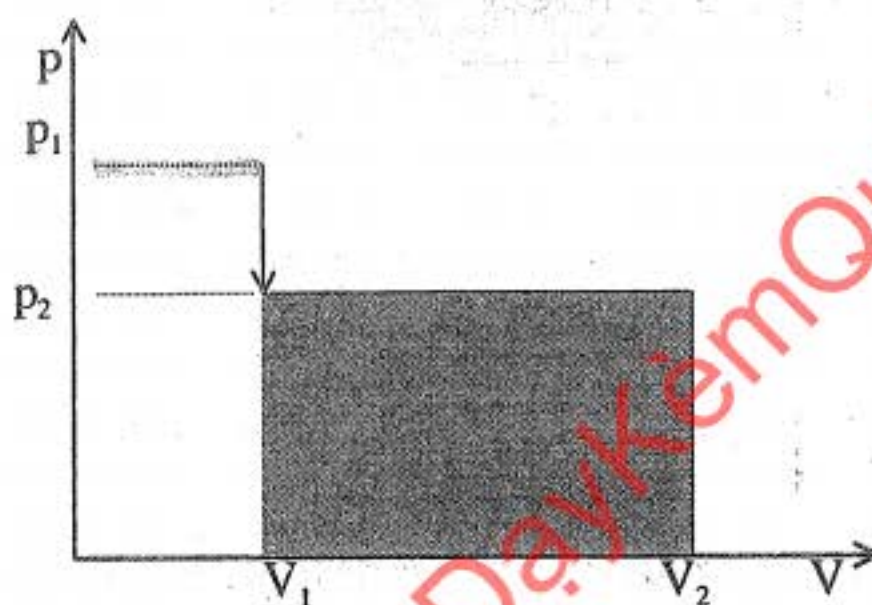
(Nhắc lại là $1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (pascal), $\text{Jun} = \text{Pa} \times \text{m}^3$)

Sự dẫn nở bất thuận nghịch xảy ra qua hai giai đoạn:

– Dẫn nở đẳng tích ($p_1 \rightarrow p_2$) đột ngột.

Biến thiên thể tích bằng không và công trong giai đoạn này bằng không.

– Dẫn nở đẳng áp ($V_1 \rightarrow V_2$). Trên hình 1.8 công được cho bởi vùng tô đậm



Hình 1.8 Sự dẫn nở bất thuận nghịch đẳng nhiệt đẳng áp.

Đối với khí lý tưởng:

$$W_{12} = -p_2 (V_2 - V_1) = -p_2 \left(\frac{nRT}{p_2} - \frac{nRT}{p_1} \right)$$

$$W_{12} = -nRT \left(1 - \frac{p_2}{p_1} \right) \quad (1.5)$$

b) Sự nén bất thuận nghịch đẳng nhiệt

Nếu có thể nén khí từ áp suất p_2 đến áp suất p_1 thì áp suất tăng đột ngột. Trong trường hợp này $p_{\text{bên ngoài}} = p_1$ và điều này được biểu diễn trên hình 1.9. Khi đó, công được tính như sau:

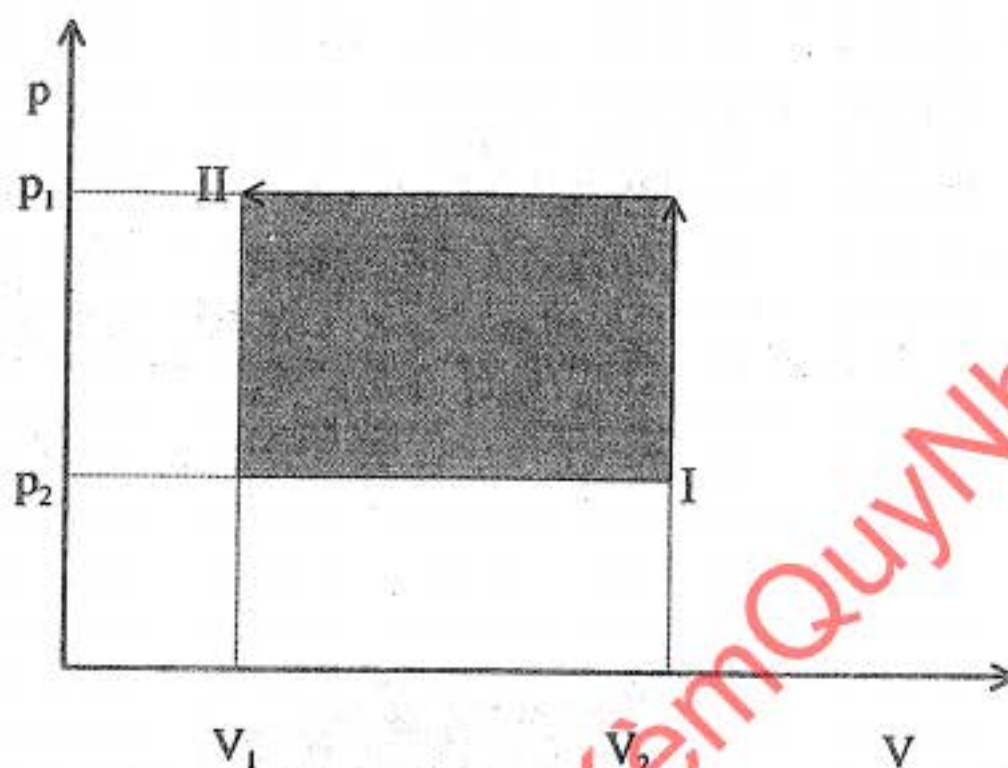
$$W_{21} = -p_1 (V_1 - V_2) = -p_1 \left(\frac{nRT}{p_1} - \frac{nRT}{p_2} \right)$$

$$W_{21} = -nRT \left(1 - \frac{p_1}{p_2} \right) \quad (1.6)$$

Sự nén được thực hiện qua hai giai đoạn:

- Nén đẳng tích đột ngột
- Quá trình đẳng áp.

Công của quá trình được tính bằng diện tích tô đậm trên hình 1. 9.



Hình 1. 9 Sự nén đẳng nhiệt bất thuận nghịch.

Biến đổi không còn là thuận nghịch nữa vì công cần cung cấp cho hệ để trở về trạng thái I lớn hơn công mà hệ có khả năng tiến hành khi chuyển sang trạng thái II.

Lưu ý: Các điểm $p_1 V_1$ và $p_2 V_2$ là các điểm cân bằng nên chúng nằm trên đường cong $\frac{nRT}{V}$

1. 3 NGUYÊN LÝ I CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC

1. 3. 1 HỆ SỐ NHIỆT

Cho một khối lượng m xác định của một fluid (chất khí hoặc lỏng có một tên chung là fluid) đồng thể ở trạng thái cân bằng. Có thể xét nhiều biến số trạng thái đặc trưng của fluid: áp suất p , thể tích V , nhiệt độ T , chỉ số khúc xạ n , độ nhớt η , độ dẫn nhiệt v.v... Thực nghiệm cho thấy, trong điều kiện thông thường, hai trong số những biến số này đủ để xác định trạng thái của hệ. Tất cả những biến số khác là hàm của hai biến số độc lập. Trên thực tế ba biến số: áp suất p , nhiệt độ T và thể tích V thường được dùng hơn cả. Khi biết hai trong ba biến số này thì biến số thứ ba được xác định. Như vậy là có một mối liên hệ giữa chúng mà ta có thể viết một cách tượng trưng $f(p, V, T) = 0$. Phương trình này được gọi là *phương trình đặc trưng*. Phương trình đặc trưng trong trường hợp khí lý tưởng $pV = nRT$ rất đơn giản, nhưng trong trường hợp fluid

thực thì, nói chung, rất phức tạp. Khi đó, cần giải quyết một vấn đề như sau: *Cần cung cấp một lượng nhiệt Q là bao nhiêu cho một khối lượng fluid đồng thể đi từ trạng thái đầu được xác định bằng các biến số p, V, T sang trạng thái cuối được xác định bằng $p+dp, V+dV$ và $T+dT$, nếu biến đổi ở đây được thực hiện một cách thuận nghịch.*

Trong trường hợp chung, đối với biến đổi thuận nghịch bất kỳ của một hệ được xác định bằng các biến số trạng thái $x, y, z, \dots$ và độ tăng của những biến số này $dx, dy, dz, \dots$ là vô cùng nhỏ thì lượng nhiệt vô cùng nhỏ cung cấp cho hệ là hàm tuyến tính của những biến số đó.

$$dQ = A dx + B dy + C dz + \dots,$$

trong đó $A, B, C, \dots$ là các hàm của các biến số $x, y, z, \dots$:

$$A = f(x, y, z, \dots)$$

$$B = g(x, y, z, \dots)$$

$$C = h(x, y, z, \dots)$$

và được gọi là các *hệ số nhiệt*.

Kết quả cuối cùng là lượng nhiệt dQ là hàm tuyến tính của các biến thiên vô cùng nhỏ của hai trong ba biến số p, V, T . Như vậy là có ba cách biểu diễn lượng nhiệt cần tìm:

$$\left. \begin{aligned} dQ &= C_p dT + h dp \\ dQ &= C_v dT + l dV \\ dQ &= \lambda dV + \mu dp \end{aligned} \right\} \quad (1.7)$$

1.3.2 NGUYÊN LÝ I (HOẶC CÒN ĐƯỢC GỌI LÀ ĐỊNH LUẬT I) CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC

Trong trường hợp chung hệ có thể trao đổi nhiệt Q và công W với môi trường bên ngoài khi chuyển từ trạng thái này sang trạng thái khác và ứng với mỗi lần chuyển như vậy có tổng nhiệt và công $Q + W$. Nguyên lý I của nhiệt động học còn được gọi là nguyên lý (hoặc định luật) bảo toàn năng lượng. Nguyên lý này được rút ra từ thực nghiệm. Nếu đi từ trạng thái I sang trạng thái II theo con đường khác nhau (xem hình 1.10) thì tổng đại số $Q + W$ ứng với các con đường khác nhau là đại lượng không đổi, nghĩa là ta có thể viết:

$$Q_1 + W_1 = Q_2 + W_2 = Q_3 + W_3 = \dots$$

Để đơn giản, trên hình 1.10 biểu diễn hai con đường 1 và 2 mà hệ có thể đi từ trạng thái I sang trạng thái II. Khi đi theo con đường 1 từ trạng thái I sang trạng thái II hệ quay trở lại trạng thái I theo con đường 3 và khi đi theo con đường 2 từ trạng thái I sang trạng thái II thì hệ quay lại trạng thái II theo con đường 4. Ở đây ta có hai chu trình kín và vì kết quả của mỗi một trong hai chu trình là hệ trở lại trạng thái ban đầu nên có thể viết:

$$Q_1 + W_1 + Q_3 + W_3 = Q_2 + W_2 + Q_4 + W_4 = 0$$

Như vậy là $Q + W$ có tính chất như là biến thiên của một hàm trạng thái nào đó vì, ta đã biết rằng hàm trạng thái có tính chất là biến thiên hai giá trị ứng với hai trạng thái xác định của nó không phụ thuộc đường đi. Hàm này được ký hiệu là U và, khi đó, có thể viết:

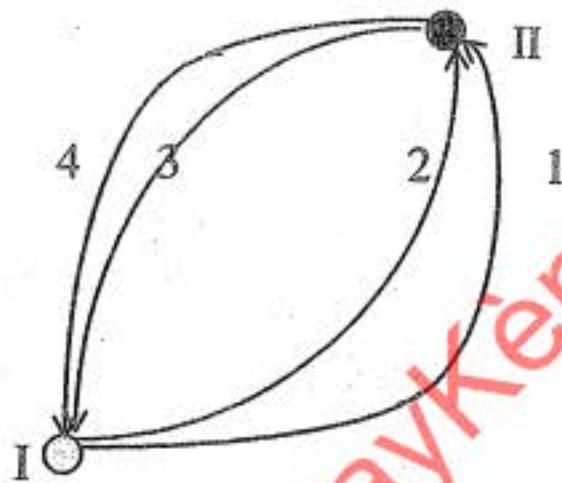
$$\Delta U = Q + W \quad (1.8)$$

Đối với một thay đổi vô cùng nhỏ trạng thái của hệ:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1.8')$$

Nếu hệ trải qua hàng loạt các biến đổi rồi trở lại trạng thái ban đầu thì điều này có thể biểu diễn bằng tích phân theo vòng kín bằng không:

$$\oint dU = 0$$



Hình 1.10 Hệ đi từ trạng thái I sang trạng thái II và từ trạng thái II về trạng thái I bằng các con đường khác nhau.

Hàm U được gọi là nội năng. Trong trường hợp chung năng lượng của hệ gồm 3 phần:

- Động năng chuyển động của hệ toàn bộ
- Thế năng do vị trí của hệ trong trường bên ngoài nào đó
- Nội năng

Nếu toàn bộ hệ bất động so với môi trường bên ngoài thì nội năng gồm:

- Động năng chuyển động của phân tử (chuyển động tịnh tiến, dao động và quay).
- Lực tương tác giữa các phân tử, có nghĩa là năng lượng hút và đẩy giữa các hạt tạo thành hệ.
- Năng lượng bên trong phân tử (năng lượng hoá học).
- Năng lượng kích thích electron.
- Năng lượng bên trong hạt nhân.
- Năng lượng bức xạ (khi electron chuyển từ mức năng lượng này sang mức năng lượng khác).
- Năng lượng hấp dẫn (trọng trường) do các hạt vật chất hút nhau.

Không thể xác định giá trị tuyệt đối của nội năng vì không thể đặt hệ vào trạng thái mất hết năng lượng.

Có thể phát biểu về nguyên lý I của nhiệt động học như sau:

Năng lượng toàn bộ được trao đổi giữa hệ và môi trường bên ngoài trong một chu trình kín của các biến đổi bằng 0

Qua đây ta thấy có thể rút ra trực tiếp được nguyên lý I của nhiệt động học, dựa trên nguyên lý trạng thái đầu và trạng thái cuối. Vì vậy, cũng có thể phát biểu nguyên lý này bằng cách khác:

Đối với một hệ nhiệt động đã cho có một hàm đặc trưng của hệ được gọi là nội năng mà biến thiên của nó trong một biến đổi chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối và không phụ thuộc vào đường đi.

Nếu để ý đến dấu, có nghĩa là nếu hệ tiến hành công thì công mang dấu âm thì có thể viết lại biểu thức nguyên lý I của nhiệt động học (1. 8') như sau:

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q + \delta W = \delta Q - pdV \\ dU &= \delta Q - pdV \end{aligned} \quad (1. 8'')$$

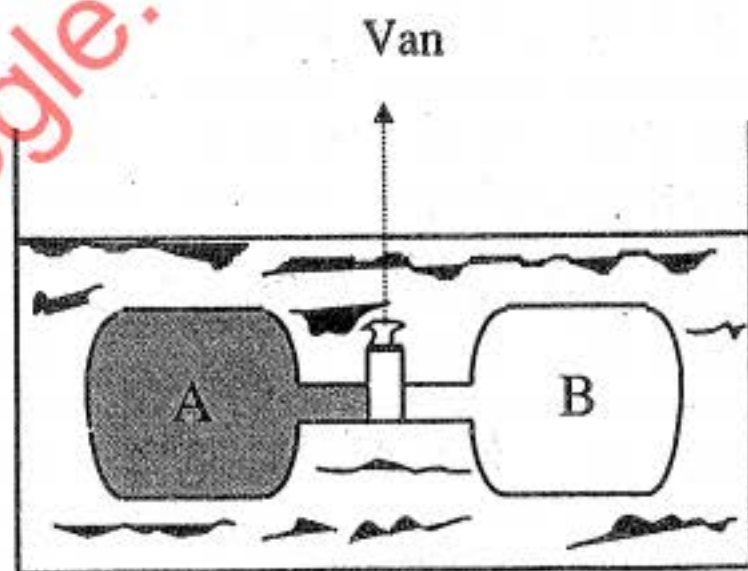
và có thể phát biểu về nguyên lý này bằng cách khác:

Nhiệt cung cấp cho một hệ nhiệt động một phần làm tăng nội năng của hệ và một phần khác làm cho hệ tiến hành công.

Lưu ý: Trong những sách của Liên Xô cũ biểu thức toán nguyên lý I của nhiệt động học được viết ở dạng (1. 8''), trong đó công, thay vào chỗ W, được ký hiệu bằng A.

1. 3. 3 ĐỊNH LUẬT JOULE

Thí nghiệm của Joule. Hai bình (bình còn được gọi là ballon) được nối với nhau bằng một van (robinet) được nhúng trong một nhiệt lượng kế. Robinet này cho phép hai



Hình 1. 11 Thiết bị được sử dụng trong thí nghiệm Joule.

ballon đó thông được với nhau. Ở thời điểm ban đầu robinet bị khoá, ballon A chứa khí, còn ballon B rỗng. Sau khi mở robinet khí dẫn nở và chiếm toàn bộ thể tích $V_A + V_B$. Người ta quan sát được là trong quá trình thí nghiệm nhiệt độ không đổi và như vậy là không có sự trao đổi

nhiệt giữa hệ và môi trường bên ngoài Q_T . Hơn nữa cũng không có sự trao đổi công nào $W_T = 0$ vì hệ không tiến hành công đối với môi trường bên ngoài và ngược lại. Trong điều kiện như vậy nội năng của hệ không đổi nên có thể viết: $\Delta U = W + Q = 0$

1.3.4 HỆ SỐ NHIỆT VÀ CÔNG THỨC LAPLACE

a) Hệ số nhiệt

Như đã nói ở trên, lượng nhiệt sơ đẳng cung cấp cho hệ có thể được viết ở dạng hàm của các biến số trạng thái:

$$\left. \begin{aligned} dQ &= C_v dT + \ell dV & (a) \\ dQ &= C_p dT + h dp & (b) \\ dQ &= \lambda dp + \mu dV & (c) \end{aligned} \right\} \quad (1.9)$$

Như ta đã biết, lượng nhiệt cần thiết cung cấp cho 1 mol (hoặc cho 1 gram) chất để tăng nhiệt độ của chất đó lên 1 độ Celcius được gọi là nhiệt dung mol (hoặc nhiệt dung riêng). Để phân biệt nhiệt dung riêng với nhiệt dung mol, ta sẽ ký hiệu nhiệt dung riêng bằng c nhỏ và nhiệt dung mol bằng C lớn và theo định nghĩa trên thì:

$C_v = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v$ – nhiệt dung mol (riêng c_v) ở thể tích không đổi hoặc nhiệt dung đẳng tích.

$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$ – nhiệt dung mol (riêng c_p) ở áp suất không đổi hoặc nhiệt dung đẳng áp

Trong trường hợp khí lý tưởng, kết luận rút ra từ thí nghiệm Joule được viết như sau:

$$dU = \delta Q + \delta W = 0$$

Nếu coi T và V là các biến số độc lập (phương trình a)

$$\delta Q = C_v dT + \ell dV$$

và

$$\delta W = -pdV$$

thì

$$C_v dT + \ell dV - pdV = C_v dT + (\ell - p)dV = 0$$

Trong thí nghiệm của Joule $dT = 0$, nhưng $dV \neq 0$, do đó:

$$\ell = p \quad (1.10)$$

Nếu coi p và T là các biến số độc lập thì có một hàm trạng thái:

$f(p, V, T)$ cho phép viết biểu thức vi phân toàn phần sau:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT$$

Đặt biểu thức dV vừa nhận được vào phương trình (a) cho kết quả:

$$dQ = C_V dT + \ell dV = C_V dT + \ell \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \ell \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT$$

$$dQ = \left[C_V + \ell \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT + \ell \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

So sánh biểu thức vừa nhận được với phương trình (b) trong (1. 9) cho phép viết:

$$C_p = C_V + \ell \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$h = \ell \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Đối với 1 mol khí lý tưởng $pV = RT$ nên:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} \text{ và } \ell = p, \text{ do đó:}$$

$$C_p - C_V = R = 1,987 \text{ cal/mol K} \quad (1. 11)$$

Người ta thường xác định hệ thức $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ với $\gamma > 1$, khi đó:

$$\gamma - 1 = \frac{R}{C_V}$$

Hệ thức (1. 11) nêu lên mối quan hệ giữa nhiệt dung đẳng áp C_p và đẳng tích C_V của 1 mol khí lý tưởng được gọi là hệ thức Mayer. Đối với khí lý tưởng, vì định luật Joule dẫn tới đẳng thức $\ell = p$ nên có thể viết:

$$h = p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Nhưng $V = \frac{RT}{p}$ nên:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{RT}{p} \right)_T = -\frac{RT}{p^2} \Rightarrow h = p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -p \frac{RT}{p^2} = -V$$

$$h = -V \quad (1. 12)$$

b) Công thức Laplace

Giả sử đối với khí lý tưởng có sự biến đổi đoạn nhiệt. Như ta đã biết, một sự biến đổi được gọi là đoạn nhiệt nếu hệ không trao đổi nhiệt với môi trường bên ngoài và, đối với quá trình như vậy, dQ được viết như sau:

$$dQ = C_v dT + \ell dV = 0 \Rightarrow C_v dT = -\ell dV$$

$$dQ = C_p dT + hdp = 0 \Rightarrow C_p dT = -hdp$$

Chia hai vế của phương trình thứ hai tương ứng cho hai vế của phương trình thứ nhất cho kết quả:

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma = \frac{h}{\ell} \frac{dp}{dV}, \text{ nhưng } \frac{h}{\ell} = -\frac{V}{p}, \text{ do đó:}$$

$$\gamma = -\frac{dp}{p} \frac{V}{dV} \text{ hoặc } \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0 \Rightarrow \gamma \ln V + \ln p = 0$$

Lấy tích phân cho kết quả:

$$\ln p + \gamma \ln V = \text{const} \Rightarrow \ln(pV^\gamma) = \text{const}$$

$$pV^\gamma = \text{const} \quad (1.13)$$

Phương trình vừa nhận được mang tên *phương trình Laplace*. Thay tuần tự áp suất p và thể tích V bằng các biểu thức của chúng ở dạng hàm: $p = \frac{RT}{V}$ và $V = \frac{RT}{p}$ vào (1.13) dẫn tới các công thức sau:

$$\frac{RT}{V} V^\gamma = \text{const} \Rightarrow TV^{\gamma-1} = \text{const} \quad (1.14)$$

$$p \left(\frac{RT}{p} \right)^\gamma = \text{const} \Rightarrow T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{const} \text{ hoặc } Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \quad (1.15)$$

Ví dụ 1.1

Trong một động cơ đốt trong, ở lúc bắt đầu nổ khi có áp suất là 2026,5 kPa và đẩy piston với một lực không đổi tương đương với một áp suất bên ngoài là 506,625 kPa và quả piston quét một thể tích là 250 cm³.

- Tính lượng công thực hiện khi nổ đó.
- Tính công suất của động cơ (năng lượng sản ra trong một đơn vị thời gian) gồm 6 xylanh và làm việc 2000 vòng / phút (trong động cơ hai thì cứ hai vòng nổ một lần).

Giải

- Công ở đây là công dẫn nổ (công áp suất-thể tích) và do hệ gồm piston + khí và do hệ thực hiện đối với môi trường bên ngoài nên có dấu âm.

$$W = -p\Delta V,$$

trong đó p là áp suất bên ngoài, ΔV – biến thiên thể tích trong quá trình giãn nở và ở đây $\Delta V = 0,250 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$.

$$W = 506,625 \cdot 10^3 \text{ Pa} \times 0,250 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 126,65625 \text{ J} \sim 127 \text{ J}$$

b. Nếu ký hiệu công suất là P thì:

$$P = \frac{W}{t} = \frac{6 \times 2000 \times 127}{2 \times 60} = 127 \cdot 10^2 \text{ W} = 12,7 \text{ kW}$$

Đáp số: a. $W = -127 \text{ J}$

b. $P = 12,7 \text{ kW}$

1.4 ỨNG DỤNG NGUYÊN LÝ I CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC VÀ HOÁ HỌC

1.4.1 NHIỆT ĐẲNG TÍCH Q_V VÀ NHIỆT ĐẲNG ÁP Q_P

Nói chung, khi một phản ứng hoá học hoặc một quá trình xảy ra nó hấp thụ (phản ứng thu nhiệt) hoặc phát ra (phản ứng tỏa nhiệt) một lượng nhiệt nhất định. Dựa trên nguyên lý I của nhiệt động học có thể tính lượng nhiệt đó, xuất phát từ một số giá trị không lớn của nhiệt thu được từ thực nghiệm. Vấn đề trở nên đơn giản trong hai trường hợp sau:

a) Nhiệt của phản ứng ở thể tích không đổi ($V = \text{constant}$) hoặc nhiệt đẳng tích Q_V

Ở thể tích không đổi các phản ứng có thể xảy ra ở điều kiện sau:

a. Phản ứng trong một bình kín, ví dụ như trong bom nhiệt lượng kế.

b. Khi một phản ứng xảy ra giữa các chất lỏng hoặc giữa các chất lỏng và các chất rắn không có khí thoát ra kèm theo, vì khi đó thể tích thay đổi rất ít hoặc nói ngắn gọn là phản ứng xảy ra giữa các chất ở trạng thái ngưng tụ.

c. Khi phản ứng xảy ra giữa các khí ở nhiệt độ không đổi và không có sự thay đổi tổng số mol như trong phản ứng:



ở đây g ký hiệu trạng thái khí. Nếu viết lại biểu thức nguyên lý I của nhiệt động học:

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - p dV$$

thì ở $V = \text{const}$ công $\delta W = 0$, do đó $dU = \delta Q$ hoặc $\Delta U = Q$. Để thấy được ngay nhiệt trong trường hợp thể tích không đổi người ta thêm chỉ chữ V ở phía dưới, nghĩa là

$$\Delta U = Q_V \quad (1:16)$$

Như vậy nhiệt của phản ứng ở thể tích không đổi bằng biến thiên nội năng và Q_V được gọi là *nhiệt đẳng tích*.

b) Nhiệt của phản ứng hoặc quá trình ở áp suất không đổi $p = \text{const}$ hoặc nhiệt đẳng

áp Q_P

Đa số các phản ứng, nói chung, và các phản ứng sinh học, nói riêng, được tiến hành ở áp suất không đổi, áp suất khí quyển. Chính vì vậy mà, nếu không nói thêm gì đặc biệt, khi nói nhiệt của một phản ứng hoặc quá trình, ta sẽ hiểu là nhiệt đẳng áp. Công trong quá trình đẳng áp được xác định bởi hệ thức:

$$W = -p(V_2 - V_1),$$

trong đó V_1 và V_2 là thể tích của hệ ở trạng thái đầu và trạng thái cuối. Biểu thức của nguyên lý I:

$$\Delta U = Q + W$$

sau khi W được thay thế bằng $-p(V_2 - V_1)$ trở thành:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_p - p(V_2 - V_1)$$

Tương tự như trường hợp trên, nhiệt đẳng áp được ký hiệu bằng Q_p .

$$Q_p = U_2 + pV_2 - U_1 - pV_1$$

$$Q_p = (U + pV)_2 - (U + pV)_1$$

Chỉ số 1 và 2 ký hiệu trạng thái đầu và trạng thái cuối và qua đây ta thấy nhiệt đẳng áp, tương tự như nhiệt đẳng tích, chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối của một hàm số trạng thái $U + pV$. Hàm này được ký hiệu bằng H và được gọi là enthalpy và có thể viết như sau:

$$H = U + pV$$

$$Q_p = \Delta H$$

$$Q_p = \Delta H$$

(1.17)

Cũng như nội năng, enthalpy là đại lượng dung tính

c) *Quan hệ giữa Q_p và Q_v ở cùng nhiệt độ đối với phản ứng giữa các khí lý tưởng*

Bây giờ ta xét quan hệ giữa Q_p và Q_v . Giả sử có phản ứng có các chất khí lý tưởng tham gia:



Trạng thái đầu Trạng thái cuối

Đối với phản ứng trên, ở nhiệt độ không đổi $T = \text{const}$, biến thiên nội năng cũng như biến thiên enthalpy – biến thiên các hàm trạng thái – không phụ thuộc đường đi, nên, nếu hệ đi từ trạng thái đầu được ký hiệu là trạng thái 1, còn trạng thái cuối là 2, có thể viết:

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U$$

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = \Delta U + p\Delta V$$

Cần đánh giá số hạng $p(V_2 - V_1)$. Vì khí là khí lý tưởng, đối với trạng thái đầu và trạng thái cuối, có thể viết:

$$pV_1 = (a + b)RT$$

$$pV_2 = (c + d)RT$$

Lấy phương trình thứ hai trừ phương trình thứ nhất:

$$p(V_2 - V_1) = [(c + d) - (a + b)]RT = \Delta nRT,$$

trong đó $\Delta n = (c + d) - (a + b)$ là biến thiên số mol trong biến đổi được xét và biểu thức $\Delta H = \Delta U + p \Delta V$ trở thành:

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT \quad \text{hoặc} \quad \Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad (1.18)$$

Hệ thức (1.18) chính là hệ thức cần tìm. Dựa trên quan hệ giữa Q_p và Q_v , biết Q_p dễ dàng tính được Q_v và ngược lại. Đối với hệ dị thể, hệ thức hệ gồm cả các pha rắn, lỏng và khí $Q_p = Q_v + \Delta nRT$ luôn luôn đúng vì, trong nhiều trường hợp, có thể coi khí là khí lý tưởng, nhưng Δn chỉ là biến thiên số mol của các chất ở pha khí.

Ví dụ 1.2

Tính công sinh ra ở 25°C khi hoà tan 50 g sắt vào axit clohydric.

- Trong một bình kín.
- Trong một cốc thuỷ tinh hở.

Cho biết $M_{Fe} = 55,847$

Giải

- Trong bình kín $W = 0$, vì $dV = 0$

- Sắt dễ tan trong axit clohydric loãng theo phản ứng: $Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2 \uparrow$

Theo phương trình này thì cứ 1 mol sắt cho ra 1 mol H_2 và số mol sắt tham gia phản ứng bằng số mol khí H_2 thoát ra. $M_{Fe} = 55,847$ và ở đây ta có $\frac{m}{M_{Fe}}$ mol sắt.

Mặt khác, Δn ở đây bằng số mol khí hydro n , nghĩa là $\Delta n = n$ vì ban đầu chưa có hydro, vì vậy, áp dụng công thức tính công do n mol khí lý tưởng tiến hành, có thể viết

$$pV = nRT = \frac{m}{M_{Fe}} RT$$

Thay số và lưu ý là công do hệ sinh ra có dấu âm ta được

$$W = -\frac{50}{55,847} \times 8,314 \times 298 = -2218,178237 \text{ J} = -2,218 \text{ kJ}$$

Hệ tiến hành công, nên công có dấu âm

Đáp số: a. $W = 0$

b. $W = -2,218 \text{ kJ}$

1.4.2 ĐỊNH LUẬT HESS. ENTHALPY TẠO THÀNH VÀ ENTHALPY CHÁY CỦA MỘT CHẤT

a) Định luật Hess

Khi tính nhiệt của phản ứng người ta sử dụng rộng rãi định luật Hess. Định luật này được thiết lập trước nguyên lý I của nhiệt động học. Thực ra, có thể rút ra định luật Hess từ

nguyên lý I của nhiệt động học, vì vậy có thể coi định luật Hess là hệ quả nguyên lý I của nhiệt động học. Định luật Hess được phát biểu (1840) như sau:

Trong mọi quá trình hoá học, nhiệt trao đổi (nhiệt toả ra hoặc hấp thụ) ở áp suất (hoặc thể tích) không đổi không phụ thuộc vào các phản ứng trung gian.

Nhiệt đẳng tích hoặc nhiệt đẳng áp còn được gọi là *hiệu ứng nhiệt*. Ý nghĩa quan trọng của định luật Hess là ở chỗ những hệ quả bổ ích của nó được sử dụng rộng rãi trên thực tiễn vì nó cho phép:

- Tính nhiệt đẳng áp $Q_p = \Delta H$ và nhiệt đẳng tích $Q_v = \Delta U$ cho các quá trình mà đối với chúng thiếu các dữ liệu thực nghiệm
- Tính hiệu ứng nhiệt của các phản ứng xảy ra rất chậm, chậm đến mức không thể xác định được trên thực nghiệm.
- Tính hiệu ứng nhiệt của những phản ứng còn chưa được tiến hành.
- Giảm khối lượng thực nghiệm trong việc xác định hiệu ứng nhiệt đến mức tối thiểu, nghĩa là, xuất phát từ một số dữ liệu hạn chế về nhiệt tạo thành (còn gọi là nhiệt sinh) và nhiệt cháy có thể tính được hiệu ứng nhiệt của rất nhiều phản ứng hoá học hoặc quá trình khác nhau.

b) Enthalpy tạo thành (nhiệt sinh) của một chất ở điều kiện tiêu chuẩn

Định nghĩa: *Enthalpy tạo thành chuẩn được ký hiệu bằng $\Delta H_{298,f}^\circ$ của một hợp chất bằng biến thiên enthalpy kèm theo phản ứng tạo thành một mol chất đó từ các đơn chất ở trạng thái bền nhất, ở nhiệt độ bằng 298 K và áp suất không đổi bằng 1 atm.*

Ký hiệu $\Delta H_{298,f}^\circ$ có chứa chữ f là do chữ formation của tiếng Anh có nghĩa là tạo thành hoặc hình thành. Có người còn gọi nhiệt tạo thành là nhiệt sinh. Ví dụ: Enthalpy tạo thành nước ở dạng hơi là biến thiên enthalpy của quá trình tạo thành nước theo phản ứng: $2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(g)$, xảy ra ở áp suất không đổi. Trong các ký hiệu để chỉ trạng thái của chất dùng chữ g để chỉ trạng thái khí, (từ chữ cái đầu của từ gas của tiếng Anh là khí), chữ l để chỉ trạng thái lỏng (từ chữ cái đầu l của từ liquid là lỏng) và s để chỉ trạng thái rắn (từ chữ cái đầu của từ solid là rắn). Hệ quả của định nghĩa này là nhiệt tạo thành các đơn chất ở dạng thù hình bền nhất của chúng bằng không. Dạng thù hình bền của carbon là graphit (than chì), vì vậy:

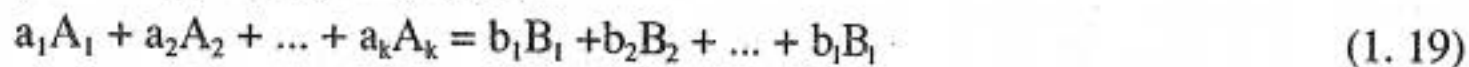
$$\Delta H_{298,f}^\circ(O_2) = 0 \quad \text{và} \quad \Delta H_{298,f}^\circ(C)_{\text{graphit}} = 0; \quad \Delta H_{298,f}^\circ(CO_2)_g = -393,059 \text{ kJ/mol}$$

Lưu ý: Các giá trị nhiệt tạo thành được đưa ra trong phụ lục B

c) Xác định nhiệt của phản ứng, xuất phát từ nhiệt tạo thành

Biết nhiệt tạo thành của các chất tham gia một phản ứng và sản phẩm của phản ứng có thể tính nhiệt của phản ứng đó.

Nếu xét phản ứng ở dạng tổng quát:



có thể dựa trên những số liệu về nhiệt tạo thành của các chất tham gia phản ứng và của sản phẩm phản ứng để tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng được ký hiệu bằng $\Delta H_{298,r}^{\circ}$ ở điều kiện tiêu chuẩn theo công thức :

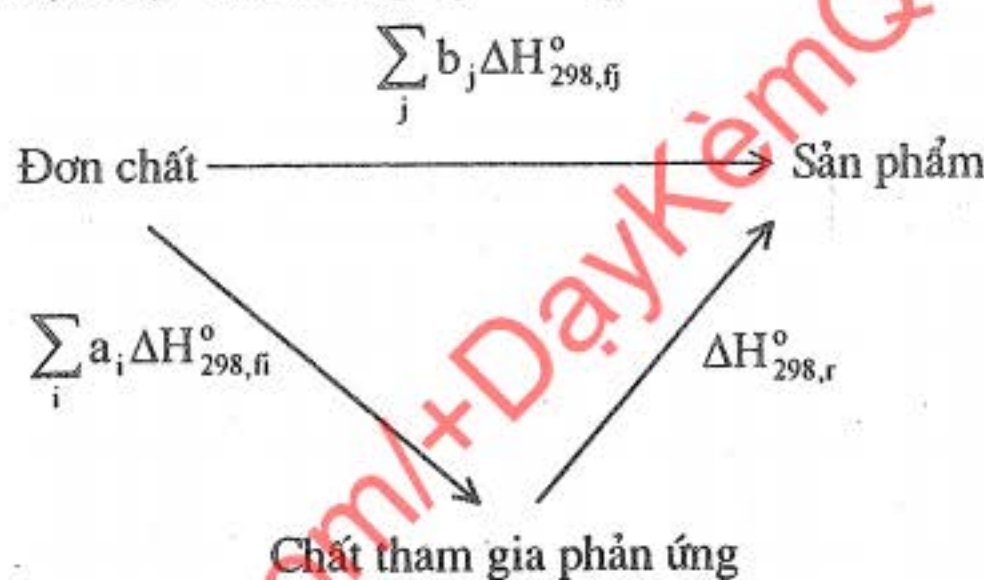
$$\Delta H_{298,r}^{\circ} = \left(\sum_{j=1}^l b_j \Delta H_{298,fj}^{\circ} \right)_{\text{sản phẩm}} - \left(\sum_{i=1}^k a_i \Delta H_{298,fi}^{\circ} \right)_{\text{các chất ban đầu}} \quad (1.20)$$

Ký hiệu $\Delta H_{298,r}^{\circ}$ kèm theo chỉ chữ r phía dưới được lấy từ chữ cái đầu của tiếng Anh reaction có nghĩa là phản ứng. Có thể rút ra công thức (1. 20) và điều này được minh hoạ trên hình 1. 12.

Thật vậy, xuất phát từ các đơn chất có thể:

– Nhận được trực tiếp sản phẩm từ các đơn chất với biến thiên enthalpy là $\sum_j b_j \Delta H_{298,fj}^{\circ}$ (sản phẩm) hoặc theo cách thứ hai, cụ thể là:

– Đầu tiên nhận được chất tham gia phản ứng từ các đơn chất và biến thiên enthalpy



Hình 1. 12 Sơ đồ minh họa quá trình rút ra công thức để tính nhiệt của phản ứng $\Delta H_{298,r}^{\circ}$, xuất phát từ các giá trị nhiệt tạo thành của các chất phản ứng.

ứng với quá trình này là $\sum_i a_i \Delta H_{298,fi}^{\circ}$ (các chất tham gia phản ứng), sau đó các chất tham gia phản ứng tương tác với nhau tạo thành sản phẩm của phản ứng và biến thiên enthalpy hoặc hiệu ứng nhiệt của phản ứng này được ký hiệu bằng $\Delta H_{298,r}^{\circ}$. Dĩ nhiên là các phản ứng, các đơn chất, các chất tham gia phản ứng và sản phẩm của phản ứng đều ở cùng nhiệt độ 298K. Áp dụng định luật Hess cho các phản ứng trên, có thể viết:

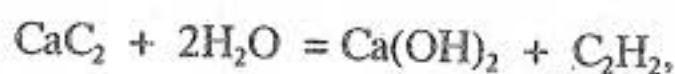
$$\sum_j b_j \Delta H_{298,fj}^{\circ} (\text{sản phẩm}) = \sum_i a_i \Delta H_{298,fi}^{\circ} (\text{các chất tham gia phản ứng}) + \Delta H_{298,r}^{\circ}$$

và rút ra công thức để tính nhiệt phản ứng (1. 20).

Lưu ý: Khi áp dụng công thức (1. 20) luôn nhớ rằng nhiệt tạo thành đơn chất ở điều kiện tiêu chuẩn bằng không.

Ví dụ 1. 3 về áp dụng công thức (1. 20)

Tìm hiệu ứng nhiệt của phản ứng:



cho biết các giá trị nhiệt tạo thành sau đây: (có thể tìm thấy các số liệu này trong bảng II. 1 phụ lục B)

$$\Delta H_{298,f}^\circ (\text{CaC}_2)_s = -62,760 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{298,f}^\circ (\text{H}_2\text{O})_\ell = -285,830 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{298,f}^\circ [\text{Ca(OH)}_2]_s = -986,08 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{298,f}^\circ (\text{C}_2\text{H}_2) = 226,73 \text{ kJ/mol}$$

Giải

Áp dụng công thức (1. 20), có thể viết

$$H_{298,r}^\circ = \Delta H_{298,f}^\circ [\text{Ca(OH)}_2] + \Delta H_{298,f}^\circ (\text{C}_2\text{H}_2) - \Delta H_{298,f}^\circ (\text{CaC}_2) - 2 \Delta H_{298,f}^\circ (\text{H}_2\text{O})$$

Thay số, ta có:

$$H_{298,r}^\circ = (-986,08 + 226,73 + 62,760 + 2 \times 285,830) \text{ kJ} = -124,93 \text{ kJ}$$

Đáp số: $H_{298,r}^\circ = -124,93 \text{ kJ}$

d) *Nhiệt (Enthalpy) cháy của một chất ở điều kiện tiêu chuẩn*

Định nghĩa: *Nhiệt cháy (hoặc enthalpy cháy) của một hợp chất đã cho là biến thiên enthalpy của phản ứng oxy hoá chất đó bằng oxy ở điều kiện tiêu chuẩn và kết quả là tạo thành oxyt cao nhất của các nguyên tố.*

Nhiệt cháy ở điều kiện tiêu chuẩn được ký hiệu bằng $\Delta H_{298,c}^\circ$. Chỉ chữ c ở dưới là từ chữ combustion tiếng Anh có nghĩa là cháy. Đối với các hợp chất hữu cơ thì sản phẩm cháy thường là khí carbonic, hơi nước hoặc nước lỏng. Nếu biết được nhiệt cháy của tất cả các chất tham gia phản ứng (chất đầu cũng như chất cuối) thì dễ dàng tính được nhiệt hoặc biến thiên enthalpy của bản thân phản ứng (nhiều khi chỉ nói là enthalpy của phản ứng) được viết ở dạng tổng quát (1. 19) theo công thức sau:

$$\Delta H_{298,r}^\circ = \left(\sum_{i=1}^k a_i \Delta H_{298,ci}^\circ \right)_{\text{các chất ban đầu}} - \left(\sum_{j=1}^l b_j \Delta H_{298,cj}^\circ \right)_{\text{sản phẩm}} \quad (1. 21)$$

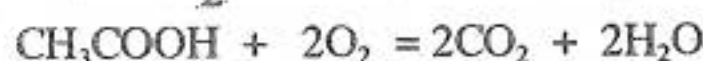
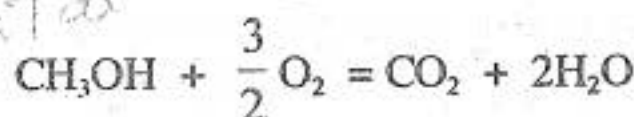
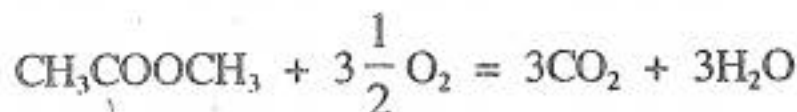
trong đó, tương tự như trong công thức (1. 20) a_i là các hệ số tỷ lượng của các chất tham gia phản ứng, còn b_j – của sản phẩm phản ứng.

Để minh hoạ công thức (1. 21) ta xét phản ứng:



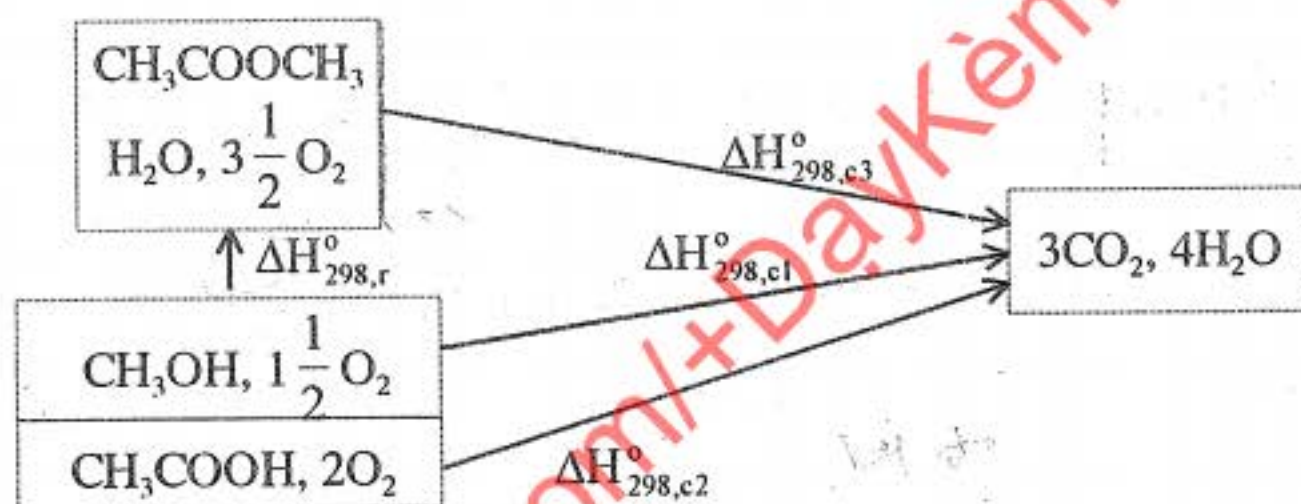
Thật vậy, xuất phát từ các giá trị nhiệt cháy của CH_3OH , CH_3COOH và $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ có thể tính được nhiệt của phản ứng đó.

Các phương trình phản ứng cháy của các chất như sau:



Dựa trên sơ đồ trên hình 1. 13, có thể viết:

$$H_{298,r}^\circ + \Delta H_{298,c3}^\circ = \Delta H_{298,c1}^\circ + \Delta H_{298,c2}^\circ \Rightarrow H_{298,r}^\circ = \Delta H_{298,c1}^\circ + \Delta H_{298,c2}^\circ - \Delta H_{298,c3}^\circ$$



Hình 1. 13 Sơ đồ minh họa quá trình rút ra công thức tính nhiệt của phản ứng dựa trên các dữ liệu về nhiệt cháy

Lưu ý: Khi áp dụng công thức (1. 21) luôn nhớ rằng nhiệt cháy của các oxyt cao nhất như H₂O và CO₂ ở điều kiện tiêu chuẩn bằng không.

Qua ví dụ cụ thể vừa xét, ta thấy công thức (1. 21) đã được rút ra từ ví dụ này, nếu lưu ý $\Delta H_{298,c1}^\circ + \Delta H_{298,c2}^\circ$ là tổng nhiệt cháy của các chất tham gia phản ứng, còn $\Delta H_{298,c3}^\circ$ là tổng nhiệt cháy của sản phẩm phản ứng.

Ví dụ 1. 4

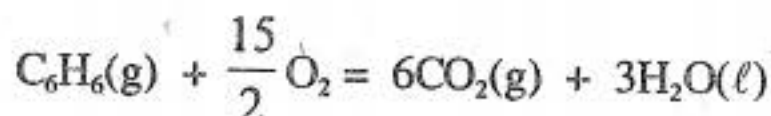
Khi đốt cháy 0,532 g hơi benzen ở 25°C và thể tích không đổi với một lượng oxy dư, toả ra 22475,74 J và nhận được sản phẩm là CO₂ (g) và H₂O (l).

a. Tính nhiệt cháy của benzen ở điều kiện trên

b. Tính ΔH của phản ứng khi đốt cháy 1 mol benzen.

Giải

a. Phương trình của phản ứng cháy C_6H_6 :



$M_{C_6H_6} = 12 \times 6 + 1 \times 6 = 78$. Số mol benzen cháy trong phản ứng nêu ra ở trên được tính từ $n = \frac{0,532}{78}$.

Vậy cứ $\frac{0,532}{78}$ mol C_6H_6 khi cháy toả ra $-22475,746$ J
 1 mol C_6H_6 toả ra $Q_v = \Delta U_{298,c}^\circ$ J

$$\Delta U_{298,c}^\circ (C_6H_6) = -\frac{22475,746 \times 78}{0,532} = -3295316,14 \text{ J} = -3295,316 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$b. \Delta H_T = \Delta U_T + \Delta nRT$$

$$\Delta n = 6 - 1 - \frac{15}{2} = -2,5$$

Thay số

$$\Delta H_{298,c}^\circ = -3295316,14 - 2,5 \times 8,314 \times 298 = -3301510,07 \text{ J} = -3301,51 \text{ kJ}$$

$$\text{Đáp số: a. } \Delta U_{298,c}^\circ = -3295,316 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$b. \Delta H_{298,c}^\circ = -3301,51 \text{ kJ mol}^{-1}$$

1. 4. 3 TÍNH NHIỆT CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HOÁ VÀ LÝ MỘT CÁCH CÓ HỆ THỐNG

Một quá trình hoá lý hoặc phản ứng thường kèm theo hiệu ứng nhiệt. Song song với các ký hiệu trạng thái khí, lỏng và rắn bằng g, l và s tương ứng (hơi là trường hợp riêng của trạng thái khí được ký hiệu bằng v) đã nêu ra ở trên, ở đây ta sẽ dùng các ký hiệu ngắn gọn sau:

vap. – hoá hơi (từ chữ vaporization – sự hoá hơi)

subl. – thăng hoa (sublimation – sự thăng hoa)

fus. – nóng chảy (fusion – sự nóng chảy)

cond – ngưng tụ (condensation – sự ngưng tụ)

dissol. – hoà tan (dissolution – sự hoà tan)

dil. – pha loãng (dilution – sự pha loãng)

dissoc. – phân ly (dissociation – sự phân ly)

neut. – trung hoà (neutrilization – sự trung hoà)

i. – đồng phân hoá (isomerisation – sự đồng phân hoá)

a) Chuyển trạng thái hoặc chuyển pha

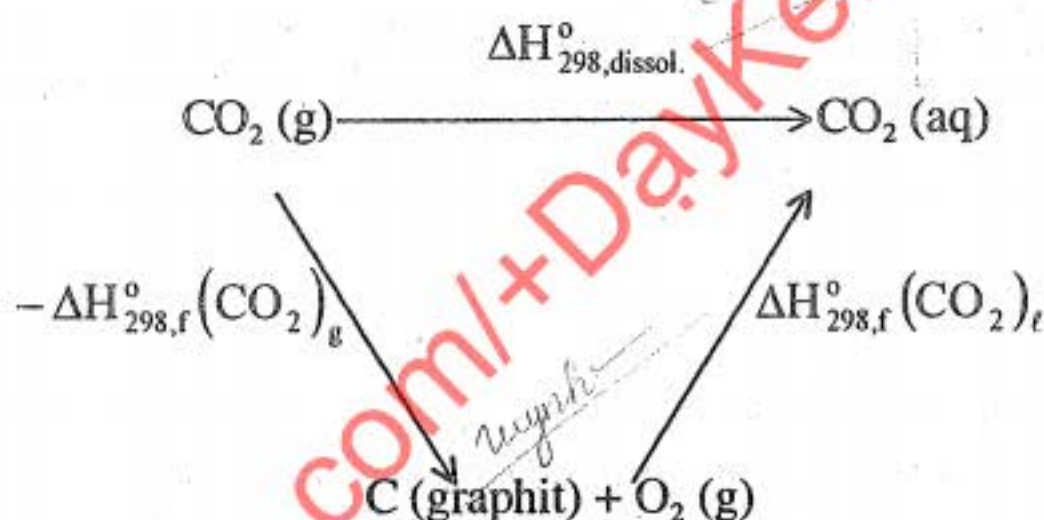
Sự chuyển trạng thái vật lý như hoá hơi, thăng hoa, ngưng tụ, nóng chảy và, đối với chất rắn, chuyển từ dạng thù hình này sang dạng thù hình khác xảy ra thuận nghịch ở áp suất và nhiệt độ không đổi. Nhiệt của quá trình như vậy được gọi là nhiệt ẩn. Ví dụ như quá trình hoá hơi 1 mol nước được biểu diễn như sau:

$\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(v) \quad \Delta H_{\text{vap}}$ hoặc được ký hiệu là L_{vap} (nhiệt hoá hơi riêng được ký hiệu bằng l)

b) Hoà tan

Đó là sự chuyển một chất nguyên chất sang trạng thái dung dịch trong một dung môi. Nhiệt hoà tan được ký hiệu là ΔH_{dissol} . Nước thường được ký hiệu ngắn gọn là aq. Khi đó, sự hoà tan CO_2 trong nước được biểu diễn bằng sơ đồ như trên hình 1. 14

Ví dụ:



Hình 1. 14 Sơ đồ minh họa quá trình tính nhiệt hoà tan.

Từ định luật Hess có thể thấy ngay được rằng nhiệt hoà tan trong trường hợp này được tính theo công thức

$$\Delta H_{298,\text{dissol}}^{\circ} = \Delta H_{298,\text{f}}^{\circ}(\text{CO}_2)_l - \Delta H_{298,\text{f}}^{\circ}(\text{CO}_2)_g$$

Enthalpy tạo thành chuẩn ở trạng thái hoà tan thay đổi theo nồng độ chất tan trong dung dịch. Các giá trị cho ở đây ứng với trạng thái pha loãng vô cùng (một mol chất trong một lượng dung môi rất lớn). Ký hiệu (aq) có nghĩa dung môi là nước và dung dịch là vô cùng loãng. Trong điều kiện như vậy enthalpy hoà tan là một hằng số không phụ thuộc nồng độ.

c) Pha loãng

Pha loãng là quá trình chuyển dung dịch nồng độ cao sang dung dịch có nồng độ nhỏ hơn bằng cách thêm dung môi. Enthalpy pha loãng phụ thuộc vào nồng độ của chất trong dung dịch. Nhiệt pha loãng được ký hiệu là $\Delta H_{298, \text{dil.}}^{\circ}$.

Ví dụ:



d) Sự phân ly thành các ion

Đây là quá trình tạo thành ion từ những phân tử hoà tan. Nhiệt phân ly được ký hiệu bằng $\Delta H_{298, \text{dissoc.}}^{\circ}$.

Ví dụ:

- Phân ly các phân tử nước thành các ion ở 25°C:



- Phân ly axit mạnh trong dung dịch mà dung môi là nước



Khi đó, ta có:

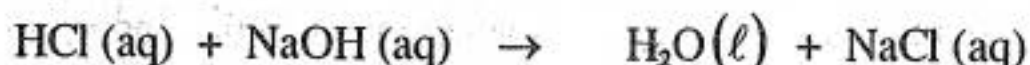


Biến thiên enthalpy ở đây là biến thiên enthalpy của quá trình hoà tan một mol HCl khí trong nước. Trường hợp này là trường hợp đặc trưng cho các axit mạnh và bazơ mạnh. Các axit mạnh và bazơ mạnh phân ly hoàn toàn trong dung dịch nước nên trong nước những phân tử này không tồn tại ở dạng phân tử trung hoà.

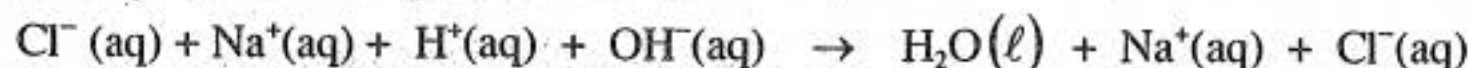
e) Sự trung hoà

- Trong trường hợp trung hoà axit mạnh bằng bazơ mạnh thì thực chất của phản ứng trung hoà là sự tái kết hợp các ion H^+ và OH^- thành phân tử nước.

Ví dụ:



Phản ứng này được viết như sau:



Có thể viết phản ứng trung hoà đơn giản như sau:



Enthalpy trung hoà bằng enthalpy phân ly nước thành các ion với dấu ngược lại.

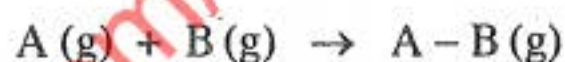
– Trong trường hợp *trung hoà axit yếu bằng bazơ yếu*, sự tái hợp các ion H^+ và OH^- kèm theo sự dịch chuyển cân bằng phân ly ion của axit yếu và bazơ yếu. Khi trung hoà axit mạnh bằng bazơ yếu, hoặc ngược lại, nếu bỏ qua nhiệt hoà tan thì enthalpy trung hoà đo được bằng tổng của hai số hạng: enthalpy của bản thân phản ứng trung hoà và enthalpy phân ly hoàn toàn các axit yếu hoặc bazơ yếu. Chính vì vậy mà nhiệt trung hoà cho không nhiều thông tin về độ mạnh của axit và bazơ.

f) Năng lượng liên kết

– Định nghĩa: *Năng lượng cần phá vỡ (hoặc làm đứt) một liên kết trong phân tử và hai phần của phân tử được tạo thành khi đó được tách xa nhau ra được gọi là năng lượng liên kết.*

Có thể tính năng lượng liên kết cho từng liên kết riêng. Trừ trường hợp phân tử hai nguyên tử, trong đa số trường hợp không thể xác định trực tiếp năng lượng thực của mỗi liên kết hoá học riêng. Có thể xác định năng lượng liên kết từ nhiệt tạo thành và nhiệt cháy của các hợp chất cũng như từ các dữ kiện phổ. Ví dụ như năng lượng thoát ra trong quá trình tạo thành một liên kết cộng hoá trị giữa hai nguyên tử ở trạng thái khí, về giá trị tuyệt đối bằng năng lượng liên kết nhưng có dấu ngược lại. Chính vì vậy mà có thể xác định được năng lượng liên kết sau khi xác định được năng lượng tạo thành liên kết.

Giả sử có hai nguyên tử A và B ở trạng thái khí. Năng lượng tạo thành liên kết bằng biến thiên enthalpy $\Delta H_{(A-B)}$ của phản ứng:



xảy ra ở áp suất bằng 1 atm. và ở nhiệt độ $T = 298K$. $\Delta H_{(A-B)}$ ứng với quá trình tạo một “mol” liên kết A – B có dấu âm và thứ nguyên là kcal/mol. Ở 298K năng lượng liên kết A – B được viết như sau: $\Delta H_{298, (A-B)}^\circ$.

Năng lượng phân ly ứng với phản ứng ngược lại, có nghĩa là sự đứt homolytic hoặc radical theo sơ đồ:



về giá trị tuyệt đối, bằng năng lượng tạo thành liên kết, nhưng có dấu ngược lại. Đó chính là năng lượng cần tiêu tốn để làm đứt liên kết cộng hoá trị, vì vậy mà nó có dấu dương. Năng lượng phân ly này đôi khi đo được trên thực nghiệm, ví dụ như:



$$\Delta H = 104 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta H = 58 \text{ kcal/mol}$$

Trong trường hợp phân tử nhiều nguyên tử, người ta chấp nhận là biến thiên enthalpy của phản ứng tạo thành phân tử như vậy từ các nguyên tố ở trạng thái nguyên tử và khí bằng tổng năng lượng của các liên kết được tạo thành với dấu ngược lại.

Ví dụ:

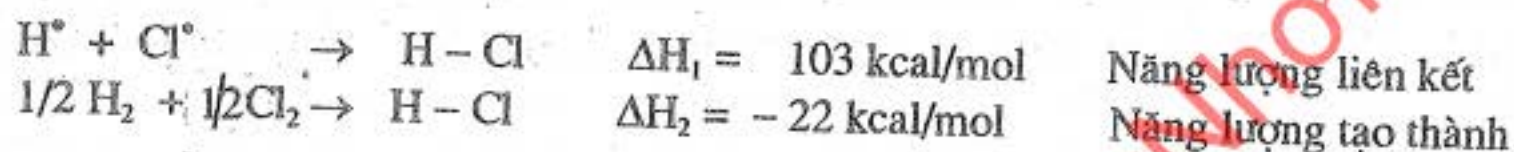
Trong quá trình phản ứng:



tạo thành bốn liên kết C-H, nên:

$$\Delta H_{298,r}^{\circ} = -4 \Delta H_{298,C-H}^{\circ}$$

Cần nhấn mạnh rằng có sự khác nhau giữa enthalpy tạo thành và năng lượng liên kết như trong ví dụ sau:



- Tính năng lượng liên kết

Bây giờ ta thử tính năng lượng liên kết C-H và C-C. Ta tìm nhiệt tạo thành metan và etan từ các nguyên tử bằng cách sử dụng nhiệt của các phản ứng được quy về 0K sau đây.



Tổ hợp các phương trình (I-IV), ta được



Năng lượng phân ly thành các nguyên tử ở 0 K bằng tổng năng lượng tất cả các liên kết trong phân tử.

$$\begin{cases} \Delta H_V^{\circ} = 394,80 \text{ kcal} = 4E_{\text{C-H}}; \\ \Delta H_{VI}^{\circ} = 671,10 \text{ kcal} = E_{\text{C-C}} + 6E_{\text{C-H}}; \end{cases}$$

Giải hệ phương trình hai ẩn số trên ta được

$$E_{\text{C-H}} = 98,70 \text{ kcal/mol};$$

$$E_{\text{C-C}} = 78,90 \text{ kcal/mol}$$

1.5 SỰ PHỤ THUỘC NHIỆT CỦA PHẢN ỨNG VÀO NHIỆT ĐỘ VÀ ĐỊNH LUẬT KIRCHHOFF

Giả sử có một phản ứng hoá học có phương trình ở dạng tổng quát (1. 19) xảy ra ở áp suất và nhiệt độ không đổi ($p = \text{constant}$, $T = \text{constant}$). Khi đó nhiệt của phản ứng này Q_p chính

là biến thiên enthalpy ΔH . Nếu phản ứng đó xảy ra ở nhiệt độ $T + dT$ thì nhiệt của phản ứng bằng $\Delta H + d(\Delta H)$. Một điều rất quan trọng trong thực tiễn hoá học là *phải biết sự phụ thuộc ΔH vào nhiệt độ để có khả năng tính nhiệt của phản ứng ở nhiệt độ khác nhiệt độ tiêu chuẩn*. Để làm được điều đó ta hình dung một chu trình như sau (xem hình 1. 14):

a. Nâng nhiệt độ của các chất i ban đầu tham gia phản ứng tăng thêm lên dT độ. Mỗi chất i ban đầu trong hỗn hợp phản ứng có a_i mol và nhiệt dung mol là $C_{p,i}$ với giả thiết là có k chất ban đầu. Nhiệt lượng cần thiết cung cấp khi đó bằng $\sum_i^k a_i C_{p,i} dT$.

b. Nhận được sản phẩm của phản ứng xảy ra ở nhiệt độ $T + dT$ và hiệu ứng nhiệt với phản ứng này bằng $\Delta H + d\Delta H$,

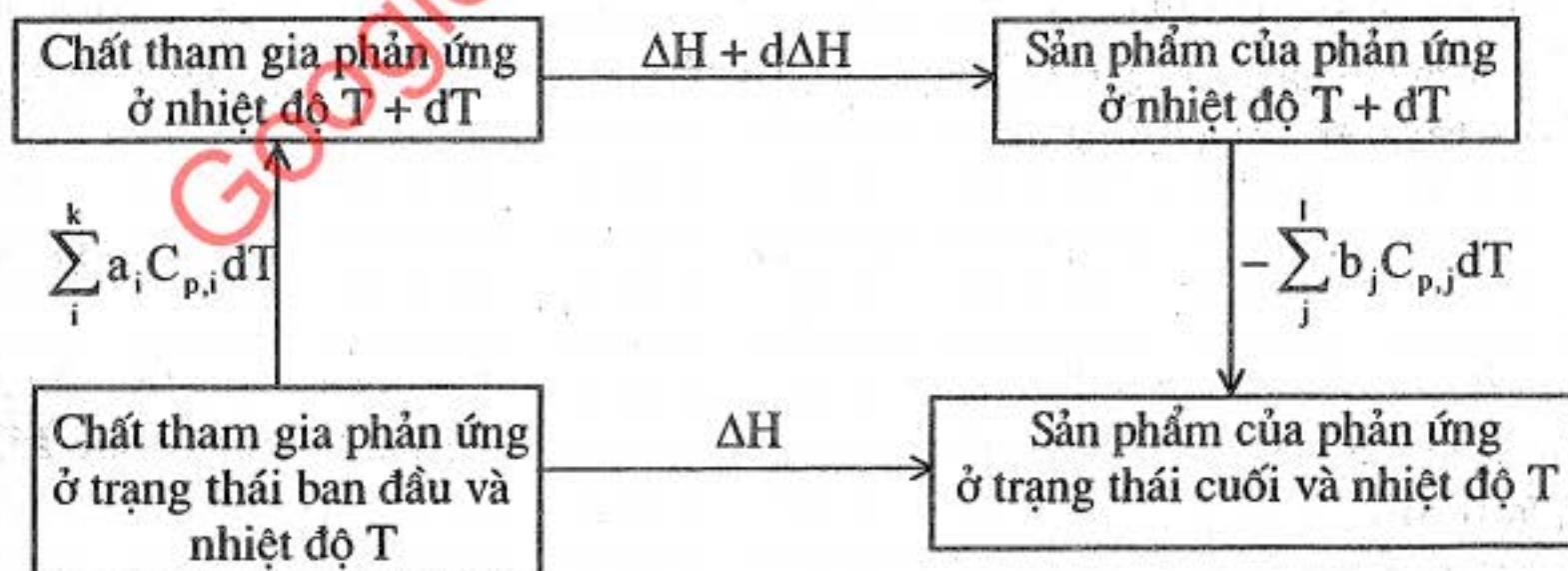
c. Hạ nhiệt độ của sản phẩm của phản ứng xuống dT độ. Ở đây giả thiết là có l sản phẩm của phản ứng và b_j là hệ số tỷ lượng đứng trước sản phẩm thứ j trong phương trình phản ứng. Lượng nhiệt cần lấy đi từ sản phẩm của phản ứng là $-\sum_j^l b_j C_{p,j} dT$.

d. Phản ứng theo chiều nghịch cho kết quả là các sản phẩm của phản ứng tương tác với nhau cho các chất ban đầu. Nhiệt của phản ứng này ở nhiệt độ T là $-\Delta H$.

Quá trình gồm 4 giai đoạn a, b, c, d là một chu trình kín. Trong trường hợp này, nguyên lý I của nhiệt động học cho phép viết:

$$\sum_i^k a_i C_{p,i} dT + \Delta H + d\Delta H - \sum_j^l b_j C_{p,j} dT - \Delta H = 0$$

Nếu ký hiệu $\sum_j^l b_j C_{p,j} - \sum_i^k a_i C_{p,i} = \Delta C_p$ thì biểu thức trên có thể được viết lại như sau:



Hình 1. 14 Sơ đồ minh họa định luật Kirchhoff.

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p \quad (1.22)$$

Từ biểu thức (1.22) rút ra được công thức:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \sum_{j=1}^l b_j C_{p,j} - \sum_{i=1}^k a_i C_{p,i}$$

Cần lưu ý là, trường hợp chung, C_p trong phương trình (1.22) không phải là hằng số mà là hàm của nhiệt độ. Sự phụ thuộc nhiệt dung mol vào nhiệt độ tuân theo một trong hai phương trình sau:

$$\left. \begin{aligned} C_p &= \alpha + \beta T + \gamma T^2 \\ C_p &= \alpha + \beta T + \gamma T^{-2} \end{aligned} \right\} \quad (1.23)$$

Phương trình (1.22) nêu lên sự phụ thuộc nhiệt của phản ứng hoặc quá trình vào nhiệt độ là biểu thức toán của định luật Kirchhoff ở dạng vi phân. Sử dụng phương trình của định luật Kirchhoff ở dạng tích phân tiện lợi hơn, vì, sau khi tích phân trong khoảng nhiệt độ từ T_1 đến T_2 , phương trình:

$$\int_{T_1}^{T_2} d\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

trở thành:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (1.24)$$

Do đó, biết nhiệt của phản ứng ΔH_{T_1} ở nhiệt độ T_1 có thể tính được nhiệt của phản ứng ở nhiệt độ T_2 .

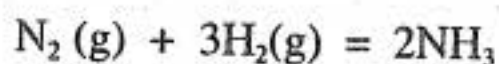
Thường, dựa trên các số liệu về nhiệt tạo thành và nhiệt cháy cho sẵn trong các sách tra cứu hoá lý có thể dễ dàng tính được nhiệt của phản ứng hoặc của một quá trình ở điều kiện tiêu chuẩn $T = 298 \text{ K}$ và $p = 1 \text{ atm}$ nên, để tính hiệu ứng nhiệt ở một nhiệt độ T nào đó, phương trình (1.24) còn hay được dùng ở dạng sau

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (1.24')$$

Lưu ý: ΔH_{T_2} và ΔH_T° trong công thức (1.24) và (1.24') là nhiệt của phản ứng hoặc của quá trình hoá lý, nói chung, nên không thêm chỉ chữ r , nghĩa là không dùng ký hiệu $\Delta H_{T_2,r}$ hoặc $\Delta H_{T,r}^\circ$

Ví dụ 1.5 về áp dụng công thức (1.24')

Ở 25°C phản ứng tổng hợp ammoniac :



có $H_{298,r} = -22,08$ kcal. Tìm biểu thức $\Delta H_{T,r} = f(T)$, nghĩa là tìm phương trình nêu lên sự phụ thuộc nhiệt của phản ứng trên vào nhiệt độ, nếu biết nhiệt dung mol của các chất phản ứng là:

$$C_p(H_2) = 6,85 + 0,28 \cdot 10^{-3} T \quad [\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$$

$$C_p(N_2) = 6,65 + 10^{-3} T \quad [\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$$

$$C_p(NH_3) = 5,92 + 8,96 \times 10^{-3} T \quad [\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$$

Giải

Khi sử dụng công thức (1. 24') ta lưu ý là ΔH_{298} tính theo kcal và nhiệt dung cho ở đây tính theo $\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, nên phải đổi các giá trị nhiệt dung cho ở đây sang $\text{kcal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

$$C_p(H_2) = 6,85 \times 10^{-3} + 0,28 \times 10^{-6} T$$

$$C_p(N_2) = 6,65 \times 10^{-3} + 10^{-6} T$$

$$C_p(NH_3) = 5,92 \times 10^{-3} + 8,96 \times 10^{-6} T$$

và phương trình viết cho $\Delta H_{T,r}$ trong trường hợp này có dạng:

$$\Delta H_{T,r} = \Delta H_{298,r} + \int_{298}^T [2C_p(NH_3) - 3C_p(H_2) - C_p(N_2)] dT$$

$$\Delta H_{T,r} = -22,08 +$$

$$\int_{298}^T [2 \times 5,92 \times 10^{-3} + 2 \times 8,96 \times 10^{-6} T - 3 \times (6,85 \times 10^{-3} + 0,28 \times 10^{-6} T) - 6,65 \times 10^{-3} - 10^{-6}] dT$$

$$\Delta H_{T,r} = -22,08 + \int_{298}^T (-15,36 \times 10^{-3} + 16,08 \times 10^{-6} T) dT = -22,08 - 15,36 \times 10^{-3} T \Big|_{298}^T +$$

$$8,04 \times 10^{-6} T^2 \Big|_{298}^T = -22,08 - 15,36 (T - 298) 10^{-3} + 8,04 (T^2 - 298^2) 10^{-6}$$

$$\Delta H_{T,r} = -22,08 - 15,36 \times 10^{-3} T + 15,36 \times 298 \times 10^{-3} + 8,04 \times 10^{-6} T^2 - 8,04 \times 88804 \times 10^{-6}$$

$$\Delta H_{T,r} = -22,08 - 15,36 \times 10^{-3} T + 4,57728 + 8,04 \times 10^{-6} T^2 - 0,71398416$$

$$\Delta H_{T,r} = -18,21670416 - 15,36 \times 10^{-3} T + 8,04 \times 10^{-6} T^2$$

$$\text{Đáp số: } \Delta H_{T,r} = -18,2167 - 15,36 \times 10^{-3} T + 8,04 \times 10^{-6} T^2$$

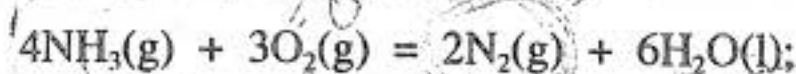
BÀI TẬP CHƯƠNG 1

1. Thế nào là hàm trạng thái? Kiểm tra xem $V = \frac{RT}{p}$ có phải là hàm trạng thái không?

2. Một khí nổ chứa trong xylanh có piston nặng 5 kg. Sau tiếng nổ piston được nâng lên 12 m và nhiệt phát ra là 80 cal. Tính biến thiên nội năng của khí.

Đáp số: $\Delta U = -922,72 \text{ J}$

✓ 3. Khi đốt cháy ammoniac xảy ra phản ứng:



Biết rằng ở 25°C và áp suất 101,325 kPa cứ tạo được 4,89 lít N_2 thì thoát ra 153,06 kJ và $\Delta H_{298,\text{f}}^\circ(\text{H}_2\text{O})_l = -285,83 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tính:

a) $\Delta H_{298,\text{f}}^\circ$ của phản ứng.

b) $\Delta H_{298,\text{f}}^\circ(\text{NH}_3)_\text{g}$

Đáp số: a) $\Delta H_{298,\text{f}}^\circ = -1530,7 \text{ kJ}$

b) $\Delta H_{298,\text{f}}^\circ(\text{NH}_3)_\text{g} = 46,2525 \text{ kJ mol}^{-1}$

✓ 4. Phản ứng tổng cộng xảy ra trong lò cao là:



Tính $\Delta H_{298,\text{f}}^\circ$ của phản ứng:

Cho biết: (xem bảng II. 1 phụ lục B)

$$\Delta H_{298,\text{f}}^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3)_\text{s} = -824,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,\text{f}}^\circ(\text{CO})_\text{g} = -110,525 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,\text{f}}^\circ(\text{CO}_2)_\text{g} = -393,059 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Đáp số: $\Delta H_{298,\text{f}}^\circ = -23,402 \text{ kJ}$

5. Ở 25°C và áp suất 1 atm nhiệt cháy của cyclopropan khí $(\text{CH}_2)_3$ của graphit và của hydro lần lượt bằng:

$$\Delta H_{298,\text{c}}^\circ(\text{cyclopropan}) = -2091,372 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,\text{c}}^\circ(\text{graphit}) = -393,513 \text{ kJ mol}^{-1}$$

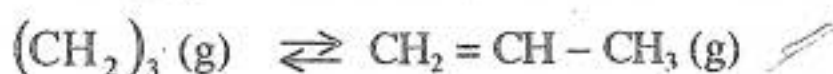
$$\Delta H_{298,c}^{\circ}(\text{H}_2) = -285,838 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Cũng ở điều kiện đó nhiệt sinh (nhiệt tạo thành) $\Delta H_{298,f}^{\circ}$ (propen) của propen khí $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ bằng $20,42 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Tính :

a) $\Delta H_{298,f}^{\circ}$ của cyclopropan khí.

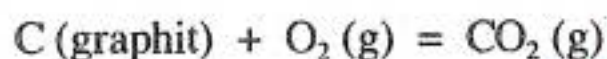
b) $\Delta H_{298,i}^{\circ}$ của phản ứng đồng phân hoá :



Đáp số: a) $\Delta H_{298,f}^{\circ}(\text{CH}_2)_3(\text{g}) = 53,319 \text{ kJ mol}^{-1}$

b) $\Delta H_{298,i}^{\circ}(\text{CH}_2)_3(\text{g}) = -32,899 \text{ kJ mol}^{-1}$

8. Tính $\Delta H_{1500,r}^{\circ}$ của phản ứng :

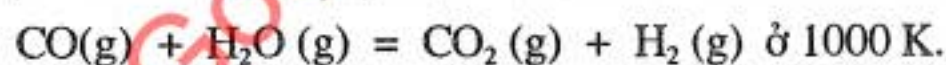


ở 1500 K, cho biết : (xem bảng II. 1 (tiếp 2), phụ lục B)

Chất	$\Delta_f H_{298}^{\circ} [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$C_p^{\circ} [\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}]$
C (graphit)		8,527
O ₂ (g)		29,355
CO ₂ (g)	-393,059	37,11

Đáp số: $\Delta H_{1500,r}^{\circ} = -393,9869 \text{ kJ}$

9. a) Tính $\Delta H_{298,r}^{\circ}$ của phản ứng :



Cho biết: (xem bảng II. 1 (tiếp 2), phụ lục B)

Chất	CO (g)	H ₂ O (v)	CO ₂ (g)
$\Delta H_{298,f}^{\circ} [\text{kJmol}^{-1}]$	-110,525	-241,818	-393,059

g chỉ trạng thái khí, còn v chỉ trạng thái hơi

b) Tìm phương trình nêu lên sự phụ thuộc của $\Delta H_{T,r}^{\circ}$ của phản ứng trên vào nhiệt độ.

Cho biết :

$$C_p(\text{CO})_g = 26,5366 + 7,6830 \times 10^{-3} T - 1,17193 \times 10^{-6} T^2 \quad (\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1})$$

$$C_p(\text{CO}_2)_g = 26,7608 + 42,2584 \times 10^{-3} T - 14,2465 \times 10^{-6} T^2$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}) = 30,2043 + 9,9328 \times 10^{-3} T + 1,1171 \times 10^{-6} T^2$$

$$C_p(\text{H}_2) = 29,0658 - 0,8363 \times 10^{-3} T + 2,0116 \times 10^{-6} T^2$$

c) Tính $\Delta H_{1273,r}^\circ$ của phản ứng trên ở 1000°C

✓ Đáp số: a) $\Delta H_{298,r}^\circ = -40,716 \text{ kJ}$

✓ b) $\Delta H_{T,r}^\circ = -41393,14342 - 0,9143T + 11,90315 \times 10^{-3} T^2 - 4,06 \times 10^{-6} T^3$

✓ c) $\Delta H_{1273,r}^\circ = -31643,4 = 31,6434 \text{ kJ}$

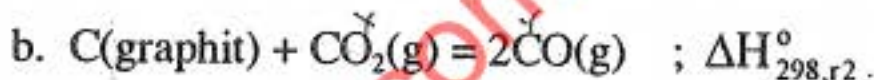
✗ 450 g hơi nước ngưng tụ ở 100°C dưới áp suất không đổi 1 atm. Nhiệt hoá hơi của nước ở nhiệt độ này là 539 cal/g. Tính Q, W và ΔU .

Đáp số: $Q = -242,55 \text{ Kcal} = -1014,83 \text{ kJ}$

$Q + W = \Delta U$ $W = 77,528 \text{ kJ}$

$\Delta U = -937,3 \text{ kJ} = -224 \text{ kcal}$

✗ 9. Tính Q_p và Q_v ở 25°C của phản ứng:



Cho biết: (xem bảng II. 1 (tiếp 2), phụ lục B)

$$\Delta H_{298,f}^\circ(\text{CH}_4)_g = -74,81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -17880 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,f}^\circ(\text{CO}_2)_g = -393,059 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -93943,35564 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,f}^\circ(\text{H}_2\text{O})_v = -241,818 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -57795,8891 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,f}^\circ(\text{CO}) = -110,525 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -26416,10899 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Đáp số: a. $\Delta H_1 = Q_p = -192,055 \text{ kcal}$; $Q_p = Q_v$

b. $\Delta H_2 = Q_p = 41111,2 \text{ cal}$; $Q_v = 40519 \text{ cal}$

10. Người ta điều chế 100 cm^3 dung dịch H_2SO_4 2N và 200 cm^3 dung dịch NaOH 1N.

Cho hai dung dịch trên vào một nhiệt lượng kế có nhiệt dung là $200,64 \text{ JK}^{-1}$. Nhiệt độ ban đầu của nhiệt lượng kế là $22,50^\circ\text{C}$ và nhiệt độ cuối là $30,14^\circ\text{C}$. Tính nhiệt trung hoà ΔH_{neut} 1 mol H_2SO_4 (theo kcal) ở độ pha loãng này.

Cho biết dung dịch tạo thành sau phản ứng có khối lượng riêng và nhiệt dung riêng tương ứng là $\rho = 1,036 \text{ g cm}^{-3}$ và $c_p = 4,0755 \text{ J.K}^{-1}\text{g}^{-1}$. Nhiệt độ ban đầu của các dung dịch H_2SO_4 và NaOH cũng là $22,50^\circ\text{C}$.

Đáp số: $\Delta H_{\text{trung hoà}} = \Delta H_{\text{neutralization}} = -26,407 \text{ kcal}$ (trung hoà là quá trình toả nhiệt nên, theo quy ước về dấu, nhiệt có dấu âm).

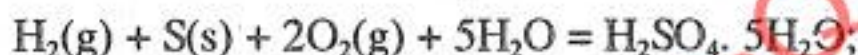
11. Nhiệt trung hoà mol ΔH_{neut} của NaOH với HCl , HF và HCN tương ứng là $-13,77$; $-16,27$ và $-28,85 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Xác định nhiệt phân ly ΔH_{dissoc} của HF và HCN .

Đáp số: $\Delta H_{\text{dissoc}}(\text{HF}) = 2,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$

$\Delta H_{\text{dissoc}}(\text{HCN}) = 10,92 \text{ kcal.mol}^{-1}$

Trong quá trình phân ly hệ thu nhiệt nên, theo quy ước về dấu, nhiệt có dấu dương

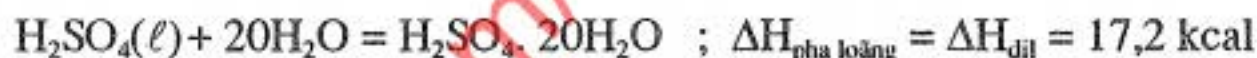
12. a) Tính nhiệt $\Delta H_{298,r}^\circ$ của phản ứng:



Ở đây s chỉ trạng thái rắn

Biết rằng nhiệt tạo thành (nhiệt sinh) của $\text{H}_2\text{SO}_4(\ell)$ là $\Delta H_{298,f}^\circ(\text{H}_2\text{SO}_4)_\ell = -193,75 \text{ kcal.mol}^{-1}$, nhiệt pha loãng với 5 mol nước là $\Delta H_{\text{dil}} = -13,6 \text{ kcal}$.

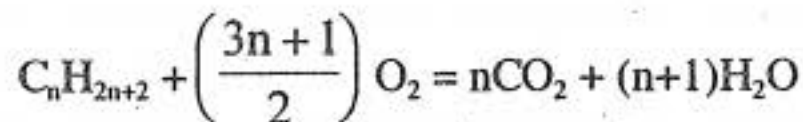
b) Pha loãng dung dịch ở a) để được dung dịch H_2SO_4 , 20 H_2O . Tính nhiệt phát ra ΔH_{dil} của quá trình này, biết :



Đáp số: a) $\Delta H_{298,r}^\circ = -207 \text{ kcal mol}^{-1}$

b) $\Delta H_{\text{dil}} = -3,6 \text{ kcal}$

13. Phản ứng cháy của một hydrocarbon là



$$\Delta H_c = \Delta H_n$$

a) Lập công thức ΔH_n theo các năng lượng liên kết $E_{\text{C-H}}$, $E_{\text{C=O}}$, $E_{\text{C-C}}$, $E_{\text{O=O}}$ và $E_{\text{O-H}}$. Chứng minh rằng ΔH_n có dạng:

$$\Delta H_n = An + B$$

b) Cho biết các giá trị năng lượng liên kết: $E_{\text{O-O}} = 118 \text{ kcal}$; $E_{\text{C-O}} = 191 \text{ kcal}$

$E_{\text{O-H}} = 110 \text{ kcal}$; $E_{\text{C-C}} = 83 \text{ kcal}$

Tính $E_{\text{C-H}}$ và các hằng số A, B, biết rằng nhiệt cháy ΔH_c của metan là

$$\Delta H_c(\text{CH}_4) = -193 \text{ kcal.mol}^{-1}.$$

c) Tính nhiệt cháy $\Delta H_c(\text{C}_2\text{H}_6)$ của etan

Đáp số: a) $\Delta H_n = -146n - 48$

b) $E_{\text{C-H}} = 98,25 \text{ kcal}$

c) $\Delta H_c(\text{C}_2\text{H}_6) = -340 \text{ kcal mol}^{-1}$

14. Tính nhiệt độ t đạt được bởi phản ứng nhiệt nhôm :



Coi rằng nhiệt tổn thất bằng 50%. Nhiệt dung riêng của Fe và Al_2O_3 tương ứng là 0,16 và 0,20 cal.K⁻¹.g⁻¹. Các số liệu cần thiết tra trong bảng II phụ lục B

Đáp số: 2668,78°C

15. Tính biến thiên nội năng của quá trình bay hơi 1 kg nước ở nhiệt độ $T = 423\text{K}$, biết rằng nhiệt bay hơi bằng 2109,2 kJ/kg. Xem hơi là khí lý tưởng và bỏ qua thể tích nước lỏng.

Đáp số: $\Delta U = 1913,81395 \text{ kJ}$

$$W = \frac{1}{\gamma - 1} \Delta T = 1913,81395 \text{ kJ}$$

Chương 2

NGUYÊN LÝ II CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC VÀ ÁP DỤNG NGUYÊN LÝ NÀY VÀO HOÁ HỌC

MỞ ĐẦU

Trong thiên nhiên các biến đổi hoá học hoặc vật lý bao giờ cũng xảy ra theo chiều hướng xác định. Ví dụ như khí chứa trong một thể tích nhất định, khi tiếp xúc với một bình rộng, nó lập tức chiếm ngay toàn bộ thể tích gồm thể tích cũ cộng với thể tích của bình mới và áp suất của khí giảm. Khi hai vật có nhiệt độ tiếp xúc với nhau thì nhiệt sẽ chuyển từ vật nóng hơn sang vật nguội hơn cho tới khi nhiệt độ của hai vật được san bằng. Nếu cho một miếng kẽm vào axit clohydric thì tạo thành clorua kẽm và hydro:



Tất cả các biến đổi trên đều là *tự xảy ra* hoặc được gọi là các *quá trình tự nhiên*. Ngược lại, các quá trình nghịch không tự xảy ra. Ví dụ như khí không tự nén lại, nhiệt không truyền từ vật lạnh sang vật nóng hoặc clorua kẽm tiếp xúc với hydro không chuyển thành axit clohydric và kẽm.

Trong hoá học một vấn đề đặc biệt quan trọng là có được tiêu chuẩn cho phép tiên đoán được xem phản ứng hoá học có thể tự xảy ra hay không và xác định được thành phần của sản phẩm được tạo thành.

Nguyên lý I của nhiệt động học là nguyên lý bảo toàn năng lượng áp dụng cho trường hợp công và nhiệt, nhưng nguyên lý này không loại trừ khả năng nhiệt có thể được truyền từ vật lạnh sang vật nóng, khí có thể tự nén lại. Từ đó ta thấy có những quá trình không mâu thuẫn với nguyên lý I, nhưng không xảy ra trên thực tế. *Nguyên lý I nói lên tính tương đương về mặt định lượng giữa công và nhiệt*, nghĩa là công có thể biến thành nhiệt 100%, còn *nguyên lý II phản ánh tính không tương đương về mặt định tính giữa công và nhiệt*, cụ thể là nhiệt không thể biến thành công 100%. Nhà kỹ sư người Pháp Carnot đã nghiên cứu máy nhiệt và dựa trên cơ sở đó rút ra nguyên lý II của nhiệt động học. Nguyên lý này cho phép rút ra các hàm số mà dùng biến thiên của chúng có thể tiên đoán được chiều hướng diễn biến của quá trình.

2.1 MÁY NHIỆT VÀ CHU TRÌNH CARNOT CỦA MỘT KHÍ LÝ TƯỞNG

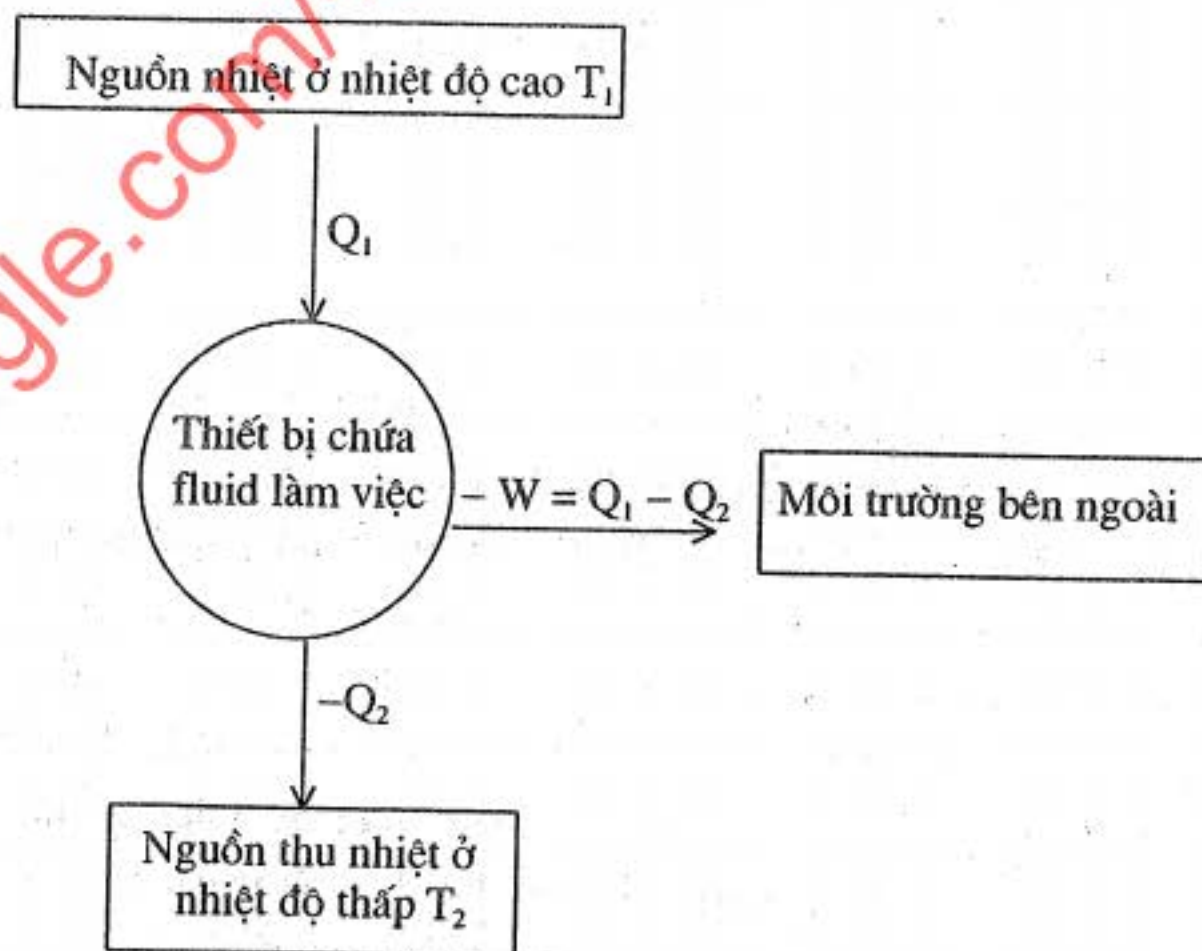
Định nghĩa: Nguồn nhiệt ở nhiệt độ T là một hệ có khả năng nhả nhiệt hoặc hấp thụ nhiệt mà không thay đổi nhiệt độ của nó.

Ta xét sự trao đổi nhiệt giữa hệ và hai nguồn nhiệt I và II tính cho một mol. Người ta dùng thuật ngữ chu trình Carnot để chỉ một biến đổi giả tĩnh kín mà trong đó hệ trao đổi nhiệt với hai nguồn nhiệt có nhiệt độ T_1 và T_2 . Một biến đổi được gọi là *giả tĩnh* nếu nó thoả mãn điều kiện sau:

- Ở mọi thời điểm, hệ ở trạng thái cân bằng. Điều kiện này kéo theo áp suất, nhiệt độ, điện thế và nồng độ phải là đồng nhất. Khi đó biến đổi là một loạt liên tiếp các trạng thái cân bằng,
- Trao đổi nhiệt, năng lượng v.v... với môi trường được thực hiện một cách thuận nghịch.

Tóm lại, có thể nói một biến đổi được gọi là giả tĩnh nếu nó gồm một dãy các trạng thái cân bằng của hệ thực hiện trao đổi thuận nghịch với môi trường bên ngoài. Những biến đổi thuận nghịch duy nhất có khả năng đảm bảo tính thuận nghịch về nhiệt là những biến đổi đẳng nhiệt và đoạn nhiệt. Hơn nữa, tính thuận nghịch cơ học phải được đảm bảo, nghĩa là phải giữ cho áp suất bên trong và bên ngoài bằng nhau.

Máy nhiệt là một thiết bị sử dụng nhiệt để tiến hành công cơ học bằng cách đưa “vật làm việc” qua một chu trình kín. Sơ đồ bố trí các bộ phận của máy nhiệt Carnot như sau: (Xem hình 2.1)



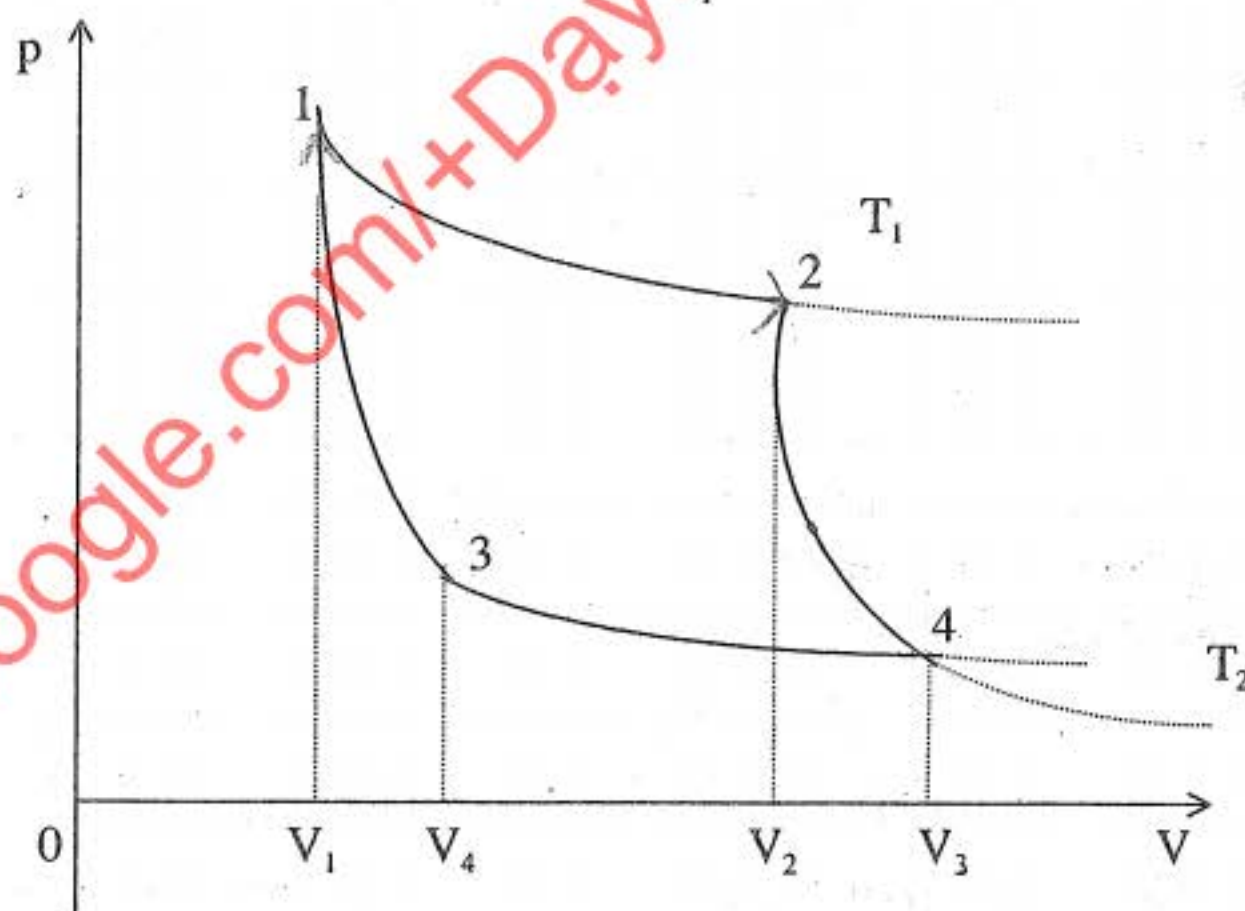
Hình 2.1 Các bộ phận chính của một máy nhiệt.

Các mũi tên trên hình 2. 1 cho thấy máy nhiệt nhận nhiệt Q_1 từ nguồn nhiệt có nhiệt độ cao T_1 , rồi tiến hành công đối với môi trường bên ngoài, trao lượng nhiệt Q_2 cho nguồn thu nhiệt có nhiệt độ thấp hơn T_2 . Theo quy ước về dấu Q_1 có dấu dương, Q_2 có dấu âm và W có dấu âm. Dưới chữ fluid làm việc ở đây ta sẽ hiểu là khí, còn trong trường hợp chung từ fluid được hiểu là lỏng hoặc khí. Ngoài ra còn cần đảm bảo tính thuận nghịch cơ học bằng cách giữ áp suất bên trong và bên ngoài bằng nhau. Bản thân máy nhiệt gồm một xylanh lý tưởng với piston có thể dịch chuyển không có ma sát khi tiến hành công đối với khí. Chu trình làm việc của máy nhiệt Carnot gồm bốn bước sau (xem hình 2. 2).

1. Dãn khí lý tưởng thuận nghịch đẳng nhiệt ở nhiệt độ T_1 của nguồn nhiệt từ trạng thái 1 đến trạng thái 2

Trong quá trình dãn nở piston tiến hành công W_1 (theo quy ước về dấu là âm) đối với môi trường và lượng nhiệt Q_1 được hấp thụ từ nguồn nhiệt có nhiệt độ cao T_1 . Để đảm bảo sự truyền nhiệt là thuận nghịch, nhiệt độ của nguồn nhiệt chỉ cao hơn nhiệt độ của khí một đại lượng vô cùng nhỏ. Biến thiên nội năng của hệ U_1 ứng với quá trình này bằng không $\Delta U_{1 \rightarrow 2} = Q_1 - W_1 = 0$. Công mà máy nhiệt cung cấp bằng lượng nhiệt hấp thụ. Do đó lượng nhiệt hấp thụ từ nguồn nhiệt bằng:

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$



Hình 2. 2 Chu trình làm việc của máy nhiệt Carnot.

2. Dẫn khí lý tưởng thuận nghịch đoạn nhiệt từ trạng thái 2 đến trạng thái 3

Đối với bước này xy lanh và piston được cách ly về mặt nhiệt nên không có sự trao và nhận nhiệt. Sự dẫn nở tiếp tục đến khi nhiệt độ của khí giảm tới T_2 . Trong giai đoạn này nhiệt độ và thể tích của trạng thái đầu và trạng thái cuối liên hệ với nhau bởi hệ thức: (xem lại công thức (1. 14))

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$

Trong bước dẫn nở này piston thực hiện công W đối với môi trường bên ngoài và:

$$\Delta U_2 = -W_2$$

3. Nén khí lý tưởng thuận nghịch đẳng nhiệt từ trạng thái 3 đến trạng thái 4

Trong giai đoạn nén này môi trường bên ngoài tiến hành công W_3 đối với khí hoặc, nói cách khác, hệ nhận công cơ học và lượng nhiệt Q_2 từ khí được trao cho nguồn thu nhiệt. Khi đó, nhiệt độ của khí hạ xuống tới giá trị T_2 . Cần lưu ý rằng Q_2 là lượng nhiệt hệ nhường lại nên có dấu âm và nhiệt độ của nguồn thu nhiệt thấp hơn T_2 một đại lượng vô cùng nhỏ, vì vậy mà sự truyền nhiệt ở đây là thuận nghịch.

$$\Delta U_3 = -Q_2 + W_3$$

$$-Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

4. Giai đoạn cuối cùng là nén khí lý tưởng thuận nghịch đoạn nhiệt từ trạng thái 4 trở về trạng thái 1

Giai đoạn này được đặc trưng bởi hệ thức:

$$\Delta U_4 = W_4$$

$$T_2 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$$

và chu trình được hoàn tất đồng thời khí được đưa về trạng thái ban đầu ở nhiệt độ T_1 . Trong giai đoạn nén đoạn nhiệt này môi trường bên ngoài tiến hành công W đối với khí. So sánh hai biểu thức toán của giai đoạn 2 và giai đoạn 4 rồi chia hai vế tương ứng của hai biểu thức cho nhau, ta có kết quả:

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_4}{V_3}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

Các biểu thức toán của các giai đoạn 1 và 4 cũng có thể được viết lại như sau:

$$\frac{Q_1}{T_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad -\frac{Q_2}{T_2} = R \ln \frac{V_4}{V_3} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Cộng hai vế tương ứng của hai biểu thức vừa nhận được, ta có:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (2.1)$$

Nếu coi Q_1 và Q_2 là các giá trị đại số thì có thể viết lại biểu thức trên như sau:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (2.1')$$

Các hệ thức (2.1) hoặc (2.1') được gọi là hệ thức Clausius. Ngoài ra, đứng về ý nghĩa vật lý, Q_1 và Q_2 chính là lượng nhiệt biến thành công.

$$Q_1 - Q_2 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Hiệu suất η của máy nhiệt được xác định như là tỷ số của lượng nhiệt biến thành công chia cho lượng nhiệt lấy từ nguồn nhiệt, nghĩa là:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Cuối cùng biểu thức hiệu suất của máy nhiệt lý tưởng làm việc theo chu trình Carnot có dạng:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \text{ hoặc } \eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (2.2)$$

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Đại lượng $\frac{Q}{T}$ được gọi là *hiệu nhiệt rút gọn*. Có thể viết tổng đại số của các hiệu nhiệt rút gọn như sau:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (2.3)$$

2.2 ENTROPY VÀ NGUYÊN LÝ II CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC

2.2.1 ENTROPY

Ta hình dung có một chu trình nào đó 1 - 2 - 3 - 4 được tiến hành một cách thuận nghịch như được biểu diễn trên hình 2.3. Bằng các đường cong đẳng nhiệt và các đường cong đoạn nhiệt song song và cách đều nhau bao giờ cũng có thể chia chu trình thực thành một số lớn

các chu trình Carnot sơ đẳng. Khi khoảng cách giữa các đường đoạn nhiệt tiến tới 0 thì tổng các chu trình sơ đẳng tiến tới diện tích của chu trình đã cho.

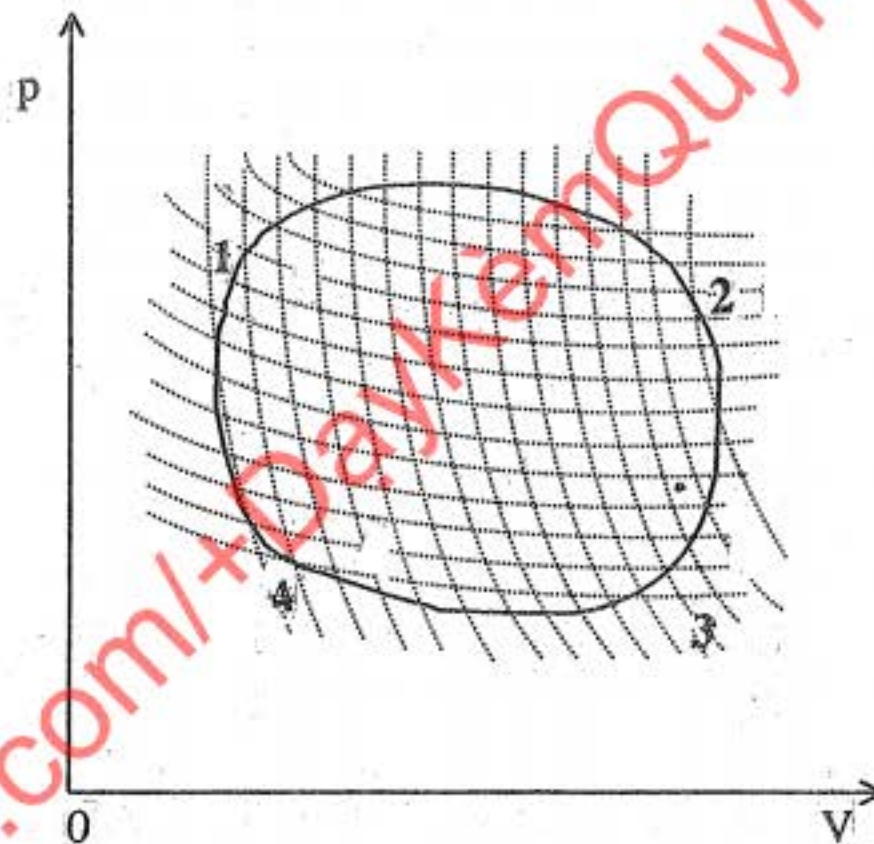
Có thể viết biểu thức tổng nhiệt rút gọn (biểu thức dạng 2. 3) cho mỗi chu trình Carnot sơ đẳng.

Đối với chu trình thứ nhất:

$$\frac{\partial Q_1'}{T_1} + \frac{\partial Q_2'}{T_2} = 0$$

Chu trình thứ hai:

$$\frac{\partial Q_1''}{T_1} + \frac{\partial Q_2''}{T_2} = 0 \text{ và v.v...}$$



Hình 2. 3 Chu trình làm việc của một máy nhiệt thực.

Cần lưu ý tổng các giá trị $\frac{\partial Q}{T}$ là tổng đại số. Tổng tất cả các biểu thức dạng

$$\frac{\partial Q_1}{T_1} + \frac{\partial Q_2}{T_2} \text{ viết cho tất cả các chu trình Carnot sơ đẳng sẽ là: } \sum \frac{\partial Q}{T} = 0$$

Nếu số các chu trình Carnot sơ đẳng tiến tới vô tận thì tổng trên sẽ biến thành tích phân theo vòng khép kín:

$$\left(\oint \frac{\partial Q}{T} \right)_{\text{thuận nghịch}} = 0 \quad \text{hoặc} \quad \left(\oint \frac{\partial Q}{T} \right)_{\text{rev.}} = 0$$

(Chỉ chữ rev. là viết tắt của chữ reversible trong tiếng Anh có nghĩa là thuận nghịch, còn irrev. từ chữ irreversible bất thuận nghịch.)

Về mặt toán học, tích phân theo vòng khép kín bằng không có nghĩa là biểu thức dưới dấu tích phân bằng vi phân toàn phần chính xác của một hàm số nhất định. Hàm này được Clausius đưa ra năm 1865 và được gọi là entropy có ký hiệu là S. Như vậy, có thể viết:

$$\frac{\partial Q_{\text{rev}}}{T} = dS \quad (2.4)$$

Một hệ ở trạng thái bất kỳ có giá trị entropy S xác định và duy nhất cũng như có các giá trị p, V, T, U xác định và duy nhất khác.

Nếu một biến đổi thuận nghịch làm cho hệ chuyển từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 thì, khi đó, biến thiên entropy tương ứng sẽ là:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\partial Q}{T} \quad (2.4')$$

Theo nguyên lý I của nhiệt động học thì biến thiên nội năng của hai quá trình: thuận nghịch và bất thuận nghịch đưa hệ đi từ trạng thái 1 đến trạng thái 2 ứng với hai quá trình sẽ là như nhau vì nội năng là hàm trạng thái. Do đó, có thể viết:

$$dU = \delta Q_{\text{rev.}} - \delta W_{\text{rev.}} = \delta Q_{\text{irrev.}} - \delta W_{\text{irrev.}}$$

Như ta đã biết, công được hệ cung cấp một cách thuận nghịch khi đi từ trạng thái 1 sang trạng thái 2, về giá trị tuyệt đối, bao giờ cũng lớn hơn là công được cung cấp một cách bất thuận nghịch, nên

$$\delta W_{\text{rev.}} > \delta W_{\text{irrev.}}$$

Vì vậy, khi hai trạng thái đầu và trạng thái cuối là như nhau thì, để dU trong hai trường hợp thuận nghịch và bất thuận nghịch có cùng một giá trị, bất đẳng thức:

$$\delta Q_{\text{rev.}} > \delta Q_{\text{irrev.}}$$

phải đúng. Nhưng $\delta Q_{\text{rev.}} = TdS > \delta Q_{\text{irrev.}}$, mà $\left(\int \frac{\partial Q}{T}\right)_{\text{rev}} = 0$, nên $\left(\int \frac{\partial Q}{T}\right)_{\text{irrev.}} < 0$. Có thể

viết biểu thức tổng quát cho cả hai quá trình thuận nghịch và bất thuận nghịch như sau:

$$\left. \begin{aligned} \int \frac{\partial Q}{T} &\leq 0 \\ dS &\geq \frac{\partial Q}{T}; \quad \Delta S = S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\partial Q}{T} \end{aligned} \right\} \quad (2.5)$$

Biểu thức (2. 5) là biểu thức toán nguyên lý II của nhiệt động học, trong đó dấu bằng = ứng với quá trình thuận nghịch, còn dấu bất đẳng thức $>$ hoặc $<$ ứng với quá trình bất thuận nghịch.

2. 2. 2 BIẾN THIÊN ENTROPY LÀ TIÊU CHUẨN TỰ DIỄN BIẾN CỦA QUÁ TRÌNH ĐỐI VỚI HỆ CÔ LẬP

Trong trường hợp hệ đoạn nhiệt $Q = 0$, nghĩa là không có sự trao đổi nhiệt giữa hệ với môi trường xung quanh thì phương trình (2. 5) trở thành:

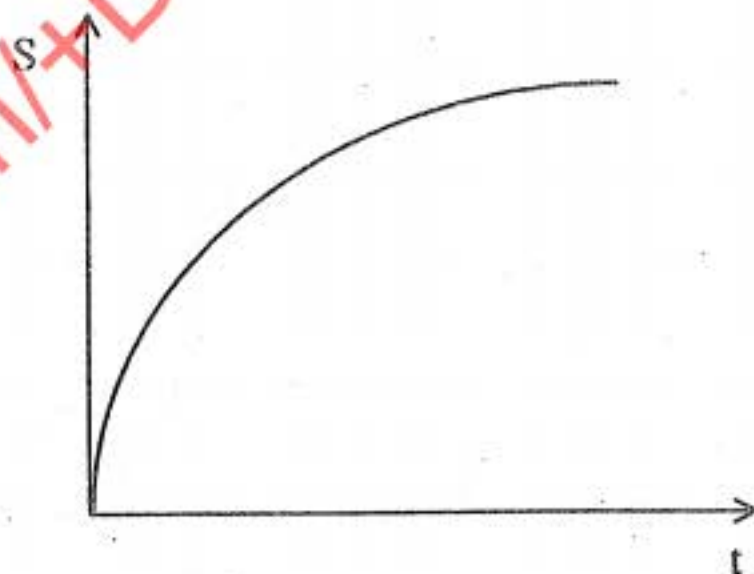
$$dS \geq 0,$$

hoặc ở dạng tích phân:

$$\Delta S \geq 0$$

Vì dấu bằng = ứng với quá trình thuận nghịch và dấu bất đẳng thức $>$ ứng với quá trình bất thuận nghịch nên thấy được ngay là entropy của hệ đoạn nhiệt không đổi trong các quá trình thuận nghịch (cân bằng) và tăng trong các quá trình bất thuận nghịch. Đối với hệ cô lập thì điều này lại càng đúng vì hệ cô lập không trao đổi cả nhiệt lẫn công với môi trường xung quanh.

Như vậy là, bằng cách khảo sát entropy, có thể tiên đoán được chiều hướng diễn biến của quá trình trong hệ cô lập, cụ thể là, trong một hệ cô lập, nếu entropy tăng thì quá trình tự xảy ra như được biểu diễn trên hình 2. 4



Hình 2. 4 Sự thay đổi entropy của hệ cô lập theo thời gian.

Entropy của hệ tăng cho tới khi đạt tới trạng thái cân bằng. Nhiệt động học không xét vấn đề là cân bằng đạt được trong bao lâu. Đối với một thay đổi hữu hạn của entropy thì có ba khả năng có thể xảy ra.

$$\begin{array}{lcl}
 \text{a) } \Delta S > 0 & \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} & \begin{array}{l} \text{Quá trình tự xảy ra và là bất thuận nghịch} \\ \text{Hệ đạt trạng thái cân bằng hoặc còn gọi là} \\ \text{quá trình cân bằng} \end{array} \\
 \text{b) } \Delta S = 0 & & \\
 \text{c) } \Delta S < 0 & \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} & \begin{array}{l} \\ \\ \text{Quá trình không thể xảy ra} \end{array}
 \end{array} \quad (2.6)$$

Khi quá trình tự nhiên xảy ra trong hệ cô lập thì có sự tăng entropy và entropy tăng tới cực đại ở trạng thái cân bằng. Điều kiện cực đại ở đây được xét cho entropy như là hàm của các biến số nhất định như áp suất hơi trên chất lỏng, nồng độ của dung dịch v.v...

Có nhiều cách phát biểu về nguyên lý II của nhiệt động học. Ở đây đưa ra phát biểu về nguyên lý này phù hợp với biểu thức toán (2.5) của nguyên lý đã được đưa ra ở trên:

Có một hàm trạng thái S được gọi là entropy có tính chất sau:



$$dS = \frac{\partial Q_{\text{rev}}}{T} \quad \text{và} \quad dS > \frac{\partial Q_{\text{irrev}}}{T}$$

Trong quá trình bất thuận nghịch entropy của hệ cô lập tăng, còn ở trạng thái cân bằng giữ nguyên không đổi.

Lưu ý: Cần chú ý là, đối với hệ không cô lập, trong một quá trình biến đổi, entropy của hệ hoàn toàn có thể giảm. Sự giảm entropy này của hệ được bù trừ bằng sự tăng entropy của môi trường bên ngoài. Có thể thấy rõ được điều này, nếu kết hợp hệ nghiên cứu với môi trường bên ngoài và, khi đó, hệ cô lập gồm hệ được xét và môi trường bên ngoài.

Biến thiên entropy $\Delta S_{\text{toàn bộ}}$ của hệ toàn bộ bằng tổng biến thiên entropy $\Delta S_{\text{hệ}}$ của hệ và của môi trường bên ngoài, nên có thể viết:

$$\Delta S_{\text{toàn bộ}} = \Delta S_{\text{hệ}} + \Delta S_{\text{môi trường bên ngoài}} \geq 0,$$

trong đó

$$-\Delta S_{\text{hệ}} \leq \Delta S_{\text{môi trường bên ngoài}}$$

Nếu entropy của hệ giảm $\Delta S_{\text{hệ}}$ là âm thì

$$-\Delta S_{\text{hệ}} > 0 \quad \text{và} \quad \Delta S_{\text{môi trường bên ngoài}} > 0$$

Thoạt nhìn, có thể có cảm giác là dùng entropy để giải quyết các vấn đề thực tiễn là một việc khó vì các quá trình xảy ra trong tự nhiên đều là bất thuận nghịch mà trong các biểu thức ứng với quá trình như vậy lại có dấu bất đẳng thức, nên, biết được các đặc tính của quá trình bất thuận nghịch, không thể tính được biến thiên entropy S ứng với quá trình đó. Nhưng, để tính biến thiên entropy, có thể khắc phục được điều này bằng cách coi quá trình nghiên cứu xảy ra thuận nghịch, nghĩa là thay một quá trình bất thuận nghịch bằng một tổ hợp các quá trình thuận nghịch, miễn là đảm bảo trong hai trường hợp, thuận nghịch và bất thuận nghịch, trạng thái đầu và trạng thái cuối là như nhau.

Khi đó biến thiên entropy tính cho tổ hợp các quá trình thuận nghịch bằng biến thiên entropy trong quá trình thuận nghịch vì entropy là hàm trạng thái.

Ví dụ 2.1

Tính biến thiên entropy của quá trình kết tinh benzen chậm đông ở -5°C . Xác định chiều của quá trình. Cho biết:

- Nhiệt độ nóng chảy của benzen $T_{\text{fus, benzen}} = 5^{\circ}\text{C} = 278\text{K}$
- Nhiệt nóng chảy mol của benzen $\Delta H_{278, \text{fus.}} = 2370 \text{ cal/mol}$
- Nhiệt dung mol của benzen lỏng $C_p(\text{C}_6\text{H}_6)_l = 30,3 \text{ cal/mol.K}$
- Nhiệt dung mol của benzen rắn $C_p(\text{C}_6\text{H}_6)_s = 29,3 \text{ cal/mol.K}$

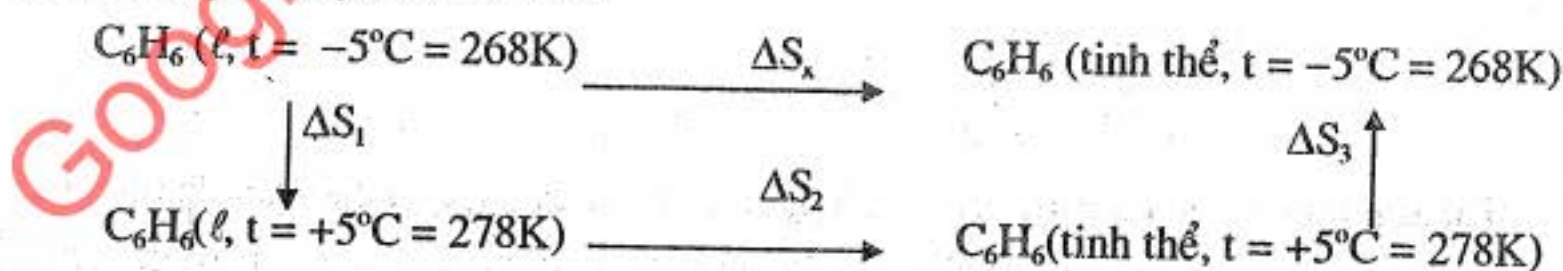
Giải

Quá trình kết tinh benzen chậm đông xảy ra với tốc độ lớn và do đó là quá trình bất thuận nghịch, vì vậy không thể tính biến thiên entropy của quá trình này theo công thức:

$$\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT. \text{ Để tính } \Delta S \text{ cần hình dung quá trình xảy ra thuận nghịch, có}$$

nghĩa là xảy ra vô cùng chậm ở $p = \text{const}$ sao cho ở mỗi thời điểm nhiệt độ của benzen (vật làm việc) trùng với nhiệt độ của nguồn nhiệt, chính xác hơn là khác với nhiệt độ của nguồn nhiệt một đại lượng vô cùng nhỏ. Đầu tiên ta đun nóng benzen thuận nghịch từ -5°C đến $+5^{\circ}\text{C}$. Muốn vậy cho benzen tuần tự tiếp xúc với số lớn nguồn nhiệt với điều kiện là nguồn nhiệt tiếp theo có nhiệt độ lớn hơn nhiệt độ của nguồn nhiệt đứng trước nó với một đại lượng vô cùng nhỏ. Sau đó, cho benzen kết tinh (quá trình này ở $+5^{\circ}\text{C}$ là thuận nghịch) và cuối cùng làm nguội thuận nghịch benzen tinh thể nhận được tới nhiệt độ -5°C .

Sơ đồ các giai đoạn đó như sau:



Vì entropy là hàm trạng thái và biến thiên entropy của hệ không phụ thuộc đường đi, nên nếu trạng thái đầu và trạng thái cuối như nhau, thì biến thiên entropy theo các con đường khác nhau là như nhau và ta có thể viết:

$$\begin{aligned}
 \Delta S_x &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 \\
 \Delta S_1 &= \int_{268}^{278} \frac{C_p(l)}{T} dT = \int_{268}^{278} \frac{30,3}{T} dT = 30,3 \times \ln T \Big|_{268}^{278} = 30,3 \times (\ln 278 - \ln 268)
 \end{aligned}$$

$$\Delta S_1 = 30,3 \times (5,627621114 - 5,59098698) = 30,3 \times 0,036634134 = 1,11001426$$

$$\Delta S_1 = 1,11 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Khi tính ΔS_2 kèm theo quá trình kết tinh cần lưu ý rằng quá trình kết tinh là quá trình thoát nhiệt nên nhiệt có dấu âm, do đó

$$\Delta S_2 = -2370/278 = -8,525179856 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = -8,525 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = \int_{278}^{268} \frac{C_p}{T} dT = \int_{278}^{268} \frac{29,3}{T} dT = 29,3 \ln T \Big|_{278}^{268} = 29,3 \times (5,59098698 - 5,627621114)$$

$$\Delta S_3 = 29,3 \times (-0,036634134) = -1,073380126 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = -1,073 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

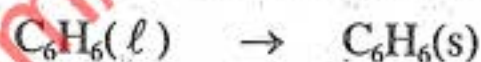
$$\Delta S_x = 1,11 - 8,525 - 1,033 = -8,448 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}. < 0 : \text{không tự xảy ra}$$

Dựa trên kết quả tính toán vừa được tiến hành có thể kết luận nhầm là ở -5°C không phải C_6H_6 lỏng chuyển thành C_6H_6 rắn, mà ngược lại, benzen chuyển từ trạng thái rắn sang trạng thái lỏng. Nhưng kết luận này không đúng vì hệ không phải là hệ cô lập. Muốn hệ trở thành cô lập ta phải đồng thời xét nó với môi trường, có nghĩa là phải kể đến biến thiên entropy của môi trường $\Delta S_{\text{m.t.}}$. Muốn xét khả năng diễn biến của quá trình phải tính

$$\Delta S_{\text{hệ cô lập}} = \Delta S_{\text{phần thuộc hệ}} + \Delta S_{\text{m. trường.}}$$

Để tính $\Delta S_{\text{m. trường}}$ phải biết:

- Lượng nhiệt môi trường nhận hoặc cho.
- Ở nhiệt độ T nào xảy ra sự trao nhiệt hoặc nhận nhiệt. Quá trình:



xảy ra ở $T = 268 \text{ K}$ và ở nhiệt độ này nhiệt toả ra môi trường xung quanh (lượng nhiệt mà môi trường xung quanh hấp thụ) được tính theo công thức của định luật Kirchhoff $\Delta H_T = \Delta H_{278}$

$+ \int_{278}^T \Delta C_p dT$ và áp dụng công thức cho trường hợp này, ta có:

$$\Delta H_{268} = \Delta H_{278} + \int_{278}^{268} \Delta C_p dT = \Delta H_{278} + \int_{278}^{268} [C_p(\text{C}_6\text{H}_6)_s - C_p(\text{C}_6\text{H}_6)_l] dT$$

$$\Delta H_{268} = -2370 + (29,7 - 30,3) \cdot (-10) = (-2370 + 6) \text{ cal.mol}^{-1} = -2364 \text{ cal.mol}^{-1}.$$

Đây là nhiệt được trao cho môi trường và đồng thời cũng là nhiệt mà môi trường nhận được ở 268°C . Môi trường nhận nhiệt nên nhiệt có dấu dương và biến thiên entropy ứng với quá trình nhận nhiệt của môi trường sẽ là:

$$\Delta S_{\text{môi trường}} = \frac{2364}{268} = 8,82089552 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{môi trường}} = 8,82 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{toàn bộ}} = \Delta S_{\text{phản ứng hệ}} + \Delta S_{\text{môi trường}} = -8,448 + 8,82 = 0,372 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$\Delta S > 0$, nên ở 268K và $p = 101325 \text{ N.m}^{-2}$ quá trình:



là có thể tự xảy ra.

2. 3 GIẢI THÍCH ENTROPY TRÊN CƠ SỞ THỐNG KÊ

2. 3. 1 ENTROPY VÀ ĐỘ HỖN Độn TRẠNG THÁI CỦA HỆ

Từ nguyên lý II của nhiệt động học ta thấy:

- Một mặt, vì $dS = \frac{\partial Q}{T}$ nên entropy liên quan đến sự trao đổi nhiệt.
- Mặt khác, biểu thức $\frac{\partial Q_{\text{irrev.}}}{T} < dS$ cho thấy entropy liên quan đến tính bất thuận nghịch (nhắc lại irrev. là ký hiệu ngắn gọn bất thuận nghịch)

Có thể hiểu điều này nếu dựa trên quan niệm về cấu trúc nguyên tử và phân tử của vật chất để xét trạng thái của hệ theo quan điểm *độ trật tự* và *độ hỗn độn* của chuyển động hoặc của trạng thái các hạt tạo thành hệ.

Ví dụ về độ trật tự lý tưởng của cấu trúc phân tử là tinh thể kết tinh đều đặn của đơn chất (như kim loại) ở nhiệt độ gần nhiệt độ không tuyệt đối. Trong tinh thể như vậy các nguyên tử (hoặc phân tử) trong nút mạng lưới không gian tiến hành dao động xung quanh vị trí cân bằng với năng lượng dao động nhỏ nhất (năng lượng dao động zero). Theo Planck, entropy của tinh thể như vậy bằng không (định luật III của nhiệt động học sẽ được giới thiệu ngay sau đây trong mục 2. 5). Khi có sự hấp thụ nhiệt thì trật tự lý tưởng bị phá vỡ. Như vậy là sự cung cấp nhiệt kéo theo sự giảm độ trật tự hoặc tăng độ hỗn độn mà từ hệ thức:

$$\Delta S = \int_0^T \frac{\partial Q}{T}$$

ta cũng thấy khi độ hỗn độn tăng thì entropy của hệ cũng tăng theo. Quá trình cung cấp nhiệt vừa nêu ra được tiến hành trong điều kiện thuận nghịch (dấu bằng trong biểu thức). Nhưng những lập luận vừa nêu ra cho quá trình thuận nghịch cũng đúng cho quá trình bất thuận nghịch vì theo nguyên lý trạng thái đầu và trạng thái cuối thì nếu trạng thái đầu và trạng thái cuối là như nhau thì biến thiên entropy không phụ thuộc vào cách tiến hành quá trình một cách thuận nghịch hoặc bất thuận nghịch để đi từ trạng thái này sang trạng thái kia.

Như vậy, có thể nói tổng quát là entropy của hệ tăng song song với sự tăng độ mất trật tự (hoặc độ hỗn độn) trạng thái phân tử của hệ và về mặt định tính, có thể coi *entropy* như là *thước đo độ mất trật tự hoặc độ hỗn độn trạng thái phân tử của hệ*.

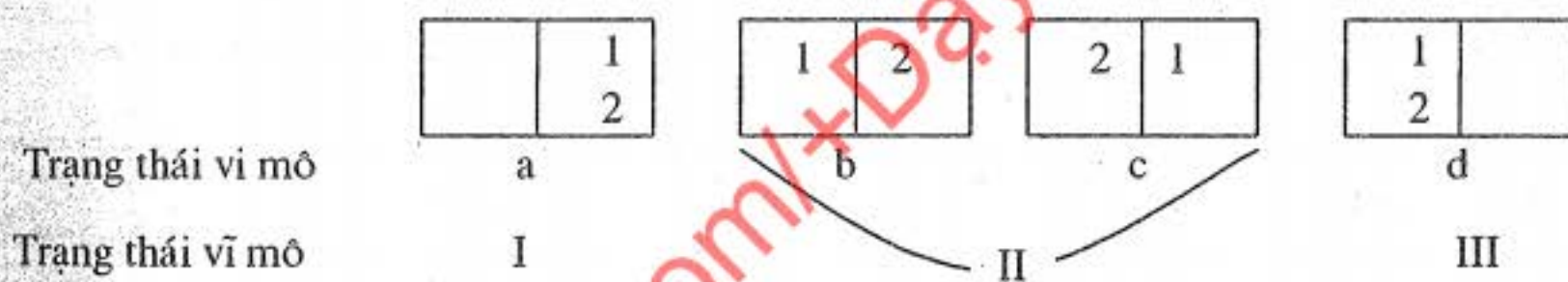
2.3.2 TRẠNG THÁI VĨ MÔ VÀ TRẠNG THÁI VI MÔ

Ta đã đưa ra khái niệm “trạng thái” của hệ được xác định bằng tập hợp các tính chất của nó như nhiệt độ T , áp suất p , thành phần hoá học, thể tích riêng v.v. . . . Trạng thái như vậy của hệ được gọi là *trạng thái vĩ mô*, còn những đại lượng xác định nó được gọi là những *đại lượng vĩ mô*. Khi xác định trạng thái theo cách đó, ở kích thước vĩ mô, đã bỏ qua tốc độ và vị trí của mỗi một trong các nguyên tử hoặc phân tử tạo nên hệ. Áp suất, một đại lượng vĩ mô, phản ánh biến thiên trung bình của động lượng khi các hạt va chạm lên thành bình. Nhiệt độ liên quan đến giá trị trung bình của động năng và phụ thuộc vào sự phân bố tốc độ của các hạt.

Ngược lại, *trạng thái vĩ mô* được xác định, khi biết tất cả những chi tiết liên quan đến từng hạt một như vị trí, xung lượng (động lượng) v.v. . . .

Nói chung, ứng với mỗi trạng thái vĩ mô đã cho có số rất lớn trạng thái vi mô và những trạng thái vi mô này chỉ phân biệt được trên qui mô vĩ mô. Để hiểu mối liên hệ giữa số trạng thái vi mô ứng với số trạng thái vĩ mô ta xét sự phân bố phân tử được đựng trong một bình.

• Cho hai phân tử được đánh số vào bình và chia một cách tương đương bình thành hai khoang. Mỗi khoang được biểu diễn bằng một hình chữ nhật. Nếu có thể theo dõi được những phân tử này thì quan sát được bốn sự phân bố khác nhau có thể có của hai phân tử theo khoang như sau:



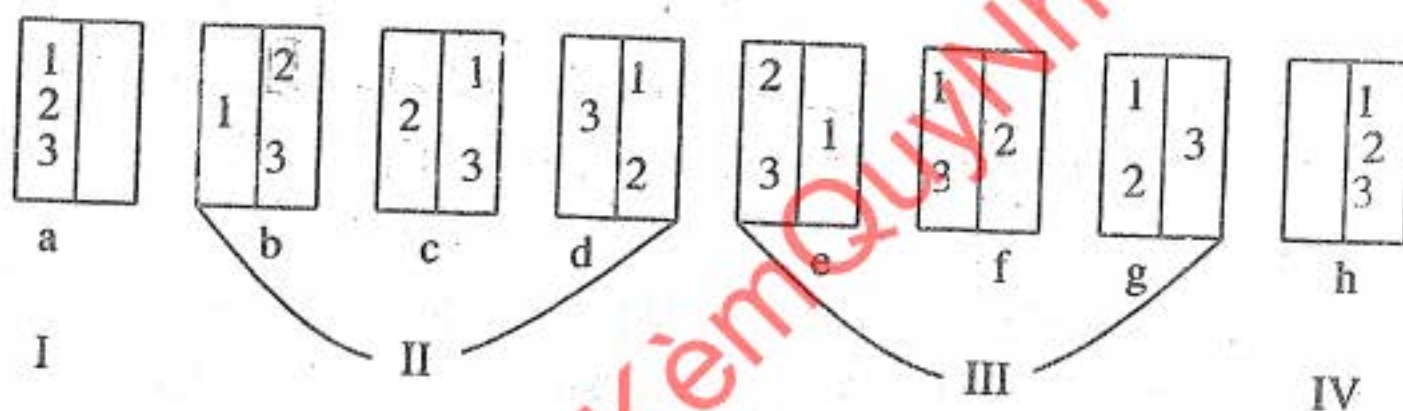
Khi xét sự phân bố phân tử như vậy, Boltzmann chấp nhận là khi một phân tử đi từ một khoang sang khoang khác và đồng thời một phân tử từ khoang thứ hai sang khoang thứ nhất thì phải xét hai trạng thái vĩ mô khác nhau, còn nếu phân tử di chuyển trong một khoang thì không cho trạng thái vĩ mô mới.

Số trạng thái vĩ mô có thể có là: $2^2 = 4$

Trên thực tế hai phân tử là như nhau nên, ở góc độ vĩ mô, các trạng thái vi mô b và c là như nhau, do đó cả thảy có ba trạng thái vĩ mô. Nếu ký hiệu số trạng thái vi mô ứng với một trạng thái vĩ mô là Ω thì Ω được gọi là trọng lượng thống kê của trạng thái vĩ mô, còn $\frac{\Omega}{4}$ cho biết xác suất có được trạng thái đó. Trong ví dụ vừa nêu ra, ta có:

Trạng thái vĩ mô	Trọng lượng thống kê hoặc số trạng thái vĩ mô ứng với một trạng thái vĩ mô
I	1
II	2
III	1

- Nếu đưa ba phân tử vào trong bình, ta có



Số trạng thái vĩ mô là $2^3 = 8$

Số trạng thái vĩ mô là $2^2 = 4$

Trạng thái vĩ mô	$\Omega =$
I	1
II	3
III	3
IV	1

- Trong trường hợp tổng quát ta chia bình chứa N phân tử thành k khoang.

Khi đó số trạng thái vĩ mô sẽ là k^N .

Trong trường hợp này, để xác định một trạng thái vĩ mô, cần xác định số phân tử n_1 trong khoang thứ nhất, số n_2 trong khoang thứ hai và v.v... Khi đó có thể ký hiệu các trạng thái vĩ mô như sau: trạng thái thứ nhất được ký hiệu là I, thứ hai bằng II v.v... Tổng số hoán vị là $N!$. Trong số các hoán vị phải loại trừ các hoán vị không cho trạng thái vĩ mô mới, nghĩa là những hoán vị chỉ đưa tới dịch chuyển phân tử trong từng khoang. Toán học thống kê cho thấy, ứng với một trạng thái vĩ mô như vậy có số trạng thái vĩ mô được xác định bởi công thức:

$$\Omega = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots} \quad (2.7)$$

trong đó $N = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$

Có thể tính số trạng thái vi mô ứng với một trạng thái vĩ mô theo công thức (2. 7). Chẳng hạn như trong ví dụ đã nêu ra, nếu có ba phân tử được phân bố trong hai khoang thì ứng

với trạng thái vĩ mô II hoặc III có $\frac{3!}{1!2!} = \frac{3 \times 2 \times 1}{1 \times 1 \times 2} = 3$ trạng thái vi mô.

2.3.3 XÁC SUẤT NHIỆT ĐỘNG VÀ ENTROPY

a) Xác suất nhiệt động

Cơ sở của nhiệt động học thống kê là giả thiết cho rằng tất cả các hệ vi mô tương thích với điều kiện đã cho, ví dụ như ứng với năng lượng không đổi, về mặt toán học có xác suất như nhau.

Khi tính số trạng thái vi mô ứng với một trạng thái vĩ mô xác định, dễ dàng thấy rằng số trạng thái vi mô Ω ứng với trạng thái vĩ mô là cực đại khi N hạt được phân bố đều trong k khoang, nghĩa là $n_1 = n_2 = n_3 = \dots$. Trong trường hợp đặc biệt tất cả N phân tử được tập trung trong một khoang duy nhất thì số trạng thái vi mô sẽ bằng một:

$$\Omega = \frac{N!}{n!} = 1 \text{ vì khi đó } N = n$$

Có thể liên hệ hai trạng thái vĩ mô vừa nêu ra nếu cho 1 mol khí vào một bình rỗng. Trường hợp thứ nhất là trường hợp khí chiếm toàn bộ thể tích của bình và vì các phân tử chuyển động hỗn độn nên, sau một thời gian, cân bằng được thiết lập và các phân tử được phân bố đều trong bình với số trạng thái vi mô là cực đại. Trường hợp thứ hai là trường hợp khi tất cả các phân tử khí tập trung trong một khoang có thể tích xác định, chẳng hạn như trong 1 cm^3 với số trạng thái vi mô bằng 1. Trên thực tế khó có thể gặp trường hợp thứ hai và xác suất xảy ra trường hợp này dĩ nhiên là rất nhỏ.

Qua ví dụ trên ta thấy xác suất nhiệt động của một trạng thái vĩ mô tỷ lệ thuận với số trạng thái vi mô ứng với trạng thái vĩ mô đó. Người ta gọi số trạng thái vi mô ứng với một trạng thái vĩ mô đã cho là xác suất nhiệt động được ký hiệu là W , khi đó:

$$W = \text{const} \times \Omega$$

Ngoài ra, có thể cho hệ số tỷ lệ bằng 1 và coi W là xác suất tương đối, nghĩa là xác suất của trạng thái đã cho so với xác suất của trạng thái chuẩn nào đó, và viết:

$$W = \Omega = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots} \quad (2. 7')$$

Có thể coi xác suất toán học P như là một phân số, trong đó W là tử số còn mẫu số là số tất cả các trạng thái vi mô có thể có đối với hệ đã cho, nghĩa là:

$$P = \frac{\Omega}{\sum \text{Số trạng thái vi mô có thể có}} \quad (2.8)$$

Theo định nghĩa vừa nêu ra thì xác suất nhiệt động phải được biểu diễn bằng một con số khá lớn. Khi đó, sử dụng công thức gần đúng Stirling $n! = n^n e^{-n}$ áp dụng cho trường hợp giá trị lớn của n , có thể đơn giản biểu thức xác suất nhiệt động để nó không chứa giai thừa nữa.

Lấy logarit hai vế của biểu thức (2.7) cho kết quả:

$$\ln \Omega = N \ln N - \sum n_i \ln n_i$$

Qua đây cũng thấy được rằng định nghĩa xác suất toán học khác định nghĩa xác suất nhiệt động. Tuy vậy, quy tắc cộng và nhân xác suất cũng vẫn có giá trị đối với xác suất nhiệt động. Ví dụ như một hiện tượng có xác suất nhiệt động là Ω_1 , còn một hiện tượng khác, độc lập với nó, có xác suất Ω_2 thì xác suất Ω hai hiện tượng đồng thời xảy ra bằng tích xác suất của hai hiện tượng trên, nghĩa là $\Omega = \Omega_1 \times \Omega_2$.

Bây giờ ta có thể bắt tay vào xét vấn đề mà việc giải quyết nó đã đem lại vinh quang cho nhà vật lý người Áo Ludwig Boltzmann. Đó là thiết lập hệ thức nêu lên mối quan hệ giữa xác suất nhiệt động và entropy.

b) Xác suất nhiệt động và entropy

Theo Boltzmann, ý nghĩa thống kê của nguyên lý II của nhiệt động học là ở chỗ quá trình trong hệ cô lập chủ yếu tiến triển theo hướng xác suất nhiệt động có giá trị lớn hơn cả. Nói cách khác là *trên quy mô vi mô, hệ có xu hướng chuyển sang trạng thái mà khi thực hiện nó, xác suất nhiệt động là lớn nhất.*

Như vậy là định luật II của nhiệt động học không có ý nghĩa tuyệt đối như định luật I. Ví dụ như việc tự tạo thành trạng thái không cân bằng như khí tự nén lại không phải là tuyệt đối không thể xảy ra mà đơn giản là xác suất nhiệt động để thực hiện được những trạng thái như vậy là rất nhỏ và số trạng thái vi mô ứng với chúng rất nhỏ. Tuy nhiên, không loại trừ khả năng thực tại của những trạng thái đó. Đối với hệ cô lập, một mặt, *hệ tự tiến triển theo hướng tăng xác suất nhiệt động và trạng thái cân bằng ứng với số trạng thái vi mô là cực đại.* Mặt khác, *entropy của hệ cô lập cũng thay đổi như vậy và do đó mà có mối liên hệ giữa S và Ω , hoặc, nói cách khác, entropy là hàm của xác suất nhiệt động, nên có thể viết $S = f(W)$.*

Để thiết lập dạng của hàm này, ta xét hai hệ độc lập với các xác suất w_1 và w_2 . Nếu lập từ các hệ này một hệ phức tạp thì xác suất nhiệt động W của hệ mới, như ta đã biết, được xác định bởi biểu thức:

$$W = w_1 \times w_2$$

Entropy của hệ xét riêng:

$$S_1 = f(w_1); \quad S_2 = f(w_2)$$

Vì entropy là đại lượng dung tính nên nó mang tính chất cộng tính. Do đó, có thể viết:

$$S = S_1 + S_2 \quad \text{hoặc} \quad f(W) = f(w_1) + f(w_2)$$

Nhưng do $W = w_1 \times w_2$, nên:

$$f(W) = f(w_1 \times w_2) = f(w_1) + f(w_2) \quad (2.9)$$

Quan sát các biểu thức (2.9) có thể thấy ngay được rằng entropy là hàm logarit của xác suất nhiệt động vì logarit của một tích bằng tổng logarit của các thừa số và biểu thức (2.9) cho thấy có thể viết ngay biểu thức nêu lên mối liên hệ giữa entropy và xác suất nhiệt động (chính xác tới một hằng số k)

$$S = k \ln W \quad (2.10)$$

Bây giờ ta sẽ chứng tỏ rằng giữa hằng số k sẽ được ký hiệu là k_B (được gọi là hằng số Boltzmann) và hằng số khí R có mối liên hệ xác định như sau:

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38054 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \quad (2.11)$$

Về mặt toán học, có thể tìm mối liên hệ giữa entropy và xác suất nhiệt động một cách nghiêm ngặt hơn. Muốn vậy, đầu tiên ta vi phân phương trình (2.9) theo w_1

$$w_2 f'(w_1 w_2) = f'(w_1); \quad f'(w_1 w_2) = \frac{f'(w_1)}{w_2}$$

sau đó vi phân kết quả nhận được theo w_2 :

$$w_1 f''(w_1 w_2) = -\frac{f'(w_1)}{w_2^2}$$

Nhưng $f'(w_1) = w_2 f'(w_1 w_2)$, nên, trong tử số của vế phải của phương trình vừa nhận được, ta thay $f'(w_1)$ bằng $w_2 f'(w_1 w_2)$ và có:

$$w_1 f''(w_1 w_2) = -\frac{w_2 f'(w_1 w_2)}{w_2^2} \Rightarrow w_1 f''(w_1 w_2) = -\frac{f'(w_1 w_2)}{w_2}$$

$$f'(w_1 w_2) + w_1 w_2 f''(w_1 w_2) = 0 \quad \text{hoặc} \quad f'(W) + W f''(W) = 0$$

Có thể viết lại phương trình vừa nhận được như sau:

$$\frac{f''(W)}{f'(W)} dW = -\frac{dW}{W}$$

Sau khi lấy tích phân

$$\ln f'(W) = -\ln W + \ln k = \ln \frac{k}{W},$$

trong đó $\ln k$ là hằng số tích phân. Vì trong biểu thức $\ln f'(W) = \ln \frac{k}{W}$ hai giá trị logarit bằng nhau nên biểu thức dưới logarit cũng phải bằng nhau, do đó

$$f'(W) = \frac{k}{W}$$

Sau khi nhân hai vế của biểu thức trên với dW

$$f'(W)dW = k \frac{dW}{W}$$

rồi tích phân lần nữa, ta được:

$$f(W) = k \ln W + \text{const}$$

$$S = k \ln W + \text{const}$$

Nhưng do:

$$S = S_1 + S_2$$

$$f(W) = f(w_1) + f(w_2) + \text{const}$$

nên hằng số tích phân ở đây bằng 0 và cuối cùng, ta có:

$$S = k \ln W$$

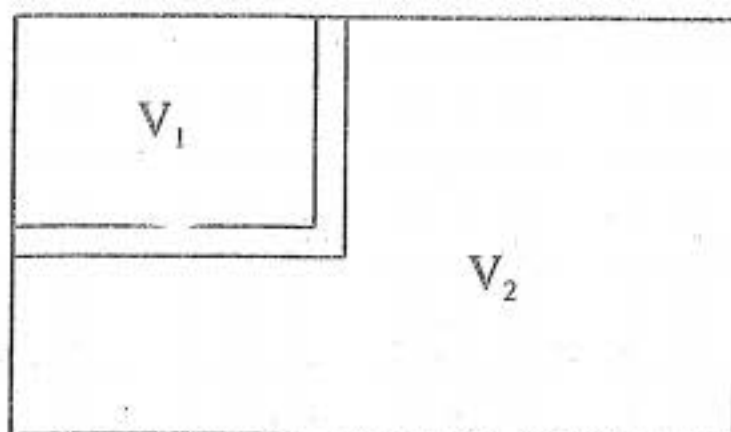
Phương trình (2. 10) thiết lập mối liên hệ giữa entropy và xác suất nhiệt động được gọi là phương trình Boltzmann. Phương trình (2. 10) này là cơ sở của nhiệt động học thống kê.

Đúng ra mà nói, hằng số k trong phương trình (2. 10) là tùy tiện, nhưng nên chọn nó sao cho entropy xác định theo phương trình Boltzmann trùng với entropy “nhiệt động” được xác định theo định luật II của nhiệt động học. Muốn thế ta xét quá trình giãn nở đẳng nhiệt từ thể tích V_1 đến thể tích V_2 như được biểu diễn trên hình 2. 5. Từ hình 2. 5 cũng thấy ngay được rằng tỷ số xác suất w_2 một phân tử có ở thể tích V_2 chia cho xác suất w_1 phân tử đó có ở thể tích V_1 bằng tỷ số của hai thể tích, nghĩa là $\frac{w_2}{w_1} = \frac{V_2}{V_1}$. Nếu có hai phân tử thì tỷ số xác suất

hai phân tử đó có trong thể tích V_1 và V_2 sẽ là $\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^2$. Rõ ràng là, đối với 1 mol khí, có thể viết:

$$\frac{W_1}{W_2} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{N_A},$$

trong đó N_A là số Avogadro và, như ta đã biết, $N_A = 6,002252 \times 10^{23}$.



Hình 2. 5 Minh họa quan hệ giữa xác suất phân tử có trong phần tử thể tích V_1 và W_2 là xác suất mà phân tử đó có trong phần tử thể tích V_2 .

Theo công thức Boltzmann:

- entropy S_1 của 1 mol khí chiếm thể tích V_1 bằng $S_1 = k_B \ln W_1$
- entropy S_2 của 1 mol khí chiếm thể tích V_2 bằng $S_2 = k_B \ln W_2$

Biến thiên entropy ΔS trong quá trình 1 mol khí dẫn nở từ thể tích V_1 đến V_2 sẽ là:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k_B \ln \frac{W_2}{W_1}$$

hoặc

$$\Delta S = S_2 - S_1 = N_A k_B \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Mặt khác, biến thiên entropy trong quá trình dẫn đẳng nhiệt 1 mol khí từ thể tích V_1 đến thể tích V_2 được tính theo công thức:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Vì vậy, để biến thiên entropy được tính theo xác suất thống kê trùng với biến thiên entropy “nhiệt động” thì:

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38054 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

và ta nhận được công thức (2. 11). Như đã nói ở trên, hằng số k được xác định như vậy được gọi là hằng số Boltzmann được ký hiệu là k_B .

Ta thấy, khi số trạng thái vi mô liên quan đến trạng thái vĩ mô của hệ tăng thì entropy tăng.

Về mặt định tính, ta đã giải thích entropy của hệ như là thước đo độ hỗn độn trạng thái của nó. Bây giờ lại thấy, về mặt định lượng, thước đo độ hỗn độn của hệ là xác suất nhiệt động hoặc số trạng thái vi mô. Theo quan điểm này thì tất cả những thay đổi xảy ra trong hệ liên quan đến hấp thụ nhiệt như đun nóng, nóng chảy, hoá hơi v.v... liên quan đến sự tăng xác suất nhiệt động, tăng số trạng thái vi mô. Số trạng thái vi mô lớn hơn này ứng với trạng thái vĩ mô mới.

Như vậy là, sử dụng công thức Boltzmann, có thể tính biến thiên entropy của hệ trong quá trình liên quan đến truyền nhiệt.

2.4 TÍNH BIẾN THIÊN ENTROPY CHO MỘT SỐ QUÁ TRÌNH

Tất cả những tính toán biến thiên entropy đều xuất phát từ định nghĩa và ý nghĩa của entropy. Ta xét tính biến thiên entropy cho một số quá trình điển hình. Chúng có thể là cơ sở để tính biến thiên entropy cho những quá trình phức tạp hơn.

2.4.1 BIẾN THIÊN ENTROPY TRONG QUÁ TRÌNH THAY ĐỔI TRẠNG THÁI CỦA CHẤT NGUYÊN CHẤT

Xét sự thay đổi trạng thái vật lý (hoặc biến đổi pha) của một lượng chất nhất định (được tính bằng mol hoặc bằng đơn vị khối lượng như gram hoặc kilogram v.v...) xảy ra thuận nghịch ở áp suất không đổi. Trong quá trình biến đổi pha, nhiệt độ không đổi $T_{\text{biến đổi pha}} = \text{const}$. Nếu có n mol (hoặc m gram hoặc kilogram) chất thay đổi pha thì biến thiên entropy trong quá trình đó được tính theo công thức sau:

$$\Delta S = \frac{n \times L}{T_{\text{biến đổi pha}}} \quad \text{hoặc} \quad \Delta S = \frac{m \times \ell}{T_{\text{biến đổi pha}}}, \quad (2.12)$$

trong đó $T_{\text{biến đổi pha}}$ là nhiệt độ biến đổi pha;

L – nhiệt chuyển pha mol;

ℓ – nhiệt chuyển pha riêng.

Phương trình (2.12) được áp dụng để tính biến thiên entropy cho các quá trình biến đổi giữa hai pha nói chung như thăng hoa, hoá hơi, nóng chảy, chuyển từ một dạng thù hình này của một chất rắn sang dạng thù hình khác v.v...

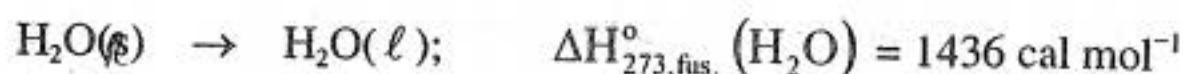
Tuy đã nói trong chương 1, nhưng ở đây cũng nhắc lại rằng nhiệt nóng chảy được ký hiệu kèm theo chỉ chữ fus., hoá hơi – vap., thăng hoa – subl.

Ví dụ 2.2

Tính biến thiên entropy khi 1 mol nước đá tan ở 0°C và ở áp suất khí quyển, biết rằng nhiệt nóng chảy mol của nước đá ở điều kiện đã cho là $\Delta H_{273, \text{fus.}}^\circ = 1436 \text{ cal mol}^{-1}$

Giải

Quá trình được biểu diễn như sau:



Biến thiên entropy ΔS là dương và ứng với trạng thái ban đầu có trật tự hơn là trạng thái cuối và quá trình nóng chảy của chất nguyên chất xảy ra ở nhiệt độ không đổi nên có thể tính biến thiên entropy theo công thức (2. 12):

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{fus.}}(\text{H}_2\text{O})}{T_{\text{fus.}}(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1436 \text{ cal/mol}}{273,15\text{K}} = 5,257 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

2.4.2 BIẾN THIÊN ENTROPY CỦA CHẤT NGUYÊN CHẤT THEO NHIỆT ĐỘ

Ta tính biến thiên entropy của chất nguyên chất khi nhiệt độ của nó thay đổi mà không có sự biến đổi pha và sự biến đổi xảy ra ở áp suất không đổi. Vì nhiệt độ thay đổi nên phải viết entropy ở dạng vi phân:

$$dS = \frac{\partial Q_{\text{rev.}}}{T}$$

Khi nhiệt độ thay đổi, có thể tiến hành biến đổi một cách thuận nghịch và trong trường hợp áp suất không đổi, nhiệt là hàm trạng thái nên có thể viết:

$$dQ_{\text{rev.}} = dQ_{\text{irrev.}} = C_p dT, \text{ do đó:}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_p}{T} dT \quad \text{hoặc} \quad \int_{T_1}^{T_2} \frac{mc_p}{T} dT,$$

trong đó:

n và m là khối lượng chất tính bằng số mol hoặc bằng đơn vị khối lượng (gram hoặc kilogram ...) tương ứng, còn C là nhiệt dung mol và c – nhiệt dung riêng.

Trong trường hợp thay đổi nhiệt độ xảy ra ở thể tích không đổi, cũng có thể viết biểu thức tương tự:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_v}{T} dT \quad \text{hoặc} \quad \int_{T_1}^{T_2} \frac{mc_v}{T} dT,$$

Ở áp suất (hoặc thể tích) không đổi, trong khoảng nhiệt độ được xét, khi nhiệt dung là hằng số, ta có:

$$\begin{cases} \Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}; & \Delta S = mc_p \ln \frac{T_2}{T_1} & \text{ở áp suất không đổi và} \\ \Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} & \Delta S = mc_v \ln \frac{T_2}{T_1} & \text{ở thể tích không đổi} \end{cases} \quad (2.13)$$

Nếu có sự đun nóng entropy tăng $\Delta S > 0$ vì $T_2 > T_1$

Khi có sự làm nguội entropy giảm $\Delta S < 0$ vì $T_2 < T_1$

2.4.3 TÍNH BIẾN THIÊN ENTROPY GẮN VỚI DẪN ĐẲNG NHIỆT CỦA KHÍ LÝ TƯỞNG

Giả sử ở nhiệt độ không đổi, có n mol khí chuyển từ thể tích V_1 sang thể tích V_2 và $V_2 > V_1$. Cần tính biến thiên entropy $\Delta S = \frac{Q_{\text{rev.}}}{T}$ của quá trình này.

Theo định luật Joule, nội năng của khí lý tưởng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, nên, ở nhiệt độ không đổi, $\Delta U = 0$. Từ đó

$$\Delta U = W_{\text{rev.}} + Q_{\text{rev.}} = 0$$

Do đó

$$\Delta S = -\frac{W_{\text{rev.}}}{T}$$

Như đã thấy ở trên, công trong quá trình dẫn đẳng nhiệt thuận nghịch của khí lý tưởng:

$$W_{\text{rev.}} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1},$$

do đó

$$\Delta S = -\frac{W_{\text{rev.}}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{hoặc} \quad \Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (2.14)$$

là biểu thức cần tìm.

Trong trường hợp dẫn nở, biến thiên entropy là dương $\Delta S > 0$ vì $V_2 > V_1$ và độ hỗn độn tăng. Ngược lại, đối với quá trình nén, entropy giảm $\Delta S < 0$ vì $V_2 < V_1$.

Ví dụ 2.3 về áp dụng các công thức (2.13) và (2.14)

Tính biến thiên entropy của quá trình dẫn nở một lượng khí argon ban đầu ở 25°C và áp suất $p = 1\text{ atm}$ đựng trong bình 500 cm^3 tới thể tích 1000 cm^3 và nhiệt độ 100°C . Cho biết nhiệt dung mol đẳng tích của argon bằng $12,48\text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Giải

Đầu tiên ta tính số mol khí argon dẫn nở:

$$pV = nRT; \quad n = pV/RT; \quad 1\text{ atm} = 101325\text{ Pa}$$

$$n = \frac{101325\text{ Pa} \times 0,5 \times 10^{-3}\text{ m}^3}{8,314\text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 298} = 0,02\text{ mol}$$

Ta hình dung quá trình này xảy ra như sau: Đầu tiên đun nóng đẳng tích $0,02\text{ mol}$ khí argon, sau đó cho dẫn nở đẳng nhiệt.

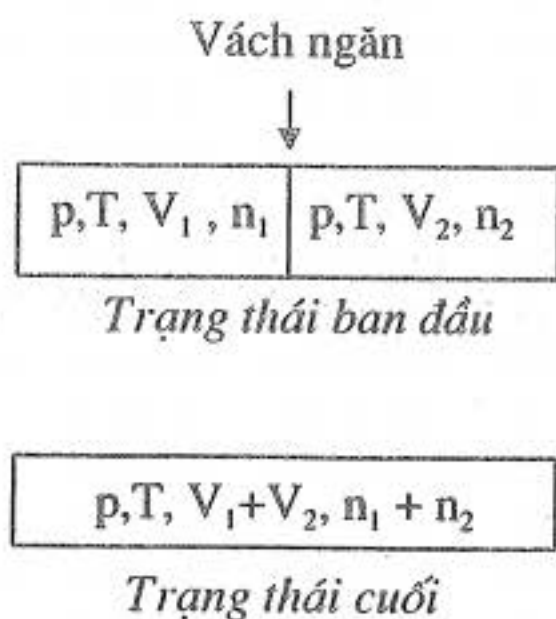
$$\Delta S = n \left(\int_{298}^{373} \frac{C_v dT}{T} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right) = n \left(C_v \ln \frac{373}{298} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

Thay số cho kết quả

$$\Delta S = 0,02(12,48 \ln 1,251677852 + 8,3143 \ln 2) = 0,171287952 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\text{Đáp số: } \Delta S = 0,171 \text{ J.K}^{-1}$$

2.4.4 TÍNH BIẾN THIÊN ENTROPY CỦA QUÁ TRÌNH TRỘN LẮN HAI KHÍ LÝ TƯỞNG



Hai khí khác nhau, với số mol của khí thứ nhất là n_1 và của khí thứ hai bằng n_2 tương ứng, ở cùng điều kiện nhiệt độ và áp suất, không tương tác hoá học với nhau, chiếm các thể tích V_1 và V_2 và được ngăn cách nhau bởi một màng ngăn mà có thể dễ dàng rút ra được. Khi rút màng ngăn ra, áp suất và nhiệt độ không thay đổi. Hai khí khuếch tán vào nhau và tạo thành một

hỗn hợp đồng thể.

Đối với khí thứ nhất, biến thiên entropy sẽ là:

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1},$$

còn đối với khí thứ hai:

$$\Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

Biến thiên entropy toàn bộ:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \quad (2.15)$$

2.4.5 BIẾN THIÊN ENTROPY LÀ HÀM CỦA p , T VÀ CỦA V VÀ T

Giả sử cần tính biến thiên entropy cho một mol khí lý tưởng và cho rằng nhiệt dung mol được coi là không đổi. Phụ thuộc vào những biến số độc lập được chọn mà cần xét những biểu thức sau đây.

Trong trường hợp chung:

$$\delta Q = C_v dT + \lambda dV = C_p dT + h dp = \lambda dV + \mu dp$$

– Biểu thức entropy là hàm của p và T

$$dS = \frac{\partial Q}{T} = C_p \frac{dT}{T} + h \frac{dp}{T}$$

trong trường hợp khí lý tưởng có thể được viết như sau: (trong trường hợp khí lý tưởng)

$$h = -V = -\frac{RT}{p}$$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - \frac{RT}{pT} dp$$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}$$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (2.16)$$

– Biểu thức entropy là hàm của V và T

Biểu thức tổng quát

$$dS = \frac{\partial Q}{T} = C_v \frac{dT}{T} + \frac{\ell}{T} dV,$$

trong trường hợp khí lý tưởng ($\ell = p$) có thể được viết như sau:

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + p \frac{dV}{T} = C_v \frac{dT}{T} + \frac{RT}{V} \frac{dV}{T}$$

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.17)$$

2.5 NGUYÊN LÝ THỨ BA (ĐỊNH LUẬT BA) CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC VÀ ENTROPY TUYỆT ĐỐI

2.5.1 ĐỊNH LUẬT III CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC

Khác với enthalpy mà chỉ có thể đo được biến thiên của nó, có thể tính được giá trị tuyệt đối của entropy dựa trên nguyên lý ba của nhiệt động học.

Vào những năm đầu của thế kỷ XX T. D. Richards và W. Nernst, đồng thời và độc lập với nhau, trong quá trình nghiên cứu biến thiên entropy một số phản ứng hoá học đẳng nhiệt, đã tìm thấy là khi nhiệt độ giảm thì biến thiên entropy tiến tới không. Năm 1905 từ những nghiên

cứ đó Nernst đã đi đến kết luận là khi nhiệt độ tiến tới nhiệt độ không tuyệt đối 0 K thì, đối với tất cả các phản ứng, biến thiên entropy ΔS_r của phản ứng tiến tới không:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S_r = 0$$

Năm 1912 Max Planck trên cơ sở ý tưởng này, nhưng đi xa hơn, đã đưa ra phát biểu sau được gọi là nguyên lý III của nhiệt động học:

Ở nhiệt độ không tuyệt đối, entropy của chất rắn nguyên chất tinh thể lý tưởng bằng không

Tinh thể lý tưởng là tinh thể mà trong đó các nguyên tử, phân tử chiếm tất cả các nút mạng và được xếp đặt một cách tuần hoàn.

Theo giải thích thống kê của entropy thì, ở nhiệt độ không tuyệt đối, giá trị bằng không của entropy ứng với trạng thái vĩ mô được thực hiện bởi một trạng thái vi mô duy nhất. Hệ thức Boltzmann:

$$S = k \ln 1 = 0$$

cho thấy điều này.

2.5.2 TÍNH GIÁ TRỊ ENTROPY TUYỆT ĐỐI

Nguyên lý ba của nhiệt động học cho phép tính giá trị entropy tuyệt đối cho tất cả các chất nguyên chất ở bất cứ nhiệt độ nào. Có thể nhận được giá trị entropy của một chất ở nhiệt độ mong muốn bất kỳ so với entropy của nó ở nhiệt độ không tuyệt đối bằng cách lấy tích phân $\frac{\partial Q_{rev}}{T}$ từ nhiệt độ không tuyệt đối tới nhiệt độ cần tính. Điều này đòi hỏi phải đo được nhiệt ở vùng nhiệt độ gần nhiệt độ không tuyệt đối 0 K và xác định biến thiên enthalpy cho tất cả các biến đổi pha trong khoảng nhiệt độ được xét.

Giả sử, ở nhiệt độ T và áp suất bằng 1 atm., cần tính entropy của một mol chất nguyên chất ở trạng thái khí, nếu ở trạng thái rắn chất đó có thể tồn tại ở dạng thù hình I và II đồng thời biết:

- $T_{I \rightarrow II}$ – Nhiệt độ mà tại đó có sự chuyển từ dạng thù hình I sang dạng thù hình II,
- C_{pI} – Nhiệt dung mol đẳng áp của dạng thù hình rắn I trong khoảng nhiệt độ từ 0K tới nhiệt độ $T_{I \rightarrow II}$,
- $\Delta H_{I \rightarrow II}$ – Nhiệt chuyển từ dạng thù hình I sang dạng thù hình II,
- $T_{fus,II}$ – Nhiệt độ nóng chảy của dạng thù hình rắn II,
- C_{pII} – Nhiệt dung mol đẳng áp của dạng thù hình rắn II trong khoảng nhiệt độ từ $T_{I \rightarrow II}$ đến $T_{fus,II}$,
- $\Delta H_{fus,II}$ – Nhiệt nóng chảy của dạng thù hình rắn II,

- T_{boil} - Nhiệt độ sôi
- $C_{p\ell}$ - Nhiệt dung đẳng áp của chất lỏng trong khoảng nhiệt độ từ $T_{\text{fus, II}}$ đến T_{boil} ,
- ΔH_{vap} - Nhiệt hoá hơi,
- C_{pg} - Nhiệt dung của chất được xét ở dạng khí.

Với những ký hiệu trên, có thể viết biểu thức để tính entropy của một chất ở thể khí và ở nhiệt độ T như sau:

$$S_T = S_T - S_0 \text{ (vì } S_0 = 0\text{)}$$

$$S_T = \int_0^{T_{I \rightarrow II}} \frac{C_{pI}}{T} dT + \frac{\Delta H_{I \rightarrow II}}{T_{I \rightarrow II}} + \int_{T_{I \rightarrow II}}^{T_{\text{fus, II}}} \frac{C_{pII}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{fus, II}}}{T_{\text{fus, II}}} + \int_{T_{\text{fus, II}}}^{T_{\text{boil}}} \frac{C_{p\ell}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{boil}}} + \int_{T_{\text{boil}}}^T \frac{C_{pg}}{T} dT \quad (2.18)$$

Dựa trên phương trình (2.18) có thể tính được entropy của khí thực ở nhiệt độ T và 1 atm, nếu hoá hơi xảy ra ở nhiệt độ bình thường. Để nhận được entropy của khí lý tưởng ở 760 mm Hg và 25° C (những đại lượng này được cho sẵn trong phụ lục B) cần có sự bổ chính. Đại lượng bổ chính thường nhỏ và theo phép gần đúng nhất định có thể bỏ qua.

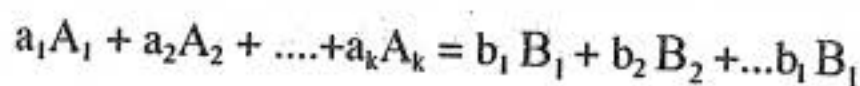
Có thể tính entropy của chất nguyên chất ở trạng thái lỏng, nhiệt độ T theo phương trình trên. Khi đó hai số hạng cuối cùng mất đi.

Nếu chất ở trạng thái rắn không phải có hai dạng thù hình mà nhiều hơn thì phải thêm các số hạng ứng với biến thiên entropy khi chuyển từ dạng thù hình này sang dạng thù hình khác. Để tính entropy của chất rắn cần biết các giá trị nhiệt dung thực nghiệm được xác định tới nhiệt độ thấp nhất trong điều kiện thí nghiệm cho phép, ví dụ như tới 10 K hoặc ít ra tới 80 K. Giá trị nhiệt dung ở sát 0 K được xác định bằng cách ngoại suy theo phương trình Debye hoặc dựa trên các số liệu thực nghiệm.

Các số hạng tích phân tìm được bằng phương pháp đồ thị. Muốn thế, xây dựng các đường cong $\frac{C_p}{T} = f(T)$ và xác định giá trị tích phân theo diện tích hạn chế bởi đường cong $f(T)$ và đoạn trục hoành nằm giữa hai nhiệt độ tương ứng.

2.5.3 TÍNH BIẾN THIÊN ENTROPY CHO CÁC PHẢN ỨNG

Có thể tính biến thiên entropy $\Delta S_{298,r}^\circ$ cho phản ứng hoá học ở dạng tổng quát:



(công thức (1.19) ở điều kiện tiêu chuẩn dựa trên các giá trị entropy của các chất tham gia phản ứng và sản phẩm của phản ứng cho sẵn (xem bảng phụ lục B) theo công thức:

$$\Delta S_{298,r}^\circ = \sum_{j=1}^l b_j S_{298,j}^\circ - \sum_{i=1}^k a_i S_{298,i}^\circ \quad (2.19)$$

trong đó b_j là hệ số tỷ lượng đứng trước sản phẩm B_j có giá trị entropy $S_{298,j}^\circ$ của phản ứng, còn a_i – hệ số tỷ lượng đứng trước chất tham gia phản ứng A_i mà giá trị entropy là $S_{298,i}^\circ$

Cũng dễ dàng thấy rằng, có thể tính biến thiên entropy của phản ứng ở nhiệt độ T dựa trên công thức

$$\Delta S_{T,r}^\circ = \Delta S_{298,r}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T}, \quad (2.20)$$

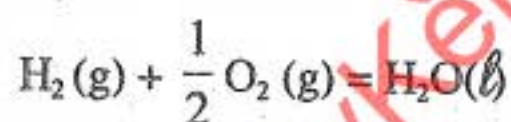
trong đó $\Delta C_p^\circ = \sum_{j=1}^l b_j C_{p,j} - \sum_{i=1}^k a_i C_{p,i}$

Nếu ΔC_p° không phụ thuộc nhiệt độ thì tích phân $\int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T}$ có thể được thay bằng

$$\Delta C_p^\circ \ln \frac{T}{298,15}$$

Ví dụ 2. 4 về áp dụng công thức (2. 19)

Tính biến thiên entropy chuẩn của phản ứng sau đây:



Từ phụ lục B ta tìm được các giá trị sau:

$$S_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 69,91 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_{298}^\circ(\text{O}_2)_g = 205,138 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_{298}^\circ(\text{H}_2)_g = 130,684 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

và có $\Delta S_{298,r}^\circ = \left(69,91 - 130,684 - \frac{1}{2} \times 205,138 \right) \text{ J.K}^{-1}$

$$\Delta S_{298,r}^\circ = -226,343 \text{ J.K}^{-1}$$

2. 6 THẾ NHIỆT ĐỘNG VÀ TIÊU CHUẨN TỰ DIỄN BIẾN CỦA QUÁ TRÌNH

2.6.1 THẾ NHIỆT ĐỘNG

Ta đã thấy là, đối với một biến đổi trong hệ cô lập, biến thiên entropy kèm theo quá trình đó là dương thì quá trình tự xảy ra, bằng không thì quá trình là cân bằng. Cần nhớ rằng, khi sử dụng các biểu thức cho hệ cô lập, không những chỉ kể đến hệ nghiên cứu mà còn phải tính đến môi trường bao quanh nó mà cùng với nó tạo thành hệ cô lập. Vì vậy mà cần thiết có tiêu

chuẩn cho phép tiên đoán chiều hướng diễn biến của quá trình mà tiêu chuẩn này chỉ liên quan đến hệ nghiên cứu, nghĩa là dùng cho hệ không nhất thiết phải là cô lập.

Hai hàm số cho phép đạt được mục đích vừa nêu ra là *thế đẳng nhiệt đẳng áp* hoặc *hàm Gibbs* hoặc còn được gọi là *enthalpy tự do* được ký hiệu là G và *thế đẳng nhiệt đẳng tích* hoặc *hàm Helmholtz* hoặc còn được gọi là *năng lượng hữu ích* được ký hiệu là A .

Giả sử cần xác định công W' ngoài công dẫn nở. W' được gọi là công hữu ích. Trong trường hợp này, định luật I (biểu thức 1. 2) của nhiệt động học được viết như sau:

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta W'$$

hoặc, nếu kể đến dấu của công, (biểu thức 1. 2'):

$$dU = \delta Q - p_{\text{ext.}} dV - \delta W',$$

trong đó $p_{\text{ext.}}$ là áp suất bên ngoài. Theo nguyên lý hai của nhiệt động học $\delta Q = TdS$ nên:

$$dU \leq TdS - p_{\text{ext.}} dV - \delta W'$$

Biểu thức trên kết hợp định luật I và định luật II của nhiệt động học.

$$\delta W' \leq -(dU - TdS + p_{\text{ext.}} dV)$$

Như ta đã biết, công trong quá trình thuận nghịch là cực đại $\delta W'_{\text{max}}$ nên:

$$\delta W'_{\text{max}} = -(dU - TdS + p_{\text{ext.}} dV) \quad (2. 21)$$

Biểu thức (2. 21) cho thấy, trong một số trường hợp cụ thể tiến hành quá trình, có thể rút ra một số hàm trạng thái đặc trưng cho hệ. Những hàm này được gọi là *thế nhiệt động*.

Rõ ràng là có thể xét bốn trường hợp cụ thể khác nhau:

a) Thế đẳng nhiệt đẳng áp

Nếu p và T không đổi

$$\delta W'_{\text{max}} = -(dU - pdV - TdS)$$

U và S là hàm trạng thái, V là thông số trạng thái nên biểu thức trong ngoặc chính là vi phân toàn phần của một hàm trạng thái nào đó, nên có thể viết

$$\delta W'_{\text{max}} = -(dU + pdV - TS)$$

Hàm này được gọi là *thế đẳng nhiệt đẳng áp* hoặc *enthalpy tự do*. Gibbs đã đưa ra hàm này lần đầu tiên vào năm 1875 và được ký hiệu là G và, do đó, còn được gọi là *hàm Gibbs*. Với ký hiệu như vậy có thể viết

$$\delta W'_{\text{max}} = -dG, \quad (2. 22)$$

trong đó

$$G = U + pV - TS \quad (2. 23)$$

Nhưng $U + pV = H$, nên

$$G = H - TS \quad (2.24)$$

Tương tự như trong cơ học, khi công của lực tác động không đổi được xác định bằng hiệu thế của hai giá trị thế năng ứng với hai lực đó thì nó không phụ thuộc đường đi, còn ở đây công hữu ích cực đại sơ đẳng [công thức (1.22)] bằng vi phân toàn phần hàm Gibbs có dấu âm nên công nhận được do hàm G giảm và G được gọi là *thế đẳng nhiệt đẳng áp* hoặc còn được gọi tắt là *thế đẳng áp*. Qua đây cũng hiểu được, tại sao G có tên là *thế*.

b) Thế đẳng nhiệt đẳng tích

Nếu V và T là hằng số thì phương trình (2.21) trở thành

$$\delta W'_{\max} = -d(U - TS)$$

Bằng cách lập luận tương tự, có thể có một hàm trạng thái mới được gọi là *thế đẳng nhiệt đẳng tích* (cũng còn gọi tắt là *thế đẳng tích*) hoặc *năng lượng tự do* và hàm này được Helmholtz đưa ra lần đầu tiên vào năm 1882 nên nó được gọi là *hàm Helmholtz* hoặc *năng lượng Helmholtz* được ký hiệu là A và $A = U - TS$ (ký hiệu A ở đây có nguồn gốc là từ chữ cái đầu của tiếng Đức Arbeit có nghĩa là công). Khi đó:

$$\delta W'_{\max} = -dA \quad (2.25)$$

$$A = U - TS \quad (2.26)$$

Lưu ý: Trong các sách Nga hoặc trong các sách Liên Xô cũ thế đẳng nhiệt đẳng tích được ký hiệu bằng F

c) Thế đẳng áp đẳng entropy

Nếu p và S không đổi thì: (xem biểu thức (2.21))

$$\delta W'_{\max} = -(dU + p_{\text{ext}}dV)$$

$$\delta W'_{\max} = -d(U + pV)$$

Mà $U + pV = H$, nên

$$\delta W'_{\max} = -dH \quad (2.27)$$

Như vậy là công hữu ích trong trường hợp này bằng biến thiên enthalpy được tính ở áp suất và entropy không đổi chứ không phải ở áp suất và nhiệt độ không đổi như trong trường hợp xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng.

d) Thế đẳng tích đẳng entropy

Khi V và S không đổi thì (xem biểu thức (2.21))

$$\delta W'_{\max} = -dU \quad (2.28)$$

là công hữu ích sơ đẳng bằng vi phân toàn phần của nội năng

2.6.2 TIÊU CHUẨN TỰ DIỄN BIẾN CỦA QUÁ TRÌNH

Việc tính công hữu ích cho phép phát biểu ngay điều kiện tự diễn biến và cân bằng cho các hệ khác nhau.

Thật vậy, lấy vi phân các hàm G và A

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

$$dA = dU - TdS - SdT$$

Nếu lưu ý là đối với quá trình bất thuận nghịch

$$\delta Q_{\text{bất thuận nghịch}} < TdS$$

và phương trình kết hợp hai nguyên lý của nhiệt động học được viết là

$$dU \leq TdS - pdV$$

Trong hệ thức trên dU và dS không phụ thuộc vào quá trình là thuận nghịch hay bất thuận nghịch vì U và S là hàm trạng thái, trong khi đó công lại phụ thuộc đường đi. Công δW do hệ tiến hành là cực đại khi quá trình là thuận nghịch. Khi đó dấu bất đẳng thức mất đi và chỉ còn lại dấu bằng.

Thay biểu thức này vào các biểu thức cho dG và dA, ta được:

$$dG \leq TdS - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

$$dG \leq Vdp - SdT \quad (2.29)$$

$$dA \leq TdS - pdV - TdS - SdT$$

$$dA \leq -pdV - SdT \quad (2.30)$$

Cũng như trước đây, dấu bằng dùng cho cân bằng và quá trình thuận nghịch, trong khi đó dấu bất đẳng thức được dùng khi quá trình là bất thuận nghịch.

Hệ thức (2.29) cho thấy, đối với quá trình đẳng áp đẳng nhiệt, có nghĩa là khi $dp = 0$ và $dT = 0$, ta có:

$$dG \leq 0$$

Đối với quá trình đẳng tích đẳng nhiệt $dV = 0$; $dT = 0$ xem công thức (2.30)

$$dA \leq 0$$

Do đó, ta có tiêu chuẩn để tiên đoán chiều hướng diễn biến của quá trình như sau:

Trong hệ ở nhiệt độ và áp suất không đổi chỉ có những quá trình kèm theo giảm G mới có thể tự diễn biến được và giới hạn của diễn biến đó, có nghĩa là điều kiện cân bằng, đạt được khi G có giá trị cực tiểu trong điều kiện đã cho, cụ thể là:

$$\left. \begin{array}{l} dG < 0 \\ d^2G > 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Quá trình tự diễn biến} \\ \text{Hệ ở trạng thái cân bằng} \end{array} \quad dG = 0 \quad (2.31)$$

Trên thực tế mọi quá trình tự xảy ra bao giờ cũng theo chiều hướng xác định và là bất thuận nghịch mà dấu bất đẳng thức ứng với quá trình bất thuận nghịch. Vì vậy mà tiêu chuẩn tự diễn biến của quá trình như vừa nêu ra mang tính chất hết sức tự nhiên.

Trong hệ ở nhiệt độ và thể tích không đổi, chỉ có những quá trình kèm theo giảm thế đẳng nhiệt đẳng tích A mới có thể là tự diễn biến và giới hạn của nó, có nghĩa là điều kiện cân bằng đạt được khi A có giá trị cực tiểu trong điều kiện đã cho, cụ thể là khi:

$$\left. \begin{array}{l} dA < 0 \\ d^2A > 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Quá trình tự diễn biến} \\ \text{Hệ ở trạng thái cân bằng} \end{array} \quad dA = 0 \quad (\text{Dấu hiệu cân bằng}) \quad (2.32)$$

Đối với các hàm nhiệt động khác như U và H , điều kiện cân bằng cũng được thực hiện tương tự

Ở $S, V = \text{const}$ nếu U sẽ là cực tiểu vì $dU = TdS - pdV$

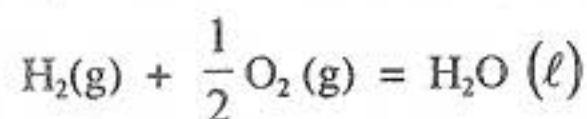
Ở $S, p = \text{const}$ nếu H sẽ là cực tiểu vì $dH = TdS + pdV$

Như ta đã biết, entropy là thước đo độ hỗn độn trạng thái của hệ mà hai điều kiện đối với U và H để có thể dùng biến thiên của chúng làm tiêu chuẩn tự diễn biến của quá trình đòi hỏi $S = \text{const}$, nghĩa là giữ độ trật tự không đổi thì điều kiện này trên thực tế có thể nói là hầu như không thể thực hiện được.

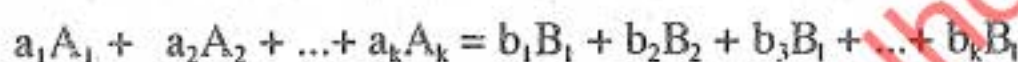
Tương tự như đối với enthalpy, người ta cũng đưa ra khái niệm biến thiên hàm Gibbs tạo thành một chất, nghĩa là:

Biến thiên hàm Gibbs $\Delta G_{298, f}^0$ tạo thành một chất hoặc, nói cách khác, biến thiên enthalpy tự do tạo thành một chất (nhiều khi người ta chỉ nói ngắn gọn là enthalpy tự do tạo thành một chất) là biến thiên hàm Gibbs tạo thành một mol chất đó từ các đơn chất bền ở điều kiện tiêu chuẩn $T = 298K$ và $p = 1 \text{ atm}$.

Ví dụ như enthalpy tự do tạo thành của nước chính là biến thiên enthalpy tự do kèm theo phản ứng:



Các giá trị $\Delta G_{298,f}^\circ$ của nhiều chất thường được cho sẵn trong sách tra cứu. Trong phụ lục B có thể tìm thấy được những giá trị như vậy. Dựa trên biến thiên hàm Gibbs tạo thành $\Delta G_{298,f}^\circ$ các chất tham gia phản ứng và sản phẩm của phản ứng được viết ở dạng tổng quát (xem lại công thức (1. 19):



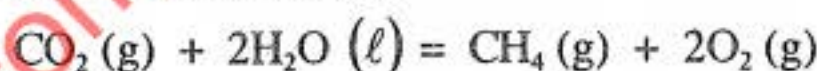
có thể tính được $\Delta G_{298,r}^\circ$ của phản ứng trên theo công thức tương tự như công thức tính hiệu ứng nhiệt của một phản ứng dựa trên các dữ liệu về nhiệt tạo thành như sau:

$$\Delta G_{298,r}^\circ = \sum_{j=1}^l b_j \Delta G_{298,f,j}^\circ - \sum_{i=1}^k a_i \Delta G_{298,f,i}^\circ \quad (2. 33)$$

Kết quả tính cho phép tiên đoán được [xem công thức (2. 31) và (2. 32)] là, ở điều kiện tiêu chuẩn, phản ứng xảy ra theo chiều nào.

Ví dụ 2. 5

Đối với phản ứng xảy ra theo phương trình:



cần xác định xem ở điều kiện tiêu chuẩn phản ứng xảy ra theo chiều thuận hay chiều nghịch.

Giải

Áp dụng công thức (2. 33), có thể viết:

$$\Delta G_{298,r}^\circ = \Delta G_{298,f}^\circ(\text{CH}_4)_g - \Delta G_{298,f}^\circ(\text{CO}_2)_g - 2 \Delta G_{298,f}^\circ(\text{H}_2\text{O})_l$$

Tra bảng trong phụ lục B, ta được:

$$\Delta G_{298,f}^\circ(\text{CH}_4)_g = -74,81 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta G_{298,f}^\circ(\text{CO}_2)_g = -393,059 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{298,f}^\circ(\text{H}_2\text{O})_l = -285,83 \text{ kJ/mol}$$

Thay số:

$$\Delta G_{298,r}^\circ = (-74,81 + 393,059 + 2 \times 285,83) \text{ kJ} = 889,909 \text{ kJ}$$

$\Delta G_{298,r}^\circ > 0$, hệ đang ở trạng thái không cân bằng
 ở điều kiện tiêu chuẩn phản ứng xảy ra theo chiều nghịch

Kết quả vừa nhận được cho thấy là thế đẳng áp G_2 của sản phẩm của phản ứng $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g})$ lớn hơn thế đẳng áp G_1 của các chất ban đầu $\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$ là 889,909 kJ, nghĩa là $\Delta G_{298,r}^\circ > 0$ nên, ở điều kiện tiêu chuẩn, phản ứng chỉ có thể xảy ra từ phải sang trái, nghĩa là theo chiều nghịch.

2.7 SỰ PHỤ THUỘC THẾ ĐẲNG NHIỆT ĐẲNG ÁP G (HÀM GIBBS) VÀO NHIỆT ĐỘ VÀ ÁP SUẤT ĐỐI VỚI CHẤT NGUYÊN CHẤT

Như vậy dựa trên kết quả tính biến thiên hàm Gibbs của một phản ứng hay của một quá trình, có thể tiên đoán được chiều hướng diễn biến của một phản ứng hoặc quá trình đó ở điều kiện tiêu chuẩn, cụ thể là nếu $\Delta G_{298,r}^\circ < 0$ thì quá trình tự xảy ra. Điều này không có nghĩa là, ở nhiệt độ và áp suất không đổi, các quá trình làm tăng hàm Gibbs không xảy ra được mà những quá trình như vậy chỉ có thể xảy ra nếu môi trường bên ngoài cung cấp công, ví dụ như trong quá trình điện phân hoặc phóng điện trong khí (các quá trình đòi hỏi tiêu tốn điện năng) hoặc các phản ứng hoá quang dưới tác dụng của ánh sáng, chẳng hạn như phản ứng quang hợp thực vật.

Dĩ nhiên là một câu hỏi được đặt ra một cách rất tự nhiên là liệu có thể tiên đoán được khả năng tự diễn biến của quá trình ở điều kiện khác điều kiện tiêu chuẩn ($T \neq 298\text{K}$ và $p \neq 1 \text{ atm.}$) được không? Điều này rất quan trọng vì không phải khi nào cũng xét hệ nghiên cứu ở điều kiện tiêu chuẩn. Để làm được điều đó phải biết sự phụ thuộc thế đẳng nhiệt đẳng áp vào nhiệt độ và áp suất.

2.7.1 SỰ PHỤ THUỘC BIẾN THIÊN THẾ ĐẲNG NHIỆT ĐẲNG ÁP ΔG VÀO NHIỆT ĐỘ

Biểu thức của hàm Gibbs:

$$G = H - TS$$

Đối với quá trình đẳng nhiệt $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$

$$dG = Vdp - SdT$$

Ta thấy là ΔH_T và ΔS_T là hàm của nhiệt độ nên, do đó, ΔG cũng phụ thuộc vào nhiệt độ. Khi đó có thể biểu diễn entropy bằng hệ thức vi phân sau:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S; \quad \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$$

Do đó, biểu thức $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$ có thể được viết như sau:

$$\Delta G_T = \Delta H_T + T \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_p \quad (2.34)$$

Phương trình (2.34) được gọi là phương trình Gibbs-Helmholtz. Từ phương trình Gibbs-Helmholtz có thể tính được biến thiên hàm Gibbs ΔG_T ở nhiệt độ T. Điều này rất quan trọng vì, nếu làm được như vậy thì, khi tính ΔG_T cho một quá trình nào đó, có thể tiên đoán về chiều hướng diễn biến của quá trình đó ở nhiệt độ T.

Thật vậy, nếu viết lại phương trình Gibbs-Helmholtz ở dạng

$$T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p - \Delta G = -\Delta H$$

Chia hai vế của biểu thức trên cho T^2

$$\frac{T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p - \Delta G}{T^2} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

Vế trái của biểu thức trên chính là vi phân của $\frac{\Delta G}{T}$ vì

$$\left(\frac{u}{v} \right)' = \frac{vu' - v'u}{v^2}, \text{ nếu xét sự tương ứng}$$

$$v \Leftrightarrow T \text{ và } u \Leftrightarrow \Delta G$$

Khi đó, có thể viết

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

Lấy tích phân hai vế của phương trình

$$\int_0^T d \left(\frac{\Delta G}{T} \right) = - \int_0^T \frac{\Delta H_T}{T^2} dT + C$$

$$\Delta G_T = -T \int_0^T \frac{\Delta H_T}{T^2} dT + CT \quad (2.35)$$

Trong trường hợp chung ΔH_T là hàm của nhiệt độ, vì vậy, sau khi đặt biểu thức ΔH_T , ví dụ như tìm được từ định luật Kirchhoff, có thể tính được ΔG_T theo công thức (2.35). Biết một giá trị ΔG ở một nhiệt độ nào đó, có thể xác định được hằng số tích phân C, sau khi xác định được hằng số tích phân, ta có phương trình nêu lên sự phụ thuộc ΔG vào nhiệt độ T và, do đó,

tính được ΔG_T ở nhiệt độ T . Trong khoảng nhiệt độ mà có thể coi ΔH là một hằng số thì công thức để tính ΔG_{T_2} ở nhiệt độ T_2 , nếu biết ΔG_{T_1} ở nhiệt độ T_1 sẽ đơn giản hơn nhiều, cụ thể là:

$$\int_{\Delta G_{T_1}}^{\Delta G_{T_2}} d\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{T^2} dT \quad (2.35')$$

$$\frac{\Delta G_{T_2}}{T_2} = \frac{\Delta G_{T_1}}{T_1} - \Delta H \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\Delta G_{T_2} = T_2 \left[\frac{\Delta G_{T_1}}{T_1} + \Delta H \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \right] \quad (2.36)$$

Thường, dựa trên các giá trị $\Delta G_{298,f}^\circ$ cho sẵn của các chất, có thể tính được $\Delta G_{298,r}^\circ$ của một phản ứng hoặc một quá trình ở điều kiện tiêu chuẩn nên, để tính ΔG_T° ở một nhiệt độ T nào đó, tiện lợi sử dụng công thức

$$\frac{\Delta G_T}{T} = \frac{\Delta G_{298}}{298} - \int_{298}^T \frac{\Delta H_T}{T^2} dT \Rightarrow$$

$$\Delta G_T = T \left(\frac{\Delta G_{298}}{298} - \int_{298}^T \frac{\Delta H_T}{T^2} dT \right) \quad (2.37)$$

vì, như ta đã biết dựa trên các giá trị $\Delta G_{298,f}^\circ$ hoặc $\Delta G_{298,c}^\circ$ cho sẵn để dàng tính được ΔG_{298}° của một phản ứng hoặc quá trình

Dĩ nhiên là trong trường hợp ΔH không phụ thuộc vào nhiệt độ trong khoảng nhiệt độ từ T_1 đến T_2 thì khi sử dụng công thức (2.36) hoặc trong khoảng nhiệt độ từ 298 đến T (2.37) có thể cho ΔH ra ngoài dấu tích phân và tính toán sẽ đơn giản đi rất nhiều.

2.7.2 SỰ PHỤ THUỘC THỂ ĐẲNG NHIỆT ĐẲNG ÁP G VÀO ÁP SUẤT

Ta đã nhận được biểu thức vi phân toàn phần của G

$$dG = Vdp - SdT$$

Nếu biến đổi là đẳng nhiệt $dT = 0$ thì biến thiên hàm Gibbs theo áp suất được biểu diễn bởi phương trình

$$dG = Vdp$$

Để tính G ở một áp suất p nào đó, có thể lấy tích phân phương trình

$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$, nếu biết dạng V là hàm của p ở nhiệt độ không đổi.

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{p_1}^{p_2} V dp$$

$$G_2 = G_1 + \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad (2.38)$$

Phương trình (2.38) luôn luôn áp dụng được và năng lượng Gibbs của một đơn chất, bao giờ cũng tăng khi áp suất tăng. Có hai trường hợp đặc biệt khi phương trình (2.38) trở thành hệ thức đơn giản:

a. Nếu như thể tích hầu như không phụ thuộc vào áp suất như đối với trường hợp chất rắn và lỏng thì

$$G_2 = G_1 + V(p_2 - p_1)$$

phương trình trên có thể được viết ở dạng

$$G = G^\circ + V(p - p^\circ),$$

trong đó G° là năng lượng Gibbs khi áp suất bằng áp suất trạng thái chuẩn.

b. Đối với khí, năng lượng Gibbs phụ thuộc mạnh vào áp suất. Trong trường hợp 1 mol khí lý tưởng, có thể nhận được sự phụ thuộc năng lượng Gibbs vào áp suất bằng cách thay

$V = \frac{RT}{p}$ vào phương trình (2.38) rồi lấy tích phân về trái từ G° đến G , còn về phải từ p° đến p

$$\int_{G^\circ}^G dG = RT \int_{p^\circ}^p \frac{dp}{p} \Rightarrow \int_{G^\circ}^G dG = RT \int_{p^\circ}^p d \ln p$$

$$G = G^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (2.39)$$

Ở các nhiệt độ khác nhau, năng lượng Gibbs chuẩn G° có giá trị khác nhau.

Dĩ nhiên là có thể lấy tích phân phương trình (2.38) giữa hai áp suất p_1 và p_2 . Khi đó

$$\Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Nếu áp suất ban đầu bằng 1 atm, thường lấy làm áp suất chuẩn, thì ở nhiệt độ T , ta có:

$$\Delta G = G_T^p - G_T^o = RT \ln \frac{p}{1}$$

trong đó G_T^o là hàm Gibbs của 1 mol khí ở điều kiện tiêu chuẩn và ở nhiệt độ T. Hàm Gibbs G_T^p của n mol khí lý tưởng ở nhiệt độ T và áp suất p bằng

$$G_T^p = n G_T^o + nRT \ln p$$

(2.40)

Ví dụ 2.6

Ở 298K và áp suất bằng hai atm hàm Gibbs của một mol khí lý tưởng là

$$G_T^{2\text{atm}} = G_T^o + 1,987 \times 298 \times 2,303 \log 2 = G_T^o + 410 \text{ cal/mol}$$

Khi 1 mol khí lý tưởng chuyển từ áp suất bằng 1 atm. sang áp suất bằng 2 atm. thì biến thiên enthalpy

$$\Delta G = G_T^{2\text{atm}} - G_T^o = 410 \text{ cal/mol}$$

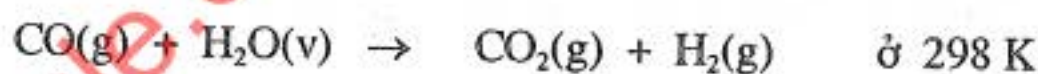
là dương nên quá trình này không thể tự diễn biến được và trên thực tế một khí không bao giờ tự nén lại. Quá trình ngược lại, sự giãn nở một khí được coi là lý tưởng từ 2 atm. sang 1 atm. kèm theo biến thiên hàm Gibbs

$$\Delta G = G_T^o - G_T^{2\text{atm}} = -410 \text{ cal/mol}$$

là âm. Sự giãn nở khí là hiện tượng tự xảy ra.

Ví dụ 2.7

a. Tính $\Delta H_{298,r}^o$ và $\Delta G_{298,r}^o$ của phản ứng:



b. Tìm phương trình nêu lên sự phụ thuộc của $\Delta H_{T,r}^o$ và $\Delta G_{T,r}^o$ của phản ứng trên vào nhiệt độ. Cho biết các giá trị $\Delta H_{298,f}^o$, $\Delta G_{298,f}^o$ tạo thành và C_p của các chất như sau:

	$\Delta H_{298,f}^o \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta G_{298,f}^o \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$C_p \text{ (J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$
CO(g)	-110,525	-137,168	29,116
CO ₂ (g)	-393,059	-394,359	37,11
H ₂ O(v)	-241,818	-228,572	33,577
H ₂ (g)			28,824

Đáp số: a. $\Delta H_{298,r}^{\circ} = -40,716 \text{ kJ}$

$$\Delta G_{298,r}^{\circ} = -28,619 \text{ kJ}$$

b. $\Delta H_{T,r}^{\circ} = (-41,681818 + 3,241 \times 10^{-3} T) \text{ (kJ)}$

$$\Delta G_{T,r}^{\circ} = -41,681818 + 0,062336173T - 3,241 \cdot 10^{-3} T \ln T \text{ (kJ)}$$

Giải

$$\Delta H_{298,r}^{\circ} = 1 \times \Delta H_{298,f}^{\circ}(\text{CO}_2)_g - 1 \times \Delta H_{298,f}^{\circ}(\text{CO})_g - 1 \times \Delta H_{298,f}^{\circ}(\text{H}_2\text{O})_v$$

$$\Delta H_{298,r}^{\circ} = -393,059 + 110,525 + 241,818 = -40,716 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{T,r}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta C_p = 1 \times 28,824 + 1 \times 37,11 - 1 \times 29,116 - 1 \times 33,577 = 3,241 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta H_{T,r}^{\circ} = -40,716 + 3,241 \times 10^{-3} (T - 298) = -40,716 + 3,241 \times 10^{-3} T - 965,818 \times 10^{-3}$$

$$\Delta H_{T,r}^{\circ} = -40,716 - 0,965818 + 3,241 \times 10^{-3} T = (-41,681818 + 3,241 \times 10^{-3} T) \text{ kJ}$$

$$\Delta G_{298,r}^{\circ} = 1 \times (-394,359) + 1 \times 137,168 + 1 \times 228,572 = -28,619 \text{ kJ}$$

$$\frac{\Delta G_T}{T} - \frac{\Delta G_{298}}{298} = \int_{298}^T \frac{\Delta H_T dT}{T^2} = - \int_{298}^T \frac{(-41,681818 + 3,241 \times 10^{-3} T) dT}{T^2}$$

$$\Delta G_T = T \left\{ \frac{28,619}{298} - \left[\int_{298}^T \frac{-41,681818 dT}{T^2} + \int_{298}^T \frac{3,241 \times 10^{-3} dT}{T} \right] \right\}$$

$$\Delta G_T = T \left(0,096036912 - \frac{41,681818}{T} \Big|_{298}^T - 3,241 \times 10^{-3} \ln T \Big|_{298}^T \right)$$

$$\Delta G_T = T \left(-0,096 - 41,681818 T^{-1} + \frac{41,681818}{298} - 3,241 \times 10^{-3} \ln T + 3,241 \times 10^{-3} \ln 298 \right)$$

$$\Delta G_T =$$

$$T(-0,096 - 41,681818 T^{-1} + 0,139871872 - 3,241 \times 10^{-3} \ln T + 3,241 \times 5,6971 \times 10^{-3})$$

$$\Delta G_T = T(0,043871872 + 18,4643011 \times 10^{-3} - 41,681818T^{-1} - 3,241 \times 10^{-3} \ln T)$$

$$\Delta G_T = T(0,062336173 - 41,681818T^{-1} - 3,241 \times 10^{-3} \ln T)$$

$$\Delta G_T = -41,681818 + 0,062336173T - 3,241 \cdot 10^{-3} T \ln T.$$

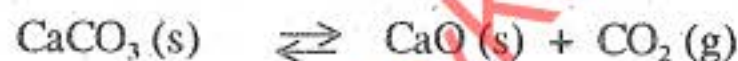
2.8 ĐẠI LƯỢNG MOL RIÊNG PHẦN VÀ THẾ HOÁ HỌC

Để có được khái niệm về đại lượng mol riêng phần và thế hoá học ta phải biết rõ khái niệm cấu tử.

Đơn chất hoặc hợp chất hoá học chứa trong hệ được gọi là *hợp phần* của hệ.

Định nghĩa về cấu tử: Những hợp phần của hệ mà nồng độ có thể thay đổi tùy ý, nhưng không làm thay đổi số và dạng của pha trong hệ được gọi là *hợp phần độc lập* hoặc *các cấu tử*.

Nếu có phản ứng hoá học giữa các hợp phần của hệ thì số cấu tử sẽ nhỏ hơn tổng số tất cả các hợp phần của hệ một đại lượng bằng số phương trình liên hệ giữa các hợp phần đó. Ví dụ như trong hệ:



có 3 chất hoặc 3 hợp phần của hệ, nhưng chỉ có hai cấu tử vì có một phương trình liên hệ giữa ba hợp phần nên có hai cấu tử.

2.8.1 ĐẠI LƯỢNG MOL RIÊNG PHẦN

Cho tới đây ta chỉ áp dụng nhiệt động học cho hệ kín. Bây giờ ta xét hệ mở và những hệ mà trong đó xảy ra phản ứng hoá học. Như ta đã biết hệ mở là hệ có thể trao đổi chất với môi trường bên ngoài. Đầu tiên ta xét tính chất dung tính đo được và thường gặp là thể tích. Thể tích của dung dịch lý tưởng bằng tổng thể tích các cấu tử của nó. Nhưng điều này không đúng đối với nhiều dung dịch thực. Thật vậy, nếu thêm 100 ml axit sunfuric H_2SO_4 vào 100 ml nước thì thể tích cuối cùng nhận được là 182 ml và thoát ra một lượng nhiệt đáng kể. Nguyên nhân ở đây là có sự tương tác giữa nước và H_2SO_4 đã phân ly. Nói chung tính chất của hệ thay đổi khi thêm chất vào hệ. Để mô tả những dung dịch như vậy về mặt nhiệt động, cần đưa ra khái niệm tính chất mol riêng phần.

Ta sẽ xét các hệ mở đồng thể vì chúng đơn giản hơn các hệ mở chứa hơn một pha. Vì xét các hệ mở nên cần xét những tính chất nhiệt động của các hệ có số biến số là số mol. Nếu hệ đồng thể chứa N cấu tử khác nhau thì sẽ rất bất lợi nếu ta xét tất cả các tính chất nhiệt động dung tính như là hàm của các số mol n_i của các cấu tử tạo nên hệ ở nhiệt độ và áp suất không đổi. Ở

hiệt độ và áp suất không đổi, thể tích của hệ đồng thể là hàm của số mol của các cấu tử, nghĩa là $V = f(n_1, n_2, \dots, n_N)$.

Đạo hàm riêng phần thể tích theo số mol cấu tử i khi nhiệt độ, áp suất và số mol các cấu tử j khác (trừ i) không đổi được ký hiệu là $\bar{V}_i$ và được gọi là *thể tích mol riêng phần của cấu tử*

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}, \quad (2.41)$$

Trong công thức (2.41) chỉ chữ n_j phía dưới ngoài ngoặc của đạo hàm có nghĩa là, ngoài cấu tử i , số mol các cấu tử j khác không đổi.

Có thể giải thích ý nghĩa của định nghĩa về thể tích mol riêng phần như sau. $\bar{V}_i$ là sự thay đổi thể tích tính cho 1 mol cấu tử i khi thêm một lượng vô cùng nhỏ của cấu tử này vào dung dịch ở nhiệt độ và áp suất không đổi. Nói một cách khác, $\bar{V}_i$ chính là biến thiên thể tích khi thêm 1 mol cấu tử i vào một lượng vô cùng lớn của dung dịch ở điều kiện nhiệt độ T , áp suất p , và n_j không đổi. Thể tích mol riêng phần của một cấu tử phụ thuộc vào nồng độ của nó và nhiệt độ.

2.8.2 THỂ HOÁ HỌC

Nếu hệ mở đồng thể chứa N cấu tử khác nhau thì có thể xét năng lượng Gibbs như là hàm của p , T và thành phần của hệ (hoặc hàm của số mol các chất), còn năng lượng Helmholtz – hàm của V , T và của số mol các chất.

$$dG = Vdp - SdT + \delta W'_{\max}$$

$$dA = -pdV - SdT + \delta W'_{\max}$$

Khi đó, vi phân toàn phần của mỗi một trong hai hàm của $N + 2$ biến số độc lập trên bảng tổng của $N + 2$ vi phân riêng phần nhân với vi phân theo các biến số tương ứng:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} dn_i$$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, n_i} dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, n_i} dT + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_j} dn_i$$

trong đó chỉ chữ n_i có nghĩa là lượng của tất cả N cấu tử được giữ nguyên không đổi trừ cấu tử thay đổi, có nghĩa là $i \neq j$. Hai đạo hàm đầu trong các phương trình trên cho kết quả quen biết.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p$$

Gibbs gọi hệ số

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \mu_i \text{ hoặc } \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = \mu_i \quad (2.42)$$

đứng trước dn_i trong các biểu thức dA và dG vừa được viết ra ở trên, cụ thể là đạo hàm A và G theo số mol của cấu tử i với điều kiện khi số mol các cấu tử khác, nhiệt độ, thể tích (đối với A) và nhiệt độ, áp suất (đối với G) không đổi là *thế hoá* của cấu tử i . Thế hoá được ký hiệu bằng chữ cái Hy Lạp μ_i (xem bảng chữ cái Hy Lạp trong phụ lục C)

Về mặt toán học có thể định nghĩa tổng quát thế hoá là *đạo hàm riêng phần của các hàm U, H, G, A (những hàm này được gọi là những hàm đặc trưng và việc chọn chúng được quyết định bằng việc chọn các thông số độc lập của hệ) theo số mol của một cấu tử nhất định i nào đó của hệ khi các thông số độc lập khác và lượng các cấu tử khác không đổi*, như vậy có thể viết

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,n_j}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p,S,n_j}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$$

Định nghĩa về thế hoá vừa được đưa ra cho thấy thế hoá của một cấu tử trong một hỗn hợp đồng thể bằng tốc độ thay đổi hàm đặc trưng so với lượng của cấu tử đó trong hỗn hợp. Có thể chấp nhận không chứng minh rằng khi tất cả các n_j (trừ n_i) không đổi thì

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p,S,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j},$$

nghĩa là thế hoá của cấu tử i không phụ thuộc vào việc chọn các biến số độc lập xác định trạng thái của hệ.

Để hiểu ý nghĩa của khái niệm này, ta xét mỗi dạng năng lượng hoặc công như là tích của hai đại lượng: thừa số cường tính và thừa số dung tính.

Ví dụ:

Công cơ học bằng tích của lực nhân với gia lượng đường đi $Fd\ell$

Công điện bằng tích của sức điện động nhân với lượng điện vận chuyển Edq

Công từ bằng tích của độ cảm ứng từ với độ từ hoá BdI

Công bề mặt bằng tích của sức căng bề mặt với biến thiên bề mặt σdS

Công thể tích bằng tích của áp suất với biến thiên thể tích $p dV$

Thế năng bằng tích của trọng lực P nhân với biến thiên độ cao $mgdh = Pdh$

Động năng bằng tích của $\frac{v^2}{2}$ nhân với khối lượng $\frac{v^2}{2} dm$

Qua các biểu thức trên, ta thấy có thể viết biểu thức tương tự cho hoá năng μdn

Cuối cùng, có thể viết biểu thức cho vi phân toàn của năng lượng Gibbs ở dạng tổng quát sau:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i X_i dY_i,$$

trong đó thừa số cường độ X_i được gọi là lực tổng quát, còn thừa số dung độ dY_i – đường đi tổng quát. Như vậy, thừa số cường độ là các thế tổng quát, ví dụ như nhiệt độ T là thế của nhiệt năng, μ là thế của hoá năng v.v... Mỗi lần hai hệ với các thế khác nhau tương tác với nhau thì xảy ra san bằng thế do sự thay đổi các thừa số dung độ tương ứng. Ví dụ như áp suất được san bằng do thay đổi thể tích, nhiệt độ – thay đổi entropy.

Tương tự như nhiệt độ là động lực khi truyền nhiệt, thế hoá là động lực cho quá trình truyền khối. Cũng như tất cả các yếu tố cường tính khác (trong các quá trình tương ứng), thế hoá của chất trong quá trình xảy ra được san bằng và ở thời điểm cân bằng, thế hoá của một cấu tử là như nhau trong các pha chứa cấu tử đó. Vì thế hoá là đại lượng cường tính nên giá trị của nó không phụ thuộc vào kích thước hoặc khối lượng của hệ.

Tương tự như định nghĩa thể tích mol riêng phần, có thể nói thế hoá là đại lượng mol riêng phần của thế nhiệt động khi các thông số trạng thái tương ứng của hệ không đổi.

Có thể tích phân phương trình

$$dV = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} dn_i; \quad dV = \sum_{i=1}^N \bar{V}_i dn_i$$

và nhận được

$$V = \sum_{i=1}^N n_i \bar{V}_i$$

Ta đã xét các đại lượng mol riêng phần $\bar{V}$, $\bar{G} = \mu$ và $\bar{A} = \mu$ và hoàn toàn có thể làm tương tự đối với các đại lượng nhiệt động khác, cụ thể là

$$V = \sum_{i=1}^N n_i \bar{V}_i; \quad U = \sum_{i=1}^N n_i \bar{U}_i; \quad H = \sum_{i=1}^N n_i \bar{H}_i$$

$$S = \sum_{i=1}^N n_i \bar{S}_i; \quad G = \sum_{i=1}^N n_i \bar{G}_i; \quad A = \sum_{i=1}^N n_i \bar{A}_i,$$

trong đó:

$$\bar{U}_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}; \quad \bar{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}; \quad \bar{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}$$

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}; \quad \bar{A}_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,v,n_j}$$

Khác với nhiều yếu tố cường độ khác, không thể đo thế hoá trực tiếp được. Điều này làm cho khái niệm này khó thấy hơn là các đại lượng đo được trực tiếp từ thực nghiệm như nhiệt độ, áp suất v.v...

Từ khái niệm về đại lượng mol riêng phần ta thấy tất cả những phương trình viết cho đại lượng mol đều dùng được cho đại lượng mol riêng phần nếu thay các đại lượng mol bằng đại lượng mol riêng phần vì khi đạo hàm theo số mol thì chỉ có các đại lượng mol trở thành đại lượng mol riêng phần, còn các đại lượng cường tính trong quá trình đạo hàm không phụ thuộc vào khối lượng.

Ví dụ:

Sự phụ thuộc năng lượng Gibbs vào áp suất được mô tả bằng biểu thức:

$$G = nG^0 + nRT \ln \frac{p}{p^0} \quad (2.40)$$

Đối với hệ nhiều cấu tử thì biểu thức nêu lên sự phụ thuộc năng lượng Gibbs của cấu tử i vào áp suất như sau:

$$G_i = n_i G_i^\circ + n_i RT \ln \frac{p_i}{p^\circ}$$

Đạo hàm biểu thức trên theo số mol của cấu tử i với điều kiện là áp suất, nhiệt độ và số mol của các cấu tử khác không đổi cho kết quả:

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = G_i^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \text{ với } i \neq j$$

$$\text{Nhưng } \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \bar{G}_i = \mu_i \text{ và } G_i^\circ = \bar{G}_i^\circ = \mu_i^\circ,$$

Do đó, ứng với biểu thức $G = G^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ}$ cho đại lượng mol có thể viết ngay biểu

thức cho đại lượng mol riêng phần $\bar{G}_i = \bar{G}_i^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p_i^\circ}$ hoặc

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p_i^\circ} \quad (2.43)$$

Có thể viết phương trình:

$$G = G^\circ + nRT \ln \frac{p}{p^\circ}$$

cho thành phần i của hỗn hợp khí lý tưởng như sau:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p_i^\circ},$$

trong đó p_i là áp suất riêng phần, còn p_i° là áp suất tiêu chuẩn và μ_i° là thế hoá chuẩn của khí i nguyên chất ở áp suất p° . Như ta đã biết, áp suất riêng phần p_i của cấu tử i trong hỗn hợp khí lý tưởng được xác định bởi hệ thức

$$p_i = Py_i$$

trong đó y_i là phân mol của cấu tử i và P là áp suất tổng cộng. Ta sẽ dùng y (i grec) để biểu diễn phân mol trong pha khí và x để biểu diễn phân mol trong pha lỏng. Tổng các áp suất riêng phần của tất cả các cấu tử, giả sử có N cấu tử, trong hỗn hợp khí lý tưởng bằng áp suất tổng cộng.

$$p_1 + p_2 + \dots + p_N = P (y_1 + y_2 + \dots + y_N) = P$$

do

$$\sum_i y_i = 1.$$

Như vậy là có thể viết biểu thức cho thế hoá của cấu tử i trong hỗn hợp khí lý tưởng như sau:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{P y_i}{P_i^\circ}$$

Có thể viết lại biểu thức trên ở dạng

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{P}{P_i^\circ} + RT \ln y_i \quad (2.44)$$

Để xét sự thay đổi thành phần chứ không phải là áp suất tổng cộng tiện lợi thay thế hoá chuẩn μ_i° bằng một thế hoá chuẩn khác của cấu tử i nguyên chất ở áp suất thường gặp mà ta ký hiệu bằng μ_i^* . Từ phương trình trên với $y_i = 1$ thì

$$\mu_i^* = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{P}{P_i^\circ}$$

Thay $\mu_i^\circ + RT \ln \frac{P}{P_i^\circ}$ vào biểu thức (2.44) bằng μ_i^* cho kết quả

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln y_i \quad (2.45)$$

Phương trình (2.45) xác định hỗn hợp khí lý tưởng nhưng cũng có thể dùng phương trình này để xác định hỗn hợp lý tưởng lỏng và rắn. Quan niệm dung dịch lý tưởng bổ ích vì nó cho ta một tiêu chuẩn để có thể so sánh hỗn hợp thực với tiêu chuẩn đó.

2.8.3 TÍNH CỘNG TÍNH CỦA NĂNG LƯỢNG GIBBS VÀ PHƯƠNG TRÌNH GIBBS-DUHEM I

Phương trình

$$dG = -S dT + V dp + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

có thể được viết ở dạng tích phân như sau. Giả sử hệ được xét thay đổi kích thước theo nhiệt độ và áp suất, nhưng tỷ lệ tương đối giữa các cấu tử không đổi, do đó các giá trị μ_i không đổi nên ở áp suất và nhiệt độ không đổi, sau khi lấy tích phân phương trình viết cho dG , ta được

$$G = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \quad (2.46)$$

Phương trình (2.46) được gọi là *phương trình Gibbs-Duhem I*. Nó cho thấy năng lượng Gibbs gồm các phần đóng góp vào đại lượng này của các cấu tử khác nhau. Hệ thức

(2. 46) cho phép tính năng lượng Gibbs và các tính chất nhiệt động khác của hỗn hợp. Nếu hệ chứa một chất duy nhất thì $G = n\mu$. Như vậy là, đối với chất nguyên chất, thế hoá bằng năng lượng Gibbs tính cho 1 mol. Thế hoá sẽ được sử dụng trong việc xét cân bằng hoá học nên nó có tầm quan trọng.

2.8.4 PHƯƠNG TRÌNH GIBBS-DUHEM II

Ở áp suất và nhiệt độ không đổi, khi thành phần của hệ thay đổi thì thế hoá của các cấu tử không thay đổi độc lập với nhau. So sánh biểu thức

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

với biểu thức vi phân toàn phần của G nhận được từ (2. 46)

$$dG = \sum_{i=1}^N (n_i d\mu_i + \mu_i dn_i)$$

cho kết quả

$$\sum_{i=1}^N n_i d\mu_i = -SdT + Vdp \quad (2. 47)$$

Ở điều kiện nhiệt độ và áp suất không đổi phương trình (2. 47) trở thành

$$\sum_{i=1}^N n_i d\mu_i = 0 \quad (2. 47')$$

Phương trình (2. 47) và (2. 47') mang tên *phương trình Gibbs-Duhem II* và nó cho thấy những thay đổi có thể có của các biến số cường độ T , p và $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_N$ đối với một hệ bị giới hạn. Đối với hệ hai cấu tử, ở nhiệt độ và áp suất không đổi, chứa 1 mol chất thì

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \text{ hoặc } x_1 d\mu_1 + (1 - x_1) d\mu_2 = 0,$$

trong đó x_1 là phần mol của cấu tử 1 và $(1 - x_1)$ là phần mol của cấu tử 2. Như vậy là, ở p và T không đổi, sự thay đổi thế hoá của cấu tử 2 không độc lập với sự thay đổi thế hoá của cấu tử 1.

2. 9 ỨNG DỤNG NHIỆT ĐỘNG HỌC CHO CÁC MÁY NHIỆT

Trong mục 2. 1 đã trình bày chu trình Carnot khi đưa ra biểu thức toán nguyên lý II của nhiệt động học. Bây giờ ta lần lượt xét các động cơ nhiệt chi tiết hơn.

2. 9. 1 ĐỘNG CƠ NHIỆT THUẬN NGHỊCH LƯỢNG NHIỆT

Lượng nhiệt Q_1 và Q_2 trao đổi trong các biến đổi đẳng nhiệt của chu trình được các nguồn nhiệt A_1 và A_2 ở các nhiệt độ T_1 và T_2 tương ứng cung cấp.

Giả sử $T_1 > T_2$, khi đó A_1 được gọi là *nguồn nóng*, còn A_2 là *nguồn lạnh*. Nhiệt độ nhiệt động (nhiệt độ theo thang Kelvin) luôn luôn là dương, còn Q_1 và Q_2 luôn luôn có dấu ngược nhau. Đối với động cơ nhiệt lượng nhiệt:

Nguồn nóng cung cấp lượng nhiệt Q_1 , còn nguồn lạnh nhận lượng nhiệt bằng Q_2 . Theo hệ thức Clausius (đối chiếu với công thức (2. 1))

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \Rightarrow Q_2 = -Q_1 \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow |Q_2| < Q_1$$

(vì $T_1 > T_2$)

$$\Delta U = W + Q = 0 \quad W + Q_1 + Q_2 = 0$$

$$W = -(Q_1 + Q_2) = -\left(Q_1 - Q_1 \frac{T_2}{T_1}\right) = -Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$$

Theo định nghĩa, *hiệu suất của một chu trình* bằng tỷ số giữa công W do hệ sinh ra chia cho nhiệt mà nguồn nóng cung cấp cho hệ

$$\begin{aligned} \eta &= -\frac{W}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \\ \eta &= 1 - \frac{T_2}{T_1} \end{aligned} \quad (2.48)$$

Hiệu suất của một chu trình Carnot chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ của các nguồn

2.9.2 MÁY LÀM LẠNH

Vai trò của máy làm lạnh là rút một lượng nhiệt Q_2 ở nguồn lạnh ($Q_2 > 0$) đồng thời nhận công từ môi trường bên ngoài ($W > 0$) rồi cung cấp lượng nhiệt Q_1 ($Q_1 > 0$) cho nguồn nóng. Vì $Q_2 = -Q_1 \frac{T_2}{T_1}$ (xem (2.1)), nên từ đó rút ra là $Q_2 < |Q_1|$ và công trao đổi với môi trường bên ngoài là dương: *chu trình nhận*.

Ví dụ như *máy nén làm lạnh thuận nghịch* hoạt động như vậy: tác nhân biến đổi lại nóng lên khi tiếp xúc với vật cần được làm nguội (nguồn lạnh). Tác nhân đó được nén bằng một động cơ (mô tơ) và, khi giãn nở, nguội đi trong bộ tản nhiệt (nguồn nóng) và trở lại nguồn nguội, hấp thụ nhiệt từ nguồn đó làm cho nguồn đó nguội thêm. Chu trình kết thúc.

Tỷ số dương giữa lượng nhận được và lượng phí tổn sau đây

$$e = \frac{Q_2}{W}, \quad (2.49)$$

trong đó Q_2 lượng nhiệt được rút ra từ nguồn nguội, còn W là công phải được thực hiện để rút ra lượng nhiệt như vậy được gọi là *hiệu lực* (hoặc *hệ số hiệu lực*) của máy làm lạnh.

$$W = -(Q_1 + Q_2) \quad Q_1 = -Q_2 \frac{T_1}{T_2}$$

$$W = -(Q_1 + Q_2) = -Q_2 + Q_2 \frac{T_1}{T_2} = Q_2 \left(\frac{T_1}{T_2} - 1 \right)$$

Từ đó:

$$e = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_2 \left(\frac{T_1}{T_2} - 1 \right)} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \Rightarrow$$

$$e = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (2.50)$$

Hiệu lực lớn hơn 1 nếu $T_1 < 2T_2$

2.9.3 BƠM NHIỆT

Một thiết bị hoạt động trên nguyên tắc hoạt động của máy lạnh nghĩa là có sự chuyển nhiệt từ nguồn lạnh sang vật nóng gắn với cung cấp một công liên quan đến sự chuyển này được gọi là *bơm nhiệt*. Cũng như đã trình bày ở trên:

$$Q_1 < 0, \quad Q_2 > 0 \quad \text{và} \quad W = -Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right)$$

Hiệu lực của máy bơm nhiệt được ký hiệu bằng e_1 và được xác định bằng tỷ số:

$$e_1 = -\frac{Q_1}{W} \quad (2.51)$$

của lượng nhiệt truyền cho vật nóng chia cho công được cung cấp bởi motor:

$$e_1 = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

Giá trị e_1 luôn luôn lớn hơn 1.

Lưu ý. Định nghĩa được sử dụng cho hiệu suất và hiệu lực phù hợp với định nghĩa cơ tính chất linh tính tổng quát hơn: Hiệu suất là tỷ số giữa sản sinh và chi phí.

Có thể theo dõi mối liên hệ giữa công, nhiệt, hiệu suất và hiệu qua bảng 2. 1

Ví dụ 2. 8 về máy làm lạnh

Fluid của một máy làm lạnh biến đổi theo chu trình Carnot. Trong thời gian chu trình này fluid nhận công W .

Hãy so sánh lượng nhiệt Q_2 được lấy đi từ nguồn nguội ở nhiệt độ $T_2 = -5^\circ \text{C}$ với lượng nhiệt Q_1 nguồn nóng ở nhiệt độ T_1 nhận được.

Có thể làm nguội không khí trong nhà bếp bằng cách để mở cửa của tủ lạnh hay không?

Bảng 2.1

	Phí tổn	Sản sinh	Hiệu lực hoặc năng suất
Động cơ nhiệt	Nhiệt được nguồn nóng cung cấp	Công	$\eta = -\frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$
Máy làm lạnh (Tủ lạnh)	Công	Lấy nhiệt ở nguồn lạnh	$e = \frac{Q_2}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$

Giải

Ta đã thấy vai trò của máy làm lạnh và theo điều kiện đưa ra máy làm việc theo chu trình Carnot nên có thể áp dụng công thức Clausius, đồng thời lưu ý là lượng nhiệt Q_2 được lấy đi từ nguồn lạnh là dương ($Q_2 > 0$) và, sau khi nhận công W ($W > 0$) từ môi trường bên ngoài, cung cấp lượng nhiệt Q_1 ($Q_1 < 0$) cho nguồn nóng, vì vậy áp dụng công thức Clausius (công thức (2. 1) cho máy làm lạnh trong trường hợp này

$$\frac{|Q_1|}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

cho máy làm lạnh trong trường hợp này, cụ thể là tỷ số giữa hai lượng nhiệt đó như sau

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} = \frac{268}{323} = 0,83$$

Nếu để cửa của tủ lạnh mở thì máy làm lạnh tiếp xúc với nguồn nhiệt duy nhất (không khí của nhà bếp), nên, sau khi nhận công, nó bắt buộc phải *cung cấp* lượng nhiệt dương cho không khí. Do đó không khí của nhà bếp không thể nguội đi được

BÀI TẬP CHƯƠNG 2

1. a) Tính biến thiên entropy của quá trình trộn n_1 mol khí A với n_2 mol khí B. Cho biết lúc ban đầu nhiệt độ và áp suất của hai khí là như nhau và chúng là các khí lý tưởng.

b) Áp dụng tính cụ thể: $A = H_2$ $n_1 = 1$ mol

$B = N_2$ $n_2 = 1$ mol

c) Giống như câu hỏi a), nhưng A và B là cùng một khí.

Đáp số: a) $\Delta S = R \left[n_1 \ln \left(\frac{n_1 + n_2}{n_1} \right) + n_2 \ln \left(\frac{n_1 + n_2}{n_2} \right) \right] = R (n_1 \ln 1/y_A + n_2 \ln 1/y_B)$

b) $\Delta S = 11,521 \text{ J.K}^{-1}$

c) $\Delta S = 0$

2. Tính biến thiên năng lượng Gibbs của quá trình dẫn nở đẳng nhiệt ở $t = 25^\circ \text{C}$ của 2 mol khí lý tưởng từ áp suất 1 atm xuống 0,1 atm.

Đáp số: $\Delta G_{298} = -11.409,64 \text{ J}$

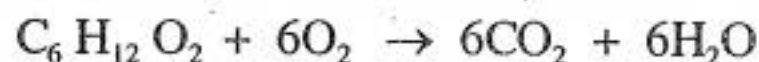
3. Tính biến thiên năng lượng Gibbs của quá trình trộn lẫn n_1 mol khí A với n_2 mol khí B. Cho biết nhiệt độ và áp suất của hai khí lúc ban đầu là như nhau và các khí là lý tưởng.

Đáp số: $\Delta G_T = RT (n_A \ln y_A + n_B \ln y_B)$

4. Tính biến thiên năng lượng Gibbs của quá trình đông đặc 1 mol nước lỏng ở -10°C . Cho biết ở -10°C áp suất của hơi nước bão hoà là 2,149 mm Hg và của nước đá là 1,950 mm Hg.

Đáp số: $\Delta G = -218,48 \text{ J.mol}^{-1}$

5. Sự oxy hoá glucosơ ở 25°C xảy ra theo phản ứng:



Từ phép đo nhiệt lượng kế người ta thu được $\Delta U = -2810 \text{ kJ mol}^{-1}$ và $\Delta S = 182,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

a) Phần nào của năng lượng này có thể được khai thác dưới dạng nhiệt và

b) phần nào dưới dạng công ?

Đáp số: a) $\Delta U = Q_v = -2810 \text{ kJ.mol}^{-1}$

b) $W = \Delta A = -2864 \text{ kJ.mol}^{-1}$

6. Tính biến thiên entropy khi đun nóng 1 mol KBr từ 298K đến 500K. Biết:

$$C_p(\text{KBr}) = 11,56 + 3,32 \cdot 10^{-3} T \text{ (cal/mol.K)}$$

Đáp số: $\Delta S = 6,655 \text{ cal/mol.K}$

7. Tính entropy của Fe- β ở 755°C, biết rằng:

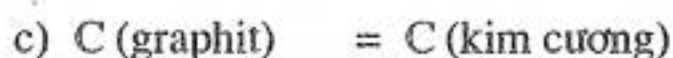
$$S_{298}(\text{Fe-}\alpha) = 6,48 \text{ (cal/mol.K)}$$

$$C_p(\text{Fe-}\alpha) = 4,13 + 6,38 \cdot 10^{-3} T \text{ (cal/mol.K)}.$$

Ở 755 °C Fe- α chuyển thành Fe- β và hấp thụ 366 cal/mol

Đáp số: $S_{1028} = 16,425 \text{ cal/mol.K}$

8. Tính $\Delta G_{298,r}$ của các phản ứng :



Cho biết:

	Al_2O_3	Fe_2O_3	CO	CO_2	C(kim cương)	ZnO
$\Delta G_{298,r}^\circ \text{ (kcal/mol)}$	-376,17	-177,1	-32,88	-94,26	0,685	94,26

9. Ở 25°C entropy của lưu huỳnh dạng thoi và dạng một xiên là 7,62 và 7,78 cal/mol độ, nhiệt cháy tương ứng là -70940 và -71020 cal/mol. Tính ΔG và ΔA của quá trình $S(\text{thoi}) \rightarrow S(\text{một xiên})$.

Ở nhiệt độ này dạng lưu huỳnh nào bền hơn?

Có thể bỏ qua sự khác nhau về khối lượng riêng của hai dạng lưu huỳnh này.

Đáp số: $\Delta G_{298} \sim \Delta A = 32,3$ và dạng thoi bền

10. Xác định Q , W , ΔU , ΔH , ΔS , ΔG và ΔA của quá trình hoá hơi thuận nghịch 1 kmol nước ở áp suất $P = 0,7 \text{ kg/cm}^2$, biết rằng ở điều kiện đó: nhiệt độ sôi $t_{\text{boil}} = 89,42^\circ\text{C}$, nhiệt hoá hơi riêng $\Delta H_{\text{vap}} = 545,5 \text{ kcal/kg}$; thể tích riêng của hơi $V_v = 2,419 \text{ m}^3/\text{kg}$; thể tích riêng của lỏng $V_l = 0,0010354 \text{ m}^3/\text{kg}$.

Đáp số: $Q = 9819 \text{ kcal/kmol}$; $W = 713,6 \text{ kcal/kmol}$;

$$\Delta U = 9105,4 \text{ kcal/kmol}$$

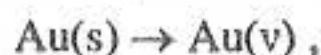
$$\Delta H = Q_p = 9819 \text{ kcal/kmol}$$

$$\Delta S = 27,1 \text{ kcal/kmol.K}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

$$\Delta A = -716,182 \text{ kcal/kmol}$$

11. Tính ΔG_{sub} của quá trình thăng hoa vàng ở 1000K



trong đó s – rắn, v – hơi, biết: $\Delta H_{298} = 90500 \text{ cal/mol}$; $\Delta G_{298} = 81000 \text{ cal/mol}$

$$C_p(\text{Au})_v = 5 \text{ cal/mol.K}$$

$$C_p(\text{Au})_s = 5,61 + 1,44 \cdot 10^{-3} T \text{ cal/mol.K}$$

Đáp số: $\Delta G_{\text{sub}} = 61777,449 \text{ cal/mol}$

12. Tính ΔU , ΔH , ΔS , ΔA và ΔG của quá trình giãn đẳng nhiệt của 1 lít khí lý tưởng ở 25°C tới 100 lít.

Đáp số: $\Delta U_{298} = 0$; $\Delta H_{298} = 0$; $\Delta S_{298} = 9,152 \text{ cal/mol.K}$; $\Delta A = \Delta U - T\Delta S = -2728,16 \text{ cal/mol}$; $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -2728,16 \text{ cal/mol}$.

13. Người ta ngưng tụ 1 mol amoniac khí ở áp suất $p_1 = 1 \text{ atm}$. và $t_1 = -20^\circ\text{C}$ thành một mol amoniac lỏng ở áp suất $p_2 = 10 \text{ atm}$. và $t_2 = 24^\circ\text{C}$.

Amoniaccó tính chất như khí lý tưởng và có thể cho rằng thể tích của pha lỏng không đáng kể so với thể tích của pha khí.

Tính ΔS của quá trình biến đổi trên. Cho biết: $C_p(\text{NH}_3) = 24,66 \text{ J/mol}$; nhiệt hoá hơi mol của ammoniac $\Delta H_{\text{vap}}(\text{NH}_3) = 19,825 \text{ kJ/mol}$ ở 24°C và 10 atm.; $R = 8,314 \text{ J/mol K}$.

Đáp số: $\Delta S = -81,93969 \text{ J/K}$

14. Nhiệt dung riêng c_p của một khí có khối lượng m là hàm tuyến tính của nhiệt độ T :

$$c_p = a + bT$$

(a và b là các hằng số) trong khoảng nhiệt độ T được xét.

Từ đó, hãy rút ra biểu thức cho biến thiên entropy ΔS của một mol khí này nếu đun nóng thuận nghịch khí đó dưới áp suất không đổi từ $t_1^\circ\text{C}$ tới $t_2^\circ\text{C}$.

Áp dụng. Tính ΔS cho nitơ N_2 , biết rằng kết quả đo đạc thực nghiệm dẫn tới hệ thức:

$$c_p = 1,04 + 1,1 \times 10^{-5}T \quad (c_p \text{ được tính bằng J/kg, còn } T \text{ tính theo K})$$

nếu nhiệt độ tăng từ 27°C tới 327°C , còn áp suất giữ nguyên không đổi

Đáp số: $\Delta S = 20,28 \times 10^{-3} \text{ J/kmolK}$

15. Tính biến thiên entropy khi đun nóng 1 mol NaCl từ 25 đến 820°C , biết rằng nhiệt độ nóng chảy của nó bằng 800°C , nhiệt dung mol $C_p = 12,12 \text{ cal/mol.K}$ (cho tới 800°C), $C_p = 15,9 \text{ cal/mol.K}$ ở nhiệt độ nóng chảy và ở nhiệt độ cao hơn 800°C và nhiệt nóng chảy $L = 7220 \text{ cal/mol}$.

Đáp số: $\Delta S = 22,542 \text{ cal/mol.K}$

16. a) Tính công tối thiểu cần thiết để có được 1 kg (nước) đá ở nhiệt độ 0°C nếu tủ lạnh truyền cho môi trường bên ngoài nhiệt ở 25°C .

b) Ở 25°C tủ lạnh truyền cho môi trường bên ngoài là bao nhiêu để cho được 1 kg đá (ΔH_f của đá bằng cal g^{-1})

Đáp số: a) $W = 7,320 \text{ kcal}$

b) $Q_1 = Q_2 + W = 87,32 \text{ kcal}$

Google.com/+DayKemQuyNhon

Chương 3

CÂN BẰNG HOÁ HỌC

3.1 ĐẠI CƯƠNG VỀ CÂN BẰNG HOÁ HỌC

3.1.1 KHÁI NIỆM VỀ CÂN BẰNG HOÁ HỌC

Một phản ứng hoá học được gọi là kết thúc khi thành phần của hỗn hợp phản ứng không thay đổi nữa. Thường, người ta còn nói thêm là phản ứng hoàn thành khi ít ra một trong nhiều chất tham gia phản ứng hoàn toàn biến mất. Những phản ứng khác được gọi là chưa hoàn thành, nếu các chất tham gia phản ứng và các sản phẩm của phản ứng cùng tồn tại. Những phản ứng như vậy được gọi là phản ứng hạn chế và giới hạn của chúng là cân bằng hoá học.

Nói chung, các phản ứng hoá học đều là thuận nghịch. Có thể tạo điều kiện để phản ứng thuận nghịch bất kỳ chỉ xảy ra theo một hướng, do đó mà trên thực tế phản ứng trở thành bất thuận nghịch. Thí dụ, trong khoảng nhiệt độ từ 573 đến 973K và ở áp suất $p = 10^5$ Pa phản ứng:



xảy ra tới cùng từ trái sang phải. Trạng thái của hệ hoá học, khi tốc độ của phản ứng thuận $\bar{v}$ bằng tốc độ của phản ứng nghịch $\bar{v}'$, nghĩa là $\bar{v} = \bar{v}'$, được gọi là *cân bằng hoá học*.

Tính chất cơ bản của hệ hoá học ở cân bằng là hệ đó có thành phần xác định ở nhiệt độ và áp suất không đổi. Tính bất biến của thành phần không loại trừ những biến đổi được xét ở quy mô vi mô (sử dụng nguyên tử "được đánh dấu" về mặt phóng xạ cho phép khẳng định là ở cân bằng vẫn có hai phản ứng ngược chiều). Ở quy mô vĩ mô cân bằng chỉ có tính chất thống kê.

Cũng như cân bằng nhiệt động, cân bằng ở đây là cân bằng thực, nhưng khác ở chỗ là cân bằng không mang tính chất tĩnh mà mang tính chất *động*. Khi có sự cân bằng hoá học thực thì không phải quá trình trong hệ không xảy ra mà do hai quá trình ngược nhau bù trừ lẫn nhau. Ở đây khái niệm thuận nghịch nhiệt động học khác với khái niệm thuận nghịch của phản ứng vì tất cả các quá trình thực, trong đó có cả phản ứng thuận nghịch đều là các quá trình nhiệt động học bất thuận nghịch. Cân bằng hoá học cũng thoả mãn điều kiện cân bằng nhiệt động nói chung, nghĩa là ở trạng thái cân bằng

$$\Delta G_r = 0$$

3. 1. 2 CÂN BẰNG BỀN VÀ GIẢ BỀN

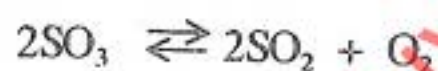
a) Cân bằng bền

Một hệ hoá học ở cân bằng bền nếu:

- hệ đó không thay đổi theo thời gian;
- nếu trạng thái của nó không thay đổi nhiều do có sự thay đổi nhỏ các yếu tố bên ngoài và nếu quay trở lại các điều kiện ban đầu thì thành phần ban đầu của hệ được khôi phục lại.

Ví dụ:

Ở 400°C quan sát được cân bằng



Người ta giảm độ chứa của trioxit lưu huỳnh trong hỗn hợp xuống vài phần trăm bằng cách đun nóng tới 420°C, rồi khôi phục lại thành phần ban đầu bằng cách hạ nhiệt độ tới 400°C. Đây là cân bằng bền.

b) Cân bằng giả bền

Ở nhiệt độ bình thường, xét hỗn hợp $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ ở trạng thái cân bằng hoàn toàn. Những biến đổi nhỏ, dương hoặc là âm, của áp suất hoặc nhiệt độ không gây nên sự tạo thành dù một lượng nhỏ HCl. Thoạt nhìn, có thể coi hệ $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ ở cân bằng. Nhưng cân bằng không phải là cân bằng bền. Chỉ cần cung cấp một lượng rất nhỏ năng lượng ở dạng photon đã làm cho phản ứng xảy ra rất mãnh liệt rồi.

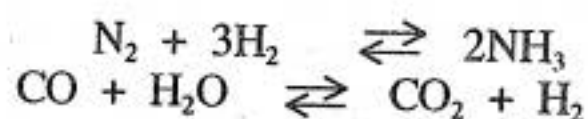
3. 1. 3 HAI LOẠI CÂN BẰNG HOÁ HỌC

Cân bằng hoá học được chia thành hai loại:

a) Cân bằng đồng thể

Cân bằng loại này chỉ bao gồm một pha.

- ở pha khí :

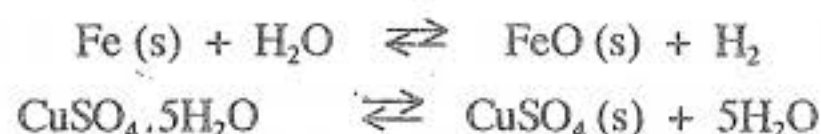


- ở pha lỏng như trong các phản ứng este hoá.

b) Cân bằng dị thể

Cân bằng này được hình thành do có sự cùng tồn tại các pha khác nhau tiếp xúc với nhau và những pha này có khả năng biến đổi lẫn nhau.

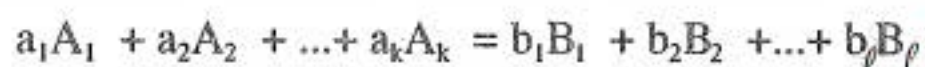
Ví dụ:



Nhiệm vụ cơ bản của cân bằng hoá học là xác định thành phần hỗn hợp khi cân bằng và các yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng.

3.2 HẰNG SỐ CÂN BẰNG VÀ PHƯƠNG TRÌNH ĐẲNG NHIỆT VAN'T HOFF

Xét phản ứng ở dạng tổng quát giữa các chất trong pha khí (hệ đồng thể) ở áp suất không lớn sau:



Áp suất riêng phần của các khí $A_1, A_2, \dots, A_k, B_1, B_2, \dots, B_\ell$ tương ứng là $p_{A_1}, p_{A_2}, \dots,$

$p_{A_k}, p_{B_1}, p_{B_2}, \dots, p_{B_\ell}$. Việc xét phản ứng ở dạng tổng quát vừa nêu cho phép giải quyết những vấn đề sau. Khi tương quan giữa các chất tham gia phản ứng và sản phẩm của phản ứng phù hợp với các hệ số tỷ lượng thì, ở điều kiện nhiệt độ và áp suất nhất định, phản ứng sẽ xảy ra theo chiều nào?

Các hợp chất tham gia phản ứng không phải khi nào cũng có quan hệ với nhau theo hệ số tỷ lượng nên cần có tiêu chuẩn tự diễn biến của phản ứng cho áp suất riêng phần bất kỳ của mỗi khí và cho nồng độ bất kỳ của chất tan trong pha lỏng. Vấn đề này càng quan trọng vì, trong quá trình tiến triển của phản ứng, lượng các chất tham gia phản ứng và sản phẩm của phản ứng biến đổi. Do đó, để tiên đoán quá trình tiếp diễn tiếp theo cần biết tính biến thiên năng lượng Gibbs trong quá trình phản ứng.

Giả sử cần tính biến thiên năng lượng Gibbs của hỗn hợp khí lý tưởng. Áp suất tổng cộng của hỗn hợp này bằng tổng của các áp suất riêng phần, có nghĩa là của các áp suất mà mỗi cấu tử thực hiện nếu chỉ có mỗi khí đó có mặt trong cùng khoảng không gian như vậy. Các giá trị áp suất riêng phần độc lập đối với nhau. Như vậy, có thể xét (và điều này có thể chứng minh một cách nghiêm ngặt) rằng hàm Gibbs của hỗn hợp bằng tổng các hàm Gibbs của mỗi khí. Hàm Gibbs của mỗi khí là

$$G_i = G_i^\circ + RT \ln p_i$$

trong đó p là áp suất riêng phần. Trạng thái đầu, trạng thái I, ứng với a_1 mol chất A_1, a_2 mol chất $A_2, \dots$ mà áp suất tương ứng là $p_{A_1}, p_{A_2}, \dots, p_{A_k}$ ở nhiệt độ T , còn trạng thái cuối, trạng thái II, ứng với b_1 mol chất B_1, b_2 mol chất $B_2, \dots$ mà áp suất tương ứng bằng $p_{B_1}, p_{B_2}, \dots, p_{B_\ell}$, ở cùng một nhiệt độ T .

Năng lượng Gibbs ứng với trạng thái đầu của phản ứng là:

$$G_I = a_1 G_{A_1} + a_2 G_{A_2} + a_3 G_{A_3} + \dots + a_k G_{A_k}$$

với

$$G_{A_1} = G_{A_1}^{\circ} + RT \ln p_{A_1}, G_{A_2} = G_{A_2}^{\circ} + RT \ln p_{A_2}, \dots$$

và hàm đó ứng với trạng thái cuối bằng

$$G_{II} = b_1 G_{B_1} + b_2 G_{B_2} + \dots + b_\ell G_{B_\ell}$$

với

$$G_{B_1} = G_{B_1}^{\circ} + RT \ln p_{B_1}, G_{B_2} = G_{B_2}^{\circ} + RT \ln p_{B_2}, \dots$$

Trước tiên ta thiết lập biểu thức cho biến thiên hàm Gibbs do biến đổi các chất tham gia phản ứng A_i với các áp suất riêng phần $p_{A_1}, p_{A_2}, \dots, p_{A_k}$ nào đó thành sản phẩm của phản ứng với các áp suất riêng phần $p_{B_1}, p_{B_2}, \dots, p_{B_\ell}$. Vì G là hàm trạng thái lại có tính chất cộng tính nên, đối với biến thiên hàm Gibbs ΔG_r , có thể viết

$$\Delta G_r = \Delta G_{II} - \Delta G_I = b_1 G_{B_1}^{\circ} + b_2 G_{B_2}^{\circ} + \dots + b_\ell G_{B_\ell}^{\circ} - a_1 G_{A_1}^{\circ} - a_2 G_{A_2}^{\circ} - \dots - a_k G_{A_k}^{\circ} + b_1 RT \ln p_{B_1} + b_2 RT \ln p_{B_2} + \dots + b_\ell RT \ln p_{B_\ell} - a_1 RT \ln p_{A_1} - a_2 RT \ln p_{A_2} - \dots - a_k RT \ln p_{A_k}$$

Nhưng

$$b_1 G_{B_1}^{\circ} + b_2 G_{B_2}^{\circ} + \dots + b_\ell G_{B_\ell}^{\circ} - a_1 G_{A_1}^{\circ} - a_2 G_{A_2}^{\circ} - \dots - a_k G_{A_k}^{\circ} = \Delta G_r^{\circ}$$

ΔG_r° là biến thiên hàm Gibbs chuẩn của phản ứng và bằng hiệu hàm Gibbs chuẩn của các sản phẩm và hàm Gibbs chuẩn của các chất tham gia phản ứng. Như vậy ta có thể viết phương trình cho ΔG dưới dạng:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^{\circ} + RT \ln \left(\frac{p_{B_1}^{b_1} p_{B_2}^{b_2} \dots p_{B_\ell}^{b_\ell}}{p_{A_1}^{a_1} p_{A_2}^{a_2} \dots p_{A_k}^{a_k}} \right) \quad (3.1)$$

Biểu thức tổng quát này cho phép tính biến thiên enthalpy tự do kèm theo quá trình biến đổi chất tham gia phản ứng với các áp suất riêng phần $p_{A_1}, p_{A_2}, \dots, p_{A_k}$ nào đó thành sản phẩm của phản ứng với các áp suất riêng phần $p_{B_1}, p_{B_2}, \dots, p_{B_\ell}$. Nếu enthalpy tự do của sản phẩm cũng như là của các chất tham gia phản ứng thì phản ứng không xảy ra theo chiều nào cả, nghĩa là có sự cân bằng hoá học. Xuất phát từ các chất tham gia phản ứng có nồng độ cân bằng và biến đổi chúng thành sản phẩm của phản ứng cũng có nồng độ cân bằng, ta có:

$$\Delta G_r = 0$$

$$0 = \Delta G_r^{\circ} + RT \ln \left(\frac{p_{B_1}^{b_1} p_{B_2}^{b_2} \dots p_{B_\ell}^{b_\ell}}{p_{A_1}^{a_1} p_{A_2}^{a_2} \dots p_{A_k}^{a_k}} \right)_{\text{equil.}}$$

Chỉ chữ equil. ở phía dưới có nghĩa là trạng thái cân bằng (từ chữ equilibrium tiếng Anh có nghĩa là cân bằng). Biểu thức $\left(\frac{p_{B_1}^{b_1} p_{B_2}^{b_2} \dots p_{B_\ell}^{b_\ell}}{p_{A_1}^{a_1} p_{A_2}^{a_2} \dots p_{A_k}^{a_k}} \right)_{\text{equil.}}$ được ký hiệu bằng K_p , nghĩa là:

$$\left(\frac{p_{B_1}^{b_1} p_{B_2}^{b_2} \dots p_{B_\ell}^{b_\ell}}{p_{A_1}^{a_1} p_{A_2}^{a_2} \dots p_{A_k}^{a_k}} \right)_{\text{equil.}} = K_p \quad (3.2)$$

Hằng số K_p được gọi là *hằng số cân bằng*. Đối với một phản ứng đã cho, nó chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ

$$\begin{aligned} 0 &= \Delta G_r^\circ + RT \ln K_p \\ \Delta G_r^\circ &= -RT \ln K_p \end{aligned} \quad (3.3)$$

Như vậy là hằng số cân bằng K_p và biến thiên enthalpy tự do chuẩn liên hệ với nhau rất đơn giản. Nhắc lại rằng, ở nhiệt độ đã cho, ΔG_r° là một hằng số chỉ phụ thuộc vào bản chất các chất tham gia phản ứng và sản phẩm của phản ứng. Phương trình trên cho thấy, vì ΔG_r° là một hằng số nên có một hằng số K_p mà ở nhiệt độ đã cho cũng chỉ phụ thuộc vào bản chất các chất tham gia phản ứng và sản phẩm của phản ứng. Kết quả tính toán đã xác nhận điều này. Kết luận này dựa trên cơ sở G là hàm trạng thái. Cũng cần lưu ý một điều nữa về các phương trình (3.1) và (3.3).

Khi viết $G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln p$ ta lấy logarit của một số và số này có thứ nguyên hay không? Câu trả lời là “không” vì phương trình trên thực tế là

$$G = G^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} = G^\circ + RT \ln \frac{p}{1},$$

trong đó 1 trong mẫu số có thứ nguyên là áp suất (1 atm.). Các thứ nguyên ở tử số và mẫu số triệt tiêu nên ta lấy logarit của *một số không có thứ nguyên*, như trong biểu thức chứa hằng số cân bằng. Ta ký hiệu

$$\left(\frac{p_{B_1}^{b_1} p_{B_2}^{b_2} \dots p_{B_\ell}^{b_\ell}}{p_{A_1}^{a_1} p_{A_2}^{a_2} \dots p_{A_k}^{a_k}} \right)_{\text{init.}} = \Pi_p$$

bằng Π_p và Π_p ứng với thành phần đã cho nào đó của hệ tham gia phản ứng hoá học hoặc còn nói là ứng với hỗn hợp đầu. Ký hiệu init. là viết tắt của chữ initial có nghĩa là bắt đầu, khởi đầu. Khi đó phương trình (3.1) được viết lại như sau:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \Pi_p$$

Sau khi thay $\Delta G_r^\circ = -RT \ln K_p$, ta được:

$$\Delta G_r = RT (\ln \Pi_p - \ln K_p) \quad (3.4)$$

Biểu diễn thành phần của hệ bằng nồng độ c dẫn tới hệ thức sau đây đúng cho các khí lý tưởng và các dung dịch loãng

$$\Delta G = RT(\ln \Pi_c - \ln K_c) \quad (3.5)$$

Các phương trình (3.4) và (3.5) được gọi là các *phương trình đẳng nhiệt của phản ứng hoá học* hoặc *phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff*.

Lưu ý: Khi tất cả các khí là khí thực thì tất cả các áp suất riêng phần phải được nhân với các hệ số fugat và K_p được thay bằng K_f , còn đối với dung dịch thực trong trường hợp chung phải thay nồng độ bằng hoạt độ a và ta có K_a và Π_a tương ứng. Các hệ thức được thiết lập cho khí có ý nghĩa cơ bản và có thể dùng được cho các dung dịch nước. Trên thực tế, như ta đã thấy, các phương trình được thiết lập cho khí lý tưởng cũng có thể áp dụng cho các dung dịch loãng. Enthalpy tự do của chất tan được xác định từ phương trình

$$G = G^\circ + RT \ln \frac{c}{c_0} \quad (3.6)$$

với $c_0 = 1 \frac{\text{mol}}{\text{lít}}$ – còn c là nồng độ được biểu diễn bằng số mol trên một lít. G° là enthalpy tự do chuẩn của một mol chất tan, nghĩa là enthalpy tự do ứng với nồng độ của chất tan bằng 1 mol trên lít ($c_0 = 1M$, hệ số hoạt độ $\gamma_c = 1$). Nếu dung dịch không phải là loãng thì, khi thay nồng độ c bằng hoạt độ $a = c\gamma$, trong đó γ là hệ số hoạt độ ta cũng có K_γ tương ứng.

$$G = G^\circ + RT \ln a \quad (3.7)$$

Nếu áp dụng hệ thức trên không phải cho chất tan mà là cho dung môi nguyên chất, thì ở điều kiện tiêu chuẩn ta phải có

$$G = G^\circ$$

Hoạt độ của dung môi nguyên chất, theo quy ước, được cho bằng một đơn vị.

Tất cả các hệ thức nêu lên mối liên hệ giữa các áp suất riêng phần, nồng độ mol, fugat hoặc hoạt độ của các cấu tử trong các biểu thức hằng số cân bằng K_p , K_c , K_f , K_a được gọi là *định luật tác dụng khối lượng*.

Ở áp suất và nhiệt độ không đổi hoặc ở nhiệt độ và thể tích không đổi, một phản ứng bất kỳ chỉ có thể tự xảy ra theo chiều giảm năng lượng Gibbs G hoặc năng lượng Helmholtz A , có nghĩa là $\Delta G < 0$ hoặc $\Delta A < 0$. Dùng các phương trình (3.5) (3.7) có thể tính được ΔG hoặc ΔA cho một phản ứng đã cho có thành phần nhất định và xác định được xem phản ứng có thể xảy ra trong các điều kiện được xét. Phương trình (3.4) và (3.5) cho thấy, phụ thuộc vào tương quan giữa Π và K mà phản ứng sẽ xảy ra theo chiều hướng khác nhau, cụ thể là

1. Nếu $\Pi = K$, nghĩa là thành phần ban đầu của các chất tham gia phản ứng trùng với thành phần cân bằng nên $\Delta G = 0$. Do đó, ở T , p và Π xác định hệ sẽ ở trạng thái cân bằng hoá học.

2. Khi $\Pi < K$ thì $\Delta G < 0$. Khi đó, ở p, T và Π đã cho, phản ứng chỉ có thể xảy ra theo chiều thuận từ trái sang phải. Nếu giá trị âm của ΔG càng lớn thì, về mặt nhiệt động, khả năng phản ứng xảy ra từ trái sang phải càng lớn.

3. Trong trường hợp $\Pi > K$ thì $\Delta G > 0$ và phản ứng chỉ có thể xảy ra theo chiều nghịch từ trái sang phải.

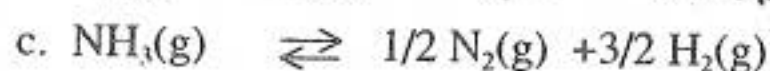
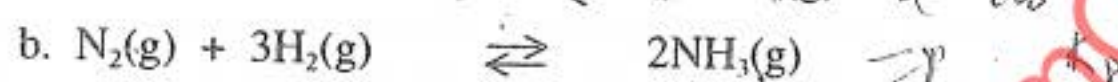
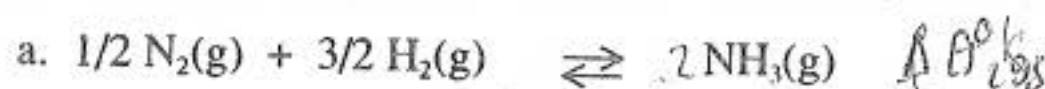
Nếu:

– $K \gg 1 \Rightarrow$ Thực tế phản ứng xảy ra từ trái sang phải, nghĩa là phản ứng là phản ứng thuận

– $K \ll 1 \Rightarrow$ Phản ứng thực tế xảy ra từ phải sang trái, phản ứng nghịch

Ví dụ 3.1 về áp dụng công thức (3.3)

Tính hằng số cân bằng ở 25°C của các phản ứng:



Cho biết: $\Delta G^\circ_{298, f} (\text{NH}_3)_g = -16450 \text{ J/mol}$ (xem bảng II. 1, phụ lục B)

Đáp số: a. $K_{p,a} = 764,789$; b. $K_{p,b} = 5,84902 \cdot 10^5$; c. $K_{p,c} = 1,31 \cdot 10^{-3}$

Giải

a. Từ biểu thức:

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}}{(P_{\text{N}_2})^{\frac{1}{2}} (P_{\text{H}_2})^{\frac{3}{2}}}$$

và, trong trường hợp này, $\Delta G^\circ_{298, f} = \Delta G^\circ_{298, r} = -RT \ln K_p$

$$\ln K_p = -\frac{(\Delta G^\circ_{298})}{RT}$$

Thay số cho kết quả:

$$\ln K_{p,a} = -\frac{-16450 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K}} = 6,639564864 \approx 6,6396$$

$$K_p = 1$$

b. Từ phương trình phản ứng (b), có thể viết biểu thức cho $K_{p,b}$:

$$K_{p,b} = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{P_{\text{N}_2} (P_{\text{H}_2})^3} = K_{p,a}^2 = \left(\frac{P_{\text{NH}_3}}{(P_{\text{N}_2})^{\frac{1}{2}} (P_{\text{H}_2})^{\frac{3}{2}}} \right)^2$$

c. Tương tự, từ phương trình phản ứng (c), có thể viết biểu thức cho $K_{p,c}$:

$$K_{p,c} = \frac{(p_{H_2})^3 (p_{N_2})^1}{p_{NH_3}} \Rightarrow K_{p,c} = \frac{1}{K_{p,a}}$$

Thay số cho kết quả:

$$K_{p,a} = 764,789$$

$$K_{p,b} = 764,789^2 = 5,84902 \cdot 10^5$$

$$K_{p,c} = \frac{1}{764,789} = 1,31 \cdot 10^{-3}$$

3.3 MỐI LIÊN HỆ GIỮA CÁC HẰNG SỐ CÂN BẰNG K_p , K_c , K_n VÀ K_y

Phụ thuộc vào loại nồng độ được dùng mà có thể nhận được các biểu thức hằng số cân bằng khác nhau. Nhưng, do giữa các loại nồng độ có mối liên hệ nhất định nên giữa các hằng số cân bằng cũng phải có mối liên hệ nhất định. Ta xét mối liên hệ giữa các hằng số cân bằng đó.

3.3.1 MỐI LIÊN HỆ GIỮA K_p VÀ K_c

Tỷ số loại

$$\left(\frac{p_{B_1}^{b_1} p_{B_2}^{b_2} \dots p_{B_\ell}^{b_\ell}}{p_{A_1}^{a_1} p_{A_2}^{a_2} \dots p_{A_k}^{a_k}} \right)_{\text{equil.}}$$

có thể được biểu diễn như là hàm của nồng độ các chất tham gia phản ứng và sản phẩm của phản ứng ở trạng thái cân bằng. Theo định nghĩa, nồng độ mol của cấu tử A, được ký hiệu bằng $[A]$ hoặc c_A là số mol của cấu tử A trên một đơn vị thể tích hoặc tổng số mol của cấu tử A chia cho thể tích V của hệ.

$$[A] = \frac{n_A}{V} \quad c_A = \frac{n_A}{V}$$

Nồng độ mol thường được biểu diễn bằng số mol trên một đơn vị thể tích và đơn vị thể tích thường dùng hơn cả là lít. Đối với khí lý tưởng, có thể sử dụng phương trình trạng thái của khí lý tưởng để biến đổi biểu thức hằng số cân bằng

$$p_{A_1} V = n_{A_1} RT$$

nên

$$p_{A_1} = \frac{n_{A_1}}{V} RT = [A_1] RT = c_{A_1} RT$$

Các hệ thức tương tự cho phép biểu diễn các áp suất riêng phần $p_{A_1}, \dots, p_{A_k}; p_{B_1}, p_{B_2}, \dots, p_{B_\ell}$ như là hàm của các nồng độ $c_{A_1}, c_{A_2}, \dots, c_{A_k}; c_{B_1}, c_{B_2}, \dots, c_{B_\ell}$. Khi đó, biểu thức K_p (3. 2) được viết như sau

$$K_p = \left(\frac{c_{B_1}^{b_1} c_{B_2}^{b_2} \dots c_{B_\ell}^{b_\ell} (RT)^{b_1+b_2+\dots+b_\ell}}{c_{A_1}^{a_1} c_{A_2}^{a_2} \dots c_{A_k}^{a_k} (RT)^{a_1+a_2+\dots+a_k}} \right)_{\text{equil.}} \Rightarrow \left(\frac{c_{B_1}^{b_1} c_{B_2}^{b_2} \dots c_{B_\ell}^{b_\ell}}{c_{A_1}^{a_1} c_{A_2}^{a_2} \dots c_{A_k}^{a_k}} \right)_{\text{equil.}} (RT)^{(b_1+b_2+\dots+b_\ell)-(a_1+a_2+\dots+a_k)}$$

Nhắc lại rằng $a_1, a_2, \dots, a_k; b_1, b_2, \dots, b_\ell$ là các số mol của $A_1, A_2, \dots, A_k; B_1, B_2, \dots, B_\ell$ trong phương trình tỷ lượng của phản ứng. Nếu cho

$$(b_1 + b_2 + \dots + b_\ell) - (a_1 + a_2 + \dots + a_k) = \Delta n; \left(\frac{c_{B_1}^{b_1} c_{B_2}^{b_2} \dots c_{B_\ell}^{b_\ell}}{c_{A_1}^{a_1} c_{A_2}^{a_2} \dots c_{A_k}^{a_k}} \right)_{\text{equil.}} = K_c \quad (3. 8)$$

ta nhận được biểu thức định luật tác dụng khối lượng (hoặc định luật *Gulberg và Waage*): K_c như là hàm của các nồng độ mol. K_c là hằng số cân bằng gắn với các nồng độ mol và, đối với cân bằng đã cho, chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad (3. 9)$$

3. 3. 2 MỐI LIÊN HỆ GIỮA K_p , K_n , VÀ K_Y

Định luật tác dụng khối lượng còn được biểu diễn bằng cách dùng phần mol và số mol của các chất phản ứng. Trước tiên ta xét biểu diễn hằng số cân bằng K_p là hàm của phần mol y_i . Cần nhắc lại ở đây là y_i được dùng để ký hiệu phần mol của cấu tử i trong pha khí, x_i – trong pha lỏng. Nếu các khí là lý tưởng, áp suất riêng phần của chúng tuân theo định luật Dalton, áp suất tổng cộng của chúng là P thì:

$$p_{A_1} + p_{A_2} + \dots + p_{A_k} + p_{B_1} + p_{B_2} + \dots + p_{B_\ell} = P$$

và áp suất cũng tuân theo phương trình trạng thái của khí lý tưởng

$$p_{A_1} V = n_{A_1} RT, p_{A_2} V = n_{A_2} RT, \dots \text{ và } PV = \sum_i n_i RT$$

V là thể tích tổng cộng. Trong trường hợp chung, nếu ký hiệu p_i là áp suất riêng phần của cấu tử i thì

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} \left(\text{thay } V = \frac{\sum_i n_i RT}{P} \right) = \frac{(n_i RT)P}{\sum_i n_i RT} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} P = y_i P$$

$$\frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{p_i}{P} = y_i \text{ được gọi là phần mol}$$

Khi đó, với

$$K_y = \left(\frac{y_{B_1}^{b_1} y_{B_2}^{b_2} \dots}{y_{A_1}^{a_1} y_{A_2}^{a_2} \dots} \right)_{\text{equil.}} \quad (3.10)$$

giữa K_p và K_y có mối liên hệ

$$K_p = K_y P^{\Delta n} \quad (3.11)$$

K_y phụ thuộc nhiệt độ và áp suất tổng cộng.

Cũng dễ dàng thiết lập mối liên hệ giữa K_p và K_n

$$K_p = \left(\frac{p_{B_1}^{b_1} p_{B_2}^{b_2} \dots p_{B_\ell}^{b_\ell}}{p_{A_1}^{a_1} p_{A_2}^{a_2} \dots p_{A_k}^{a_k}} \right)_{\text{equil.}} = \left[\frac{n_{B_1}^{b_1} n_{B_2}^{b_2} \dots n_{B_\ell}^{b_\ell}}{n_{A_1}^{a_1} n_{A_2}^{a_2} \dots n_{A_k}^{a_k}} \left(\frac{P}{\sum_i n_i} \right)^{\Delta n} \right]_{\text{equil.}}$$

Nếu ký hiệu

$$\left(\frac{n_{B_1}^{b_1} n_{B_2}^{b_2} \dots n_{B_\ell}^{b_\ell}}{n_{A_1}^{a_1} n_{A_2}^{a_2} \dots n_{A_k}^{a_k}} \right)_{\text{equil.}} = K_n \text{ thì} \quad (3.12)$$

$$K_p = K_n \left(\frac{P}{\sum_i n_i} \right)^{\Delta n} \quad (3.13)$$

Cuối cùng, mối liên hệ giữa các hằng số cân bằng khác nhau như sau:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = K_n \left(\frac{P}{\sum_i n_i} \right)^{\Delta n} = K_y P^{\Delta n} \quad (3.14)$$

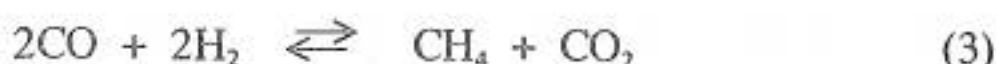
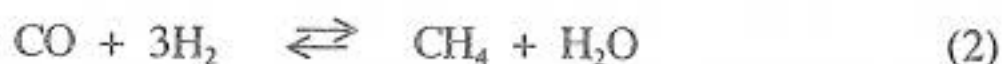
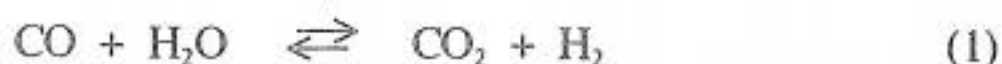
Lưu ý về hằng số cân bằng K_p

– K_p liên hệ với $\Delta G_{T,r}^\circ$ bởi hệ thức $\Delta G_{T,r}^\circ = -RT \ln K_p$. Khi đó các dữ liệu nhiệt hoá cho phép tính $\Delta G_{298,r}^\circ$ ở trạng thái chuẩn ($T = 298\text{K}$, $p = 1 \text{ atm.}$), sau đó tính $\Delta G_{T,r}^\circ$. Trong trường hợp các khí phản ứng được coi là lý tưởng, có thể tính được K_p . Sự phù hợp giữa các giá trị tính được và đo được là rất tốt.

– Ở nhiệt độ T , biết hằng số cân bằng $K_p(T)$ là có thể biết được thành phần hỗn hợp cân bằng. Nếu tìm được giá trị K_p rất nhỏ, ví dụ như bằng 10^{-4} thì hệ chỉ chứa tỷ lệ rất nhỏ lượng các chất $B_1, B_2, \dots, B_\ell$. Không làm thí nghiệm cũng có thể thấy trước được là có cần tiến hành phản

ứng hay không và xác định được trước là phải thay đổi điều kiện tiến hành phản ứng như thế nào để thuận lợi cho việc tạo thành sản phẩm của phản ứng $B_1, B_2, \dots, B_\ell$

– Ta biết rằng, nhiều cân bằng hoá học có thể cùng tồn tại. Giả dụ như, xuất phát từ một hỗn hợp công nghiệp $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, ở nhiệt độ cao, có ba cân bằng hoá học:



với

$$K_1 = \left(\frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_{\text{equil.}} ; \quad K_2 = \left(\frac{p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^3} \right)_{\text{equil.}} ; \quad K_3 = \left(\frac{p_{\text{CH}_4} p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}^2 p_{\text{H}_2}^2} \right)_{\text{equil.}}$$

trong đó $K_3 = K_1 \times K_2$, nhưng chỉ có hai trong ba cân bằng là độc lập ứng với tổ hợp $(3) = (2) + (1)$

3.4 CÂN BẰNG ĐỒNG THỂ TRONG PHA LỎNG

Thế hoá của cấu tử A được biểu diễn như là hàm của phần mol x của nó trong pha lỏng

$$\mu_A = \mu_A^\circ(T) + RT \ln x_A$$

Đặt các giá trị μ_i vào hệ thức cơ bản (2. 45) $G = \sum_i n_i \mu_i$ và tiến hành biến đổi đối với x cũng như đối với p, ta được hệ thức

$$\left(\frac{x_{B_1}^{b_1} x_{B_2}^{b_2} \dots x_{B_\ell}^{b_\ell}}{x_{A_1}^{a_1} x_{A_2}^{a_2} \dots x_{A_k}^{a_k}} \right)_{\text{equil.}} = K_x(T) \quad (3. 15)$$

với

$$-RT \ln K_x = \Delta G_r^\circ(T) \text{ và}$$

$$\Delta G_r^\circ(T) = b_1 \mu_{B_1}^\circ(T) + b_2 \mu_{B_2}^\circ(T) + \dots + \mu_{B_\ell}^\circ(T) - [a_1 \mu_{A_1}^\circ(T) + a_2 \mu_{A_2}^\circ(T) + \dots + a_k \mu_{A_k}^\circ(T)]$$

Định luật cho khí lý tưởng chỉ đúng đối với áp suất nhỏ, có nghĩa là đối với nồng độ thấp. Khi xét phản ứng trong pha lỏng thì, để có được những điều kiện tương tự như đối với khí lý tưởng, cần phân tán (hoà tan) các phân tử các chất tham gia phản ứng vào một dung môi và không có sự tương tác giữa các hạt trong dung dịch. Như vậy, dung dịch phải là loãng (dung dịch phải là lý tưởng hoặc là gần với dung dịch lý tưởng như dung dịch loãng).

Giả sử số mol tổng cộng trong hệ là n, trong đó kể cả số mol của dung môi, chứa trong thể tích V của pha.

$$x_A = \frac{n_A}{\sum_i n_i} = \frac{n_A}{V} \frac{V}{\sum_i n_i} = c_A \frac{V}{\sum_i n_i}$$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \Pi_x$$

$$\Delta G_{T,r}^\circ = -RT \ln K_x$$

Phương trình cho $K_x(T)$ được viết là

$$K_x(T) = \left(\frac{c_{B_1}^{b_1} c_{B_2}^{b_2} \dots c_{B_\ell}^{b_\ell}}{c_{A_1}^{a_1} c_{A_2}^{a_2} \dots c_{A_k}^{a_k}} \right)_{\text{equil.}} \left(\frac{V}{\sum_i n_i} \right)^{\Delta n} = K_c \left(\frac{V}{\sum_i n_i} \right)^{\Delta n} \quad (3.16)$$

Nếu lưu ý biểu thức $x_A = \frac{n_A}{\sum_i n_i} = c_A \frac{V}{\sum_i n_i}$ và (3.16) cùng định nghĩa về hằng số cân

bằng thì

$$K_n = K_x \left(\sum_i n_i \right)^{\Delta n} \quad (3.17)$$

$$K_n = K_c (V)^{\Delta n} \quad (3.18)$$

Nếu $\Delta n = 0$ thì $K_c = K_x = K_n$

Có thể viết biểu thức (3.16) ở dạng khác

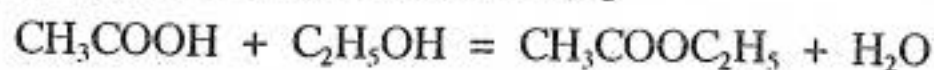
$$K_c = K_x \left(\frac{V}{\sum_i n_i} \right)^{-\Delta n} \quad (3.19)$$

Số mol các chất tham gia phản ứng là biến số duy nhất, nhưng số đó luôn nhỏ so với số mol của dung môi. Thể tích V thực tế là không đổi và có thể cho bằng thể tích của dung môi.

Khi đó có thể coi $\frac{V}{n}$ là hằng số và, cũng như K_x , K_c là hằng số cân bằng liên quan đến nồng độ mol. Trong trường hợp số mol các chất tham gia phản ứng bằng số mol sản phẩm của phản ứng $\Delta n = 0$ thì ta có hệ thức chính xác $K_c(T) = K_x(T)$

Ví dụ 3.2

Đối với phản ứng este hoá giữa các chất lỏng



dễ dàng tính được K_c :

$$\frac{c_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}} c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = K_c$$

ở 298K cho phản ứng este hoá rượu etylic bằng axit axetic vì, thực nghiệm cho thấy, nếu ban đầu có 1 mol axit và 1 mol rượu etylic thì, ở cân bằng sẽ có 0,3 mol axit và 0,3 mol rượu được tạo thành. Kết quả thu được từ thực nghiệm được đưa ra trong bảng sau

Trạng thái ban đầu	Axit	Rượu	Este	Nước
Số mol n	1	1	0	0
Trạng thái cân bằng				
Số mol n	0,3	0,3	0,7	0,7
Nồng độ $c = \frac{n}{V} \left[\frac{\text{mol}}{\text{lit}} \right]$	$\frac{0,3}{V}$	$\frac{0,3}{V}$	$\frac{0,7}{V}$	$\frac{0,7}{V}$

Định luật tác dụng khối lượng được viết như sau:

$$\frac{\frac{0,7}{V} \times \frac{0,7}{V}}{\frac{0,3}{V} \times \frac{0,3}{V}} = K_c \Rightarrow K_c = 5,44$$

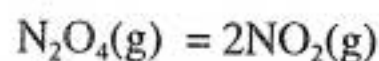
Qua ví dụ cụ thể vừa được đưa ra ta thấy, khi số mol của các chất tham gia phản ứng bằng số mol của sản phẩm của phản ứng, nghĩa là $\Delta n = 0$ thì thể tích của môi trường phản ứng không đóng vai trò gì trong quá trình xác định các hằng số cân bằng loại khác nhau.

Để đánh giá lượng chất phản ứng hiện nay người ta dùng khái niệm tổng quát là mức độ phản ứng được ký hiệu bằng ξ . Khái niệm này rất tiện vì dùng nó có thể đánh giá lượng chất phản ứng bằng cách nào cũng được, ví dụ như bằng số mol, sự thay đổi nồng độ hoặc áp suất riêng phần của chất phản ứng v.v... Nếu mức độ ξ tham gia phản ứng (ξ có thể được biểu diễn ví dụ như bằng số mol chất đã tham gia phản ứng) ở trạng thái cân bằng được xác định thì cần biểu diễn hằng số cân bằng qua mức độ cân bằng ξ của phản ứng và áp suất. Ta sẽ giả thiết các khí là lý tưởng.

Bước đầu tiên là phải biểu diễn phần mol của các chất tham gia phản ứng và sản phẩm của phản ứng qua mức độ ξ phản ứng.

Ví dụ:

Xét sự phân ly N_2O_4 với lượng chất ban đầu được tính bằng số mol là n_{o,N_2O_4} thành NO_2 ở áp suất và nhiệt độ đã cho



Với mức phản ứng ξ , lượng N_2O_4 cân bằng là $n_{o,N_2O_4} - \xi$ và lượng NO_2 ở cân bằng là 2ξ . Nhưng, ở nhiệt độ và áp suất đã cho, thành phần cân bằng không phụ thuộc vào kích thước của hệ nên ta cũng có thể chia các biểu thức trên cho n_{o,N_2O_4} và biểu diễn các lượng cân bằng $1 - \xi$

đối với N_2O_4 và $2\xi'$ đối với NO_2 không có thứ nguyên. Như vậy đại lượng ξ' không có thứ nguyên và được xác định bằng $\xi' = \frac{\xi}{n_{0,N_2O_4}}$.

Khi giải quyết những vấn đề cân bằng hoá học, để đơn giản, ta sẽ bỏ qua dấu phẩy trên và chỉ viết $1 - \xi$, chứ không viết $1 \text{ mol} - \xi$. Nên sắp xếp các dữ liệu khi giải quyết vấn đề liên quan đến cân bằng hoá học theo mẫu sau qua ví dụ đã nêu ra trong bảng 3. 1

Lượng N_2O_4 ở trạng thái cân bằng là $1 - \xi$.

Lượng NO_2 ở trạng thái cân bằng 2ξ và như vậy là lượng chất tổng cộng bằng $1 + \xi$

Bảng 3. 1

	$N_2O_4(g)$	=	$2 NO_2(g)$	
Lượng chất ban đầu	1		0	
Lượng chất cân bằng	$1 - \xi$		2ξ	Lượng chất tổng cộng $1 + \xi$
Phần mol cân bằng	$\frac{1 - \xi}{1 + \xi}$		$\frac{2\xi}{1 + \xi}$	

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_{NO_2}}{p^0}\right)^2}{\frac{p_{N_2O_4}}{p^0}} = \frac{\left\{ \left[\frac{2\xi}{1 + \xi} \right] \left(\frac{P}{P^0} \right) \right\}^2}{\left[\frac{(1 - \xi)}{(1 + \xi)} \right] \frac{P}{P^0}} = \frac{4\xi^2 \frac{P}{P^0}}{1 - \xi^2} \Rightarrow K_p - \xi^2 K_p = 4\xi^2$$

$$\left(K_p + 4 \frac{P}{P^0} \right) \xi^2 = K_p$$

$$\xi = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 4 \frac{P}{P^0}}}$$

Các áp suất riêng phần của các chất ở cân bằng nhận được bằng cách nhân các phần mol của chúng với áp suất tổng cộng P . Phương trình vừa nhận được cho ta tương quan giữa hằng số cân bằng K_p , mức độ phản ứng khi cân bằng ξ và áp suất tổng cộng P . Biểu thức cho ξ cũng có thể được viết lại như sau

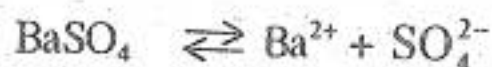
$$\xi = \frac{1}{\left[1 + \frac{4}{K_p} \frac{P}{P^0} \right]^{1/2}}$$

3.5 CÂN BẰNG HOÁ HỌC DỊ THỂ

Cần nhắc lại rằng một hệ dị thể được tạo thành từ nhiều pha tiếp xúc với nhau. Hệ đó có thể là hệ hoá học hoặc vật lý, tùy thuộc vào các cấu tử có khả năng tương tác hoá học với nhau hay không. Những hệ có thể đi đến cân bằng phải thoả mãn các điều kiện vật lý thông thường, đó là tính đồng nhất của áp suất và nhiệt độ ở mọi chỗ của hệ.

3.5.1 HỆ CHỨA MỘT PHA LỎNG VÀ MỘT PHA RẮN

Trong hệ:



sunfat bari là rắn, còn các ion SO_4^{2-} và Ba^{2+} thuộc về pha lỏng. Dễ dàng viết biểu thức cho hằng số cân bằng trong trường hợp này vì nồng độ của pha rắn bằng 1

$$x_{\text{Ba}^{2+}} x_{\text{SO}_4^{2-}} = K_x(T); \quad c_{\text{Ba}^{2+}} c_{\text{SO}_4^{2-}} = K_c$$

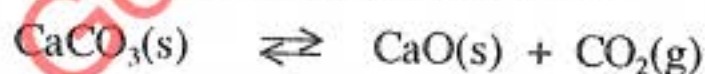
3.5.2 HỆ GỒM MỘT PHA KHÍ VÀ PHA RẮN

Nếu các chất rắn và lỏng tham gia phản ứng không tạo với nhau hoặc với các chất khí thành dung dịch rắn hoặc lỏng thì, ở cân bằng và ở nhiệt độ T không đổi, áp suất riêng phần của mỗi một trong các chất là một đại lượng không đổi. Nó bằng áp suất hơi bão hoà bên trên chất nguyên chất đã cho. Cũng như trường hợp trên, các thể hoá của các chất rắn chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ nên biểu thức hằng số cân bằng K_p là hàm của các áp suất riêng phần và không chứa các số hạng liên quan đến các pha rắn.

Định luật tác dụng khối lượng có thể được áp dụng cho pha khí với điều kiện là trong biểu thức của nó chỉ có các áp suất riêng phần của các chất ở pha khí.

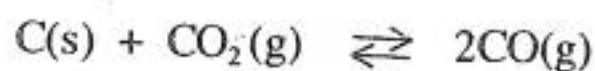
Ví dụ:

- Phản ứng phân ly nhiệt carbonat canxi:



$$p_{\text{CO}_2} = K_p(T)$$

- Phản ứng giữa than và khí carbonic :



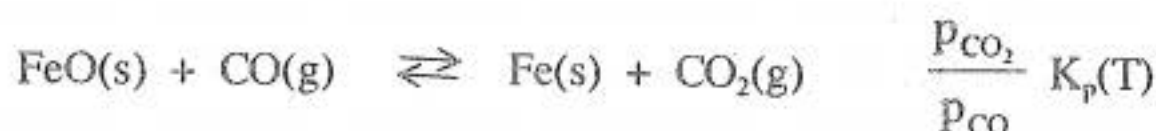
$$\frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = K_p(T)$$

- Phản ứng giữa sắt và hơi nước :



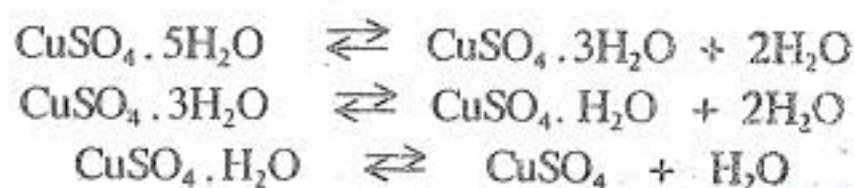
$$\frac{p_{\text{H}_2}^4}{p_{\text{H}_2\text{O}}^4} = K_p(T)$$

- Phản ứng giữa oxit sắt FeO và oxit carbon:



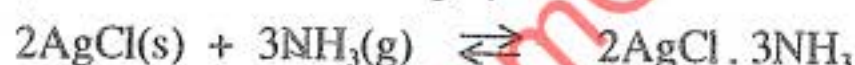
Như vậy là áp suất hơi của nước ở cân bằng là hàm chỉ của nhiệt độ.

Lưu ý: Nhiều khi một muối cho nhiều muối ngậm nước mà giữa chúng có những cân bằng nối tiếp



Những cân bằng này đều có những tính chất như vừa được xét.

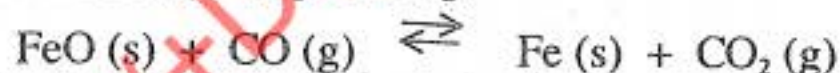
Nước có thể được thay bằng ammoniac. Nhiều muối kết hợp với khí này cho các muối ngậm ammoniac có công thức chung là Muối. $n\text{NH}_3$ như $2\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$ hoặc $\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$. Muối AgCl và NH_3 liên hệ với nhau bởi cân bằng dị thể sau:



Định luật tác dụng khối lượng cho thấy áp suất của khí ammoniac là hàm chỉ của nhiệt độ.

Ví dụ 3.3 về tính thành phần hỗn hợp cân bằng và cân bằng dị thể

Ở 1000°C hằng số cân bằng của phản ứng:

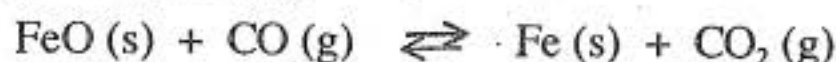


bằng 0,5. Tính nồng độ các chất ở lúc cân bằng, nếu nồng độ ban đầu của các chất như sau:

$$[\text{CO}] = 0,05 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}; \quad [\text{CO}_2] = 0,01 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}, \ell - \text{ký hiệu lít}$$

Giải

Ta viết lại phương trình phản ứng



Ở thời điểm đầu: 0,05 0,01

Ở thời điểm t có x mol/lit

CO đã tham gia phản ứng: 0,05 - x 0,01 + x

Theo định nghĩa về hằng số cân bằng:

$$K_c = \left\{ \frac{c_{\text{CO}_2\text{(g)}}}{c_{\text{CO(g)}}} \right\}_{\text{cân bằng}} = \frac{0,01 + x}{0,05 - x} = 0,5 \Rightarrow 0,01 + x = 0,025 - 0,5x \Rightarrow 1,5x = 0,015$$

$$x = 0,01$$

$$[\text{CO}] = 0,05 - 0,01 = 0,04$$

$$[\text{CO}_2] = 0,01 + 0,01 = 0,02$$

Đáp số: $[CO] = 0,04 \text{ mol. } \ell^{-1}$; $[CO_2] = 0,02 \text{ mol. } \ell^{-1}$

3.6 CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN CÂN BẰNG HOÁ HỌC

3.6.1 ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ VÀ PHƯƠNG TRÌNH ĐẲNG ÁP VAN'T HOFF

Trước khi xét ảnh hưởng của các yếu tố đến cân bằng hoá học, cần nhắc lại nguyên lý chuyển dịch cân bằng Le Chatelier được nhà bác học pháp Henry Le Chatelier đưa ra. Theo nguyên lý này thì một hệ ở trạng thái cân bằng nói chung (bất kể là cân bằng pha hay cân bằng hoá học) chịu một tác động bên ngoài làm phá vỡ cân bằng thì nó sẽ biến đổi theo hướng chống lại tác động đó và làm cho tác động này bị yếu đi. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng hoá học cho thấy là nguyên lý chuyển dịch cân bằng Le Chatelier có thể được xét về mặt định lượng.

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}$$

Để biết được sự thay đổi hằng số cân bằng theo nhiệt độ, phải lấy đạo hàm hai vế của phương trình theo T

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G_T^\circ}{RT} \right) = -\frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G_T^\circ}{T} \right)$$

Nhưng ta đã thiết lập được (xem lại chương 2)

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G_T^\circ}{T} \right) = -\frac{\Delta H_T^\circ}{T^2},$$

trong đó ΔG_T° và ΔH_T° là biến thiên enthalpy tự do và biến thiên enthalpy tương ứng của toàn bộ phản ứng theo chiều thuận $\rightarrow$.

Từ đó rút ra được

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G_T^\circ}{T} \right) = \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2}$$

Cuối cùng ta nhận được công thức

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2} \quad (3.20)$$

Có thể rút ra công thức (3.20) trên bằng cách khác mà theo cách này thì ΔH trong phương trình (3.20) không nhất thiết phải là nhiệt của quá trình hoặc phản ứng ở áp suất khí quyển.

Thật vậy, sử dụng phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff (xem lại phương trình (3.4)

$$\Delta G_T = RT(\ln \Pi_p - \ln K_p)$$

và phương trình Gibbs–Helmholtz

$$\Delta G_T = \Delta H_T + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p$$

cho thấy ΔG_T là hàm của nhiệt độ và, do đó, $\ln K$ và K cũng là hàm của nhiệt độ $\ln K = f(T)$. Đạo hàm ΔG_T theo nhiệt độ

$$\frac{d(\Delta G)}{dT} = \frac{d}{dT} (\ln \Pi_p - \ln K_p)$$

Cần lưu ý là $p_{A_1}, p_{A_2}, \dots, p_{A_k}; p_{B_1}, p_{B_2}, \dots, p_{B_l}$ trong Π_p là các dữ liệu gắn với hỗn hợp ban đầu. Vì vậy mà Π_p và do đó, $\ln \Pi_p$ không phụ thuộc vào nhiệt độ. Ta được

$$\frac{d(\Delta G)}{dT} = R \ln \Pi_p - R \ln K_p - RT \frac{d \ln K_p}{dT}$$

Đặt biểu thức $\frac{d(\Delta G)}{dT}$ cùng giá trị $\Delta G_T = RT(\ln \Pi_p - \ln K_p)$ vào phương trình Gibbs–Helmholtz

$$\Delta G_T = \Delta H_T + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p$$

ta được

$$RT \ln \Pi_p - RT \ln K_p = \Delta H_T + T \left(R \ln \Pi_p - R \ln K_p - RT \frac{d \ln K_p}{dT} \right)$$

Từ đó, rút ra được công thức:

$$\left(\frac{d \ln K}{dT} \right)_p = \frac{\Delta H_T}{RT^2} \quad (3.20')$$

Phương trình (3.20) vừa nhận được là *phương trình đẳng áp Van't Hoff*. Nó thiết lập mối liên hệ giữa biến thiên hằng số cân bằng theo nhiệt độ và biến thiên enthalpy kèm theo phản ứng. Phương trình đẳng áp Van't Hoff áp dụng cho các quá trình xảy ra ở áp suất không đổi nên nó còn được gọi là *phương trình đẳng áp của phản ứng*.

Phương trình (3.20) và (3.20') cho thấy ΔH_T xác định ảnh hưởng của nhiệt độ tới hằng số cân bằng.

Thật vậy:

– Nếu ΔH_T là dương, $\Delta H_T > 0$, có nghĩa là, đối với phản ứng là *thu nhiệt*, phương trình cho thấy $d \ln K$ là dương nếu dT là dương $\left(\frac{d \ln K_p}{dT} \right)_p > 0$. Như vậy là, đối với phản ứng *thu nhiệt*, K_p tăng khi nhiệt độ tăng.

Điều này phù hợp với nguyên lý chuyển dịch cân bằng Le Chatelier: Trong tất cả các trường hợp, khi tăng nhiệt độ, cân bằng dịch chuyển theo hướng hấp thụ nhiệt. Phản ứng tổng hợp là phản ứng phát nhiệt nên sự giảm nhiệt độ có lợi cho phản ứng tổng hợp, còn phản ứng phân ly là phản ứng thu nhiệt nên tăng nhiệt độ có lợi cho phản ứng phân ly.

- Nếu ΔH_T là âm $\Delta H_T < 0$, phản ứng là *phát nhiệt* và $\left(\frac{d \ln K_p}{dT}\right)_p < 0$. Điều này có nghĩa

là khi nhiệt độ tăng thì $\ln K_p$ giảm và do đó, K_p giảm.

Ví dụ:

Phản ứng tổng hợp ammoniac



là phản ứng phát nhiệt $\Delta H_T < 0$ nên từ, phương trình Van't Hoff, có thể kết luận là đối với phản ứng này $\frac{d \ln K_T}{dT} < 0$ và từ đó rút ra là $d \ln K_p < 0$. Điều này có nghĩa là hằng số cân bằng K_p

$= \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3}$ giảm khi nhiệt độ tăng.

- Nếu $\Delta H_T \approx 0$ thì $\left(\frac{d \ln K_p}{dT}\right)_p \approx 0$, có nghĩa là khi nhiệt độ thay đổi, hằng số cân

bằng thực tế không đổi, do đó, cân bằng thực tế không bị dịch chuyển khi nhiệt độ thay đổi.

Qua việc xét các trường hợp trên, ta thấy ΔH_T càng nhỏ thì nhiệt độ càng ít ảnh hưởng tới hằng số cân bằng và dịch chuyển cân bằng. Ngược lại, giá trị tuyệt đối của ΔH_T càng lớn (hiệu ứng nhiệt càng lớn) thì nhiệt độ càng ảnh hưởng rõ nét tới hằng số cân bằng. Như vậy là *tính chất ảnh hưởng của nhiệt độ tới cân bằng hoá học được xác định bằng dấu và giá trị tuyệt đối của hiệu ứng nhiệt.*

Trong cả hai trường hợp trên, khi nhiệt độ thay đổi, đều có sự thay đổi nồng độ các hợp chất trong hỗn hợp cân bằng. Thường, để tính toán thực tế cân bằng hoá học, ở các nhiệt độ khác nhau cần tích phân phương trình (3. 20). Sau khi tách các biến, có thể đưa phương trình (3. 20) tới dạng:

$$d \ln K_{p,T} = \frac{\Delta H_T}{RT^2} dT$$

Có thể tích phân phương trình này nếu biết sự phụ thuộc hiệu ứng nhiệt của phản ứng vào nhiệt độ. Trong trường hợp đơn giản nhất, có thể giả thiết là nhiệt của phản ứng không phụ thuộc vào nhiệt độ. Điều này tương đương với giả thiết là $\Delta C_p = 0$ và thường chỉ đúng trong khoảng nhiệt độ hẹp hoặc trong trường hợp đòi hỏi kết quả tính toán gần đúng. Khi đó, có thể đưa ΔH ra ngoài dấu tích phân và, sau khi tích phân, nhận được phương trình:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{Const} \quad (3. 21)$$

tương tự như phương trình cho áp suất hơi bão hoà. Ở đây Const là hằng số tích phân. Nếu xét khoảng nhiệt độ đủ nhỏ từ T_1 đến T_2 mà đối với khoảng đó thực tế ΔH_T là hằng số thì có thể viết:

$$\frac{dK_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\ln \frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3.22)$$

hoặc ở dạng logarit thập phân:

$$\lg \frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}} = -\frac{\Delta H}{2,303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3.22')$$

Các giá trị ΔH_{298}° cũng như các nhiệt dung riêng và nhiệt dung mol của các chất trong các tài liệu tra cứu (xem phụ lục B) cho phép tính hiệu ứng nhiệt ΔH_T° ở nhiệt độ T và do đó tính được K_p ở nhiệt độ T. Nếu $\Delta H_{T,r}^\circ$ không phụ thuộc vào nhiệt độ thì $C_{p,r}^\circ$ bằng không, khi đó phương trình

$$\Delta S_{T,r}^\circ = \Delta S_{298,r}^\circ + \int_{298,15}^T \frac{\Delta C_{p,r}^\circ}{T} dT$$

cho thấy $\Delta S_{T,r}^\circ$ cũng không phụ thuộc vào nhiệt độ. Như vậy là khi $\Delta C_{p,r}^\circ = 0$ thì sự phụ thuộc hằng số cân bằng vào nhiệt độ được cho bởi phương trình

$$\Delta G_{T,r}^\circ = -RT \ln K_p = \Delta H_{T,r}^\circ - T \Delta S_{T,r}^\circ$$

hoặc

$$\ln K_{p,T} = -\frac{\Delta H_T^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_T^\circ}{R} \quad (3.23)$$

Nếu một phản ứng xảy ra ở điều kiện tiêu chuẩn thì hằng số tích phân Const trong phương trình

$$\ln K_{p,T} = -\frac{\Delta H_T^\circ}{RT} + \text{Const}$$

$$\text{là Const} = \frac{\Delta S_T^\circ}{R}$$

Theo phương trình (3.21) thì, nếu trên đồ thị biểu diễn $\ln K_p$ là hàm tuyến tính của $\frac{1}{T}$ trong khoảng nhiệt độ mà ΔH_T° và ΔS_T° đối với một phản ứng là không đổi thì đoạn nhận được trên trục tung do đường thẳng cắt trục đó cho ta giá trị $\frac{\Delta S_T^\circ}{R}$

Ví dụ 3.4 về áp dụng các công thức (3.3) và (3.22)

Khi nung NH_4Cl ở 427°C áp suất hơi của nó bằng 4560 mm Hg. Ở 459°C áp suất hơi tăng đến 8360 mm Hg.

Tính:

- Hằng số cân bằng K_p ,
- Biến thiên năng lượng Gibbs chuẩn ΔG_r° ,
- Biến thiên enthalpy chuẩn ΔH_r° ,

-RT.lnKp

d. Biến thiên entropy chuẩn ΔS_r° của phản ứng nhiệt phân NH_4Cl ở 427°C ? Giả sử hơi tuân theo định luật của khí lý tưởng.

Giải

a. Đầu tiên ta viết phương trình nhiệt phân:



Theo phương trình phản ứng thì, ở nhiệt độ $427^\circ\text{C} = (427+273) = 700\text{K}$, khi nhiệt phân cứ 1 mol NH_4Cl cho 1 mol NH_3 . Vậy áp suất hơi khí nung NH_4Cl chính là áp suất tổng cộng tạo bởi NH_3 và HCl . Có thể coi khí tạo thành là khí lý tưởng vì áp suất ở đây không lớn. Theo phương trình phản ứng thì, nếu xuất phát từ 1 mol NH_4Cl thì trong hỗn hợp khí tạo thành có 1 mol NH_3 và 1 mol HCl , vì vậy áp suất tổng cộng $P = p_{\text{HCl}} + p_{\text{NH}_3}$. Do lượng các chất này bằng nhau, nên $p_{\text{HCl}} = p_{\text{NH}_3} = \frac{4560}{2} = 2280 \text{ mm Hg}$. Vì NH_4Cl là chất rắn nên biểu thức cho K_p có dạng:

$$K_p = \frac{p_{\text{HCl}}}{p^\circ} \frac{p_{\text{NH}_3}}{p^\circ} = \frac{2280}{760} \times \frac{2280}{760} = 9$$

b. $427^\circ\text{C} = (273 + 427) = 700\text{K}$;

$$\Delta G_{700,r}^\circ = -RT \ln K_p = -8,314 \times 700 \times \ln 9 = -12787,4076 \text{ J.mol}^{-1} = -12,7874 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

c. Muốn tính ΔH_r° ta dùng phương trình đẳng áp Van't Hoff:

$$\left[\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_r^\circ}{RT^2} \right]$$

$$\ln K_{p,T_2} - \ln K_{p,T_1} = \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

ở đây $K_{p,T_1} = 9$; $T_1 = 700\text{K}$ và $T_2 = 459^\circ\text{C} = (459 + 273)\text{K} = 732\text{K}$ và dựa trên công thức trên tính được K_{p,T_2}

$$\ln \frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}} = \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \Rightarrow \Delta H_r^\circ = R \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}}$$

$$p_{\text{HCl}} = p_{\text{NH}_3} = \frac{8360}{2} \text{ mm Hg} = 4180 \text{ mm Hg}; K_{p,T_2} = \frac{4180}{760} \times \frac{4180}{760} = 30,25$$

$$\Delta H_r^\circ = 8,314 \times \frac{700 \times 732}{732 - 700} \ln \frac{30,25}{9} = 161387,2036 \text{ J/mol} = 161,387 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_r^\circ = H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ \Rightarrow \Delta S_r^\circ = \frac{\Delta H_r^\circ - \Delta G_r^\circ}{T} = \frac{161,387 + 12,7874}{700} = 0,248820571 \text{ kJ/mol.K}$$

$$\Delta S_r^\circ = 248,82 \text{ J/mol.K}$$

Đáp số: a. $K_p = 9$;

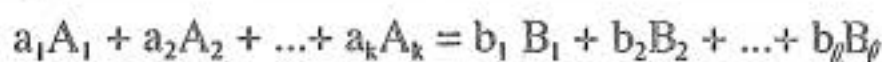
$$b. \Delta G_r^\circ = -12,787 \text{ kJ mol}^{-1};$$

$$c. \Delta H_r^\circ = 161,387 \text{ kJ mol}^{-1};$$

$$d. \Delta S_r^\circ = 248,82 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

3. 6. 2 ẢNH HƯỞNG CỦA ÁP SUẤT TỚI DỊCH CHUYỂN CÂN BẰNG

Giả sử có phản ứng:



khi các chất tham gia phản ứng đều ở trạng thái khí.

Vấn đề đặt ra là sự thay đổi áp suất ảnh hưởng như thế nào tới dịch chuyển cân bằng khi nhiệt độ không đổi? Hằng số cân bằng được biểu diễn như là hàm của phần mol đồng thời là hàm của áp suất.

$$K_p = K_y P^{\Delta n} \Rightarrow$$

$$K_y = K_p P^{-\Delta n} \quad (3.24)$$

với

$$\Delta n = (b_1 + b_2 + \dots + b_\ell) - (a_1 + a_2 + \dots + a_k)$$

Lấy logarit hai vế của phương trình (3.21),

$$\ln K_y = \ln K_p - \Delta n \ln P$$

rồi vi phân theo áp suất, đồng thời lưu ý là $\ln K_p$ không phụ thuộc vào áp suất, ta được

$$\frac{d \ln K_y}{dP} = \frac{d \ln K_p}{dP} + \frac{d}{dP} (P^{-\Delta n}) = \frac{d \ln K_p}{dP} - \frac{\Delta n}{P},$$

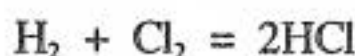
nhưng, đối với hệ lý tưởng K_p chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, không phụ thuộc vào áp suất $\frac{d \ln K_p}{dP} = 0$, nên

$$\frac{d \ln K_y}{dP} = -\frac{\Delta n}{P} \quad (3.25)$$

Từ phương trình (3.25) rút ra được là hướng của sự thay đổi K_y cơ bản chỉ phụ thuộc vào dấu của Δn

a. Nếu $\Delta n = 0$ có nghĩa là phản ứng xảy ra không kèm theo thay đổi số mol trong pha khí thì áp suất không ảnh hưởng tới cân bằng.

Ví dụ như đối với phản ứng



$$\frac{d \ln K_y}{dP} = 0$$

b. Khi $\Delta n > 0$, có nghĩa là phản ứng xảy ra theo chiều tăng số mol và $\frac{d \ln K_y}{dP} < 0$, do đó $\ln K_y$ và K_y là hàm giảm của áp suất.

Ví dụ:

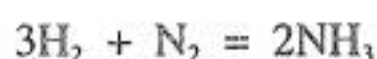


Khi áp suất tăng, hệ chuyển sang trạng thái cân bằng mới, trong đó tỷ số $\left(\frac{y_{\text{NO}_2}^2}{y_{\text{N}_2\text{O}_4}} \right)_{\text{equil.}}$ nhỏ hơn tỷ số ứng với trạng thái cân bằng trước, $y_{\text{NO}_2}^2$ bị giảm đi, trong khi đó

$y_{\text{N}_2\text{O}_4}$ tăng lên và phản ứng dịch chuyển theo chiều nghịch. Điều này phù hợp với nguyên lý Le Chatelier, nghĩa là theo chiều giảm số mol trong pha khí.

c. $\Delta n < 0$, có nghĩa là $\frac{d \ln K_y}{dP} > 0$, $\ln K_y$ và K_y là hàm tăng của áp suất

Ví dụ:



Bằng cách lập luận tương tự như trên cũng có thể chứng tỏ rằng khi áp suất tăng phản ứng xảy ra theo chiều thuận, nghĩa là theo chiều giảm số mol, chiều giảm tác động của tăng áp suất.

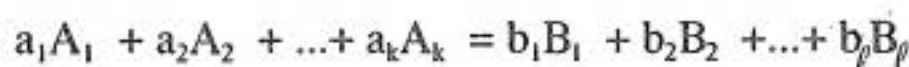
Như vậy là trong phản ứng tổng hợp amoniac từ các đơn chất, sự tăng áp suất thuận lợi cho việc tạo thành sản phẩm của phản ứng.

Qua các ví dụ vừa được nêu ra ta thấy cũng có thể đưa ra kết luận chung:

Khi áp suất tăng hệ dịch chuyển theo hướng giảm số mol tổng cộng, nghĩa là theo hướng làm giảm sự tăng áp suất đó.

3. 6. 3 ẢNH HƯỞNG CỦA THÀNH PHẦN BAN ĐẦU VÀ KHÍ TRƠ TỚI THÀNH PHẦN CÂN BẰNG

Xét phản ứng ở trạng thái khí ở dạng tổng quát như sau



và, trong trường hợp chung, để tính hằng số cân bằng, thay vào chỗ áp suất phải dùng fugat, nghĩa là $f = \gamma p$, khi đó ta có K_f tương ứng

$$K_f = K_y K_p = K_y K_y (P)^{\Delta n} = K_y K_n \left(\frac{P}{\sum n_i} \right)^{\Delta n}$$

$$K_f = K_p K_n \left(\frac{P}{(n_{A_1} + n_{A_2} + \dots + n_{B_1} + n_{B_2} + \dots + n_{\text{inerts}})} \right), \quad (3.26)$$

trong đó n_{inerts} là số mol có mặt trong hỗn hợp phản ứng, nhưng không tham gia phản ứng. Những chất như vậy được gọi là chất trơ. Khi phản ứng xảy ra ở pha khí thì n_{inerts} là số mol của khí trơ. Khí trơ có thể được hiểu theo nghĩa đen mà cũng có thể chỉ là khí không tham gia phản ứng. Chỉ chữ inert trong tiếng Anh có nghĩa là trơ, không hoạt động.

Đại lượng K_p trong trường hợp chung phụ thuộc vào nhiệt độ và áp suất. Có thể giải thích được điều này là do, ở áp suất cao, độ nén của các khí không giống nhau, nghĩa là các giá trị γ_i trong phương trình (3.26) khác nhau. Nếu hỗn hợp khí là dung dịch lý tưởng thì K_p không phụ thuộc thành phần. Ở áp suất rất lớn giả thiết này có thể dẫn tới sai số đặc biệt là đối với các cấu tử có nồng độ không lớn, sự hiện diện của khí có cực trong hỗn hợp dẫn đến sai số đáng kể. Xét hai trường hợp áp suất cao và áp suất thấp riêng.

Áp suất cao. Ở áp suất cao phải tính các giá trị γ_i rồi tính K_p . Trong một số trường hợp K_p có thể khác một ngay cả khi áp suất chỉ bằng vài atm và ngược lại, ở áp suất khá lớn, do có sự bù trừ các giá trị γ_i nên K_p có thể gần bằng một. Phản ứng:



có thể là một ví dụ cho trường hợp này, nghĩa là ở đây $K_p \approx 1$.

Áp suất thấp. Ở áp suất thấp, tại nhiệt độ bất kỳ, K_p khác một rất ít vì các hệ số fugat khác một rất ít do các hệ số fugat γ_i thực tế bằng một. Trong trường hợp này phương trình (3.26) trở thành:

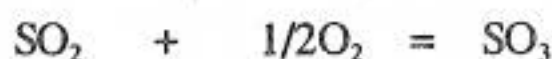
$$K_f = K_n \left(\frac{P}{\sum n_i} \right)^{\Delta n} = K_n \left(\frac{P}{(n_{A_1} + n_{A_2} + \dots + n_{B_1} + n_{B_2} + \dots + n_{\text{inerts}})} \right), \quad (3.27)$$

Ví dụ 3.5 về áp dụng công thức (3.27)

Hằng số cân bằng của phản ứng oxy hoá SO_2 thành SO_3 ở $T = 650 \text{ K}$ và $P = 1 \text{ atm}$ bằng 629. Tính thành phần hỗn hợp cân bằng nếu hỗn hợp ban đầu gồm 7% SO_2 ; 11% O_2 và 82% N_2 (theo phần trăm mol).

Giải

Ở đây N_2 không tham gia phản ứng nên nó là chất trơ. Để tìm thành phần hỗn hợp cân bằng ta viết lại phản ứng



Trong hỗn hợp ban đầu (mol)	0,07	0,11	0 (0,82 N ₂)
Trong hỗn hợp cân bằng (mol)	0,07 - x	0,11 - 0,5x	x (0,82 N ₂)
Toàn bộ trong hỗn hợp phản ứng	$\sum n_i = 1 - 0,5x$		

Áp dụng công thức (3. 27) cho trường hợp cụ thể này, có thể viết

$$K_p = \frac{n_{\text{SO}_3}}{n_{\text{SO}_2} n_{\text{O}_2}^{1/2}} \left(\frac{P}{n_{\text{SO}_2} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{SO}_3} + n_{\text{N}_2}} \right)$$

Thay số, ta được

$$629 = \frac{x}{(0,07 - x)(0,11 - 0,5x)^{1/2}} \left(\frac{1}{1 - 0,5x} \right)^{-0,5}$$

$$629 = \frac{x\sqrt{1 - 0,5x}}{(0,07 - x)(\sqrt{0,11 - 0,5x})}$$

Giải phương trình vừa nhận được, ví dụ như bằng phương pháp lựa chọn, ta được $x = 0,0696$ và trong hỗn hợp cân bằng, có

$$\frac{0,0696}{1 - 0,5 \times 0,0696} \times 100 = 7,13\% \text{ SO}_3$$

$$\frac{0,07 - 0,0696}{1 - 0,5 \times 0,0696} \times 100 = 0,04\% \text{ SO}_2$$

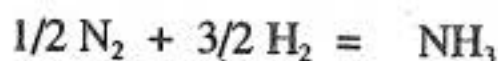
$$\frac{0,11 - 0,5 \times 0,0696}{1 - 0,5 \times 0,0696} \times 100 = 7,7\% \text{ O}_2$$

và 85,12% N₂

Qua ví dụ 3.5 ta thấy, ở áp suất tổng cộng không đổi $P = \text{const}$, ảnh hưởng của pha loãng bằng khí trơ tương tự như ảnh hưởng của giảm áp suất tổng cộng. Ví dụ như trong quá trình sản xuất ammoniac hỗn hợp phản ứng dưới áp suất tổng cộng $P = 1000 \text{ atm}$ chứa 10% khí trơ thì tác động của khí trơ tương đương với áp suất tổng cộng giảm đi 250 atm. Phản ứng tổng hợp ammoniac là phản ứng quan trọng trong công nghiệp hoá chất. Vì vậy, có thể lấy ví dụ cụ thể để minh hoạ vai trò của khí trơ trong trường hợp này.

Ví dụ 3. 6

Hiệu suất của phản ứng:



giảm đi bao nhiêu, nếu ở 475° C và $P = 300 \text{ atm}$ với $K_a = 0,00504$; $K_y = 0,76$ hỗn hợp ban đầu chứa 18% N₂; 72% H₂ và 10% khí trơ (theo phần trăm mol) khi hỗn hợp xảy ra theo hỗn hợp tỷ lượng thì nhận được 31% NH₃.

Giải

Sử dụng phương trình và thay số vào phương trình (3. 26), ta có

$$0,00504 = \frac{x}{(0,18 - 0,5x)^{1/2} (0,72 - 1,5x)^{3/2}} \times 0,76 \times \left(\frac{300}{1-x} \right)^{1-2}$$

$$\frac{x(1-x)}{(0,18 - 0,5x)^{1/2} (0,72 - 1,5x)^{3/2}} = 1,99$$

Bằng phương pháp gần đúng tuần tự nhận được $x = 0,20$ hoặc $\frac{0,20}{1-0,20} \times 100 = 25\%$. Như vậy là với sự có mặt của 10% khí trơ sản lượng ammoniac giảm đi gần 20%. Chính vì vậy mà trong quá trình sản xuất, để tăng sản lượng của NH_3 , hỗn hợp phản ứng thường xuyên được "thổi thông" đều đặn và khí sạch tham gia phản ứng được đưa vào.

3.7 CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HẰNG SỐ CÂN BẰNG

3.7.1 TÍNH HẰNG SỐ CÂN BẰNG DỰA TRÊN DỮ LIỆU QUANG PHỔ VÀ NHIỆT HOÁ

Ở áp suất bằng 1 atm. và ở nhiệt độ không tuyệt đối $\Delta H_0^\circ = \Delta U_0^\circ$, có thể viết:

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ + (-\Delta H_0^\circ + \Delta H_0^\circ)$$

Chia hai vế của phương trình cho T:

$$\frac{\Delta G^\circ}{T} = \Delta \left(\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^\circ}{T}$$

Nhưng $\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p$ nên:

$$\frac{\Delta G^\circ}{T} = -R \ln K_p \text{ và}$$

$$R \ln K_p = - \left[\Delta \left(\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^\circ}{T} \right]$$

Để tính K_p cho một phản ứng cân biết các đại lượng $\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T}$ cho tất cả các chất tham gia phản ứng hoá học đó và giá trị hiệu ứng nhiệt của phản ứng này ở áp suất chuẩn và nhiệt độ không tuyệt đối, $\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T}$ được xác định trên cơ sở các dữ kiện quang phổ về tổng trạng thái của hệ, còn ΔH_0° – trên cơ sở đo đặc nhiệt lượng kế ở điều kiện chuẩn kết hợp với các dữ kiện quang phổ. $-\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T}$ được gọi là năng lượng Gibbs rút gọn và được cho sẵn trong các sách tra cứu hoá lý.

3.7.2. PHƯƠNG PHÁP NHIỆT ĐỘNG

Vì $\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p$ nên

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}$$

Lưu ý: Có thể tính ΔG_T° theo phương pháp Shvartsman-Tiomkin. Phương pháp này được đưa ra để tính nhanh các tích phân có trong biểu thức của ΔG_T° thường được trình bày trong các sách Liên Xô cũ nhằm tiết kiệm thời gian tính toán. Nhưng với phương tiện kỹ thuật tính toán hiện nay: máy tính khoa học bỏ túi, máy tính cá nhân PC thì quá trình tính toán các bài toán hoá lý thông thường trở nên đơn giản về mặt thời gian nên không cần thiết giới thiệu phương pháp đó ở đây.

3.7.3 TÍNH HẰNG SỐ CÂN BẰNG HOÁ HỌC BẰNG PHƯƠNG PHÁP GIÁN TIẾP

Tính hằng số cân bằng của một phản ứng nào đó dựa trên hằng số cân bằng của các phản ứng phụ trợ được gọi là tính hằng số cân bằng một cách gián tiếp.

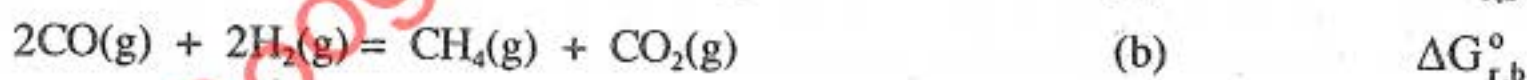
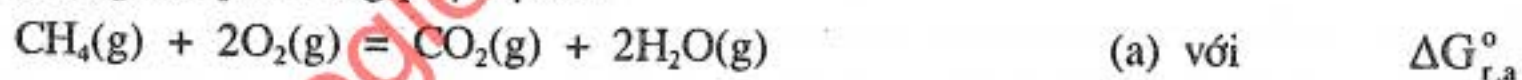
Những phản ứng phụ trợ là những phản ứng mà, bằng cách biến đổi đại số chúng, có thể nhận được phương trình phản ứng có hằng số cân bằng cần xác định. Có thể hiểu và vận dụng được phương pháp này qua ví dụ sau.

Ví dụ:

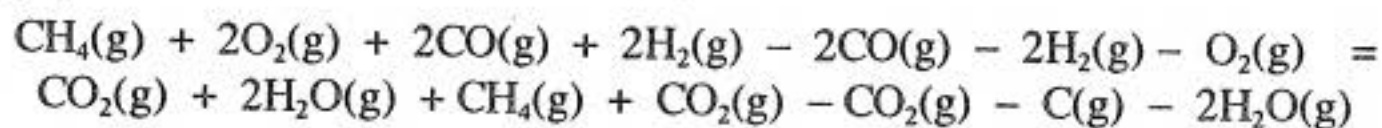
Để xác định hằng số cân bằng của phản ứng:



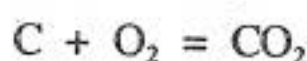
có thể sử dụng các phản ứng phụ trợ sau:



Nếu nhân các phương trình (c) và (d) với -1 rồi cộng tương ứng hai vế của các phương trình phụ trợ lại với nhau



thì, sau khi đơn giản, ta được phương trình (e) có hằng số cân bằng cần tìm.



Do đó, có thể viết

$$\begin{aligned}\Delta G_{r,e}^{\circ} &= \Delta G_{r,a}^{\circ} + \Delta G_{r,b}^{\circ} - \Delta G_{r,c}^{\circ} - \Delta G_{r,d}^{\circ} \\ -RT \ln K_{p,e} &= -RT \ln K_{p,a} - RT \ln K_{p,b} + RT \ln K_{p,c} + RT \ln K_{p,d} \\ -\ln K_{p,e} &= -\ln K_{p,a} - \ln K_{p,b} + \ln K_{p,c} + \ln K_{p,d} \\ K_e &= \frac{K_{p,a} K_{p,b}}{K_{p,c} K_{p,d}}\end{aligned}$$

3.7.4 XÁC ĐỊNH HẲNG SỐ CÂN BẰNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

Có thể xác định hằng số cân bằng bằng phương pháp hoá học. Nếu biết nồng độ ban đầu các chất tham gia phản ứng và chỉ có một phản ứng xảy ra thì cần xác định nồng độ của một chất tham gia phản ứng hoặc của một sản phẩm phản ứng ở cân bằng để có thể tính được nồng độ hoặc áp suất của các chất khác bằng cách dùng phương trình cân bằng của phản ứng.

Vấn đề cơ bản là phải biết cân bằng đã đạt được chưa, trước khi phân tích hỗn hợp được sử dụng để tính hằng số cân bằng. Ở nhiệt độ không đổi, có thể sử dụng những tiêu chuẩn sau đây để khẳng định là đã đạt được trạng thái cân bằng:

- Nhận được cùng một giá trị hằng số cân bằng cho trạng thái cân bằng đạt được từ hai phía, nghĩa là đi tới cân bằng theo chiều phản ứng thuận và nghịch.
- Khi nồng độ các chất tham gia phản ứng thay đổi trong một khoảng giá trị rộng vẫn sẽ nhận được cùng một giá trị hằng số cân bằng.

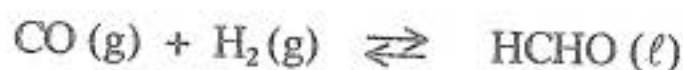
Dĩ nhiên là phương pháp hoá học dựa trên phản ứng hoá học với một chất tham gia phản ứng hoặc một sản phẩm của phản ứng được sử dụng để phân tích như vậy chỉ áp dụng được khi phản ứng nghiên cứu được dừng lại ở cân bằng như bằng cách làm lạnh rất đột ngột hỗn hợp phản ứng tới nhiệt độ mà tại đó tốc độ của biến đổi hoá học tiếp theo là không đáng kể hoặc, nếu là phản ứng có xúc tác tham gia, thì bằng cách nào đó phá huỷ hoàn toàn xúc tác. Nếu không, nồng độ sẽ thay đổi trong quá trình phân tích.

BÀI TẬP CHƯƠNG 3

1. Tính hằng số cân bằng ở 298K của phản ứng:



Cho biết $\Delta G_{298,1}^\circ$ của phản ứng:



bằng $28,95 \text{ kJ.mol}^{-1}$ và áp suất hơi bão hoà của formandehyt ở 298 K là 1500 mm Hg.

Đáp số: $K_p = 1,66 \cdot 10^{-5}$

2. Khi đun nóng NO_2 trong một bình kín tới một nhiệt độ nhất định cân bằng của phản ứng



được thiết lập. Bằng thực nghiệm quang phổ đã xác định được nồng độ NO_2 ở lúc cân bằng là $0,06 \text{ mol.l}^{-1}$. Xác định hằng số cân bằng K_c của phản ứng trên, biết rằng nồng độ ban đầu của NO_2 bằng $0,3 \text{ mol.l}^{-1}$.

Đáp số: $K_c = 1,92 \text{ mol.l}^{-1}$

3. Hằng số cân bằng của phản ứng:

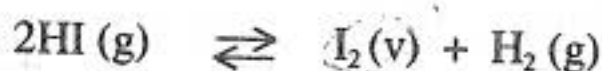


ở 850°C bằng 1. Tính nồng độ các chất lúc cân bằng. Cho biết nồng độ các chất ở lúc ban đầu như sau:

$$[\text{CO}] = 1 \text{ mol.l}^{-1}; \quad [\text{H}_2\text{O}] = 3 \text{ mol.l}^{-1}$$

Đáp số: $[\text{CO}] = 0,25 \text{ mol/l}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 2,25 \text{ mol/l}$; $[\text{H}_2] = [\text{CO}_2] = 0,75 \text{ mol/l}$

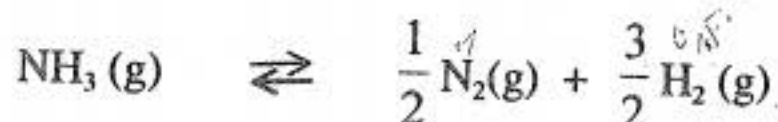
4. Khi đun nóng HI xảy ra phản ứng:



Ở một nhiệt độ nào đó, hằng số cân bằng của phản ứng bằng $1/64$. Tính xem bao nhiêu phần trăm HI đã bị phân ly ở nhiệt độ đó.

Đáp số: 22% 20%

5. a) Tính độ phân ly của ammoniac thành nitơ và hydro ở 200°C dưới áp suất tổng cộng lúc cân bằng là 1 atm. và 0,8 atm. Cho biết sự biến đổi enthalpy tự do chuẩn của phản ứng:



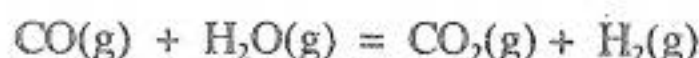
$$\Delta G_{T,r}^\circ = (43513,6 - 29,706T \lg T - 15,86 T) \text{ J/mol}$$

- b) Kết quả này có phù hợp với nguyên lý Le Chatelier không? Tại sao?
 c) Cũng bài toán trên nhưng áp suất ban đầu là 1 atm., 0,8 atm.

Đáp số: a) $\alpha = 73,11\%$; $\alpha = 76,77\%$

c) $\alpha = 64,155\%$; $\alpha = 67,89\%$

- ✓ 6. Ở 930°C hằng số cân bằng của phản ứng:



bảng 1.

- a. Thành phần cân bằng sẽ như thế nào, nếu cho 2 mol CO tác dụng với 3 mol H_2O ?
 b. Thành phần hỗn hợp ở trạng thái ban đầu phải là bao nhiêu để nhận được 20% CO_2 và 20% H_2 (tính theo mol hoặc theo thể tích) ở trạng thái cân bằng?
 c. Thành phần hỗn hợp cân bằng có khác đi không, nếu nghiên cứu hỗn hợp ở các áp suất khác nhau?

Đáp số: a. Thành phần hỗn hợp cân bằng

CO : 16%; H_2O : 36%; CO_2 : 24%; H_2 : 24%

b. Ở trạng thái ban đầu số mol của

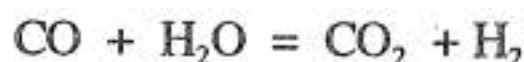
$n_{\text{CO}} = 27,64\%$; $n_{\text{H}_2} = 72,36\%$; hoặc

$n_{\text{CO}} = 72,36\%$; $n_{\text{H}_2} = 27,64\%$

c. Từ phương trình

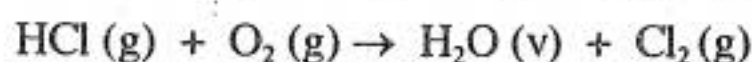
$$\frac{d \ln K_y}{dp} = - \frac{\Delta n}{p}, \text{ nhưng } \Delta n = 0, \text{ nên áp suất không ảnh hưởng tới hằng số cân bằng}$$

7. Hằng số cân bằng của phản ứng:



ở 1000K bằng 1,4. Ở 1000K trong hỗn hợp chứa 50% CO, 5% H_2O , 20% CO_2 và 25% H_2 tính theo mol phản ứng sẽ xảy ra theo chiều nào?

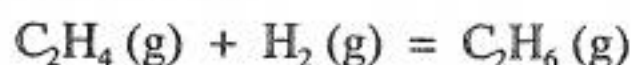
8. Có thể điều chế clo dựa trên phản ứng sau (phương pháp Deacon):



Tính hằng số cân bằng K_p của phản ứng này ở 386°C, biết rằng ở nhiệt độ này và ở áp suất bằng 1 atm. 1 mol HCl tương tác với 0,48 mol O_2 và cho 0,402 mol Cl_2 .

Đáp số: $K_p = 81,132135 \text{ atm}^{-1}$

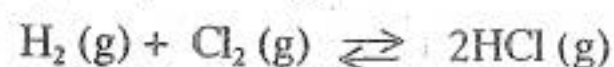
9. Hằng số cân bằng của phản ứng:



là K_p . Ở trạng thái ban đầu số mol của C_2H_4 là a và số mol của H_2 là b . Xác định số mol của C_2H_6 (được ký hiệu bằng x) trong hỗn hợp ở trạng thái cân bằng, biết rằng áp suất tổng cộng ở trạng thái cân bằng P

$$\text{Đáp số: } x = \frac{a+b}{2} \pm \sqrt{\frac{(a+b)^2}{4} - \frac{abK_p P}{K_p P + 1}}$$

10. Hằng số cân bằng K_p của phản ứng:



có thể được biểu diễn bởi phương trình:

$$\lg K = \frac{9586}{T} - 0,44 \lg T + 2,16$$

Tính $\Delta H_{996,r}$ của phản ứng này ở $723^\circ C$.

$$\text{Đáp số: } \Delta H_{996,r} = -42995,33787 \text{ cal} = -179892,4936 \text{ J}$$

[Google.com/+DayKemQuyNhon](https://www.google.com/+DayKemQuyNhon)

Chương 4

CÂN BẰNG PHA VÀ DUNG DỊCH

4.1 DUNG DỊCH VÀ CÁCH BIỂU DIỄN NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH

4.1.1 ĐẠI CƯƠNG VỀ DUNG DỊCH

Định nghĩa về dung dịch: *Dung dịch là hỗn hợp đồng nhất các phân tử* (trong trường hợp riêng biệt *các nguyên tử và các ion*) *của nhiều chất*. Giữa những chất này có tương tác vật lý và nhiều khi có cả tương tác hoá học. Dung dịch nằm trung gian giữa hợp chất hoá học và hỗn hợp cơ học. Thật vậy, *về mặt hợp chất hoá học*, sự tạo thành dung dịch, cũng như tạo thành hợp chất hoá học, kèm theo sự thoát hoặc hấp thụ nhiệt. Dung dịch được gọi là solvat khi có thể được coi như là hợp chất hoá học không bền gồm chất tan và dung môi. Nếu dung môi là nước thì solvat được gọi là hydrat. Ví dụ như các crystallohydrat $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Còn *về mặt hỗn hợp cơ học*, thì solvat hoặc hydrat khác với hợp chất hoá học là ở chỗ chúng không tuân theo định luật thành phần không đổi nên chúng giống hợp chất cơ học. Dung dịch được gọi là *bão hoà* đối với một chất rắn xác định nào đó nếu chất hoà tan đó nằm cân bằng với kết tủa. Điều này có thể được biểu diễn như sau:



Nồng độ cân bằng của chất đã hoà tan, còn được gọi là *nồng độ bão hoà*, của một cấu tử được hoà tan nào đó được gọi *độ hoà tan*. Độ hoà tan của một chất phụ thuộc vào áp suất p, nhiệt độ T, bản chất của chất tan và nồng độ của các chất khác. Đối với chất rắn, độ hoà tan còn phụ thuộc vào kích thước hạt nữa. Dung dịch có nồng độ chất tan nhỏ hơn độ hoà tan được gọi là *dung dịch chưa bão hoà*, – lớn hơn nồng độ cân bằng ở điều kiện xác định được gọi là *quá bão hoà*. Quy luật nói lên sự phụ thuộc độ hoà tan vào bản chất chất tan phức tạp, nhưng có một quy luật chung là *một chất tan trong chất giống nó*. Các dung dịch được chia ra thành dung dịch lý tưởng, dung dịch thực và dung dịch vô cùng loãng. Ta xét đặc điểm của những dung dịch được phân loại như vậy.

Dung dịch lý tưởng là những dung dịch được tạo thành từ các chất giống nhau về thành phần hoá học và tính chất vật lý. Ví dụ như dung dịch gồm các chất đồng vị, các chất đồng phân hoặc gồm các chất đồng đẳng gần. Trong dung dịch lý tưởng sự tương tác giữa các chất cùng

loại và khác loại là như nhau. Vì vậy mà tính chất của các dung dịch lý tưởng là hàm thành phần của nó.

Dung dịch thực là dung dịch mà tính chất của nó không những phụ thuộc vào thành phần mà còn vào lực tương tác giữa các hạt.

Dung dịch vô cùng loãng là dung dịch mà khi nồng độ phần mol của dung môi x_1 tiến tới 1 thì nồng độ của chất tan tiến tới 0 (lưu ý là ta sẽ dành chỉ số 1 cho dung môi, còn các chỉ số khác: 2, 3 v.v... – cho chất tan). Điều này có thể được biểu diễn ngắn gọn như sau:

$$\begin{aligned} x_1 &\rightarrow 1 \\ x_{i, i \neq 1} &\rightarrow 0 \end{aligned}$$

Trong nhiều trường hợp chia dung dịch thành chất tan và dung môi mang tính chất quy ước. Thường cấu tử dư so với các cấu tử khác được gọi là dung môi, còn các cấu tử còn lại được gọi là các chất tan. Ví dụ dung dịch rượu hoặc axit sunfuric trong nước và dung dịch nước trong rượu hoặc trong axit sunfuric. Song song với áp suất p và nhiệt độ T thì nồng độ, lượng tương đối các cấu tử trong dung dịch là các thông số trạng thái cơ bản của dung dịch. Ta xét các cách biểu diễn nồng độ cơ bản nhất. Có hai cách biểu diễn: *lượng chất tan ứng với lượng dung dịch nhất định* và *lượng chất tan ứng với lượng dung môi nhất định*.

Theo cách thứ nhất ta xét các loại nồng độ sau:

1. Nồng độ phần trăm trọng lượng của cấu tử i được ký hiệu là p_i , chính là khối lượng chất tan được tính bằng đơn vị khối lượng như gram, chẳng hạn, trong 100 đơn vị khối lượng của dung dịch, ví dụ như trong 100 gram dung dịch. Nếu ký hiệu:

m_i là khối lượng của cấu tử i

$\sum_i m_i$ – khối lượng của các cấu tử trong dung dịch thì nồng độ phần trăm trọng lượng p_i được tính theo công thức:

$$p_i = \frac{100m_i}{\sum m_i}$$

Nồng độ này thường dùng trong kỹ thuật và trong trường hợp không biết khối lượng phân tử.

2. Nồng độ phần mol của cấu tử i được ký hiệu là x_i là số mol của cấu tử i trong 1 mol dung dịch, nghĩa là:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

Dùng nồng độ phần mol tiện lợi khi nghiên cứu lý thuyết dung dịch về mặt nhiệt động. Cũng dễ dàng thấy là: $\sum x_i = 1$.

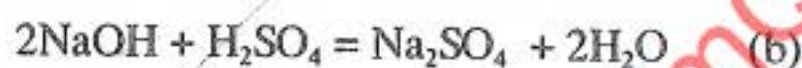
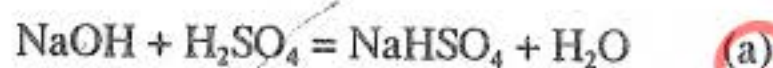
3. Nồng độ mol của cấu tử i được ký hiệu là c_i (hoặc dùng ngoặc vuông $[]$, ví dụ như nồng độ mol của HCl được viết là $[HCl]$) là số mol của cấu tử này trong một đơn vị thể tích dung dịch:

$$c_i = \frac{n_i}{V},$$

trong đó V là thể tích của dung dịch và V thường được tính bằng lít. Chính vì vậy mà có thể định nghĩa nồng độ mol là số mol chất tan trong 1 lít dung dịch. Nồng độ này hay được dùng trong hoá phân tích.

4. Nồng độ đương lượng của cấu tử i được ký hiệu bằng N_i là số đương lượng gram của cấu tử này trong 1 lít dung dịch. Để hiểu và tính được nồng độ đương lượng gram ta phải nắm được khái niệm đương lượng gram.

Để nắm được khái niệm này ta xét phản ứng giữa xút NaOH với axit sunfuric H_2SO_4 . Phản ứng này có thể xảy ra như sau:



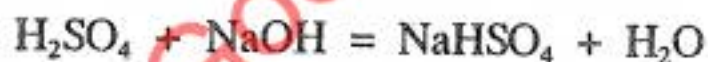
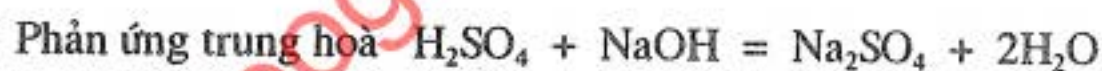
Các phản ứng trên cho thấy, trong trường hợp chung, 1 mol chất A có thể phản ứng với n mol chất B. Trong trường hợp:

a) 1 mol NaOH (40 gram) tác dụng với 1 mol H_2SO_4 (98 gram), do đó $n = 1$

b) 1 mol NaOH tác dụng với $\frac{1}{2}$ mol H_2SO_4 (49 gram) nên $n = 1/2$

Qua ví dụ trên rút ra được kết luận là các chất phản ứng với nhau theo một lượng tương đương nhất định. Để đặc trưng cho điều này người ta đưa ra khái niệm đương lượng gram. Khi xác định đương lượng gram người ta phân biệt hai trường hợp:

a) Phản ứng trao đổi ion hoặc phản ứng không kèm theo sự thay đổi số oxy hoá như:



Đương lượng gram khi đó được tính như sau:

$$\text{Đương lượng gram} = \frac{\text{mol}}{\text{Số điện tích đương hoặc âm trao đổi}}$$

b) Phản ứng oxy hoá – khử.

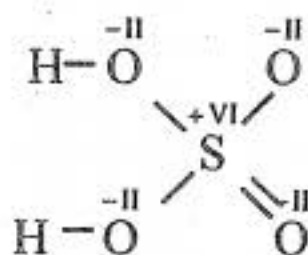
Để khảo sát các phản ứng oxy hoá – khử người ta phát triển số hoá trị thành khái niệm số oxy hoá (hay độ oxy hoá). Khái niệm và cách tính số oxy hoá hay độ oxy hoá có liên quan đến độ âm điện. Độ âm điện của một nguyên tử nói lên khả năng của một nguyên tử hút electron (xem phần “Cấu tạo chất”) và người ta đã xác định được độ âm điện của các nguyên tử các nguyên tố. Số oxy hoá của nguyên tố trong phân tử được tính theo sơ đồ sau:

♦ Trong phân tử hai nguyên tố có liên kết ion thì số oxy hoá của nguyên tố bằng điện

tích của ion. Ví dụ: $\overset{II}{Ca}\overset{I}{F}_2$

♦ Trong phân tử có liên kết cộng hoá trị thì số oxy hoá của một nguyên tố bằng số cặp electron dùng chung với các nguyên tử bên cạnh. Số này mang:

- dấu dương, nếu cặp electron dùng chung lệch về phía nguyên tố bên cạnh,
- dấu âm, nếu cặp electron lệch về phía mình. Nếu hai nguyên tử liên kết có độ âm điện bằng nhau thì cặp electron lệch đều về hai phía và số oxy hoá bằng không. Số oxy hoá của một nguyên tố được viết trên ký hiệu của nguyên tố đó. Ví dụ:



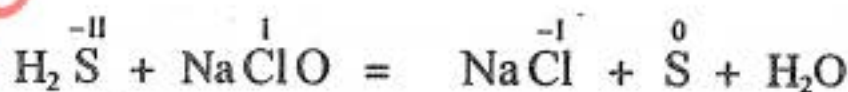
Hoá trị của hydro bằng 1



Hoá trị của nitơ bằng 3

Như ta đã biết, trong các phản ứng oxy hoá – khử thì chất khử là chất cho electron, còn chất oxy hoá là chất nhận electron. Trong các phản ứng như vậy có sự thay đổi số oxy hoá và, khi số oxy hoá đã được xác định, thì có thể xác định được số electron trao đổi.

Ví dụ:



Trong phản ứng thứ nhất:

Đối với H_2S có 2 electron trao đổi

Đối với $NaClO$ có 2 electron trao đổi,

còn trong phản ứng thứ hai:

Đối với H_2S có 6 electron trao đổi

Đối với O_2 có 6 electron trao đổi

Sau khi đã xác định được số electron trao đổi n_e , có thể tính được đương lượng gram của một chất tham gia vào một phản ứng hoá học cụ thể theo công thức sau:

$$\text{Đương lượng gram} = \frac{\text{mol}}{n_e},$$

trong đó n_e là số electron trao đổi. Từ định nghĩa về nồng độ đương lượng, ta thấy trong thể tích V lít của dung dịch nồng độ N [đ. l. g./lít] có chứa N [đ. l. g./lít] V [lít] = NV đương lượng gram. Trong phân tích định lượng người ta xác định nồng độ bằng phương pháp chuẩn độ như sau. Giả sử cần xác định nồng độ N_x của một dung dịch nào đó. Nếu cho một thể tích V_x của dung dịch này tương tác vừa đủ với thể tích $V_{\text{chuẩn độ}}$ của một dung dịch dùng để chuẩn độ $N_{\text{chuẩn độ}}$ thì, ở thời điểm tương đương (thời điểm mà hai chất tương tác với nhau với lượng tương đương và kết thúc phản ứng), có thể viết:

$$N_x V_x = N_{\text{chuẩn độ}} V_{\text{chuẩn độ}}$$

Theo cách thứ hai: lượng chất tan đối với lượng dung môi xác định.

Quan hệ ở đây là quan hệ mol – trọng lượng và khi đó người ta sử dụng nồng độ được gọi là nồng độ molal. Nồng độ molal của cấu tử i được biểu diễn bằng số mol của chất tan i trong 1000 gram hoặc 1 kilogram dung môi, nghĩa là:

$$m_i = \frac{n_i 1000}{m_1} = \frac{n_i 1000}{n_1 M_1},$$

trong đó m_1 là khối lượng của dung môi được tính bằng gram, n_1 là số mol của phân tử dung môi, còn M_1 là khối lượng của phân tử dung môi.

4. 1. 2 KHÁI NIỆM VỀ FUGAT VÀ HOẠT ĐỘ

Lewis đã đưa ra phương pháp hình thức cho phép thiết lập mối liên hệ giữa những tính chất của khí thực với những thông số nhiệt động và bằng cách đó có thể nghiên cứu những quy luật nhiệt động quan sát được đối với hỗn hợp khí thực và dung dịch thực. Theo phương pháp này, hai hàm phụ trợ được đưa ra để tính toán các đại lượng nhiệt động là fugat (fugacity) và hoạt độ (activity). Ta đã biết vì phân toàn phần của thể đẳng áp được xác định bởi biểu thức:

$$dG = -S dT + V dp$$

Ở nhiệt độ không đổi $T = \text{const}$ thì $dG = V dp$

Tìm $\Delta G = \int_1^2 V dp$ có nghĩa là phải biết sự phụ thuộc thể tích V vào áp suất p và đặt hàm $V(p)$ dưới dấu tích phân rồi lấy tích phân. Đối với khí lý tưởng, làm như vậy, ta nhận được biểu thức:

$$G_T = G^\circ + RT \ln p$$

Đối với khí thực thì, trong trường hợp chung, không thể tính được tích phân $\int_1^2 V dp$ vì không có

hệ thức tổng quát nêu lên mối quan hệ tổng quát giữa áp suất p và nhiệt độ T . Vì vậy mà năm 1901 Lewis đã đưa ra hàm f phụ thuộc và áp suất được gọi là fugat và được ký hiệu là f . Nếu thay hàm này vào chỗ áp suất trong các biểu thức:

$G_T = G^\circ + RT \ln p$ và $\Delta G = RT \ln p$ thì có thể dùng phương trình:

$$G_T = G^\circ + RT \ln f \quad (4.1)$$

cho 1 mol khí thực.

Có thể định nghĩa fugat như là áp suất mà hệ cân phải có để gây nên tác động như đối với khí lý tưởng. Khi khí thực tiến gần đến trạng thái khí lý tưởng thì giá trị f tiến gần đến giá trị p và, đối với khí lý tưởng, hai đại lượng này bằng nhau, nghĩa là:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{f}{p} \right) \quad (4.2)$$

Từ đây ta thấy thứ nguyên của fugat trùng với thứ nguyên của áp suất. Để đặc trưng cho mức độ lệch khác của khí thực so với khí lý tưởng, người ta còn đưa thêm một đại lượng được gọi là hệ số fugat hoặc hệ số hoạt độ và được ký hiệu là γ . Hệ số fugat được xác định như sau:

$$\gamma = \frac{f}{p}$$

Các phương trình (4.1) và (4.2) là cơ sở để tính fugat của khí. Vi phân phương trình (4.1) theo áp suất p khi nhiệt độ không đổi $T = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T$$

đồng thời lưu ý là $\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$ cho kết quả:

$$d \ln f = \frac{V}{RT} dp$$

Tích phân trong giới hạn giữa các trạng thái 1 và 2, ta được:

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{1}{RT} \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad (4.3)$$

Có thể đặt thể tích như là hàm của áp suất được lấy từ một phương trình trạng thái nào đó, ví dụ như từ phương trình trạng thái Van der Waals.

Tương tự như trong trường hợp khí thực áp suất p được thay bằng fugat f , trong trường hợp dung dịch thực vẫn có thể sử dụng những phương trình được thiết lập cho dung dịch lý tưởng nhưng phải thay nồng độ c bằng hoạt độ được ký hiệu bằng a . Nói cách khác, tương tự như fugat, có thể gọi hoạt độ là nồng độ hiệu dụng mà với nồng độ hiệu dụng đó dung dịch lý tưởng mang tính chất dung dịch thực được xét. Bằng cách đưa ra hoạt độ có tính hình thức như vậy đã tính đến sự tương tác giữa các phân tử dung môi, hiệu ứng hydrat hoá, sự hút tĩnh điện giữa các ion (trong trường hợp dung dịch điện ly) v.v..., tóm lại là đã tính đến tất cả những gì làm cho dung dịch lý tưởng khác dung dịch thực.

Ví dụ 4.1 về áp dụng các công thức tính nồng độ

Hỗn hợp đẳng sôi (hỗn hợp có thành phần của pha lỏng và pha hơi trùng nhau, nghĩa là $x = y$) của hệ rượu etylic – benzen có thành phần là 44,8% mol benzen và 55,2% mol rượu. Tính thành phần hỗn hợp này theo phần trăm trọng lượng.

Giải

Theo định nghĩa về phần trăm mol thì cứ trong 100 mol tổng cộng của dung dịch thì có 44,8 mol C_6H_6 và 55,2 mol C_2H_5OH . Giả sử ta có đúng 100 mol. Với điều kiện như vậy ta tính khối lượng của dung dịch.

Khối lượng mol của C_2H_5OH và của C_6H_6 :

$$M_{C_2H_5OH} = 12 \times 2 + 5 + 16 + 1 = 46$$

$$M_{C_6H_6} = 12 \times 6 + 6 = 78$$

Khi đó khối lượng của dung dịch sẽ là:

$$78 \times 44,8 + 46 \times 55,2 = 3494,4 + 2539,2 = 6033,6 \text{ g}$$

Nếu tính theo phần trăm trọng lượng:

– Cho benzen:

$$\frac{3494,4 \times 100}{6033,6} = 57,9\%$$

– Cho rượu etylic:

$$\frac{2539,2}{6033,6} = 42,1\%$$

Đáp số: Đối với benzen 57,9%, đối với rượu 42,1%

4.2 DUNG DỊCH LÝ TƯỜNG VÀ DUNG DỊCH THỰC

4.2.1 DUNG DỊCH LÝ TƯỜNG VÀ ĐỊNH LUẬT RAOULT

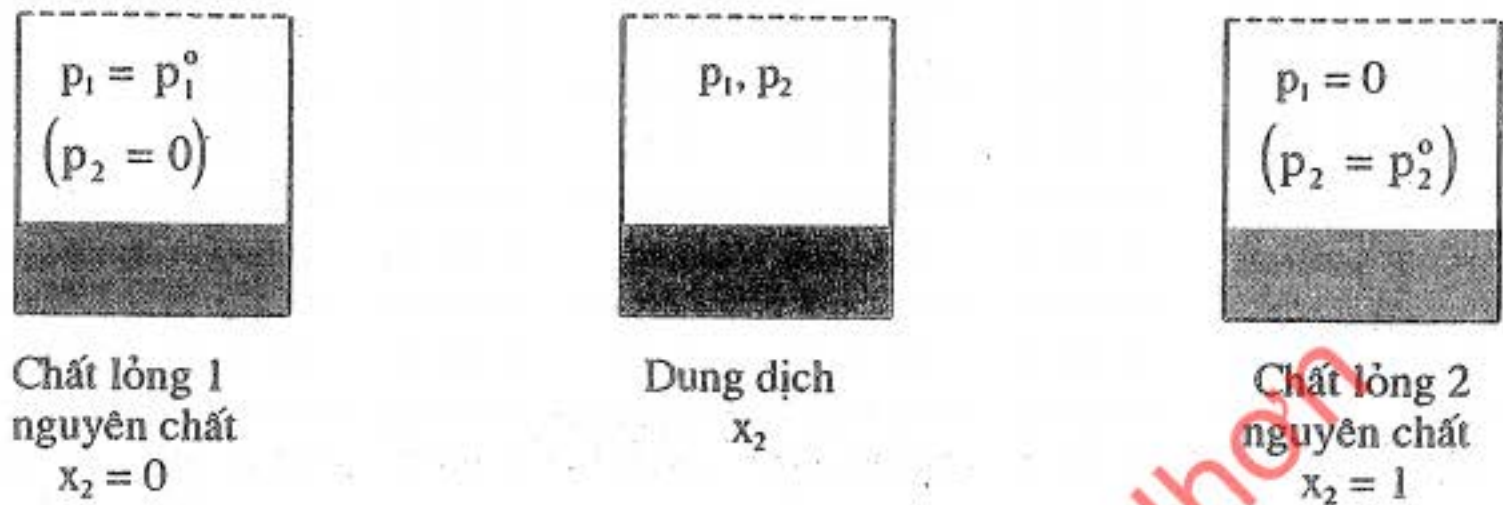
Cũng như các khí lý tưởng mà hỗn hợp khí là dung dịch khí, khi nói về dung dịch ở đây ta sẽ chỉ hiểu là dung dịch lỏng hoặc rắn, chủ yếu là dung dịch lỏng và dung dịch lý tưởng tuân theo các phương trình đơn giản. Dung dịch lý tưởng được dùng làm mốc để nghiên cứu dung dịch thực. Đối với dung dịch thực người ta đưa ra các biến số lệch khác so với lý tưởng (hệ số hoạt độ) tương tự như fugat – biến số lệch khác so với khí lý tưởng.

Áp suất hơi p trên dung dịch hai cấu tử bằng tổng áp suất hơi riêng phần p_1 và p_2 của từng cấu tử. Ta sẽ dùng chỉ số 1 phía dưới để ký hiệu dung môi. Rõ ràng là, trong trường hợp chung, áp suất p_1 bị hạn chế bởi hai điều kiện giới hạn:

– Khi nồng độ phần mol $x_2 \rightarrow 0$ thì $p_1 \rightarrow p_1^0$, trong đó p_1^0 – áp suất hơi của chất lỏng 1 nguyên chất;

– Khi $x_2 \rightarrow 1$ thì $p_1 \rightarrow 0$

Có thể biểu diễn điều vừa trình bày trên sơ đồ sau:



Hình 4.1 Sơ đồ minh họa áp suất hơi trên chất lỏng nguyên chất và trên dung dịch.

Ở áp suất p và nhiệt độ T đã cho, điều kiện cân bằng lỏng với hơi là các giá trị thế hoá của cấu tử trong pha lỏng μ_i^l và pha hơi μ_i^v bằng nhau, nghĩa là: $\mu_i^l = \mu_i^v$. Một dung dịch lỏng được gọi là lý tưởng nếu thế hoá của mỗi cấu tử có dạng: $\mu_i = \mu_{o,i} + RT \ln x_i$, trong đó $\mu_{o,i}(p, T)$ không phụ thuộc thành phần và chính là giá trị của μ_i khi $x_i = 1$, nói một cách khác khi i là nguyên chất.

$$\mu_i^l = \mu_{o,i}^l + RT \ln x_i; \quad \mu_i^v = \mu_{o,i}^v + RT \ln p_i$$

trong đó p_i là áp suất riêng phần của cấu tử i . Ở đây cần nhắc lại rằng từ chương hai ta cũng biết giá trị áp suất riêng phần p_i của cấu tử i trong công thức thế hoá μ_i^v là giá trị tương đối. Khi cân bằng:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_i^l = \mu_{o,i}^l + RT \ln x_i = \mu_i^v = \mu_{o,i}^v + RT \ln p_i \\ \ln \frac{p_i}{x_i} = \frac{\mu_{o,i}^l - \mu_{o,i}^v}{RT} = \text{constant} \end{array} \right.$$

Ở nhiệt độ đã cho, vế phải của biểu thức trên là hằng số vì $\mu_{o,i}^v$ chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, còn $\mu_{o,i}^l$, tuy có phụ thuộc vào áp suất, nhưng không đáng kể và có thể bỏ qua vì ở áp suất mà có thể coi khí là lý tưởng thì áp suất ít ảnh hưởng đến các pha ngưng tụ. Do đó, có thể viết:

$$\frac{p_i}{x_i} = k_i \text{ và } k_i \text{ là hằng số ở nhiệt độ đã cho.}$$

Trong trường hợp đặc biệt khi i là nguyên chất ($x_i = 1$) thì:

$$p_i = k_i = p_i^0$$

p_i^0 là áp suất hơi bão hoà của i nguyên chất ở nhiệt độ T và cuối cùng ta nhận được biểu thức:

$$p_i = p_i^0 x_i \quad (4.4)$$

Biểu thức (4.4) vừa nhận được là biểu thức toán của định luật Raoult. Định luật này được phát biểu như sau:

Ở nhiệt độ đã cho áp suất hơi riêng phần của một cấu tử i nào đó trong pha hơi tỷ lệ thuận với phần mol của nó trong pha lỏng.

Lưu ý: Đôi khi người ta làm ngược lại, nghĩa là định nghĩa dung dịch lý tưởng là dung dịch tuân theo định luật Raoult và từ đó có thể rút ra biểu thức sau:

$$\mu_i^l = \mu_i^v = \mu_{o,i}^v + RT \ln p_i = \mu_{o,i}^v + RT \ln p_i^\circ x_i = \mu_{o,i}^v + RT \ln p_i^\circ + RT \ln x_i$$

nếu viết $\mu_i^l = \mu_{o,i}^l + RT \ln x_i$, với $\mu_{o,i}^l = \mu_{o,i}^v + RT \ln p_i^\circ$ thì ta lại trở lại công thức viết cho thể hoá của cấu tử dung dịch.

4. 2. 2 DUNG DỊCH LOÃNG VÀ DUNG DỊCH VÔ CÙNG LOÃNG

Có thể coi dung dịch rất loãng là lý tưởng. Ta vẫn giữ chỉ số 1 phía dưới đặc trưng cho dung môi, còn số 2 – cho chất tan. Đối với dung dịch vô cùng loãng, nồng độ của chất tan không đáng kể so với nồng độ của dung môi, nghĩa là $x_1 \rightarrow 1$ và $x_2 \rightarrow 0$. Có thể lấy dung dịch của N_2 , H_2 , O_2 , CO , CH_4 ... làm ví dụ dung dịch loại này và áp dụng các biểu thức nhận được đối với khí lý tưởng cho các dung dịch vô cùng loãng. Ví dụ như có thể viết:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i, \text{ trong đó } \mu_i^* = \mu_{o,i}^l = \mu_{o,i}^v + RT \ln p_i^\circ$$

Nhiệt động học không có khả năng chỉ ra giới hạn nồng độ mà vượt quá nó không thể coi dung dịch là vô cùng loãng được nữa. Đối với chất không điện ly thì $x_2 = 0,01$ và đôi khi thậm chí bằng 1. Trong trường hợp các chất điện ly người ta quan sát được sự lệch khác ngay cả đối với nồng độ $x_2 = 10^{-6}$.

Khi xét dung dịch vô cùng loãng công thức

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$$

chỉ đúng với dung môi, vì $\mu_1 = \mu_1^*$ chỉ khi $x_1 = 1$ và do đó $\ln x_1 = 0$, nghĩa là μ_1^* là thế hoá chuẩn khi dung môi là nguyên chất. Còn đối với chất tan, trong công thức:

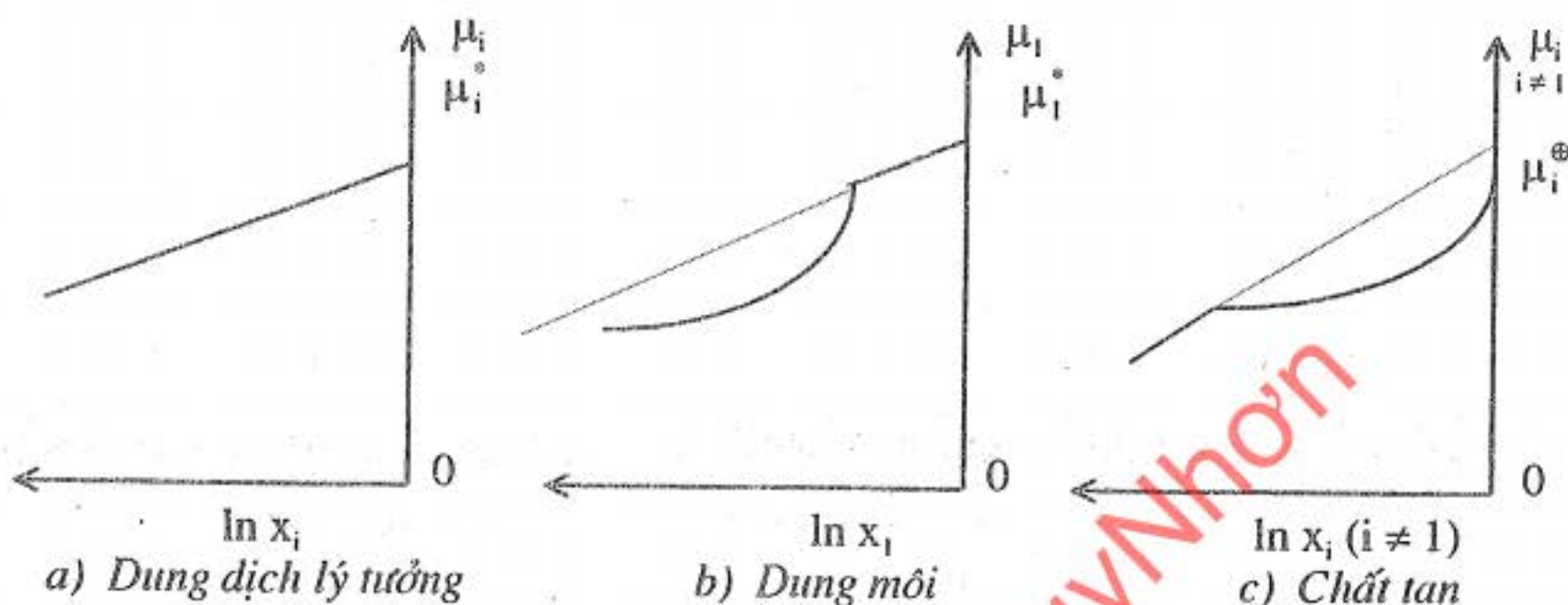
$$\mu_i (i \neq 1) = \mu_i^* + RT \ln x_i$$

μ_i^* không phải là thế hoá chuẩn khi cấu tử i là nguyên chất nên, để phân biệt thế hoá chuẩn của chất tan, ta sẽ ký hiệu nó bằng $\mu_i^\oplus$. Khác với dung dịch lý tưởng là công thức trên chỉ áp dụng cho x_i nhỏ. Khi $x_i \rightarrow 1$ thì công thức không đúng nữa và ta không có dung dịch lý tưởng do dung dịch khi đó trở thành đậm đặc.

Tất cả những điều vừa trình bày có thể được biểu diễn trên hình 4. 2 Như vậy là thế hoá chuẩn của chất tan trong dung dịch vô cùng loãng không những phụ thuộc vào nhiệt độ T và áp suất p mà còn phụ thuộc vào dung môi nên có thể viết:

$$\mu_i = \mu_i^* (T, p) + RT \ln x_i$$

$$\mu_{i(i \neq 1)} = \mu_i^\oplus (T, p, \text{dung môi}) + RT \ln x_i$$



Hình 4.2 Sự phụ thuộc thế hoá μ_i của cấu tử i vào $\ln x_i$ trong:
a) trường hợp dung dịch lý tưởng; b) trường hợp cho dung môi và
c) trường hợp chất tan đối với dung dịch loãng.

Có thể nghiên cứu áp suất hơi của dung môi để kiểm nghiệm định luật khí lý tưởng. Ở nhiệt độ không lớn ($p = f$) áp suất hơi của dung môi trên dung dịch lý tưởng tuân theo định luật Raoult, còn áp suất hơi của chất tan tỷ lệ thuận với phần mol của nó trong dung dịch, nghĩa là tuân theo định luật được gọi là định luật Henry như sau

$$p_{i(i \neq 1)} = K_H x_i \quad (4.5)$$

Định luật Henry có thể được viết ở dạng khác:

$$x_i = K'_H p_i \quad (4.5')$$

Biểu thức (4.5) và biểu thức (4.5') là biểu thức toán của định luật Henry, trong đó hệ số tỉ lệ K_H là hàm của bản chất dung môi và chất tan và được gọi là hằng số Henry. Đương nhiên là $K'_H = \frac{1}{K_H}$. Nhiệt động học thực nghiệm không chứng minh được định luật Henry. Điều này

chỉ có thể làm được bằng cách dùng mô hình thống kê gắn liền với cấu tạo phân tử của chất. Có thể hiểu được ý nghĩa của các định luật Raoult và định luật Henry qua hình 4.3.

Ví dụ 4.2 về áp dụng công thức (4.5)

Áp suất hơi bão hoà của phospho trên dung dịch Fe – P ở 2080K là:

CÂN BẰNG PHA VÀ DUNG DỊCH

151

x_p	0,0023	0,0064	0,0093	0,0100	0,0198
$p_p \cdot 10^8 \text{ bar}$	2,45	6,79	10,66	11,31	22,44

Sự hoà tan của phospho trong sắt có tuân theo định luật Henry hay không?

Giải

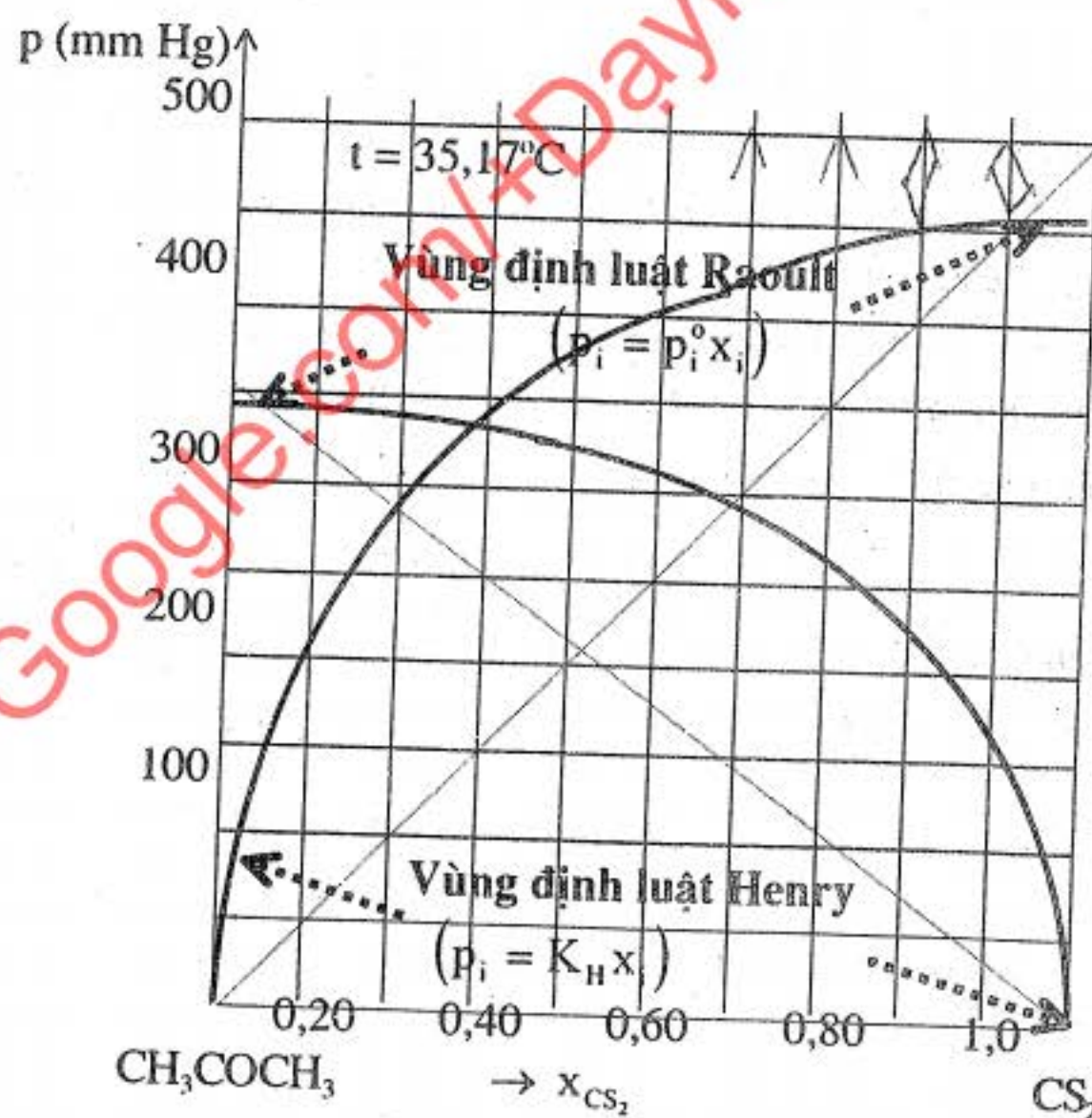
Để kiểm tra xem sự hoà tan phospho trong sắt có tuân theo định luật Henry hay không phải dùng biểu thức toán của định luật Henry:

$$x_i = K p_i$$

và kiểm tra xem $K = \frac{x_i}{p_i}$ có phải là hằng số hay không.

$$\begin{aligned}
 1. \quad K &= \frac{0,0023}{2,45 \cdot 10^{-8}} = 0,0009387 \cdot 10^8 & 2. \quad K &= \frac{0,0064}{6,79 \cdot 10^{-8}} = 0,0009425 \cdot 10^8 \\
 3. \quad K &= \frac{0,0093}{10,66 \cdot 10^{-8}} = 0,0008724 \cdot 10^8 & 4. \quad K &= \frac{0,01}{11,31 \cdot 10^{-8}} = 0,0008841 \cdot 10^8 \\
 5. \quad K &= \frac{0,0198}{22,4 \cdot 10^{-8}} = 0,0008839 \cdot 10^8
 \end{aligned}$$

Trong giới hạn sai số có thể coi K là hằng số nên có thể nói áp suất hơi bão hoà của hơi phospho trên dung dịch Fe – P ở 2080K tuân theo định luật Henry.



Hình 4.3 Các đường đẳng nhiệt áp suất hơi trong hệ axeton–sunfua carbon.

4.2.3 DUNG DỊCH THỰC ĐẶC

Trong rất nhiều trường hợp, ở cân bằng, áp suất riêng phần của một trong các cấu tử trong pha hơi không tỷ lệ với phần mol của nó trong pha lỏng như theo phương trình Raoult $p_i = p_i^0 x_i$, nên dung dịch không phải là lý tưởng nữa. Trong trường hợp này thế hoá của cấu tử i trong pha lỏng, nói chung không thể được xác định bởi hệ thức:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln x_i$$

Đối với dung dịch thực có thể viết:

$$\mu_i = \mu_i^{\text{chuẩn}} + RT \ln a_i$$

Theo định nghĩa a_i được gọi là hoạt độ của cấu tử i , hoặc chính xác hơn, hoạt độ nhiệt động, và nó chính là đại lượng liên hệ với các đại lượng nhiệt động khác một cách tương tự như nồng độ của cấu tử này liên hệ với các đại lượng nhiệt động khác đó trong dung dịch lý tưởng. Thường, thay vào chỗ hoạt độ, người ta dùng một đại lượng được gọi là *hệ số hoạt độ* được ký hiệu bằng γ . Hệ số này bằng tỉ số hoạt độ chia cho nồng độ, nghĩa là:

$$\gamma_{i,m} = \frac{a_{i,m}}{m_i}; \quad \gamma_{i,c} = \frac{a_{i,c}}{c_i}; \quad \gamma_{i,x} = \frac{a_{i,x}}{x_i}$$

Hệ số hoạt độ γ hoặc bản thân hoạt độ a là hàm nhiệt động học bổ trợ. Nó đặc trưng cho độ lệch khác giữa các tính chất của một cấu tử đã cho và những tính chất của nó nếu cấu tử có trong dung dịch lý tưởng. Giá trị của hệ số hoạt độ phụ thuộc vào cách biểu diễn nồng độ dung dịch. Một điều rất quan trọng cần lưu ý ở đây là *chỉ có thể thay thế nồng độ bằng hoạt độ trong những phương trình viết cho trạng thái cân bằng*. Chính vì vậy mà không thể thay thế áp suất trong phương trình Clapeyron bằng fugat. $\mu_i^{\text{chuẩn}}$, một hằng số, chính là thế hoá của trạng thái chuẩn có được đối với $a = 1$. Định nghĩa này tương tự như định nghĩa đối với fugat. Lấy một trường hợp cụ thể như cân bằng dung dịch với hơi bão hoà của nó đòi hỏi thế hoá của mỗi cấu tử, chẳng hạn như cấu tử i , ở pha hơi μ_i^v và pha lỏng μ_i^l phải bằng nhau:

$$\mu_i^v = \mu_{oi}^v + RT \ln f_i = \mu_{oi}^l + RT \ln a_i = \mu_i^l$$

Theo gần đúng bậc một có thể coi khí là khí lý tưởng và $f_i = p_i$

$$\mu_i^l = \mu_{oi}^v + RT \ln p_i; \quad \mu_{oi}^l = \mu_{oi}^v + RT \ln p_i^{\text{chuẩn}}$$

$$\mu_i^l - \mu_{oi}^l = \mu_{oi}^v + RT \ln p_i - \mu_{oi}^v - RT \ln p_i^{\text{chuẩn}} = RT \ln \frac{p_i}{p_i^{\text{ch}}} \Rightarrow$$

$$\mu_i^l = \mu_{oi}^l + \ln \frac{p_i}{p_i^{\text{ch}}} = \mu_{oi}^l + RT \ln a_i$$

Cuối cùng nhận được:

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^{\text{ch}}} \quad (4.6)$$

Để tính a_i cần biết p_i và chọn trạng thái chuẩn. Trạng thái chuẩn phải được chọn sao cho khi dung dịch trở thành lý tưởng hoặc vô cùng loãng thì hoạt độ bằng nồng độ, có nghĩa là:

1. Nếu không có sự khác nhau lớn giữa các lực tương tác giữa các phân tử (các cấu tử đóng vai trò như nhau) thì trạng thái chuẩn của mỗi cấu tử là trạng thái khi cấu tử đó là nguyên chất ở cùng một nhiệt độ T và áp suất p , cụ thể là $p_i^{\text{ch}} = p_i^{\circ}$.

2. Nếu có thể phân biệt được dung môi và chất tan thì:

– Đối với dung môi:

$$a_1 = \frac{p_1}{p_1^{\circ}} \quad (4.7)$$

– Đối với chất tan:

$$a_{i \neq 1} = \frac{p_i}{K_H} \quad (4.8)$$

4.3 CÂN BẰNG PHA VÀ QUY TẮC PHA GIBBS

Trong chương 2 (xem mục 2.8) đã đưa ra định nghĩa và khái niệm về cấu tử. Khái niệm này đặc biệt quan trọng khi xét quy tắc pha nên ở đây ta xét chi tiết thêm về khái niệm này. Ngoài những đặc điểm về cấu tử mà ta đã xét, một chất hoá học chứa trong hệ được gọi là cấu tử của hệ nếu nó có thể tồn tại riêng biệt lâu dài và tách riêng ra được. Ví dụ như trong dung dịch muối ăn trong nước có hai cấu tử là clorua natri và nước H_2O . Các ion natri Na^+ và ion clo Cl^- không thể được xem là cấu tử được vì không thể tách riêng chúng từ dung dịch ra được và do đó chúng không tồn tại riêng biệt được. Trong các hệ dị thể, trong đó các cấu tử không tương tác hoá học với nhau mà chỉ có sự chuyển pha, nghĩa là có sự thay đổi pha của các cấu tử thì cân bằng trong hệ như vậy được gọi là cân bằng pha. Xét hệ gồm ϕ pha ở trạng thái cân bằng. Nếu mỗi pha đều chứa C cấu tử có trong hệ và tất cả có ϕ pha nên tổng số biến số nồng độ là ϕC . Ngoài ra, nói chung, cần phải xét thêm n biến số cường tính khác nữa, thường là hai biến số: nhiệt độ T , áp suất p và giá trị của những biến số này phải như nhau trong tất cả các pha ở trạng thái cân bằng pha. Tổng số biến số bằng $\phi C + n$. Cân bằng pha đòi hỏi các thông số cường tính như là nhiệt độ T , áp suất p và thế hoá μ_i của từng cấu tử trong tất cả các pha phải như nhau. Nếu ký hiệu chỉ dấu phía trên thuộc về pha, còn chỉ dấu phía dưới thuộc về cấu tử thì khi ϕ pha ở cân bằng ta có điều kiện cân bằng của hệ cô lập bất kỳ như sau:

$$T' = T'' = \dots = T^{\phi} \quad \text{Không có sự truyền nhiệt, cân bằng nhiệt}$$

$$p' = p'' = \dots = p^{\phi} \quad \text{Cân bằng cơ ở nơi tiếp giáp giữa các pha}$$

$$\left. \begin{array}{l} \mu_1' = \mu_1'' = \dots = \mu_1^\phi \\ \dots \\ \mu_C' = \mu_C'' = \dots = \mu_C^\phi \end{array} \right\} \text{Cân bằng hoá}$$

Đối với mỗi cấu tử số phương trình liên quan đến thế hoá bằng $(\phi - 1)$, nhưng lại có C cấu tử nên số phương trình liên quan đến thế hoá tổng cộng là $C(\phi - 1)$. Nếu nồng độ được dùng là nồng độ phân mol x_i thì đối với mỗi pha, giả sử pha k nào đó, có một phương trình dạng:

$$x_{1k} + x_{2k} + \dots + x_{ck} = \sum_{i=1}^C x_{ik} = \sum_{i=1}^C \frac{x_{ik}}{\sum_{i=1}^C x_{ik}} = 1$$

Tất cả có ϕ pha nên có ϕ phương trình loại trên. Tổng kết lại ta tính tổng số biến số và tổng số phương trình. Cả thấy tổng cộng có $C\phi + n$ biến số và $C(\phi - 1) + \phi$ phương trình. Về mặt toán học, nếu lấy số các biến số đặc trưng cho trạng thái cân bằng của hệ trừ đi số phương trình thiết lập mối liên hệ giữa các biến số thì hiệu nhận được chính là số những biến số có thể nhận những giá trị tùy tiện khi giải những phương trình. Hiệu này được ký hiệu là f và được gọi là *độ biến đổi* của hệ hoặc còn được gọi là *độ (bậc) tự do* của hệ. Như vậy là:

$$f = C\phi + n - [C(\phi - 1) + \phi] = C\phi + n - C\phi + C - \phi$$

$$f = C - \phi + n \quad (4.9)$$

Biểu thức (4.9) chính là *biểu thức của quy tắc pha Gibbs*. Lẽ ra phải gọi nó là định luật cân bằng pha vì dưới chữ quy tắc người ta thường hiểu quy luật gần đúng hoặc riêng. Nhưng ở đây sự phụ thuộc tương hỗ giữa các thông số là hoàn toàn chính xác và tổng quát. Khi thiết lập quy tắc pha đã giả thiết là tất cả các cấu tử đều có trong tất cả các pha. Nhưng không có điều kiện này thì quy tắc pha vẫn đúng vì số phương trình và số thông số cùng giảm đi một. Quy tắc pha chỉ đúng cho trường hợp chất tự do di chuyển từ phần này qua phần khác. Thường xét hệ chịu ảnh hưởng của hai yếu tố cường độ là nhiệt độ và áp suất. Khi đó quy tắc pha được viết như sau:

$$f = C - \phi + 2 \quad (4.9')$$

Như vậy là quy tắc pha cho phép tiên đoán:

– Lượng pha tối đa có thể có ở trạng thái cân bằng, nghĩa là có thể có hệ với số pha như vậy được hay không.

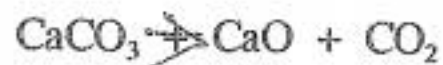
$$f = C - \phi + 2$$

(Handwritten notes and diagrams below the formula)

– Phải cho trước bao nhiêu biến số và bao nhiêu phương trình thiết lập mối liên hệ giữa chúng để có thể tính được tất cả các thông số đặc trưng cho trạng thái cân bằng của hệ nhất định ở điều kiện nhất định.

Ví dụ:

Trong hệ:



xảy ra phản ứng hoá học nên ở đây có thêm một phương trình liên hệ giữa các chất. Hệ có 3 chất, 3 pha nên khi sử dụng quy tắc pha thì trong biểu thức (4.9') phải trừ đi một phương trình, vì $C = 3 - 1 = 2$ nghĩa là có hai cấu tử:

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

Như vậy là khi phân ly, cân bằng được xác định bằng một thông số, cụ thể là nếu nhiệt độ T nhận giá trị tùy ý thì, khi p xác định thì chỉ có một giá trị p_{CO_2} duy nhất hoặc khi p xác định ví dụ như $p = 1 \text{ atm}$, thì $t = 880^\circ\text{C}$ và nhiệt độ này được gọi là *nhiệt độ phân huỷ*. Sự phân huỷ một chất nào đó thường được tiến hành ở áp suất khí quyển, vì vậy, biết nhiệt độ phân huỷ là điều rất quan trọng.

Dựa trên quy tắc pha người ta có thể phân loại hệ theo các dấu hiệu khác nhau như sau:

a) Dựa trên số pha tồn tại. Nếu $\phi = 1$ thì hệ được gọi là *hệ một pha*, $\phi = 2$ – *hệ hai pha*, $\phi = 3$ – *hệ ba pha* v.v...

b) Theo số cấu tử của hệ. Nếu $C = 1$ hệ được gọi là *hệ một cấu tử*, $C = 2$ – *hệ hai cấu tử*, $C = 3$ – *hệ ba cấu tử* v.v...

c) Theo số bậc tự do. Trường hợp $f = 0$ là trường hợp có bao nhiêu biến số thì có bấy nhiêu phương trình, nên chỉ có một lời giải duy nhất cho hệ phương trình như vậy. Do đó, cân bằng chỉ tương thích với một bộ biến số nhất định và hệ được gọi là *không biến hoặc bất biến*. Ví dụ như, đối với chất nguyên chất, nếu ta muốn có sự cân bằng giữa ba pha: rắn, lỏng và khí thì ta không thể tùy ý thay đổi bất kỳ thông số nào khi muốn giữ nguyên ba pha. Khi $f = 1$ hệ được gọi là *một biến hoặc nhất biến*, $f = 2$ – *hệ hai biến hoặc nhị biến* v.v...

Dựa trên quy tắc pha cũng có thể tính được số pha tối đa có thể có trong các trường hợp khác nhau. Ví dụ như đối với hệ một cấu tử khi

$$f = 0 = C - \phi + 2 \text{ số pha tối đa } \phi = 3, \text{ hệ hai cấu tử } - \phi = 4 \text{ v.v...}$$

4.4 CÂN BẰNG PHA TRONG HỆ MỘT CẤU TỬ (HOẶC CÂN BẰNG VẬT LÝ CỦA MỘT CHẤT NGUYÊN CHẤT)

Trong các hệ một cấu tử các pha riêng biệt đều là cùng một chất ở các trạng thái tập hợp khác nhau: rắn, lỏng hoặc khí. Nếu ở trạng thái rắn, hệ có thể tồn tại ở dạng thù hình khác

nhau thì mỗi dạng thù hình là một pha. Ví dụ như, ở áp suất cao, nước tạo thành sáu dạng thù hình nước đá, lưu huỳnh kết tinh ở các dạng thù hình trực thoi và một xiên v.v... Mỗi dạng thù hình bền trong khoảng áp suất và nhiệt độ xác định. Có hai phương pháp khảo sát các hệ nhiệt động:

a) *Phương pháp giải tích.* Theo phương pháp này người ta cố gắng thiết lập các phương trình trạng thái các pha khác nhau cho hệ một cũng như nhiều cấu tử. Phương pháp này rất hạn chế và, trừ trường hợp phương trình Clausius – Clapeyron được thiết lập khi cấu tử pha khí tuân theo định luật của khí lý tưởng, nói chung người ta phải chọn phương trình khá phức tạp để mô tả trạng thái khí thực và chất lỏng thực.

b) Phương pháp thứ hai là *phương pháp giản đồ trạng thái*. Theo phương pháp này thì người ta đo trực tiếp các đại lượng đặc trưng cho hệ như nhiệt độ T , áp suất p , nồng độ c hoặc thể tích các cấu tử của hệ ở cân bằng rồi, dùng những số liệu thu được, xây dựng các giản đồ trạng thái để biểu diễn bằng đồ thị nêu lên sự phụ thuộc giữa những giá trị các biến số xác định trạng thái của hệ và tìm ra các quy luật chung.

Ta lần lượt xét hai phương pháp cho hệ một cấu tử.

4. 4. 1 PHƯƠNG TRÌNH CLAPEYRON (1834)

Trạng thái của một mol chất nguyên chất tạo thành một pha được xác định bằng cách cho trước hai biến số trạng thái nhiệt độ và áp suất. Để hai pha α và β của một chất A nào đó cân bằng thuận nghịch với nhau:



ở nhiệt độ T và áp suất p nhất định thì: $G^{(\alpha)} = G^{(\beta)}$. Điều kiện cân bằng pha là thế hoá của cấu tử ở các pha phải bằng nhau. Nhưng hệ là một cấu tử nên thế hoá đồng nhất với thế đẳng áp mol $G^{(\alpha)} = \mu^{(\alpha)} = \mu^{(\beta)} = G^{(\beta)}$. Lấy vi phân hai vế của đẳng thức trên, đồng thời lưu ý:

$$dG^{(\alpha)} = d\mu^{(\alpha)} = V^{(\alpha)} dp - S^{(\alpha)} dT \text{ và } dG^{(\beta)} = d\mu^{(\beta)} = V^{(\beta)} dp - S^{(\beta)} dT \text{ cho kết quả:}$$

$$d\mu^{(\alpha)} = V^{(\alpha)} dp - S^{(\alpha)} dT = V^{(\beta)} dp - S^{(\beta)} dT = d\mu^{(\beta)}$$

$$[S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}] dT = [V^{(\beta)} - V^{(\alpha)}] dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}}{V^{(\beta)} - V^{(\alpha)}}$$

Ở nhiệt độ T và áp suất p không đổi quá trình chuyển chất từ pha α sang pha β là quá trình thuận nghịch, nên:

$$S^{\beta} - S^{\alpha} = \frac{\Delta H}{T} = \frac{L}{T},$$

trong đó L là nhiệt biến đổi pha hoặc nhiệt chuyển pha. Nó chính là lượng nhiệt (thoát ra hoặc hấp thụ) khi chất chuyển từ pha α sang pha β . Nếu ký hiệu $V^{(\beta)} - V^{(\alpha)} = \Delta V$ thì có thể rút ra được phương trình chính xác như sau:

Ng.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\Delta V} \quad (4.10)$$

Phương trình (4.10) được gọi là *phương trình Clapeyron*, trong đó L là nhiệt chuyển pha mol như trong các quá trình bay hơi, ngưng tụ, thăng hoa, nóng chảy, kết tinh, biến đổi dạng thù hình, còn ΔV là biến thiên thể tích mol trong một quá trình như vậy. Có thể quy tất cả các đại lượng trong phương trình (4.10) cho một đơn vị khối lượng chất, ví dụ như cho 1 gram, chẳng hạn. Khi đó thay vào chỗ L là nhiệt chuyển pha riêng có thể được ký hiệu bằng l và $l = \frac{L}{M}$, còn thể tích được dùng phải là thể tích riêng.

4.4.2 ÁP DỤNG PHƯƠNG TRÌNH CLAPEYRON CHO CÁC TRƯỜNG HỢP CHUYỂN PHA KHÁC NHAU VÀ PHƯƠNG TRÌNH CLAUSIUS-CLAPEYRON

a) Hệ rắn – lỏng và quá trình nóng chảy (kết tinh)

Số với quá trình ngưng tụ và hoá hơi thì biến thiên thể tích trong quá trình nóng chảy hoặc kết tinh nhỏ hơn nhiều. Do đó ta có thể kết luận rằng nhiệt độ nóng chảy hoặc kết tinh ít nhạy bén đối với áp suất bên ngoài. Để cụ thể ta xét quá trình nóng chảy. Nếu viết phương trình Clapeyron ở dạng:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_l - V_s)}{L_{fus}}$$

thì có thể biết được ảnh hưởng của áp suất tới nhiệt độ nóng chảy T_{fus} , nếu biết nhiệt nóng chảy mol L_{fus} , thể tích mol V_s ở trạng thái rắn và trạng thái lỏng V_l tương ứng. Quá trình nóng chảy hầu hết các chất đều kèm theo tăng thể tích của chúng, có nghĩa là $V_l - V_s > 0$. Khi đó, vì tất cả các đại lượng ở vế phải của phương trình đều là dương nên $\frac{dT}{dp} > 0$, có nghĩa là nhiệt độ nóng chảy tăng khi áp suất tăng. Ngược lại, đối với một số chất mà sự nóng chảy kèm theo giảm thể tích như nước rắn (băng, đá), bismut Bi, Galli Ga, Germani Ge, một số loại gang v.v... thì tăng áp suất làm giảm nhiệt độ nóng chảy.

b) Hệ lỏng – hơi, rắn – hơi và quá trình hoá hơi, thăng hoa (ngưng tụ)

Giả sử có chất A và có hai pha của chất này cân bằng với nhau: rắn với hơi hoặc lỏng với hơi. Ở dạng chung cân bằng pha trong trường hợp này có thể được biểu diễn như sau:



Như thường lệ chữ g ký hiệu pha hơi hoặc pha khí. Phương trình Clapeyron thiết lập mối liên hệ giữa nhiệt độ với áp suất của pha khí nguyên chất nằm cân bằng với pha ngưng tụ (rắn, lỏng) nguyên chất. Pha ngưng tụ được ký hiệu bằng cond. Khi đó, phương trình này được viết như sau:

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

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\Delta V} = \frac{L}{V(g) - V(cond.)}$$

trong đó, đối với quá trình hoá hơi và thăng hoa thì L là nhiệt hoá hơi hoặc thăng hoa, còn ΔV , ở nhiệt độ T và áp suất p được xét nhất định nào đó, là hiệu giữa thể tích mol (hoặc thể tích riêng) của pha khí và thể tích của pha lỏng (hoặc rắn). $L > 0$, thể tích mol của hơi luôn luôn lớn hơn thể tích mol của pha lỏng nên $\Delta V > 0$. Do đó nhiệt độ hoá hơi hoặc thăng hoa luôn luôn tăng khi áp suất tăng. Theo định luật Hess, ở nhiệt độ nhất định, nhiệt thăng hoa $\Delta H_{\text{subl.}}$, nhiệt nóng chảy $\Delta H_{\text{fus.}}$ và nhiệt hoá hơi $\Delta H_{\text{vap.}}$ liên quan với nhau bởi hệ thức:

$$\Delta H_{\text{subl.}} = \Delta H_{\text{fus.}} + \Delta H_{\text{vap.}}$$

Clausius cho thấy, ở nhiệt độ T xa nhiệt độ tới hạn, với sự gần đúng khá tốt, có thể bỏ qua thể tích mol của pha lỏng so với thể tích của khí thì khi đó phương trình Clapeyron trở thành:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{TV_g}$$

Hơn nữa, nếu (ở xa nhiệt độ tới hạn) khí có thể được coi là khí lý tưởng, thì, trong phương trình trên có thể thay $V = \frac{RT}{p}$ và viết lại phương trình như sau:

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{pL}{TRT} \quad \text{hoặc} \\ \frac{d \ln p}{dT} &= \frac{L}{RT^2} \end{aligned} \quad (4.11)$$

Phương trình (4.11) được gọi là phương trình Clausius–Clapeyron và cũng dễ dàng thấy là phương trình này có thể được coi là trường hợp riêng của phương trình đẳng áp Van't Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Để tích phân phương trình (4.11) cần biết sự phụ thuộc nhiệt hoá hơi $L_{\text{vap.}}(T)$ hoặc thăng hoa $L_{\text{subl.}}(T)$ (mà ta sẽ ký hiệu chung bằng L) vào nhiệt độ. Nếu trong khoảng nhiệt độ không lớn có thể coi L là không đổi thì có thể viết:

$$\int d \ln p = \frac{L}{R} \int \frac{dT}{T^2}$$

Để cụ thể, ta xét trường hợp hoá hơi. Có thể lấy tích phân giữa hai giá trị giới hạn. Giả sử p là áp suất hơi của chất nguyên chất ở nhiệt độ T và $T_{\text{boil.}}$ là nhiệt độ sôi ở 1 atm., khi đó:

$$\int_{p_0=1}^p d \ln p = \int_{T_{\text{boil.}}}^T \frac{L_{\text{vap.}}}{RT^2} dT \Rightarrow \ln \frac{p}{p_0=1} = -\frac{L_{\text{vap.}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{boil.}}} \right)$$

Tỉ số $\frac{p}{p_0}$ là đại lượng không có thứ nguyên nên có thể biểu diễn áp suất bằng một thứ nguyên tự chọn nào đó. Nếu trong khoảng nhiệt độ được xét, nhiệt hoá hơi $L_{\text{vap.}}$ không phụ thuộc nhiệt độ thì:

$$\ln p = -\frac{L_{\text{vap.}}}{RT} + \left(\frac{L_{\text{vap.}}}{RT_{\text{boil.}}} + \ln p_o \right) = -\frac{L_{\text{vap.}}}{RT} + \text{constant}$$

Có thể viết lại công thức trên ở dạng công thức thực nghiệm chứa hai thông số và công thức này cho phép xác định áp suất hơi bão hoà như sau:

$$\ln p = A - \frac{B}{T}$$

Nếu sự gần đúng của phương trình được rút ra là tốt thì logarit áp suất của chất nguyên chất phải là hàm tuyến tính của nghịch đảo nhiệt độ tuyệt đối. Độ dốc của đường thẳng $\ln p =$

$f\left(\frac{1}{T}\right)$ bằng $\text{tg } \alpha = -\frac{L_{\text{vap.}}}{R}$ hoặc, nếu biểu diễn qua logarit thập phân $\lg p = f(T)$ thì $\text{tg } \alpha =$

$-\frac{L_{\text{vap.}}}{2,303R}$. Đồ thị nêu lên sự phụ thuộc $\ln p$ (hoặc $\lg p$) vào $\frac{1}{T}$ có dạng như được đưa ra trên

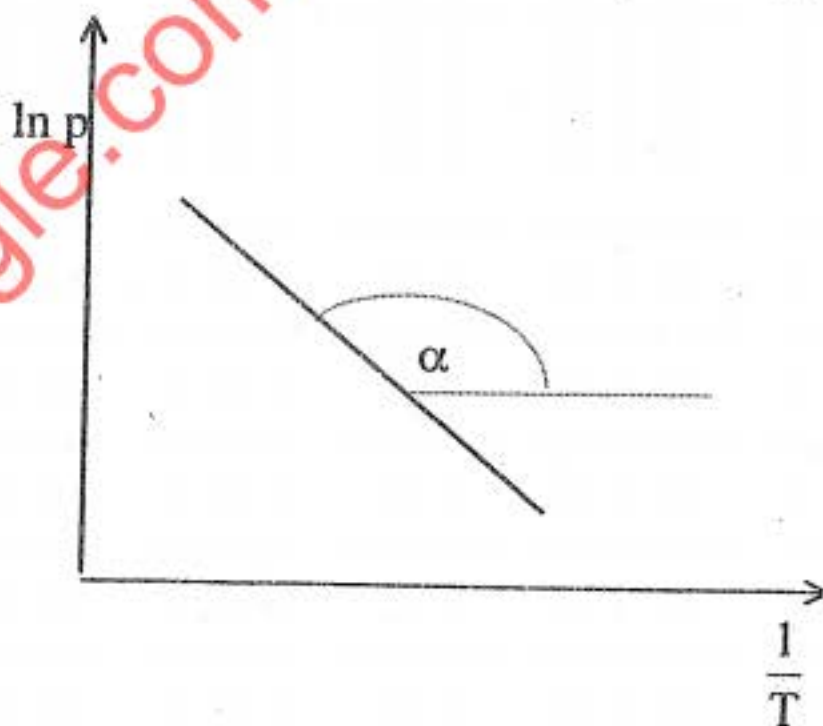
hình 4.4.

Dựa trên kết quả dựng đồ thị như trên có thể xác định được nhiệt hoá hơi $L_{\text{vap.}}$ và nhiệt độ sôi $T_{\text{boil.}}$ từ thực nghiệm.

4.4.3 GIẢN ĐỒ CÂN BẰNG HOẶC GIẢN ĐỒ PHA CỦA NƯỚC

a) Giản đồ trạng thái của nước

Phương pháp giản đồ được sử dụng rộng rãi hơn phương pháp giải tích để nghiên cứu các hệ khác nhau. Trong phương trình trạng thái của hệ một cấu tử có ba biến số: nhiệt độ T , áp suất p , thể tích mol. Hai bất kỳ trong ba biến số đó có thể được coi như là các biến số độc lập,

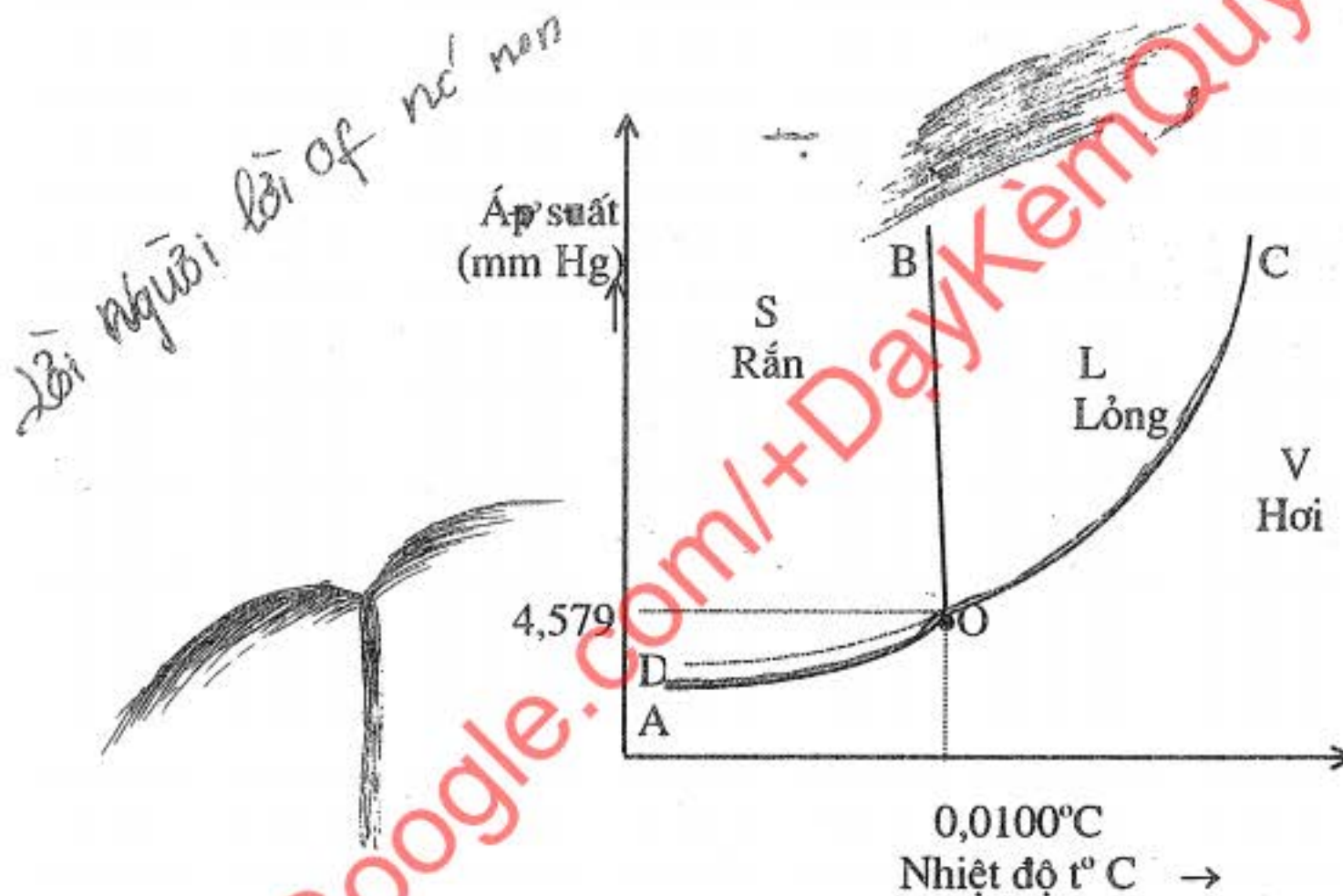


Hình 4.4 Sự phụ thuộc áp suất hơi bão hoà của một chất nguyên chất vào nghịch đảo của nhiệt độ.

còn biến số thứ ba là hàm của chúng. Muốn biểu diễn đồ thị nêu lên mối tương quan giữa các giá trị T , p và V cần sử dụng hệ toạ độ gồm ba trục toạ độ và, như thường lệ, hệ toạ độ vuông góc ứng với ba biến số. Tập hợp các điểm nhận được từ thực nghiệm tạo thành một số bề mặt có mức độ phức tạp khác nhau được xếp đặt xác định trong không gian. Những giản đồ này được gọi là các giản đồ thể tích hay những giản đồ trạng thái đầy đủ. Chúng cho phép theo dõi sự thay đổi tất cả những biến số có trong phương trình trạng thái. Nhưng, thường không sử dụng các giản đồ trạng thái đầy đủ vì chúng rất cồng kềnh, lập chúng rất tốn công mà dùng cũng bất tiện. Vì vậy, trên thực tế người ta lấy hình chiếu lên mặt phẳng $T-p$ vì, một mặt, các thông số này thường dùng để xác định điều kiện tồn tại của hệ, mặt khác, lại dễ đo và điều chỉnh chúng. Khi đó, ta có giản đồ hai chiều hoặc giản đồ phẳng. Đầu tiên ta xét trường hợp đơn giản nhất là trường hợp hệ một cấu tử và, để cụ thể, xét giản đồ phẳng của nước. Hệ một cấu tử nên $C = 1$ và quy tắc pha được viết như sau:

$$f = C - \phi + 2 = 1 - \phi + 2 \Rightarrow 3 - \phi$$

$$f = \frac{C - \phi + 2}{1}$$



Hình 4. 5 Giản đồ phẳng trạng thái của nước.

Vì độ biến đổi hoặc số bậc tự do f không thể là âm nên số pha ở cân bằng không thể lớn hơn 3. Hình 4. 5 biểu diễn có tính sơ đồ (có nghĩa là vẽ không theo tỷ lệ) giản đồ pha của nước trong vùng áp suất không lớn. Mỗi điểm mặt phẳng của giản đồ biểu diễn điều kiện (tổ hợp nhiệt độ và áp suất) mà trong đó hệ tồn tại. Bằng cách đó mặt phẳng được chia thành một số vùng. Mỗi vùng bao gồm tổ hợp các giá trị p và T có thể có ứng với sự tồn tại cân bằng một pha xác định và các điểm nằm trong mỗi vùng biểu diễn hệ một pha. Vùng ∇ ứng với điều kiện

tồn tại cân bằng pha hơi (khí), vùng L – pha lỏng và vùng S – pha rắn. Hai vùng kề nhau được chia cắt bởi đường giới hạn. Đường cong OC biểu diễn áp suất hơi bão hoà của nước lỏng như là hàm của nhiệt độ, đường cong OA – áp suất hơi bão hoà của nước rắn (băng, đá) như là hàm của nhiệt độ và đường cong OB cho thấy sự phụ thuộc nhiệt độ đông đặc của nước rắn vào áp suất bên ngoài. Như vậy, các đường cong chia giản đồ thành ba vùng ứng với các trạng thái tập hợp của nước: hơi, lỏng và rắn. Bản thân các đường cong ứng với trạng thái cân bằng giữa hai pha tương ứng: lỏng – hơi (đường cong OC), nước rắn (băng) – hơi (đường cong OA) – nước lỏng (đường cong OB). Đường đứt quãng OD nối tiếp đường CO là đường nước lỏng quá lạnh cân bằng với hơi. Nó xác định áp suất hơi bão hoà trên nước quá lạnh (trạng thái giả bền). Trạng thái này không bền và nước quá lạnh luôn luôn có áp suất hơi (và năng lượng Gibbs) lớn hơn áp suất của nước rắn ở cùng nhiệt độ.

Ba đường cong cắt nhau tại điểm O được gọi là điểm ba. Điểm này đặc trưng cho cân bằng đồng thời giữa ba pha: hơi, lỏng và rắn. Toạ độ của điểm ba xác định các điều kiện nhiệt độ và áp suất mà ở đó ba pha cùng tồn tại ở trạng thái cân bằng.

b) Áp dụng quy tắc pha cho các trạng thái khác nhau

– Trạng thái một pha có hai bậc tự do (hệ nhị biến) $f = 1 - 1 + 2 = 2$. Trong trường hợp này, trong một giới hạn nhất định, có thể thay đổi một cách độc lập cả nhiệt độ lẫn áp suất mà không gây nên bất cứ thay đổi nào cả về số lượng pha và bản chất pha. Ví dụ như, ở áp suất đã cho, có thể thay đổi nhiệt độ của nước lỏng trong giới hạn xác định mà không làm xuất hiện pha mới. Nhưng nếu đun nóng nước vượt quá một giới hạn nhiệt độ nhất định thì nó chuyển thành hơi hoặc làm lạnh nước quá mức thì nó đóng băng. Tương tự, ở nhiệt độ cố định, có thể thay đổi áp suất trong giới hạn nhất định mà không làm xuất hiện pha mới. Nhưng, nếu ở nhiệt độ đó, giảm áp suất tới áp suất hơi bão hoà thì tạo thành pha hơi và nếu cứ tiếp tục giảm áp suất thì toàn bộ nước bốc hơi hết. Trong giới hạn xác định có thể thay đổi nhiệt độ và áp suất độc lập đối với nhau. Dễ dàng rút ra kết luận tương tự đối với nước rắn nguyên chất và hơi nước.

– Trạng thái hai pha của nước. Như ta đã thấy, được biểu diễn bằng các đường cong phân chia giản đồ thành các vùng tương ứng. Trong trường hợp này số bậc tự do $f = 1 - 2 + 2 = 1$ giảm tới 1 và hệ là hệ nhất biến. Điều này có nghĩa là chỉ có thể thay đổi tùy tiện trong một giới hạn xác định hoặc nhiệt độ hoặc áp suất mà không làm thay đổi số pha hoặc bản chất (loại) pha và sự thay đổi một trong các thông số kéo theo sự thay đổi tương ứng thông số khác. Ví dụ như có thể thay đổi nhiệt độ của nước lỏng cân bằng với hơi bão hoà của nó, nhưng để giữ trạng thái cân bằng, cần phải để cho áp suất có thể thay đổi một đại lượng tương ứng. Khi nhiệt độ giảm, một phần hơi ngưng tụ và áp suất giảm, còn nếu nhiệt độ tăng một phần nước bốc hơi và áp suất hơi tăng. Tất cả các lập luận vừa nêu đều đúng đối với hệ hai pha gồm nước rắn (đá) và hơi ở trạng thái cân bằng. Cân bằng trong hệ hai pha nước lỏng – nước rắn được mô tả bằng đường cong OB. Đường cong này cho biết sự phụ thuộc nhiệt độ đông đặc của nước vào áp suất.

Cần phải nhắc lại rằng đối với nước, khác với đa số các hợp chất khác, sự tăng áp suất trong một giới hạn nhất định, kéo theo sự giảm nhiệt độ đông đặc. Điều này được giải thích là tỷ khối của nước rắn nhỏ hơn tỷ khối của nước lỏng và theo nguyên lý chuyển dịch cân bằng Le Chatelier tăng áp suất bao giờ cũng thuận lợi cho sự tồn tại pha có thể tích nhỏ hơn, có nghĩa là cho pha có tỷ khối lớn hơn.

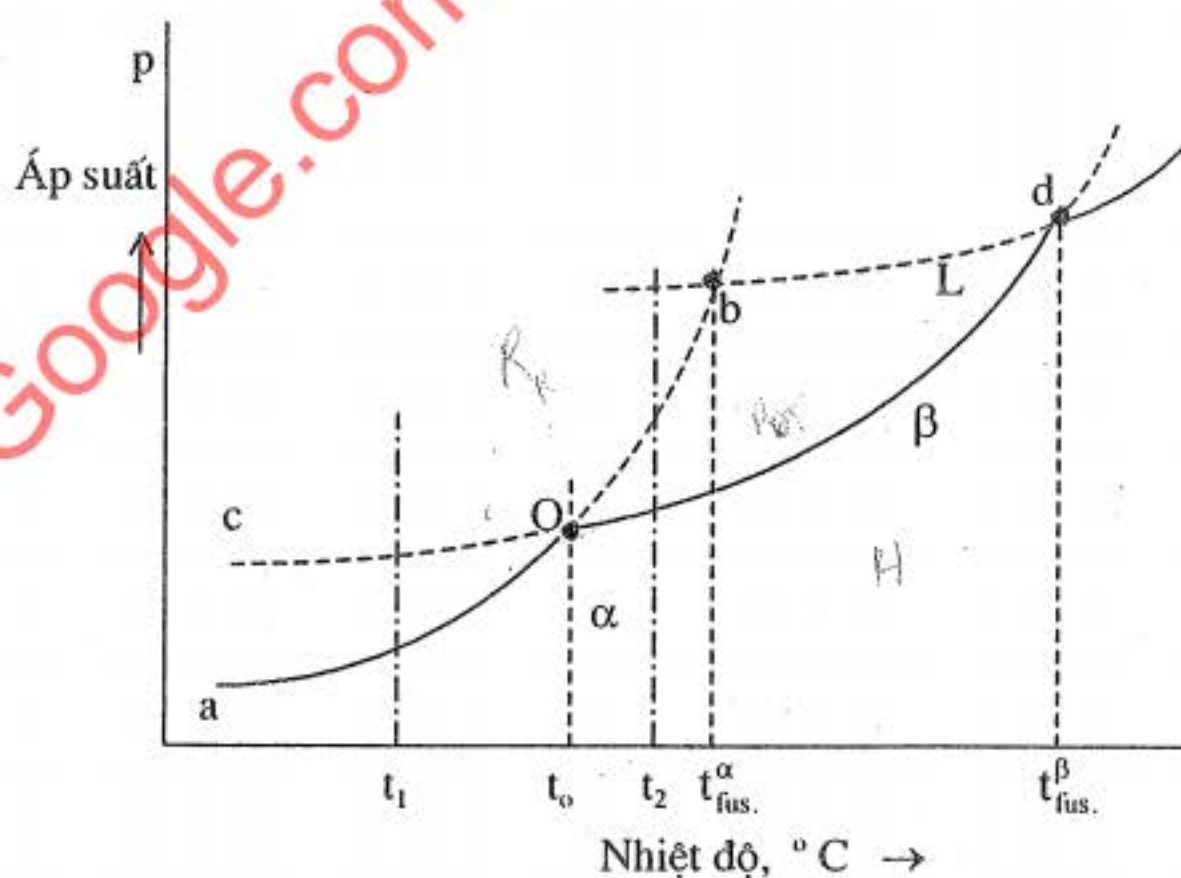
4.4.4 GIẢN ĐỒ TRẠNG THÁI CỦA LƯU HUỖNH

Ta đã xét giản đồ trạng thái của nước. Nhưng đa số giản đồ trạng thái của hệ một cấu tử, trong đó kể cả giản đồ trạng thái của nước ở vùng áp suất cao, đều phức tạp hơn. Nguyên nhân là có hiện tượng đa hình vốn nhiều chất có. Ta xét hiện tượng này một cách chi tiết.

Đa hình là hiện tượng gắn với khả năng của chất tồn tại ở dạng biến tính tinh thể hoặc dạng thù hình khác nhau. Mỗi một trong những biến thể của một chất có những tính chất vật lý nhất định. Mọi người đều biết là đơn chất lưu huỳnh có thể tồn tại ở hai dạng thù hình: monoclinic (hoặc một xiên) và rhombic (hoặc trực thoi), nhưng không nên nghĩ rằng xác suất tồn tại hai dạng thù hình này là như nhau. Xác suất tạo thành dạng thù hình này hoặc dạng thù hình khác phụ thuộc vào điều kiện tồn tại của chất và trong nhiều trường hợp đó là điều kiện làm nguội.

Giả sử một chất nào đó có hai dạng thù hình α và β . Ta nghiên cứu sự thay đổi áp suất hơi bão hoà của mỗi một trong các dạng thù hình khi nhiệt độ thay đổi.

Trên giản đồ được đưa ra trên hình 4.6 đường cong ab mô tả sự thay đổi áp suất hơi bão hoà của dạng thù hình α theo nhiệt độ, nói cách khác, đó là đường cong cân bằng giữa trạng thái rắn và trạng thái hơi.



Hình 4.6 Giản đồ cân bằng hơi $\rightleftharpoons$ rắn khi có các dạng thù hình tinh thể khác nhau.

Đối với đường cong cd cũng vậy. Nó mô tả sự thay đổi áp suất hơi bão hoà của dạng thù hình β . Từ giản đồ cũng thấy được là ở nhiệt độ t_1 thấp hơn nhiệt độ t_0 , nào đó áp suất hơi của dạng thù hình β lớn hơn áp suất hơi của dạng thù hình α , nghĩa là dạng thù hình β sẽ kém bền hơn dạng thù hình α và do đó, chất sẽ chuyển từ dạng thù hình β sang dạng thù hình α và có thể biểu diễn ngắn gọn sự chuyển này như sau $\beta \rightarrow \alpha$.

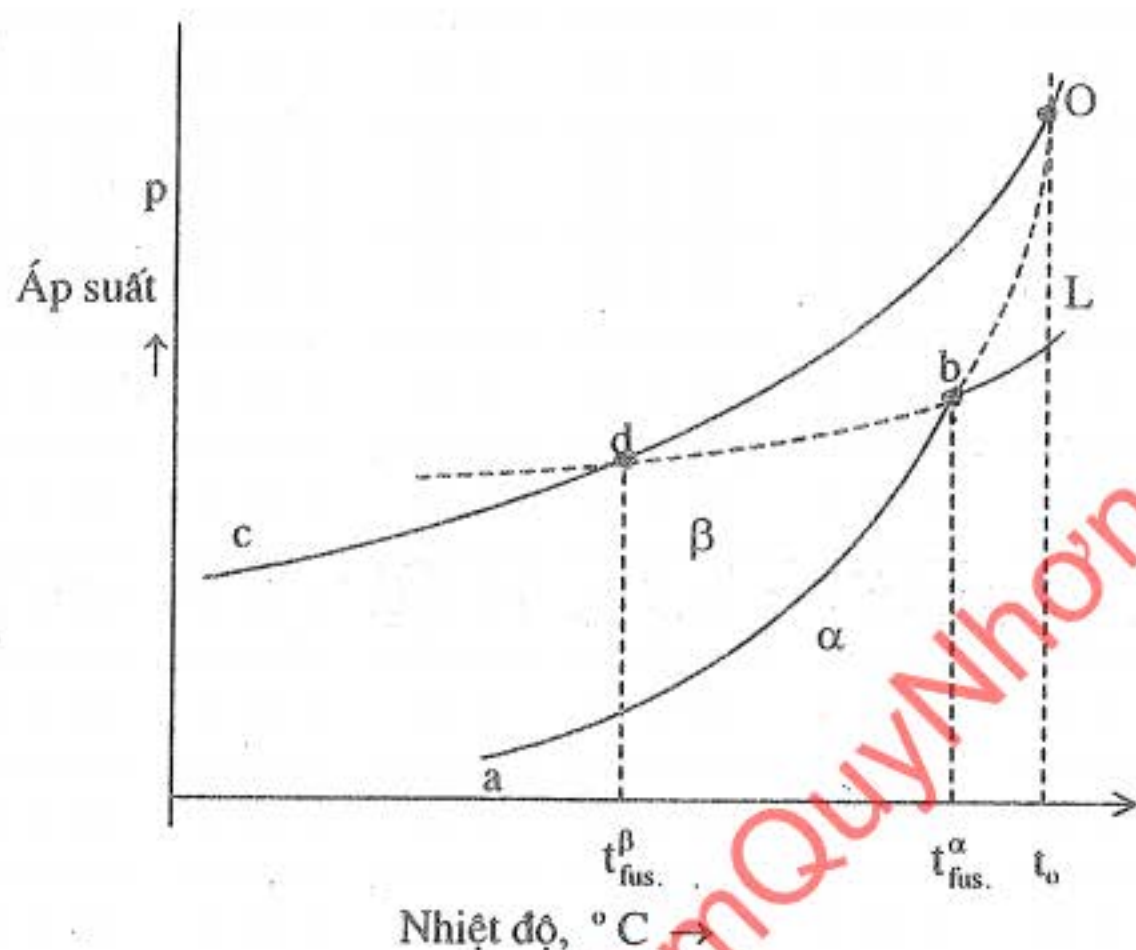
Có thể hình dung sự chuyển như vậy như là sự bốc hơi dạng thù hình β có áp suất hơi cao và ngưng tụ hơi trên các hạt dạng thù hình α có áp suất hơi bão hoà thấp. Nhiệt độ càng tăng thì sự khác biệt về áp suất hơi bão hoà của các dạng thù hình α và β càng nhỏ và ở nhiệt độ t_0 , nhất định áp suất hơi bão hoà của chúng trở thành bằng nhau nên hai đường cong cắt nhau tại điểm O ứng với nhiệt độ t_0 đó. Tại điểm này xác suất tồn tại hai dạng thù hình là như nhau, vì vậy mà điểm O là điểm chuyển tương hỗ giữa hai dạng thù hình. Sự chuyển này được biểu diễn ngắn gọn $\alpha \rightleftharpoons \beta$.

Khi nhiệt độ tiếp tục tăng, áp suất hơi bão hoà của dạng thù hình α trở thành lớn hơn của dạng thù hình β nên ở nhiệt độ $t > t_0$, ví dụ như nhiệt độ t_2 dạng thù hình α trở thành không bền. Nhưng cần lưu ý là dạng thù hình không bền có thể tồn tại rất lâu, nếu gần nó không có dạng thù hình bền hơn và dạng thù hình bền này đóng vai trò "mầm kết tinh". Như vậy là ở trạng thái rắn, ở (dưới) nhiệt độ t_0 , dạng thù hình α bền, còn ở nhiệt độ (cao hơn) t_0 - β bền.

Đường cong bd biểu diễn sự phụ thuộc của áp suất hơi bão hoà trên lỏng vào nhiệt độ, vì vậy điểm b ứng với nhiệt độ nóng chảy của dạng thù hình α (nhiệt độ này được ký hiệu bằng t_{fus}^α , còn điểm d - nhiệt độ nóng chảy t_{fus}^β của dạng thù hình β).

Những chất mà trên giản đồ trạng thái có điểm chuyển từ dạng thù hình này sang dạng thù hình khác được gọi là những *chất hổ biến*. Lưu huỳnh S, sắt Fe, thiếc Sn, titan Ti, nitrat amoni v.v... là những ví dụ về những chất loại này.

Trong khi đó đối với số lớn các chất không tồn tại nhiệt độ và áp suất mà tại đó có thể quan sát được sự chuyển từ dạng thù hình tinh thể này sang dạng thù hình khác. Những chất có tính chất như vậy như carbonat canxi CaCO_3 , phospho P, carbon C, sunfua thủy ngân HgS v.v... được gọi là những *chất đơn biến*. Giản đồ cân bằng hơi - rắn của những chất loại như vậy được đưa ra trên hình 4. 7. Đường cong ab trên giản đồ biểu diễn sự phụ thuộc vào nhiệt độ của áp suất hơi của dạng thù hình α và đường cd - của dạng thù hình β đối với một chất đơn biến. Từ giản đồ ta thấy các đường cong đó cắt nhau tại điểm ứng với nhiệt độ cao hơn nhiệt độ nóng chảy của chất, khi chất mất đi hoàn toàn các dấu hiệu của trạng thái tinh thể. Như vậy là các chất đơn biến chỉ có một điểm ảo chuyển các dạng thù hình tồn tại trên thực tế. Ở tất cả các nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ nóng chảy dạng thù hình α bền, còn dạng thù hình β không có khoảng nhiệt độ mà tại đó nó tồn tại bền.



Hình 4.7 Giản đồ cân bằng hơi $\rightleftharpoons$ rắn khí các chất đơn biến có các dạng thù hình tinh thể khác nhau.

Như một quy luật, ở thời điểm tạo thành một chất nào đó mà có một số dạng thù hình tinh thể thì đầu tiên tạo thành các dạng thù hình kém bền hơn rồi sau đó mới tạo thành các dạng thù hình bền hơn.

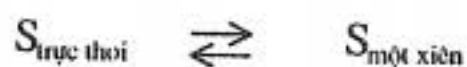
Sau khi đã xét giản đồ trạng thái của nước, hệ một cấu tử ở vùng áp suất không lớn và khảo sát hiện tượng đa hình dễ dàng hiểu được giản đồ trạng thái của lưu huỳnh, hệ một cấu tử, trong đó có sự biến đổi đa hình. Giản đồ trong trường hợp này (xem hình 4.8) cho thấy quan hệ tương hỗ giữa pha lỏng và pha hơi của lưu huỳnh một xiên và trực thoi. Các đường cong trên giản đồ có ý nghĩa như sau.

Đường cong DA biểu diễn sự thay đổi áp suất hơi của lưu huỳnh trực thoi phụ thuộc vào nhiệt độ.

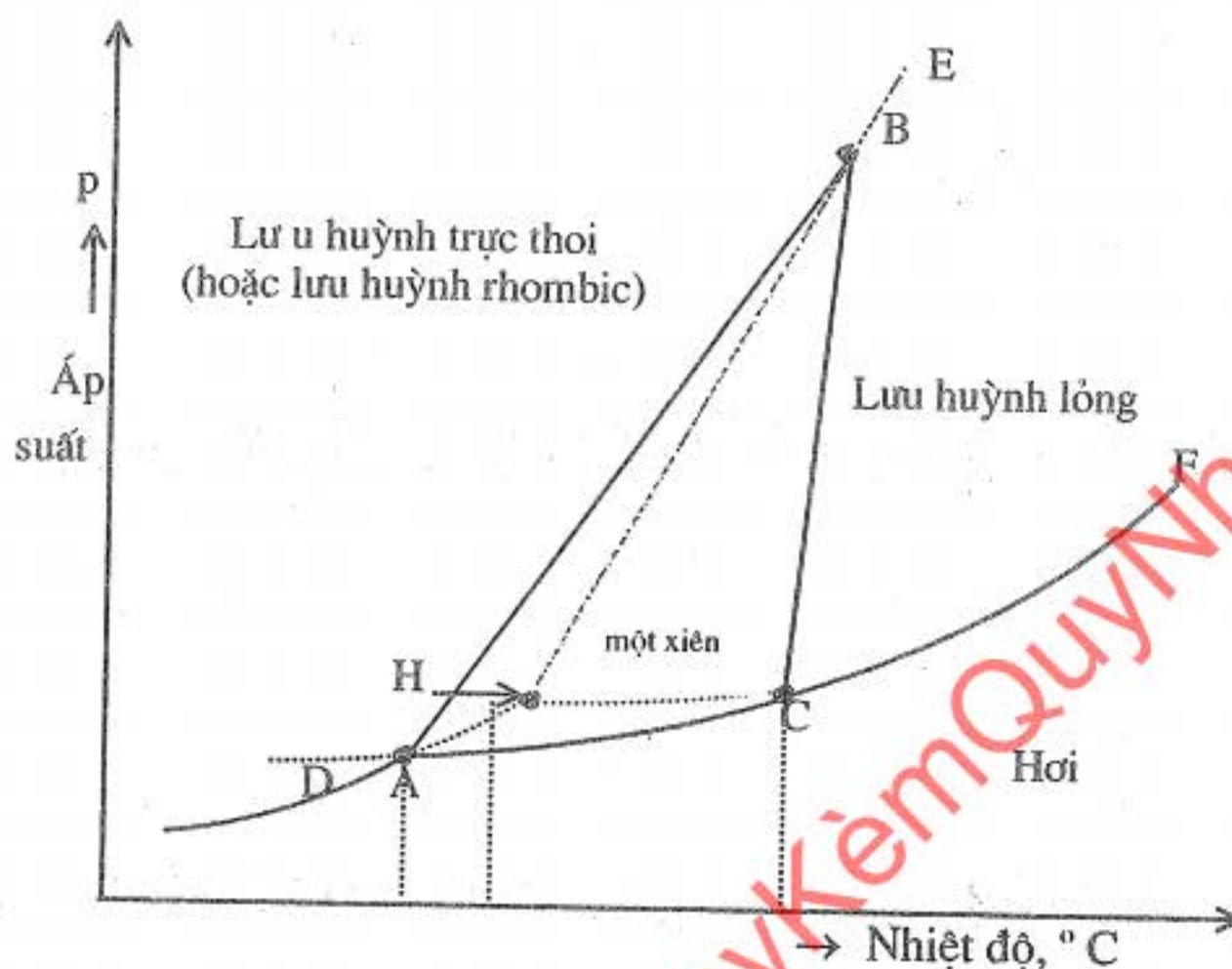
Đường cong AC – cân bằng hơi trên lưu huỳnh một xiên.

Đường cong CF – sự phụ thuộc áp suất của lưu huỳnh lỏng vào nhiệt độ.

Đường cong AB – ảnh hưởng của áp suất tới nhiệt độ chuyển dạng thù hình:



Đường cong CB – thay đổi nhiệt độ nóng chảy của lưu huỳnh một xiên phụ thuộc vào áp suất. Đường cong BE – thay đổi nhiệt độ nóng chảy của lưu huỳnh trực thoi phụ thuộc vào áp suất.



Hình 4. 8 *Giản đồ trạng thái của lưu huỳnh.*

Có thể đưa lưu huỳnh lỏng tới trạng thái quá lạnh ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ nóng chảy, còn lưu huỳnh trực thoi – trạng thái quá nóng ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ biến đổi thành lưu huỳnh một xiên. Vì vậy các đường cong DA, CF và BE có thể được kéo dài tiếp vào miền bên (miền nằm trong ABC) của lưu huỳnh một xiên. Ý nghĩa vật lý của việc nối tiếp các đường đó như sau.

AH – đường áp suất hơi trên lưu huỳnh quá nóng.

CH – đường cong áp suất hơi trên lưu huỳnh lỏng quá lạnh.

BH – đường cong nóng chảy của lưu huỳnh trực thoi quá nóng.

Các điểm ba trên giản đồ ứng với cân bằng bất biến (độ tự do $f = 1$) như sau:

A ($95,6^{\circ}\text{C}$) – lưu huỳnh trực thoi $\rightleftharpoons$ lưu huỳnh một xiên $\rightleftharpoons$ hơi

B ($151,3^{\circ}\text{C}$, 1288 atm) – lưu huỳnh trực thoi $\rightleftharpoons$ lưu huỳnh một xiên $\rightleftharpoons$ lưu huỳnh lỏng

C ($119,3^{\circ}\text{C}$) – lưu huỳnh một xiên $\rightleftharpoons$ lưu huỳnh lỏng $\rightleftharpoons$ hơi

H ($112,8^{\circ}\text{C}$) – lưu huỳnh trực thoi quá nóng $\rightleftharpoons$ lưu huỳnh lỏng quá lạnh $\rightleftharpoons$ hơi

4.5 HỆ HAI CẤU TỬ GỒM HAI PHA LỎNG VÀ RẮN

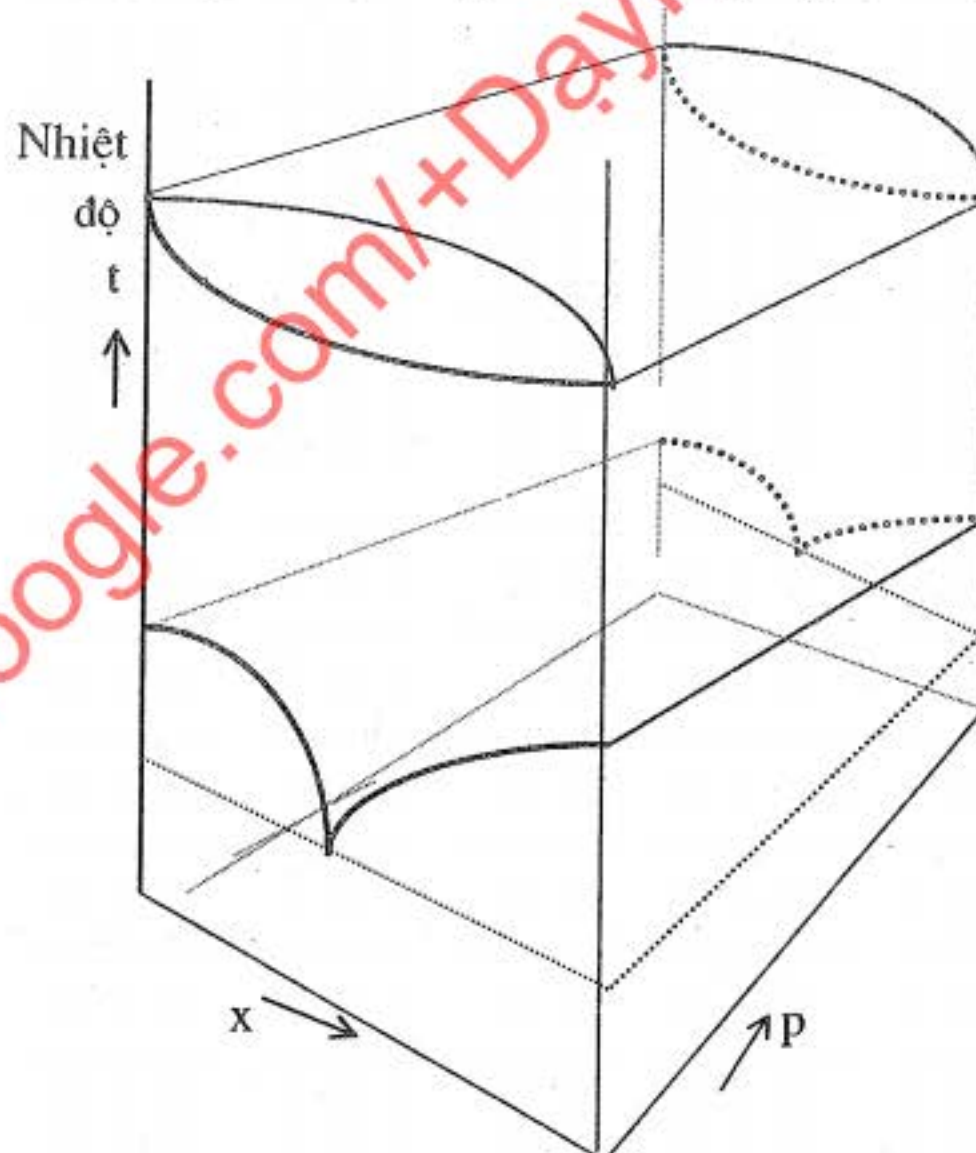
Khái quát. Trong phương trình trạng thái hệ hai cấu tử số biến số bằng 4: nhiệt độ t , áp suất p , và nồng độ của các cấu tử x_1 và x_2 (hoặc c_1 và c_2). Nhưng trong hai biến số x_1 và x_2 chỉ có một biến số độc lập do giữa chúng có một phương trình liên hệ $x_1 + x_2 = 1$. Dùng ba biến số độc lập t , p và x_1 (hoặc x_2) có thể xây dựng được giản đồ trạng thái trong không gian của hệ hai cấu tử với các trục toạ độ t , p và x như được đưa ra trên hình 4. 9 cho trường hợp hai cấu tử không tạo thành hợp chất hoá học.

4.5.1 HỆ KHÔNG TẠO THÀNH HỢP CHẤT HOÁ HỌC

a) Giản đồ pha

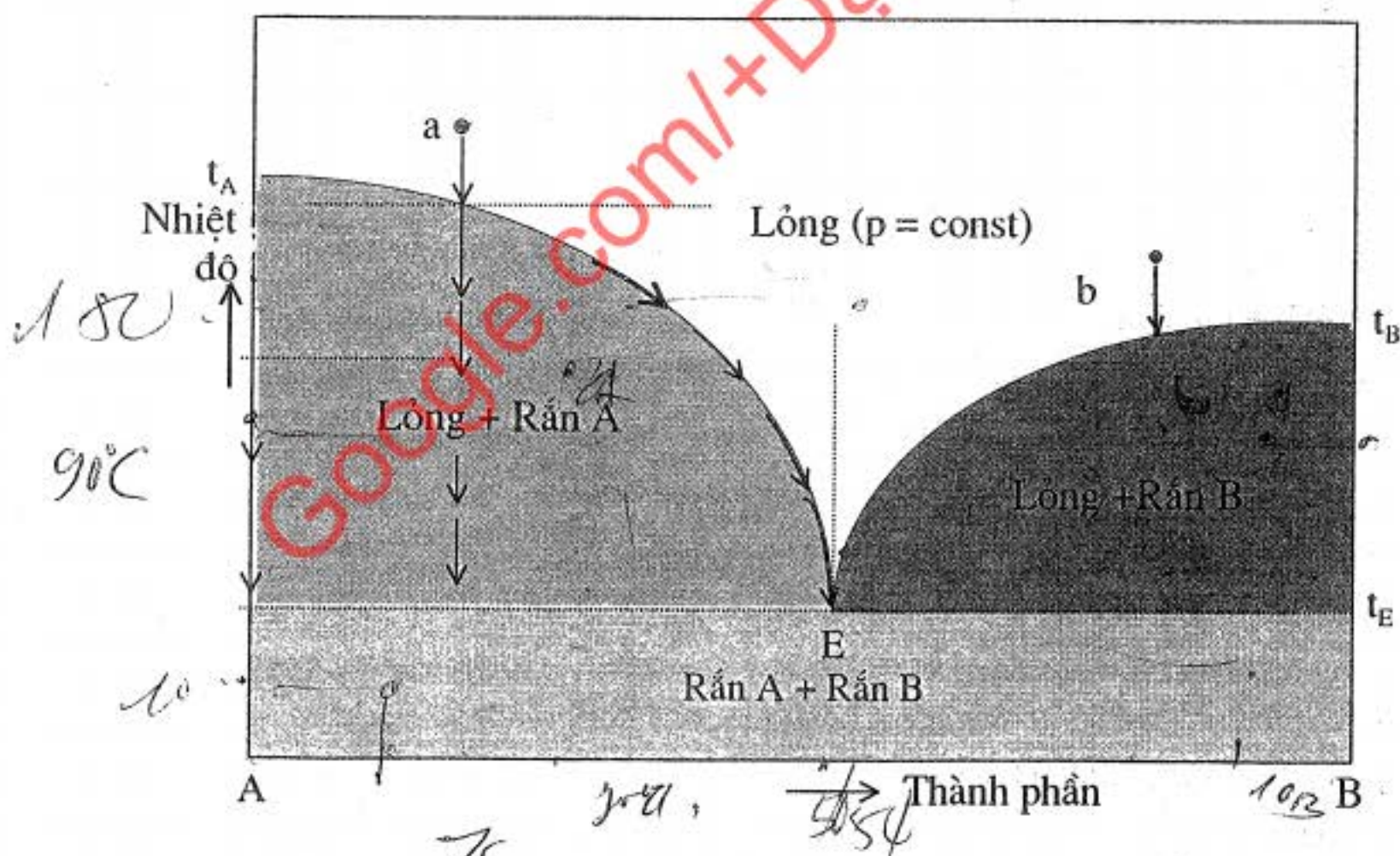
Giản đồ phẳng cân bằng lỏng rắn hệ hai cấu tử không tạo thành hợp chất hoá học bên có dạng như trên hình 4. 10. Trên giản đồ hình 4. 10 t_A và t_B là các điểm nóng chảy của các chất A và B nguyên chất. Trường hợp được biểu diễn trên đồ thị là trường hợp hai cấu tử tạo thành dung dịch lỏng nhưng không tạo thành dung dịch rắn. Để cụ thể, ta xét hệ Cd – Bi (cadmi – bismut). Đối với hệ này:

$$t_A = t_{Bi} = 321^{\circ}\text{C}; \quad t_E = 144^{\circ}\text{C}; \quad t_B = t_{Cd} = 271^{\circ}\text{C}$$



Hình 4. 9 Giản đồ không gian trạng thái của hệ hai cấu tử có một điểm eutecti và không tạo thành dung dịch rắn.

Các đường cong trên hình 4. 10 được gọi là các đường lỏng. Điểm E điểm các đường lỏng giao nhau được gọi là điểm eutecti. Các điểm trên giản đồ là các điểm hệ. Các điểm nằm trên hai đường cong là vùng biểu diễn pha lỏng, dung dịch lỏng của hai cấu tử. Đường cong $t_A E$ là đường cong biểu diễn trạng thái mà ở đó các tinh thể của cấu tử A bắt đầu kết tinh từ pha lỏng, còn $t_E t_B$ là đường cong ứng với các trạng thái, trong đó tinh thể rắn của cấu tử B bắt đầu kết tinh từ pha lỏng. Vùng tô nhạt phía bên trái là vùng biểu diễn các hệ, trong đó có sự cân bằng giữa pha lỏng và pha rắn A, còn vùng tô đậm phía bên phải – cân bằng giữa pha lỏng và pha rắn B. Vùng dưới các vùng tô đậm là vùng biểu diễn hỗn hợp các tinh thể của A và B. Khi làm nguội, dung dịch lỏng ví dụ như được biểu diễn bằng điểm a nằm trong vùng lỏng và ở bên trái đường thẳng đứng kẻ từ điểm eutecti E thì điểm đó chạy theo đường thẳng đứng từ trên xuống dưới và, khi tiếp xúc với đường cong $t_A E$, chất A bắt đầu kết tinh và những tinh thể đầu tiên của chất A bắt đầu xuất hiện. Tiếp tục hạ nhiệt độ thì hệ gồm hai pha: rắn A và dung dịch lỏng. Điểm biểu diễn pha lỏng chạy theo đường $t_A E$ về phía điểm eutecti E, còn điểm biểu diễn pha rắn – theo đường thẳng đứng $t_A A$ từ trên xuống dưới. Khi nhiệt độ hạ tới t_E thì tinh thể B bắt đầu kết tinh và từ nhiệt độ này cả hai tinh thể A và B cùng kết tinh với thành phần pha lỏng không đổi bằng thành phần dung dịch eutecti. Tương tự, khi dung dịch có thành phần nằm ở phía bên phải của điểm eutecti, giả sử như hệ được biểu diễn bằng điểm b thì khi hạ nhiệt độ, điểm hệ cũng dịch chuyển theo đường thẳng đứng từ trên xuống dưới và khi điểm hệ rơi vào điểm nằm trên đường cong $t_E t_B$ thì tinh thể B bắt đầu kết tinh v.v...



Hình 4. 10 Giản đồ trạng thái cân bằng lỏng–rắn hệ hai cấu tử không tạo thành hợp chất hoá học.

b) *Áp dụng quy tắc pha*

– Hệ một pha được biểu diễn bằng các điểm nằm trong vùng lỏng. Số bậc tự do $f = 2 - 1 + 1 = 2$, có nghĩa là có thể đồng thời thay đổi tùy ý hai thông số: nhiệt độ và thành phần, trong một giới hạn xác định, mà hệ vẫn là một pha và pha là pha lỏng.

– Hệ hai pha được biểu diễn bằng các điểm nằm trong vùng còn lại trừ điểm eutecti. Đối với những hệ như vậy $f = 2 - 2 + 1 = 1$, ta chỉ có thể thay đổi tùy ý một thông số mà thôi.

– Hệ ba pha được biểu diễn bằng điểm E và $f = 2 - 3 + 1 = 0$, nghĩa là để ba pha: lỏng, rắn A và rắn B cùng tồn tại thì các thông số nhiệt độ, thành phần chỉ có thể có một giá trị duy nhất.

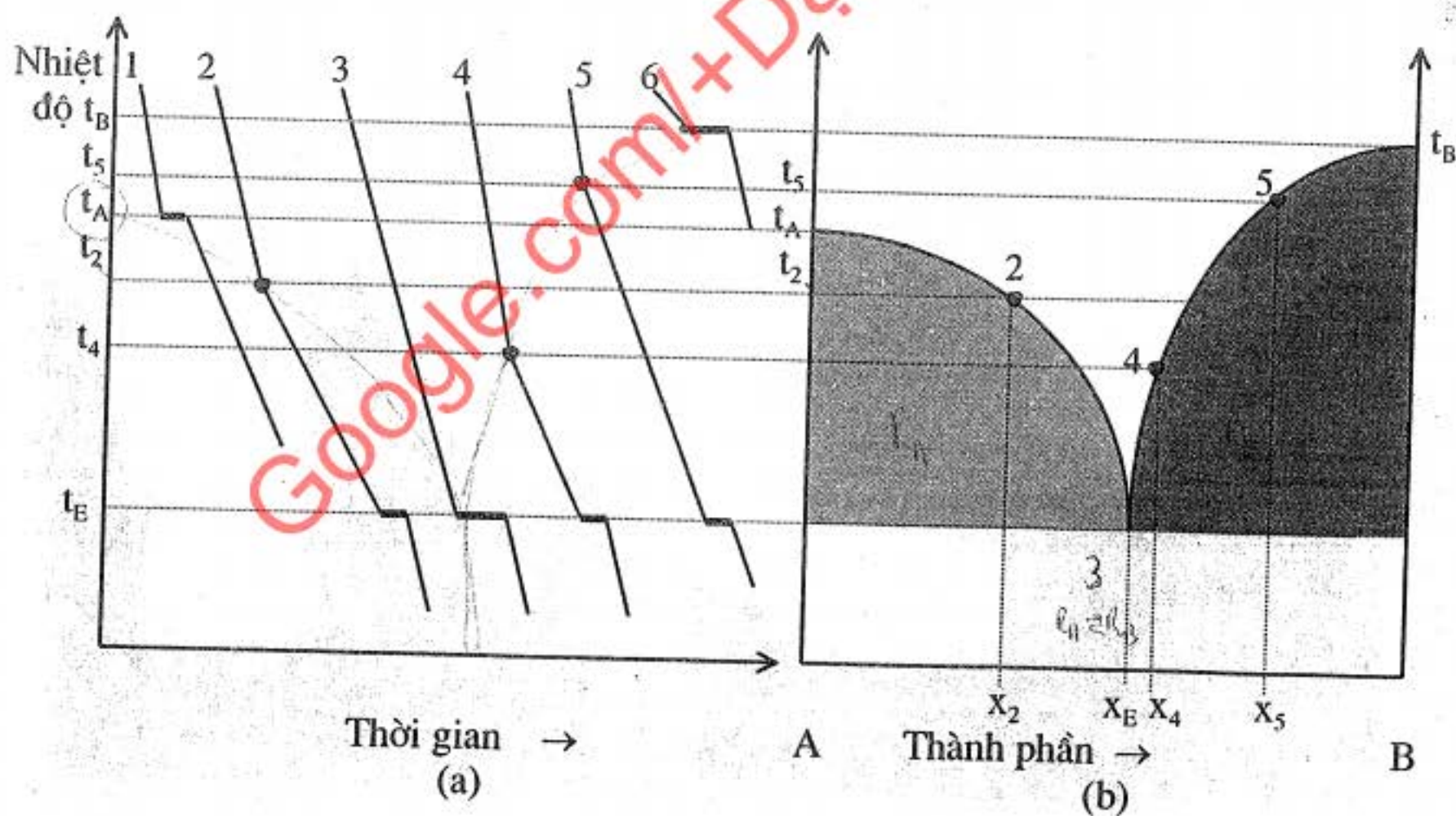
c) *Xây dựng giản đồ pha*

Qua phân tích giản đồ pha ta thấy, để xây dựng giản đồ pha, cần nghiên cứu kỹ hệ gồm hai pha lỏng – rắn. Đối với hệ gồm hai pha lỏng – rắn, ở mỗi nhiệt độ, cần tách tinh thể khỏi pha lỏng rồi xác định lượng pha rắn và thành phần pha lỏng. Nhưng tách tinh thể khỏi pha lỏng đôi khi gặp khó khăn, nhất là khi độ nhớt của dung dịch lớn và ở nhiệt độ cao, còn phân tích hoá học để xác định thành phần của pha lỏng nhiều khi cũng không dễ nên cũng bị hạn chế. Mặt khác, không phải hợp chất nào cũng đủ bền để có thể tách nó ra ở dạng nguyên chất và không phải đối với chất nào cũng có phương pháp đáng tin cậy. Phương pháp tổng quát xác định nhiệt độ cân bằng giữa pha lỏng và pha rắn là *phương pháp phân tích nhiệt*. Phương pháp này không đòi hỏi tách cơ học và phân tích các pha ở trạng thái cân bằng. Phương pháp phân tích nhiệt chia ra làm hai loại:

– *Phương pháp quan sát bằng mắt*. Theo cách này thì người ta làm nguội từ từ dung dịch trong suốt và ghi nhận nhiệt độ mà tại đó xuất hiện tinh thể đầu tiên hoặc, nói cách khác, nhiệt độ mà tại đó dung dịch trong suốt bắt đầu đục. Sau đó lại từ từ đun nóng dung dịch và ghi nhận nhiệt độ mà dung dịch bắt đầu trong, nghĩa là nhiệt độ mà tại đó chất tinh thể bắt đầu tan. Nếu làm thí nghiệm tốt thì độ chênh lệch giữa hai nhiệt độ ghi nhận được: nhiệt độ bắt đầu trong và nhiệt độ bắt đầu đục không vượt quá $0,1^{\circ}\text{C}$. Sau đó lập đồ thị nêu lên sự phụ thuộc nhiệt độ bắt đầu kết tinh từ dung dịch vào thành phần của dung dịch.

– *Phương pháp xây dựng đường cong nhiệt độ – thời gian*. Đây là phương pháp thông dụng nhất. Phương pháp này dựa trên yếu tố là khi làm nguội hệ, trong hệ không xảy ra biến đổi gì nên nhiệt độ giảm với tốc độ không đổi. Chẳng hạn như khi làm nguội hệ gồm A nguyên chất (đường 1 trên hình 4. 11a) tới nhiệt độ t_A , nhiệt độ kết tinh của A nguyên chất, thì vì quá trình kết tinh là toả nhiệt nên, cho dù vẫn làm nguội hệ, kết tinh xảy ra ở nhiệt độ không đổi và trên đường cong 1 ta thấy có đoạn nằm ngang ứng với quá trình kết tinh A nguyên chất. Sau khi kết tinh kết thúc, nếu tiếp tục làm nguội hệ, thì nhiệt độ lại tiếp tục giảm. Dóng đoạn nằm ngang trên đường 1 của hình 4. 11a sang đồ thị hình 4. 11b, ta có được nhiệt độ kết tinh t_A của A

nguyên chất trên hình 4. 11b. Nếu làm tương tự đối với hệ gồm B nguyên chất (đường 6 trên hình 4. 11a) thì ta nhận được nhiệt độ kết tinh t_B của B nguyên chất. Nếu làm ngược lại hệ là dung dịch lỏng gồm hai cấu tử A và B có thành phần x_2 (đường 2 trên hình 11a) nhưng giàu A hơn là thành phần được gọi là thành phần eutecti x_E (đường 3 trên hình 4. 11a) thì tới nhiệt độ t_2 , A bắt đầu kết tinh. Việc xuất hiện tinh thể trong hỗn hợp hoặc chuyển từ dạng thù hình này sang dạng thù hình khác kèm theo sự thoát nhiệt nên từ thời điểm xảy ra quá trình kết tinh hoặc biến đổi dạng thù hình sự giảm nhiệt độ bị chậm lại hoặc tạm ngừng. Do đó, chỗ gãy khúc trên đường cong làm nguội trên hình 4. 11a cho thấy điểm ứng với bắt đầu kết tinh hoặc bắt đầu có biến đổi dạng thù hình. Như vậy là điểm gãy khúc trên đường 2 của hình 4. 11a, sau khi dóng ngang song song với trục hoành sang đồ thị 4. 11b gặp đường thẳng đứng được kẻ từ điểm x_2 và điểm cắt 2 trên hình 4. 11b cho ta một điểm trên đồ thị nhiệt độ – thành phần của hệ 2. Trong quá trình A kết tinh, dung dịch lỏng càng giàu cấu tử B hơn là dung dịch ban đầu và thành phần của nó tiến tới thành phần eutecti x_E . Khi thành phần đạt tới thành phần eutecti thì B bắt đầu kết tinh cùng A và quá trình kết tinh dung dịch thành phần eutecti xảy ra ở nhiệt độ không đổi t_E . Nhiệt độ này được gọi là nhiệt độ eutecti. Đoạn nằm ngang đậm ứng với các hệ 2; 3; 4; 5 trên đồ thị nhiệt độ – thời gian 4. 11a cho giá trị nhiệt độ eutecti. Đối với các hệ 4 và 5 giàu cấu tử B hơn là thành phần eutecti có thể lập luận hoàn toàn tương tự, chỉ khác là khi đạt tới nhiệt độ t_4 (đối với hệ 4) và t_5 (đối với hệ 5) thì B bắt đầu kết tinh và khi đạt tới nhiệt độ t_E thì A bắt đầu kết tinh cùng B, đồng thời khi A và B cùng kết tinh thì kết tinh cũng xảy ra ở nhiệt độ không đổi.

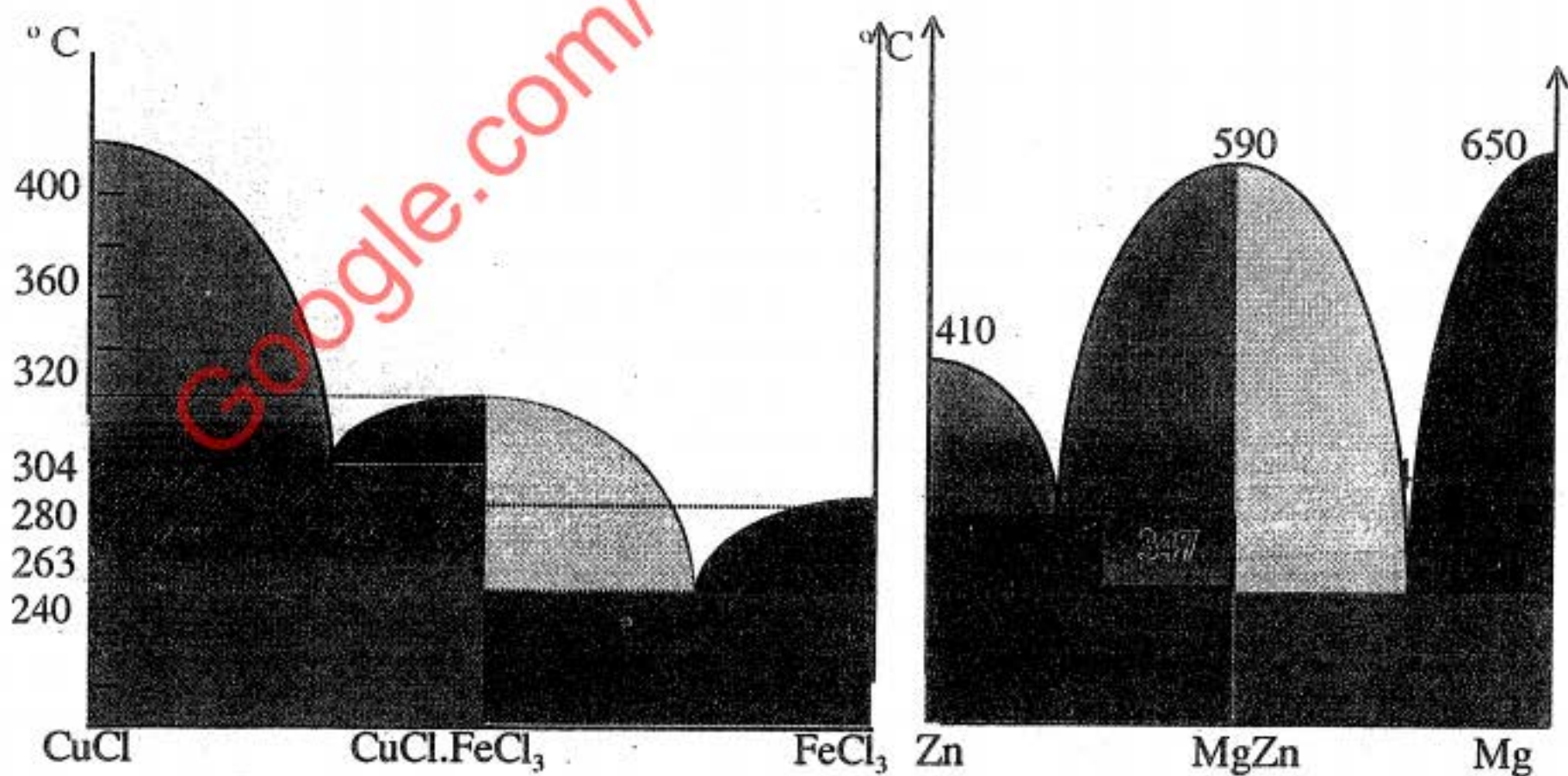


Hình 4. 11 Xây dựng giản đồ trạng thái 4. 11b hệ hai cấu tử dựa trên đường cong làm nguội nhiệt độ – thời gian 4. 11a.

Nếu làm nguội hệ 3 có thành phần eutecti thì khi làm nguội hệ nhiệt độ giảm từ từ như đối với chất nguyên chất. Nhưng khi đạt tới nhiệt độ t_E thì A và B bắt đầu kết tinh đồng thời ở nhiệt độ không đổi t_E . Dóng các đoạn nằm ngang trên các đường 2, 3, 4, 5 trên đồ thị 4. 8a song song với trục hoành sang đồ thị 4. 8b gặp đường thẳng đứng kẻ từ điểm xác định thành phần x_B ta được điểm cắt của hai đường đó. Điểm này chính là điểm eutecti. Cũng có thể dễ dàng thấy rằng các điểm 4 và 5 trên đồ thị 4. 8b nhận được bằng cách nào. Trên cơ sở đường cong làm nguội hàng loạt các dung dịch nồng độ khác nhau có thể lập được giản đồ trạng thái của một hệ nghiên cứu nào đó (xem giản đồ bên phải hình 4. 8). Cũng dễ dàng thấy rằng số dung dịch càng nhiều thì giản đồ nhận được càng chính xác.

4. 5. 2 HỆ TẠO THÀNH HỢP CHẤT HOÁ HỌC BỀN KHÔNG PHÂN HUỖ KHI NÓNG CHẢY

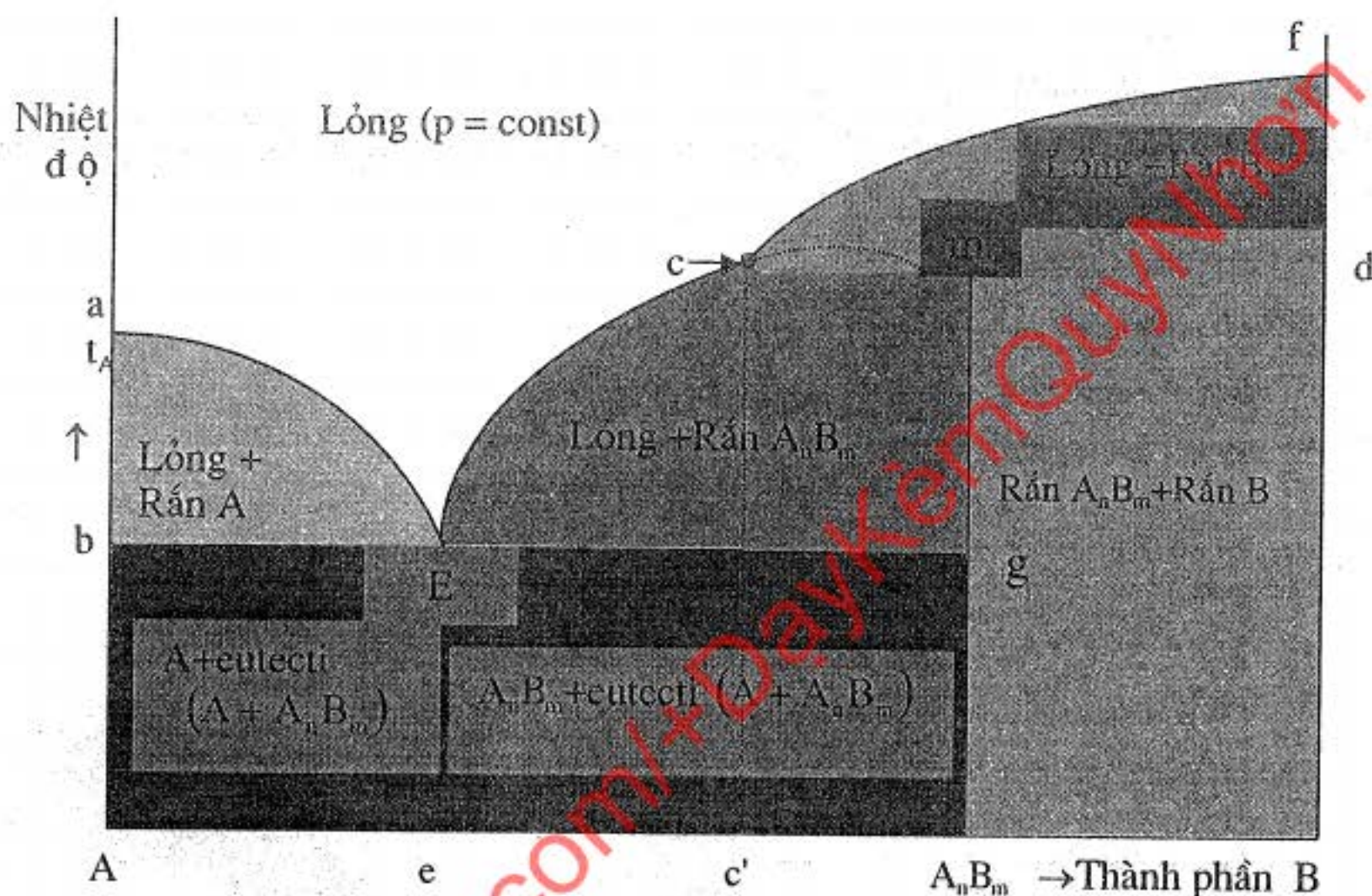
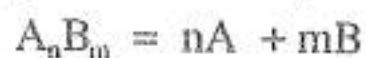
Nhiều khi các cấu tử của hệ hai cấu tử tạo thành hợp chất hoá học bền không phân huỷ khi nóng chảy. Có thể lấy trường hợp hệ $\text{CuCl} - \text{FeCl}_3$ gồm clorua đồng CuCl và clorua sắt FeCl_3 làm ví dụ cho hệ loại như vậy. Hợp chất hoá học bền tạo thành ở đây là $\text{CuCl} \cdot \text{FeCl}_3$. Quá trình nóng chảy của hợp chất loại này không khác quá trình nóng chảy của chất nguyên chất, nên giản đồ trạng thái của hệ loại như vậy là tổ hợp hai giản đồ trạng thái của hai hệ hai cấu tử ghép lại (xem hình 4. 12), trong đó hợp chất hoá học $\text{CuCl} \cdot \text{FeCl}_3$ đóng vai trò một trong hai cấu tử của một trong hệ hai cấu tử như vậy. Tất cả những phân tích và lập luận được nêu ra đối với hệ hai cấu tử $\text{Cd} - \text{Bi}$ cũng có thể áp dụng được đối với một trong hai hệ hai cấu tử được biểu diễn trên hình 4. 12. Ngoài ra, trên hình 4. 12 còn đưa ra giản đồ trạng thái của hệ hai cấu tử $\text{Zn} - \text{Mg}$.



Hình 4. 12 Giản đồ trạng thái cân bằng lỏng – rắn của hệ hai cấu tử tạo thành hợp chất hoá học bền.

4.5.3 HỆ TẠO THÀNH HỢP CHẤT HOÁ HỌC KHÔNG BỀN PHÂN HUỶ KHI NÓNG CHẢY

Xét hệ hai cấu tử A và B hoàn toàn tan lẫn ở trạng thái lỏng, nhưng ở trạng thái rắn không tan lẫn và tạo thành hợp chất hoá học A_nB_m phân huỷ khi nóng chảy. Đây là trường hợp giản đồ trạng thái của hệ, trong đó hợp chất hoá học được tạo thành không bền nên ở nhiệt độ cao, nhưng thấp hơn nhiệt độ nóng chảy đã hoàn toàn phân ly theo sơ đồ



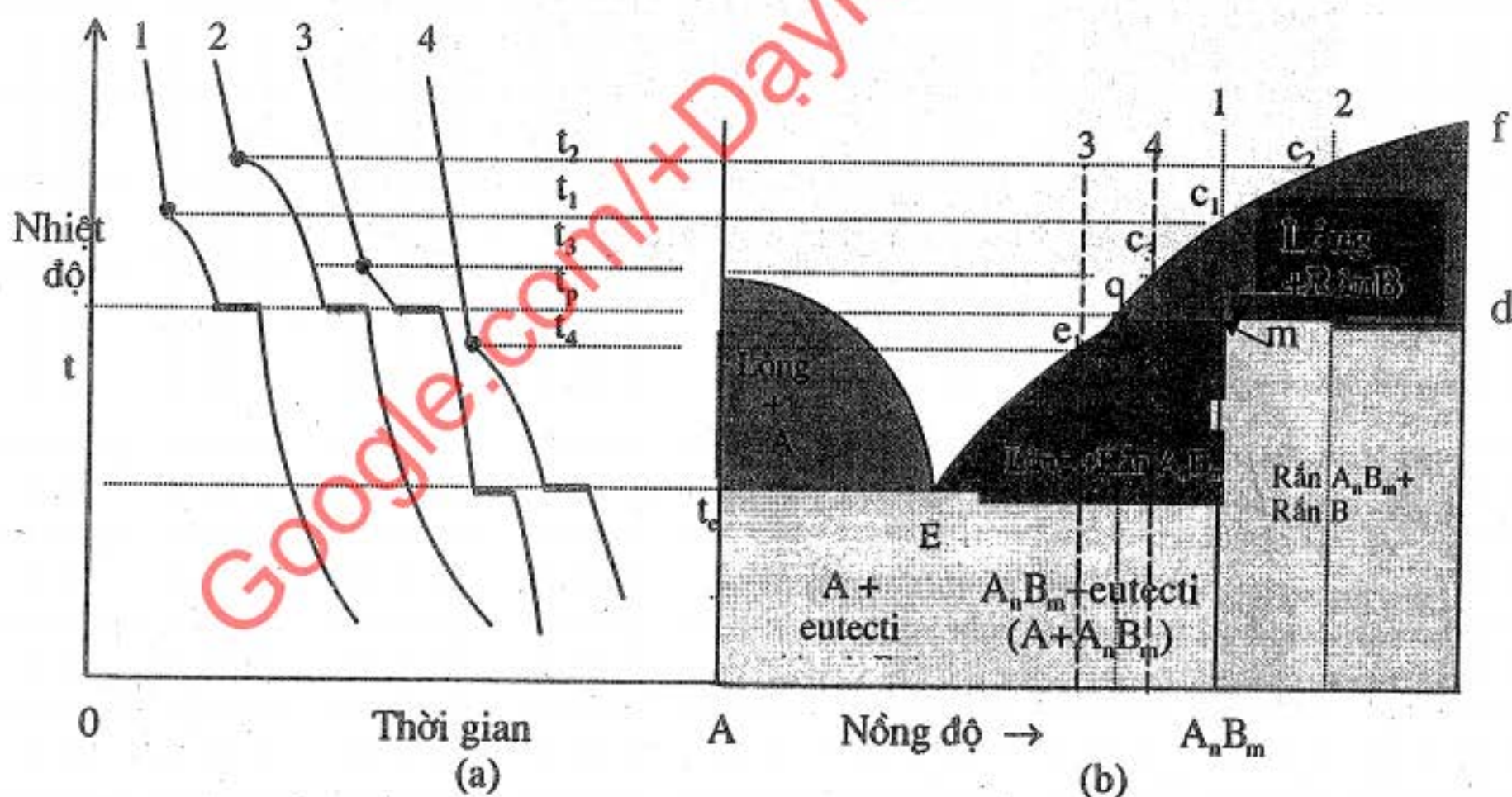
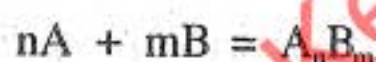
Hình 4. 13 Giản đồ trạng thái cân bằng lỏng-rắn hệ hai cấu tử tạo thành hợp chất hoá học không bền.

Vì hợp chất hoá học như vậy không thể nóng chảy mà không phân ly hoàn toàn nên đường lỏng không có cực đại như trường hợp tạo thành hợp chất hoá học bền, do đó giản đồ trạng thái trong trường hợp này được gọi là giản đồ trạng thái với cực đại ẩn (cực đại ẩn trên đường cong đứt quãng hình 4. 13). Nhiều hệ hai cấu tử có giản đồ trạng thái như vậy. Hơn nữa, thường trong hệ một số hợp chất hoá học không bền được tạo thành, ví dụ như trong các hệ Cr – C, Cu – Hg, Cu – Ga v.v... Xét trường hợp đơn giản nhất khi trong hệ một hợp chất hoá học không bền được tạo thành. Giản đồ trạng thái loại này được đưa ra trên hình 4. 13. Đường aEcf là đường lỏng. Các đường thẳng bEg và cmd là đường rắn. Đường thẳng bEg đồng thời cũng là đường nằm ngang eutecti và ứng với nhiệt độ kết tinh eutecti. Đường thẳng cmd được

gọi là đường nằm ngang peritecti hoặc đơn giản là đường peritecti. Đó là đường phân huỷ hợp chất hoá học khi nung nóng. Cần lưu ý hai tình huống có ảnh hưởng đáng kể đến tính chất biến đổi trong các hệ là các hợp kim với hợp chất hoá học không bền. Hỗn hợp lỏng euctecti có thành phần được biểu diễn bằng điểm e (xem hình 4. 13) bão hoà cả đối với cấu tử A tinh khiết cả đối với tinh thể hợp chất hoá học A_nB_m . Thành phần của những tinh thể nằm ở cả hai phía so với thành phần hỗn hợp euctecti lỏng trên trục nồng độ. Do đó, khi làm nguội hỗn hợp lỏng các tinh thể A và A_nB_m kết tinh đồng thời.

Hỗn hợp lỏng được biểu diễn bằng điểm c có thành phần được biểu diễn bằng điểm c' cũng đồng thời bão hoà các tinh thể B nguyên chất và các tinh thể hợp chất hoá học A_nB_m nhưng thành phần của những tinh thể đó nằm ở một phía so với thành phần của hỗn hợp lỏng. Điều này làm cho một loại tinh thể không thể tạo thành được nếu tinh thể loại khác không tan ra. Ví dụ như việc tạo thành tinh thể A_nB_m từ hỗn hợp lỏng thành phần c xảy ra đồng thời kèm theo hoà tan các tinh thể B trong lỏng.

Để hiểu bản chất các quá trình xảy ra trong hệ như vậy ta xét quá trình kết tinh một số hợp kim loại như vậy mà đường cong làm nguội chúng được đưa ra trên hình 4. 14. Thành phần hỗn hợp 1 ứng với lượng tương đương các cấu tử A và B theo phản ứng:



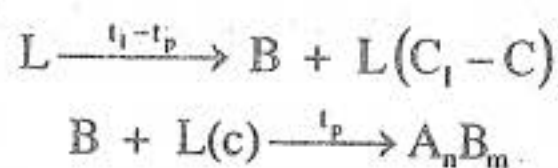
Hình 4. 14 Các đường cong làm nguội hợp kim với các hợp chất hoá học không bền.

Do đó trong trường hợp này hai cấu tử hoàn toàn kết hợp với nhau và hợp chất hoá học được tạo thành. Nhưng hợp chất hoá học được tạo thành chỉ bền ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ t_p .

Ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ này hợp chất hoá học phân huỷ thành các thành phần A và B của nó. Từ giản đồ trạng thái cũng thấy được rằng, ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ t_p cấu tử B tồn tại ở dạng pha rắn cân bằng với lỏng chứa một lượng B nhất định. Nói một cách khác, hợp kim lỏng 1 ở nhiệt độ cao hơn t_p bão hoà đối với các tinh thể B và những tinh thể này tách ra khỏi pha lỏng là giai đoạn đầu tiên của kết tinh hỗn hợp 1. Sau đó ở nhiệt độ không đổi, nhiệt độ t_p , các tinh thể này tan ra đồng thời các tinh thể hợp chất hoá học A_nB_m tách ra khỏi lỏng. Biến đổi này là biến đổi bất biến vì áp dụng quy tắc pha cho hệ ở nhiệt độ này, ta có:

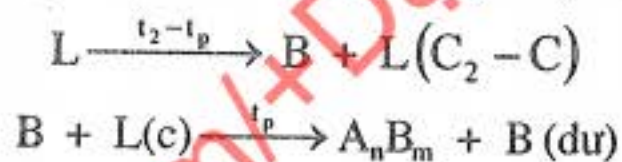
$$f = C - \phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$$

Quá trình như vậy được gọi là *quá trình peritecti*. Có thể biểu diễn ngắn gọn các giai đoạn kết tinh hỗn hợp 1 như sau:

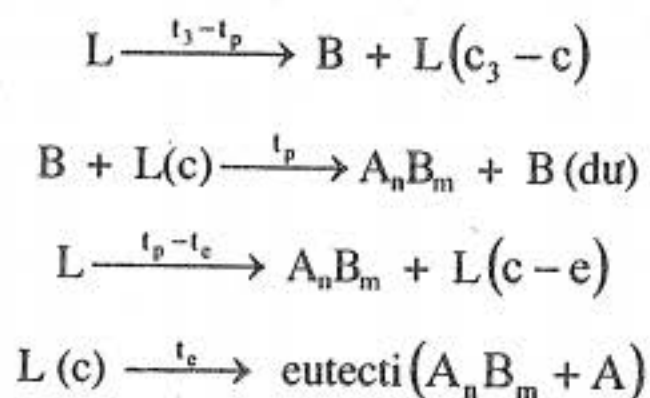


Nhưng trong hỗn hợp 1 lượng các cấu tử A và B đúng bằng lượng cần thiết để tạo thành hợp chất hoá học nên, ở nhiệt độ t_p toàn bộ hỗn hợp lỏng biến thành tinh thể hợp chất hoá học A_nB_m mà không có dư tinh thể B hoặc lỏng.

Dễ dàng thấy là nếu xét các hỗn hợp có thành phần nằm ở bên phải hoành độ A_nB_m nghĩa là trong thành phần có dư B so với cần thiết để tạo thành A_nB_m nên lượng B dư tạo thành pha riêng ở trạng thái rắn. Như vậy kết tinh hỗn hợp 2 xảy ra qua những giai đoạn sau



Cũng dễ dàng thấy là nếu nồng độ của hỗn hợp nằm ở bên trái toạ độ A_nB_m thì sau khi kết tinh peritecti, lỏng dư có thành phần được biểu diễn bằng được điểm c còn lại trong hỗn hợp. Vì lỏng bão hoà các tinh thể hợp chất hoá học A_nB_m nên, khi làm nguội tiếp, kết tinh xảy ra cho các tinh thể hợp chất hoá học như vậy. Nhưng khác với biến đổi eutecti, thành phần của lỏng không được khôi phục do các tinh thể B mà do lỏng được giàu cấu tử A lên. Kết quả là lỏng đạt thành phần eutecti mà với thành phần như vậy nó đồng thời bão hoà cả cấu tử A nguyên chất cả hợp chất hoá học A_nB_m . Vì vậy quá trình kết tinh hỗn hợp 3 kết thúc bằng việc tạo thành hệ tinh thể eutecti hoặc còn được gọi là *hệ cùng tinh* hoặc hệ $(A + A_nB_m)$. Do đó ta có bốn giai đoạn kết tinh hỗn hợp 3 như sau



Như vậy là trong cấu trúc của hỗn hợp 3 ta sẽ có các tinh thể A_nB_m đầu tiên được bao quanh bởi các tinh thể eutecti ($A_nB_m + A$).

Từ giản đồ cũng thấy được là tất cả những hệ được biểu diễn bằng những điểm nằm bên trái điểm c kết tinh như các hệ eutecti thông thường. Ví dụ như hỗn hợp 4 kết tinh qua hai giai đoạn:



Không hiếm trường hợp trong hệ hai cấu tử tạo thành một vài hợp chất hoá học, trong số đó một số hợp chất hoá học không phân huỷ khi nóng chảy, số khác thì ngược lại. Ví dụ như trong hệ Cu – La bốn hợp chất hoá học được tạo thành, trong đó hai không phân huỷ khi nóng chảy.

4.6 HỆ BA CẤU TỬ

Trên thực tế, song song với hệ hai cấu tử, cũng thường gặp hệ ba và bốn cấu tử. Ta xét hệ ba cấu tử. Phương trình trạng thái của hệ như vậy chứa năm thông số và có dạng:

$$f(p, T, x_1, x_2, x_3)$$

Dĩ nhiên là không thể lập giản đồ không gian với những biến số như vậy, nhưng nếu cho áp suất thực tế không đổi $p = \text{const}$ (đôi khi cần nghiên cứu ảnh hưởng của áp suất, ví dụ như khi nghiên cứu các quá trình địa chất thì không thể coi áp suất là không đổi được) có thể lập giản đồ không gian ba chiều biểu diễn mối liên hệ giữa nồng độ các cấu tử và nhiệt độ. Khi đó người ta dùng ba trục tọa độ, trong đó, về mặt hình học tiện lợi chọn hai trục tọa độ tạo với nhau một góc bằng 60° để biểu diễn nồng độ của hai cấu tử, còn trục thứ ba vuông góc với hai trục đó để biểu diễn nhiệt độ. Ưu việt của việc chọn hệ tọa độ như vậy là ở chỗ nếu góc giữa các trục nồng độ bằng 60° thì tỷ lệ nồng độ của chúng là như nhau nên nhận được tam giác đều và dễ dàng xác định được nồng độ của cấu tử thứ ba.

4.6.1 CÁC PHƯƠNG PHÁP BIỂU DIỄN THÀNH PHẦN HỆ BA CẤU TỬ

Có hai cách dùng tam giác đều làm tam giác thành phần:

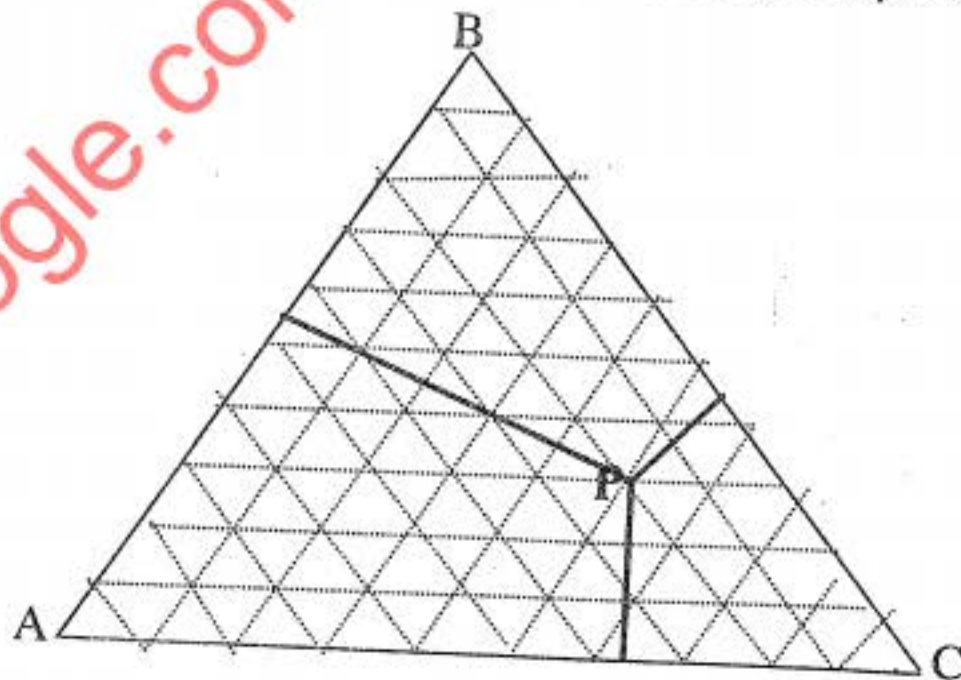
1. Dùng tam giác Gibbs, đỉnh của tam giác đều ứng với độ chứa 100% của mỗi cấu tử A, B và C trong hệ và khi đó các cạnh của tam giác có thể được dùng để biểu diễn thành phần của các hệ hai cấu tử A + B, B + C, C + A. Các điểm nằm trong tam giác biểu diễn thành phần hệ ba cấu tử. Phương pháp xác định thành phần của Gibbs dựa trên cơ sở là tổng các đường vuông góc được kẻ từ điểm bất kỳ nằm bên trong tam giác đều đến mỗi một trong các cạnh bằng chiều cao của hình tam giác. Nếu chấp nhận là chiều dài của toàn bộ chiều cao ứng với độ chứa

100% được tính theo mol (hoặc theo trọng lượng) thì có thể biểu diễn thành phần hệ ba cấu tử bằng các chiều dài của những đường vuông góc hạ xuống cạnh đối diện của đỉnh tam giác biểu diễn cấu tử tương ứng. Ví dụ như biểu diễn thành phần của hệ ba cấu tử gồm 20% A, 30% B và 50% C. Thường người ta không cần lấy khoảng cách từ điểm tới các cạnh vì các đường song song với cạnh nhất định chia hai cạnh còn lại thành các đoạn tỷ lệ với các đoạn trên chiều cao nên có thể thể nhận được trực tiếp nồng độ trên các cạnh của tam giác (xem hình 4. 15).

2. Rosenboom đề nghị xác định thành phần của hệ bằng cách dùng các đoạn của ba đường thẳng song song với cạnh của hình tam giác và cắt nhau tại điểm p biểu diễn hệ trên mặt phẳng. Các đoạn cắt trên một cạnh của tam giác biểu diễn thành phần của các cấu tử như thấy được trên hình 4. 16. Các đường kẻ từ đỉnh tam giác (không nhất thiết là chiều cao) ứng với hàng loạt các hệ, trong đó tương quan giữa độ chứa của hai cấu tử là không đổi. Đối với giản đồ tam giác cũng có thể áp dụng quy tắc đòn bẩy như đối với giản đồ hệ hai cấu tử.

4. 6. 2 GIẢN ĐỒ KHÔNG GIAN HỆ BA CẤU TỬ

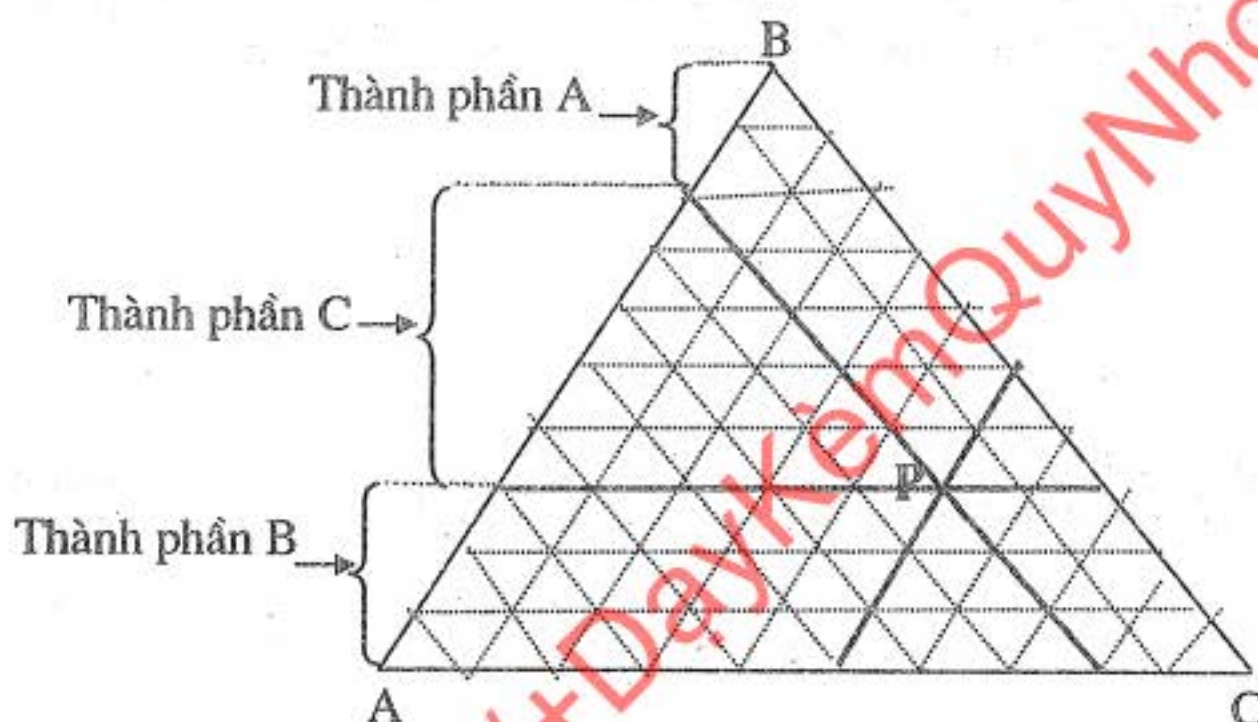
Giản đồ không gian hệ ba cấu tử được xây dựng bằng cách lấy trục vuông góc với tam giác đều thành phần làm trục nhiệt độ (hình 4. 17). Khi đó nhận được hình lăng trụ tam giác. Giản đồ này được gọi là giản đồ nóng chảy hoặc giản đồ hoà tan đa nhiệt. Ta xét trường hợp đơn giản khi không tạo thành hợp chất hoá học hoặc dung dịch rắn và pha lỏng không bị tách ra và để cụ thể, xét hệ Bi-Sn-Pb. Điểm O nằm dưới ký hiệu Bi, điểm ● cạnh ký hiệu Pb và O gần ký hiệu Sn biểu diễn nhiệt độ nóng chảy của bismut, chì và thiếc nguyên chất tương ứng. Mặt trái của hình lăng trụ có đường cong kết tinh hệ hai cấu tử Bi-Sn với điểm eutecti E_1 . Mặt phải của hình lăng trụ là giản đồ hệ Sn-Pb với điểm eutecti E_2 và mặt sau là giản đồ của hệ



Hình 4. 15 Tam giác đều để biểu diễn thành phần hệ ba cấu tử theo Gibbs.

Bi–Pb với eutecti E_3 . Điểm eutecti của hệ ba cấu tử là điểm E ứng với thành phần hỗn hợp lỏng có nhiệt độ nóng chảy thấp nhất của hệ. Điểm này ứng với nhiệt độ nóng chảy $t_{\text{fus}} = 96^\circ\text{C}$ và thành phần của hỗn hợp là 52% Bi, 33% Pb và 15% Sn. Các bề mặt Bi E_3 E E_1 , Pb E_2 E E_3 và Sn E_1 E E_2 là các bề mặt lỏng. Chúng cho biết cấu tử nào của hỗn hợp bắt đầu kết tinh từ hỗn hợp lỏng và tại nhiệt độ nào xảy ra kết tinh, cụ thể là:

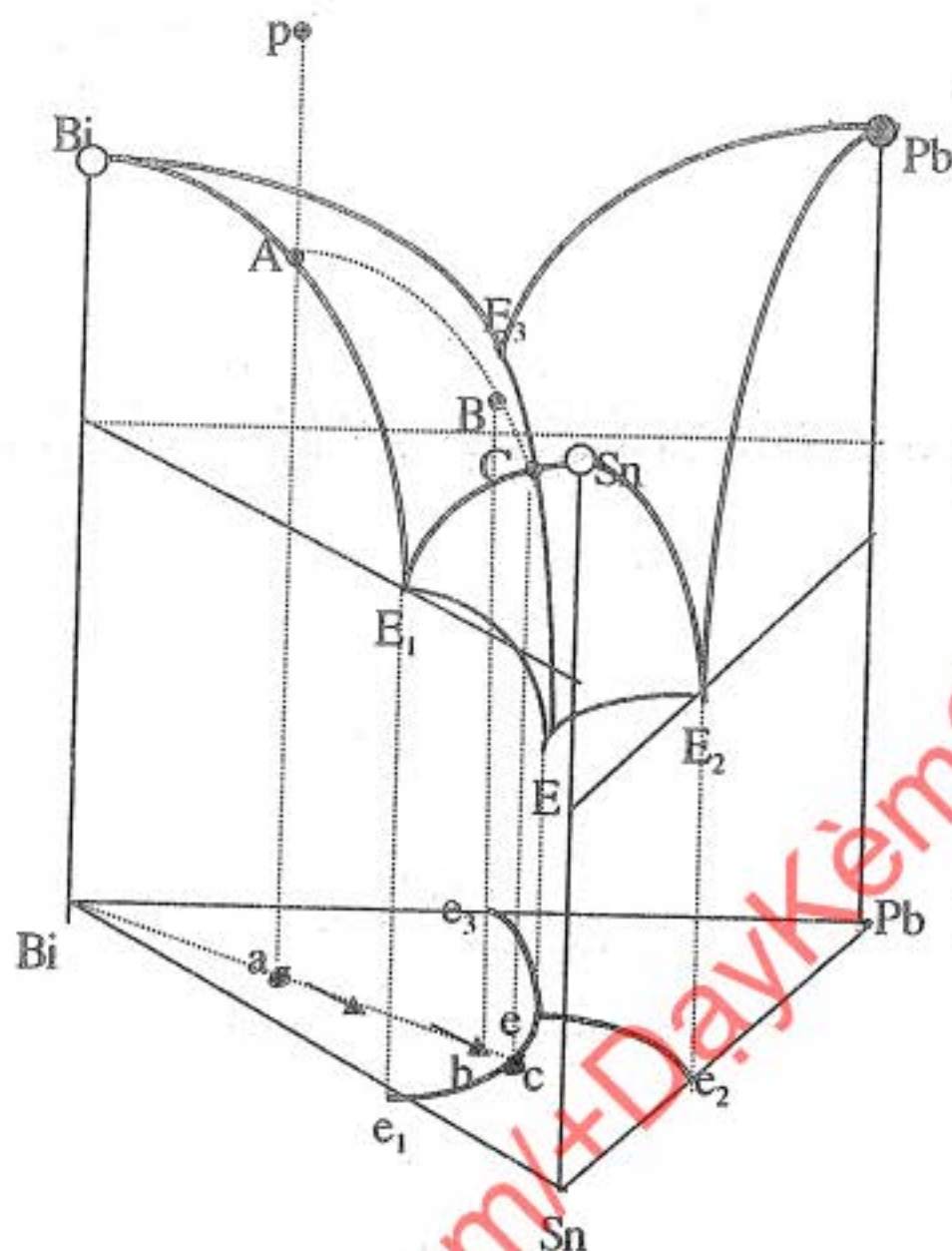
- Bi E_3 E E_1 biểu diễn vùng kết tinh của Bi ;
- Pb E_2 E E_3 biểu diễn vùng kết tinh của Pb ;
- Sn E_1 E E_2 biểu diễn vùng kết tinh của Sn.



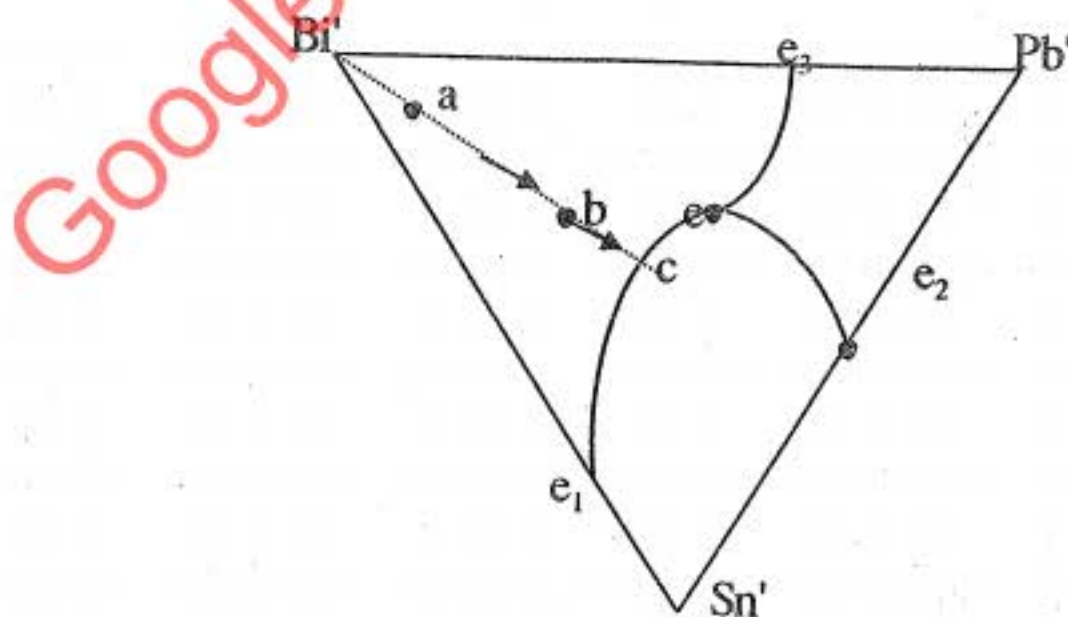
Hình 4. 16 Tam giác đều để biểu diễn thành phần hệ ba cấu tử theo Rosenboom.

Ta xét hệ lỏng ba cấu tử được biểu diễn bằng điểm p trên giản đồ hình 4. 17. Để tiện theo dõi quá trình xảy ra có thể dùng hình chiếu của giản đồ không gian xuống đáy của hình lăng trụ như thấy được trên hình 4. 18. Hình chiếu của ba đường biên E E_1 , E E_2 và E E_3 ngăn ba vùng kết tinh của Bi, Pb và Sn xuống đáy của hình lăng trụ cho các đường e , e_1 , e_2 và e_3 chia tam giác thành phần thành ba vùng. Khi làm nguội hệ tới 217°C nghĩa là hệ được biểu diễn bằng điểm A trên giản đồ thì các tinh thể Bi bắt đầu kết tinh và những tinh thể đó tách ra khỏi hỗn hợp lỏng còn lại, nhưng tương quan giữa các lượng của Pb và Sn sẽ không đổi. Điều này ứng với dịch chuyển thành phần theo đường AB của tam giác thành phần như thấy được trên hình 4. 17 và 4. 18. Khi dịch chuyển đến đường e_1 hỗn hợp lỏng sẽ cân bằng cả với tinh thể Bi cả với tinh thể Sn. Do đó, nếu tiếp tục làm nguội thì cả hai kim loại Bi và Sn cùng kết tinh cho tới khi đạt tới điểm eutecti của hệ ba cấu tử. Thành phần hỗn hợp lỏng từ lúc hai kim loại bắt đầu kết tinh được biểu diễn bằng đường cong từ b đến e trên hình chiếu. Tại e cả ba cấu tử cùng kết tinh. Áp dụng quy tắc pha $f = K - \phi + 1$ cho những trường hợp cụ thể như sau.

– Những hệ hai pha có một cấu tử cân bằng với hỗn hợp lỏng được biểu diễn bằng các điểm trên bề mặt $Bi-E_1-E-E_3$: $f = 3 - 2 + 1 = 2$ nên hệ là hệ hai biến, nghĩa là hai bất kỳ trong số các biến số xác định trạng thái của hệ trong giới hạn nhất định có thể thay đổi độc lập vì bậc tự do bằng 2.



Hình 4.17 Biểu đồ trạng thái không gian hệ ba cấu tử tạo thành một hỗn hợp eutecti.



Hình 4.18 Hình chiếu giản đồ không gian hệ ba cấu tử xuống đáy của hình lăng trụ.

– Các hệ ba pha gồm hai tinh thể cân bằng với hỗn hợp lỏng, ví dụ như đối với hệ được xét hỗn hợp lỏng được biểu diễn bằng điểm C trên giản đồ không gian hình 4. 17 (hoặc c trên hình chiếu) $f = 3 - 3 + 1 = 1$ và hệ là một biến nghĩa là chỉ có thể thay đổi tuỳ ý hoặc nồng độ hoặc nhiệt độ.

– Tại điểm E hỗn hợp lỏng cân bằng với các tinh thể của ba cấu tử và hệ gồm bốn pha (ba pha tinh thể và một pha lỏng) $f = 3 - 4 + 1 = 0$ và hệ là hệ không biến hoặc bất biến.

4. 7 CÂN BẰNG LỎNG – LỎNG HỆ HAI CẤU TỬ

Ta đã xét hệ hai cấu tử, trong đó chỉ có một pha thành phần thay đổi. Đó là dung dịch lỏng hoặc hỗn hợp mà khi kết tinh thì chất nguyên chất tách ra. Bây giờ ta chuyển sang xét hệ có khả năng tạo thành một số pha thành phần thay đổi. Đầu tiên ta xét hệ hai cấu tử đều ở trạng thái lỏng. Hệ như vậy có thể là:

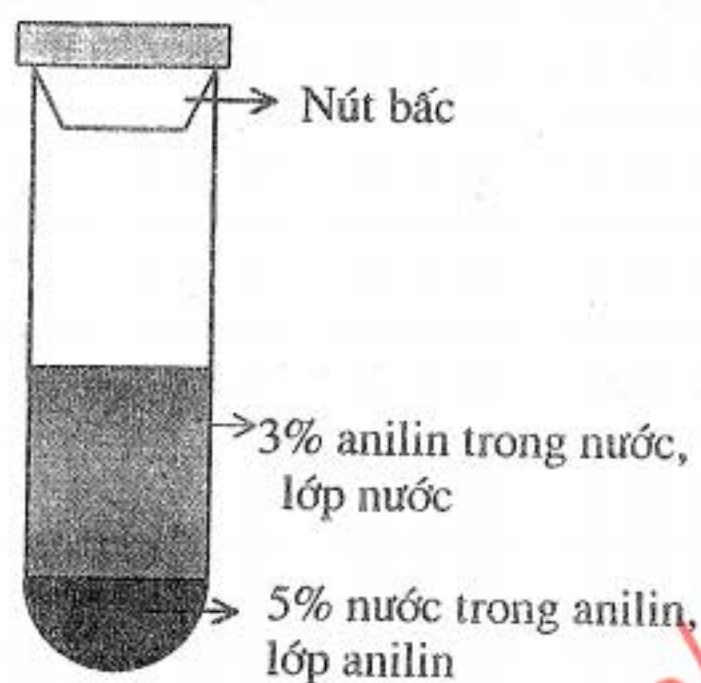
1. Hệ hai cấu tử hoàn toàn không tan lẫn, ví dụ như nước – dầu hoả, nước – thuỷ ngân v.v...
2. Hệ hai cấu tử tan lẫn có giới hạn như nước – anilin, nước – phenol, rượu metylic – hexan không phân nhánh v.v...
3. Hệ hai cấu tử hoàn toàn tan lẫn như trường hợp dung dịch.

Nói một cách chính xác, không có hệ các chất lỏng không hoàn toàn tan lẫn vào nhau. Tất cả các chất lỏng có thể tan lẫn vào nhau mặc dù có thể với mức độ rất nhỏ.

4. 7. 1 GIẢN ĐỒ TRẠNG THÁI CÂN BẰNG LỎNG – LỎNG

Ta xét hệ gồm hai chất lỏng tan lẫn có giới hạn, ví dụ như hệ nước – anilin. Ta đổ một lượng nhất định hai cấu tử vào một xylanh có nút bấc và ở áp suất và nhiệt độ không đổi, lắc mạnh cho tới khi hai lớp lỏng được tạo thành trong xylanh đạt trạng thái cân bằng tương hỗ, nghĩa là cho tới khi lắc tiếp không làm thay đổi được thành phần của các lớp nữa. Sự phân tích hai lớp cho thấy mỗi lớp chứa cả hai cấu tử nhưng với lượng khác nhau: trong khi lớp trên chứa nước là chủ yếu và một lượng nhỏ anilin (3,1% theo khối lượng nếu thí nghiệm được tiến hành ở 20°C), và được gọi là lớp nước thì ngược lại, lớp dưới cơ bản chứa anilin với lượng nước không đáng kể bằng 5% cũng ở nhiệt độ như vậy. Nếu thêm lượng của một trong hai cấu tử, ví dụ như nước, chẳng hạn, vào xylanh, rồi lặp lại thí nghiệm ở cùng nhiệt độ và áp suất thì nhận thấy là thành phần của các lớp ở cân bằng không thay đổi. Điều này được biểu diễn trên hình 4. 19 và được giải thích như sau: thêm nước làm cho thể tích của lớp nước tăng lên, nhưng đồng thời một lượng anilin nhất định và lượng nước tương ứng với lượng đó đi từ lớp anilin sang lớp nước. Kết quả là thể tích lớp nước tăng lên và lớp anilin giảm đi. Do đó thành phần mỗi lớp không đổi. Sự thay đổi điều kiện bên ngoài kéo theo sự thay đổi thành phần các lớp cân bằng. Ở áp suất không lớn, sự hoà tan thực tế không phụ thuộc vào áp suất. Nói chung, tăng nhiệt độ

làm tăng độ tan lẫn của các chất lỏng. Tăng nhiệt độ có thể dẫn tới sự tan lẫn hoàn toàn các chất lỏng. Nhiệt độ mà trên giá trị đó có sự tan lẫn hoàn toàn được gọi là *nhiệt độ tới hạn*. Trong hệ nước – anilin nhiệt độ này bằng 167°C . Nếu biểu diễn bằng đồ thị thành phần các lớp của các chất lỏng tan lẫn có giới hạn như là hàm của nhiệt độ thì nhận được đường cong giới hạn vùng ứng với các hệ đồng thể được để trắng và vùng ứng với các hệ dị thể hai pha được tô đậm như được biểu diễn trên hình 4. 20. Điểm bất kỳ trong vùng được hạn chế bởi đường cong và trục hoành (vùng tô đậm) ứng với hệ hai lớp. Áp dụng quy tắc pha cho những điểm trong vùng này: $f = 2 - 2 + 1 = 1$. Điều này có nghĩa là, ở nhiệt độ đã cho (thông số tùy chọn), trạng thái của hệ được xác định vì các thành của hai lớp (hai pha) cân bằng với nhau được xác định bằng các điểm biểu diễn hệ và biểu diễn hai pha nằm trên đường thẳng song song với trục hoành.



Hình 4. 19 Cân bằng lỏng-lỏng hệ hai cấu tử tan lẫn có giới hạn. Hệ anilin-nước.

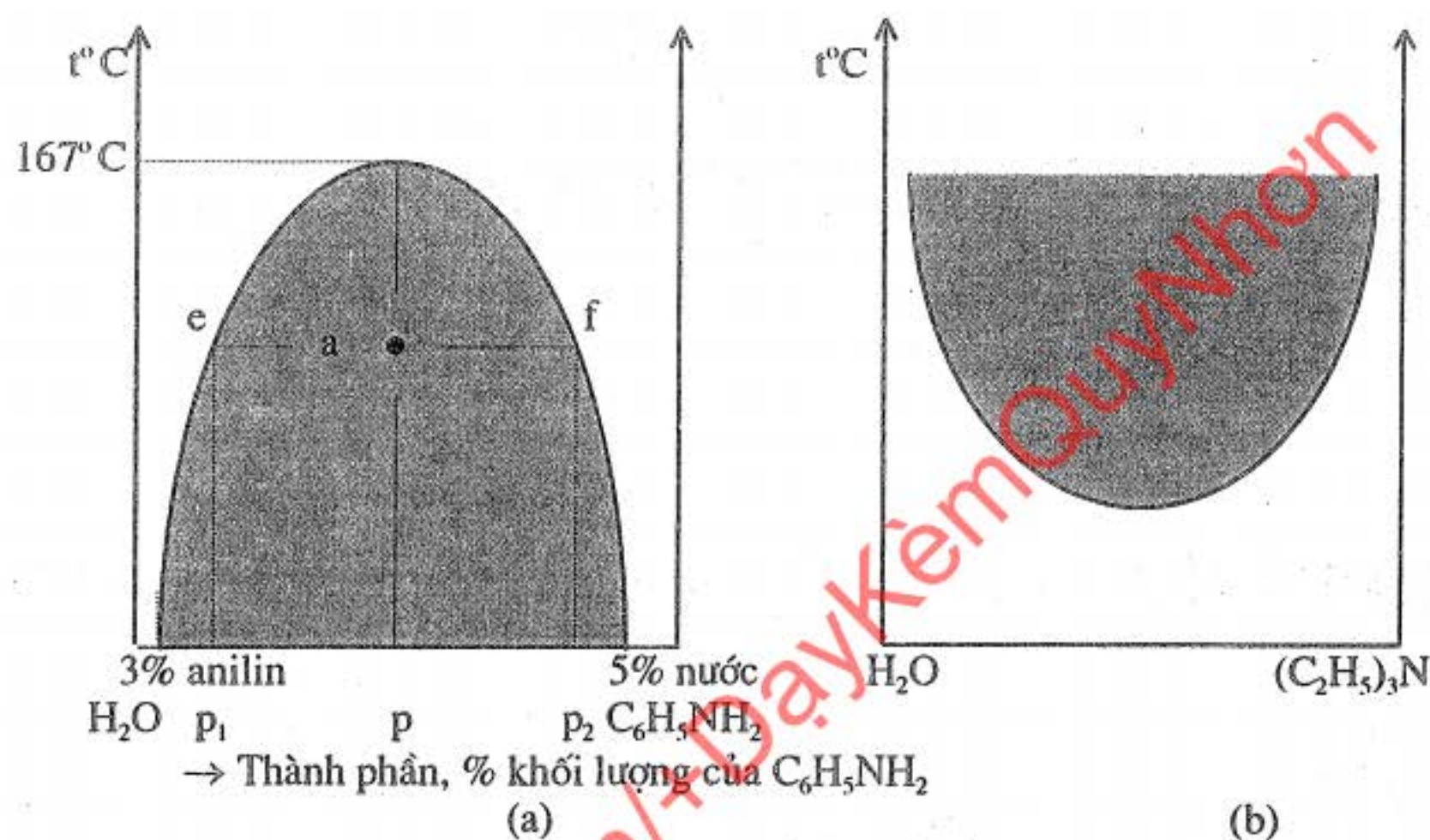
Điểm cắt của đường thẳng này với trục tung cho ta nhiệt độ của hệ. Vùng nằm ngoài đường cong ứng với các hệ đồng thể. Áp dụng quy tắc pha cho hệ nằm trong vùng này: $f = 2 - 1 + 1 = 2$. Như vậy là, để mô tả hệ nằm trong vùng này cần xác định nhiệt độ t và thành phần hoặc, nói cách khác, có thể thay đổi tùy tiện, cả nhiệt độ lẫn áp suất mà hệ vẫn là một pha. Trong một số hệ như hệ nước – triethylamin độ tan lẫn tăng khi nhiệt độ giảm (xem hình 4. 20b). Hơn nữa, khi nhiệt độ giảm tới giá trị nhất định thì dưới nhiệt độ đó hệ hoà tan với tỷ lệ bất kỳ. Nhiệt độ này được gọi là *nhiệt độ hoà tan giới hạn dưới*. Lại có những hệ có cả nhiệt độ tới hạn trên và nhiệt độ tới hạn dưới như hệ gồm nước và nicotin $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (xem hình 4. 21)

4. 7. 2 QUY TẮC ĐÒN BẮY

Vị trí biểu diễn thành phần của hệ dị thể nhất định được xác định bằng lượng tương đối của một trong các pha. Trong tính toán cân bằng pha nhiều khi cần:

- Xác định thành phần toàn bộ của hệ khi các pha cân bằng có tỷ lệ xác định đối với nhau.

– Xác định tỷ lệ tương đối giữa các pha có thành phần xác định. Những pha này nhận được bằng cách tách ra từ hệ có thành phần ban đầu xác định. Trong trường hợp này để tiện lợi người ta dùng phương pháp bán đồ thị dựa trên quy tắc đòn bẩy. Nội dung của quy tắc đòn bẩy như sau: Điểm biểu diễn hệ dị thể (điểm chấm đen đậm trên hình 4. 20a) hai cấu tử nằm trên đường thẳng nối hai điểm (điểm e và điểm f) biểu diễn hai pha cùng tồn tại và chia đường thẳng này thành các đoạn tỷ lệ nghịch với các lượng của từng pha.



Hình 4. 20 Giản đồ trạng thái của hệ hai cấu tử tách thành hai lớp:
 a) hệ nước – anilin với điểm hoà tan tới hạn phía trên;
 b) hệ nước – triethylamin với điểm hoà tan tới hạn phía dưới.

Quy tắc đòn bẩy có thể được minh hoạ qua giản đồ Nhiệt độ – Thành phần như trên hình 4. 20a. Giả sử nồng độ được tính theo phần trăm khối lượng và có khối lượng bằng a gram với thành phần là p phần trăm, trong đó khối lượng của dung dịch e là a_1 gram với thành phần là p_1 phần trăm, dung. dịch f – a_2 gram có thành phần bằng p_2 . Như vậy là trong 1 gram của toàn bộ hệ có $\frac{p}{100}$ gram anilin, còn trong a gram chứa $\frac{ap}{100}$ gram anilin. Tương tự, trong a_1 gram dung dịch e chứa $\frac{a_1 p_1}{100}$ gram anilin, trong a_2 – $\frac{a_2 p_2}{100}$ gram anilin. Lượng anilin tổng cộng trong toàn bộ hệ bằng lượng anilin trong dung dịch e và dung dịch f. Do đó có thể viết:

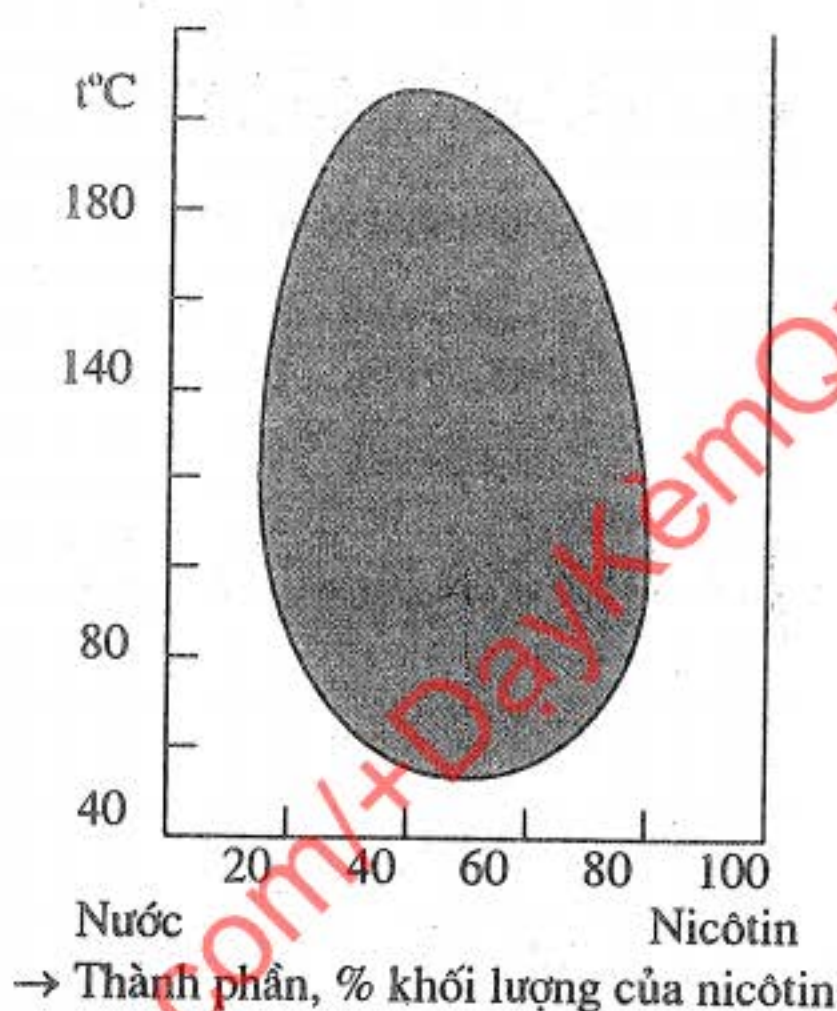
$$\frac{ap}{100} = \frac{a_1 p_1}{100} + \frac{a_2 p_2}{100} \Rightarrow$$

$$ap = a_1 p_1 + a_2 p_2,$$

nhưng $a = a_1 + a_2$, nên

$$(a_1 + a_2) = a_1 p_1 + a_2 p_2 \Rightarrow a_1(p - p_1) = a_2(p - p_2) \text{ và}$$

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{p_2 - p}{p - p_1} \quad (4.12)$$



Hình 4.21 Giản đồ trạng thái hệ lỏng hai cấu tử được tách thành hai lớp trong trường hợp có điểm hoà tan tới hạn trên và dưới.

Trên giản đồ lượng chất của mỗi một pha có thể được cho bởi:

- số mol, nếu thành phần được biểu diễn bằng phần trăm mol;
- đơn vị khối lượng, nếu thành phần được biểu diễn bằng phần trăm khối lượng. Quy tắc đòn bẩy áp dụng được cho cả các hệ chứa pha lỏng và hơi (cân bằng lỏng - hơi), hệ chứa pha lỏng và pha rắn (cân bằng lỏng - rắn).

4.8 CÂN BẰNG LỎNG – HƠI HỆ HAI CẤU TỬ

4.8.1 HAI CHẤT LỎNG TAN LẤN HOÀN TOÀN VÀ TẠO THÀNH DUNG DỊCH LÝ TƯỞNG

a) Áp suất hơi bão hoà trên dung dịch

Áp suất hơi bão hoà là một tính chất rất quan trọng của dung dịch vì các tính chất khác liên quan với nó. Nếu hai cấu tử, dung môi và chất tan, có tính chất gần nhau về thành phần và cấu trúc phân tử thì lực hút tương hỗ giữa các phân tử của hai cấu tử khoảng bằng nhau. Giả sử, ở trạng thái cân bằng, hai cấu tử A và B tạo thành dung dịch lý tưởng.

Ví dụ:

benzen C_6H_6 – toluen $C_6H_5CH_3$

benzen C_6H_6 – dicloetan $C_2H_4Cl_2$

hexan C_6H_{14} – octan C_8H_{18}

Để cụ thể, ta xét hệ:

A	B
dibromopropan	dibrometan

Ở nhiệt độ và áp suất không cao lắm áp suất riêng phần của cấu tử i được xác định bởi định luật Raoult:

$$p_i = p_i^0 x_i \quad (i = A, B)$$

Giả sử x_i và y_i là các phần mol của cấu tử i trong pha lỏng và pha hơi tương ứng và để cụ thể, ta xét trường hợp $p_A^0 < p_B^0$. Ở đây hệ hai cấu tử gồm dung dịch lỏng và dung dịch khí lý tưởng ở trạng thái cân bằng. Khi đó, áp suất tổng cộng P của pha khí ở trạng thái cân bằng bằng tổng các áp suất riêng phần

$$P = p_A + p_B = p_A^0 x_A + p_B^0 x_B$$

Vì $x_A = 1 - x_B$ nên phương trình trên có thể được viết lại như sau:

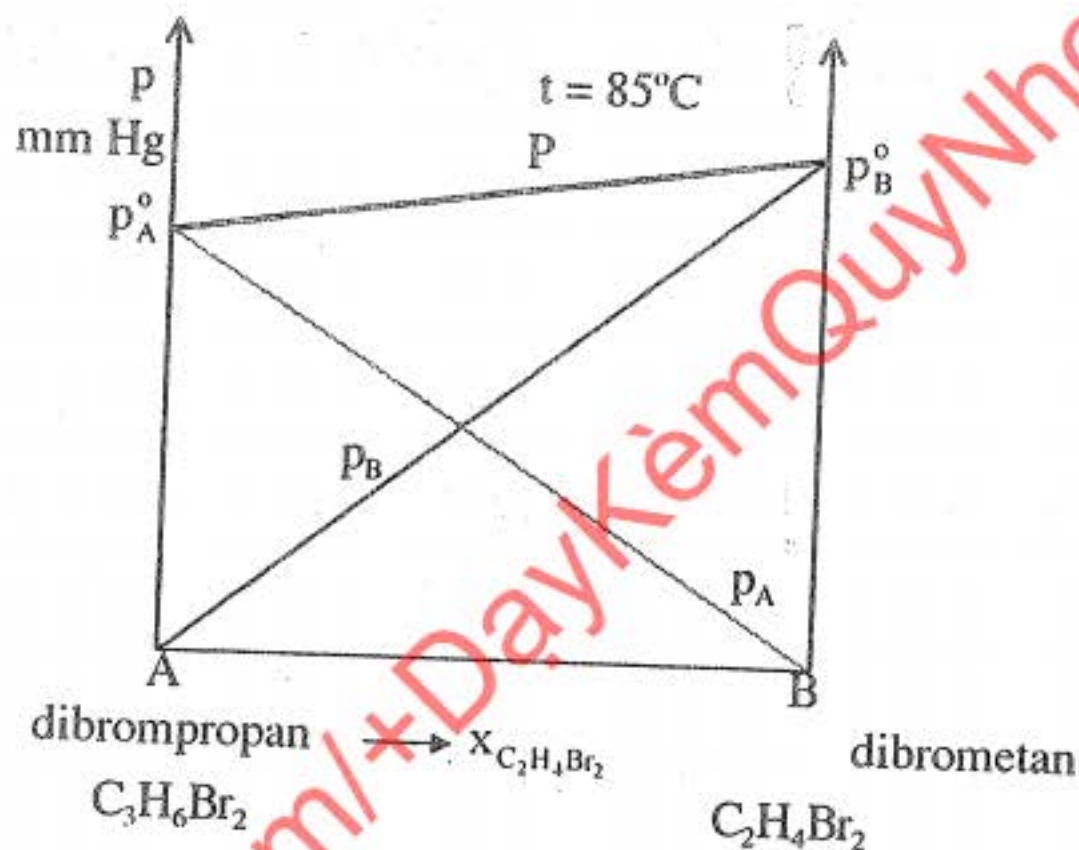
$$P = p_A^0 (1 - x_B) + p_B^0 x_B = p_A^0 + (p_B^0 - p_A^0) x_B$$

Các đường thẳng $p_A = p_A^0 (1 - x_B)$, $p_B = p_B^0 x_B$ và $P = p_A + p_B = p_A^0 + (p_B^0 - p_A^0) x_B$ (đường đậm nhất) trên hình 4.22 biểu diễn các giá trị áp suất riêng phần và áp suất tổng cộng như là hàm của thành phần pha lỏng. Biến số thành phần ở đây được chọn là x_B . Qua đồ thị ta cũng thấy $p_A^0 < P < p_B^0$. Nếu có áp suất bên ngoài p_{ext} tác động lên hệ thì hệ sôi ở nhiệt độ khi áp suất tổng cộng P bằng áp suất bên ngoài p_{ext} , nghĩa là: $P = p_A + p_B = p_{ext}$.

Nếu $p_B^0 > p_A^0$, B dễ bay hơi hơn A thì $T_{sôi,A} > T_{sôi,B}$ hoặc ngược lại. Do đó nhiệt độ sôi của dung dịch lý tưởng nằm trong khoảng giữa nhiệt độ sôi của A và B nguyên chất và, trong trường hợp $p_B^0 > p_A^0$, có thể viết: $T_{sôi,B} < T_{sôi,dung\ dịch} < T_{sôi,A}$.

b) Thành phần của pha lỏng và pha hơi

Để xét quan hệ giữa thành phần của pha lỏng và pha hơi ta xét trường hợp áp suất không lớn. Khi đó có thể coi pha hơi là hỗn hợp khí lý tưởng. Theo định luật Dalton:



Hình 4. 22 Sự phụ thuộc các áp suất riêng phần và áp suất tổng cộng vào thành phần của dung dịch lý tưởng.

$p_i = Py_i$, trong đó P – áp suất tổng cộng, $i = A, B$ và y_i là thành phần cấu tử i trong pha hơi; còn theo định luật Raoult:

$$p_i = p_i^0 x_i$$

Kết hợp hai định luật, ta có:

$$p_A = Py_A = p_A^0 x_A$$

$$p_B = Py_B = p_B^0 x_B$$

Chia tương ứng hai vế của phương trình thứ hai cho hai vế của phương trình thứ nhất cho kết quả:

$$\frac{p_B}{p_A} = \frac{Py_B}{Py_A} = \frac{p_B^0 x_B}{p_A^0 x_A}, \text{ nhưng trong trường hợp ta xét: } \frac{p_B^0}{p_A^0} > 1, \text{ nên:}$$

$$\frac{y_B}{y_A} > \frac{x_B}{x_A} \Rightarrow \frac{y_B}{y_A + y_B} > \frac{x_B}{x_A + x_B}, \text{ do } y_A + y_B = x_A + x_B = 1 \text{ và có thể viết:} \\ y_B > x_B \quad (4.13)$$

Công thức (4.13) cho thấy là nếu cấu tử B dễ bay hơi hơn cấu tử A thì phần mol của cấu tử dễ bay hơi trong pha hơi lớn hơn phần mol của cấu tử đó trong pha lỏng và pha hơi giàu cấu tử dễ bay hơi hơn pha lỏng. Bây giờ ta xét quan hệ giữa thành phần pha hơi y và pha lỏng x . Muốn vậy, ta viết lại:

$$p_A = Py_A \Rightarrow y_A = \frac{p_A}{P}, \text{ sau khi thay } P = p_B^o + (p_A^o - p_B^o)x_A, \text{ ta có:}$$

$$y_A = \frac{p_A^o x_A}{p_B^o + (p_A^o - p_B^o)x_A}$$

Tương tự, cũng có thể viết:

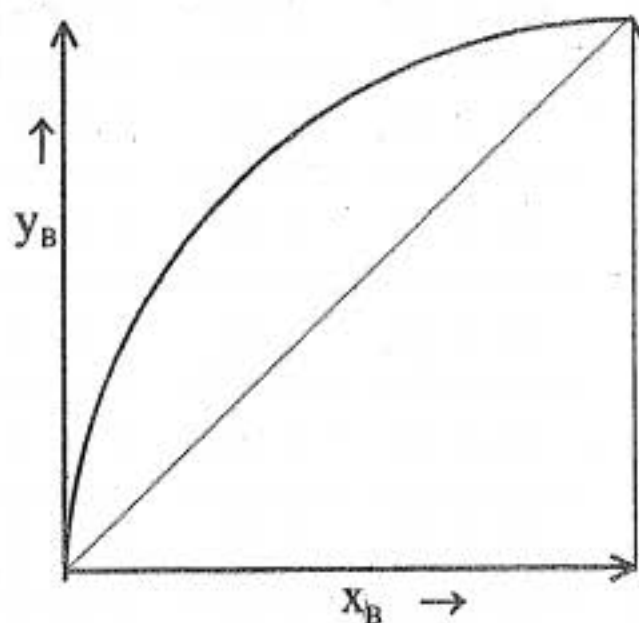
$$p_B = Py_B \Rightarrow y_B = \frac{p_B}{P}, \text{ sau khi thay } P = p_A^o + (p_B^o - p_A^o)x_B, \text{ ta có:}$$

$$y_B = \frac{p_B^o x_B}{p_A^o + (p_B^o - p_A^o)x_B}$$

Chia tử số và mẫu số trong biểu thức vừa nhận được cho p_A^o và ký hiệu $\frac{p_B^o}{p_A^o} = \alpha$ cho kết quả:

$$y_B = \frac{\alpha}{1 + (\alpha - 1)x_B} x_B \quad (4.14)$$

Ta thấy là $y = x$ chỉ với điều kiện duy nhất là $\alpha = 1$, do đó $p_A^o = p_B^o$, nghĩa là thành phần của pha lỏng và pha hơi bằng nhau chỉ trong trường hợp duy nhất là áp suất hơi bão hoà của hai cấu tử bằng nhau. Nếu không, kết quả biểu diễn sự phụ thuộc $y_B = f(x)$ cho ta đường cong nằm trên đường chéo như được biểu diễn trên hình 4.23.



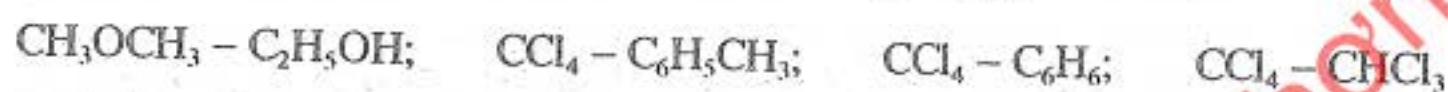
Hình 4.23 Sự phụ thuộc thành phần hơi vào thành phần lỏng của một cấu tử.

4. 8. 2 HAI CHẤT LỎNG TAN LẦN VÀ TẠO THÀNH DUNG DỊCH THỰC

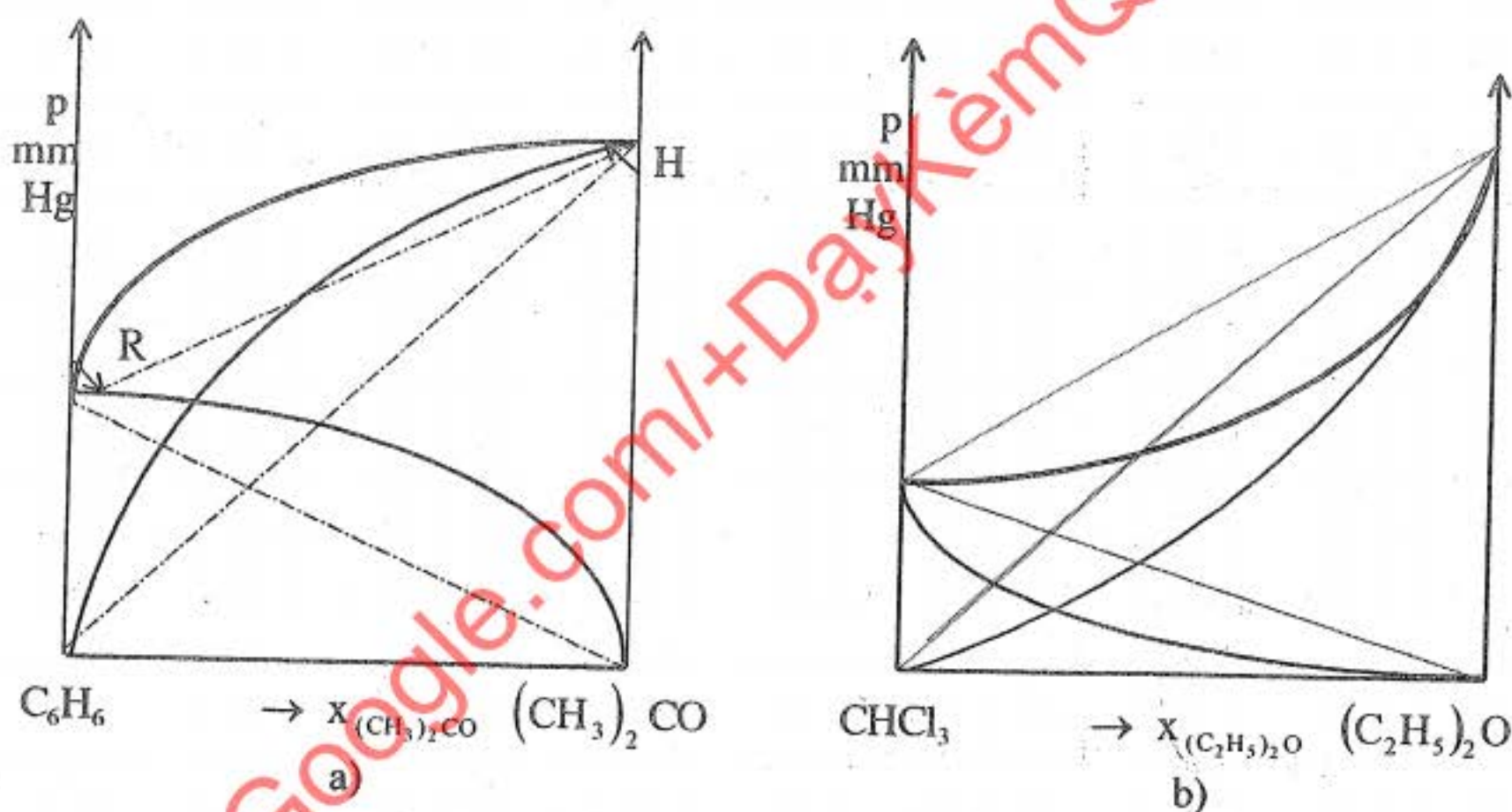
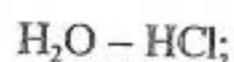
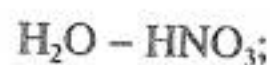
Nếu áp suất hơi là hàm của thành phần dung dịch trong những hệ dung dịch hai cấu tử tan lẫn có các giá trị lớn hơn các giá trị của hệ lý tưởng thì sự lệch khác được gọi là *lệch khác dương* so với định luật Raoult và sự lệch khác theo hướng các giá trị nhỏ hơn – *lệch khác âm* so với định luật Raoult.

Ví dụ về:

– các hệ có sự lệch khác dương:



– các hệ có sự lệch khác âm:



Hình 4. 24 Sự phụ thuộc áp suất riêng phần và áp suất tổng cộng vào thành phần trong trường hợp dung dịch thực có:

- a) lệch khác dương so với định luật Raoult;
b) lệch khác âm so với định luật Raoult.

Hình 4. 24 biểu diễn trường hợp có lệch khác dương và lệch khác âm. Khi áp suất hơi của benzen nhỏ ($x_{\text{C}_6\text{H}_6} < 0,1$) thì áp suất hơi bão hoà của axeton (ở đây đóng vai trò dung môi) tuân theo định luật Raoult, còn áp suất hơi bão hoà của benzen tuân theo định luật Henry. Các vùng này được ký hiệu bằng các chữ H và R và bằng các mũi tên chỉ về phía các vùng đó.

Khi nồng độ của axeton nhỏ người ta không quan sát được vùng dung dịch loãng. Đối với giản đồ $\text{CHCl}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ vùng dung dịch vô cùng loãng bắt đầu từ nồng độ $x_{\text{CHCl}_3} < 0,05$ và $x_{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}} < 0,1$. Ta xét nguyên nhân của sự lệch khác. Nếu ký hiệu lực tương tác giữa các phân tử cùng loại bằng F_{A-A} và F_{B-B} và khác loại bằng F_{A-B} thì trong trường hợp $F_{A-A} > F_{A-B} < F_{B-B}$ áp suất tổng cộng sẽ lớn hơn so với trường hợp lý tưởng vì các phân tử được giữ lại trong dung dịch với lực yếu hơn. Các phân tử A và B nguyên chất dễ dàng rời pha lỏng sang pha hơi và có sự lệch khác dương. Cũng dễ dàng giải thích trường hợp có lệch khác âm.

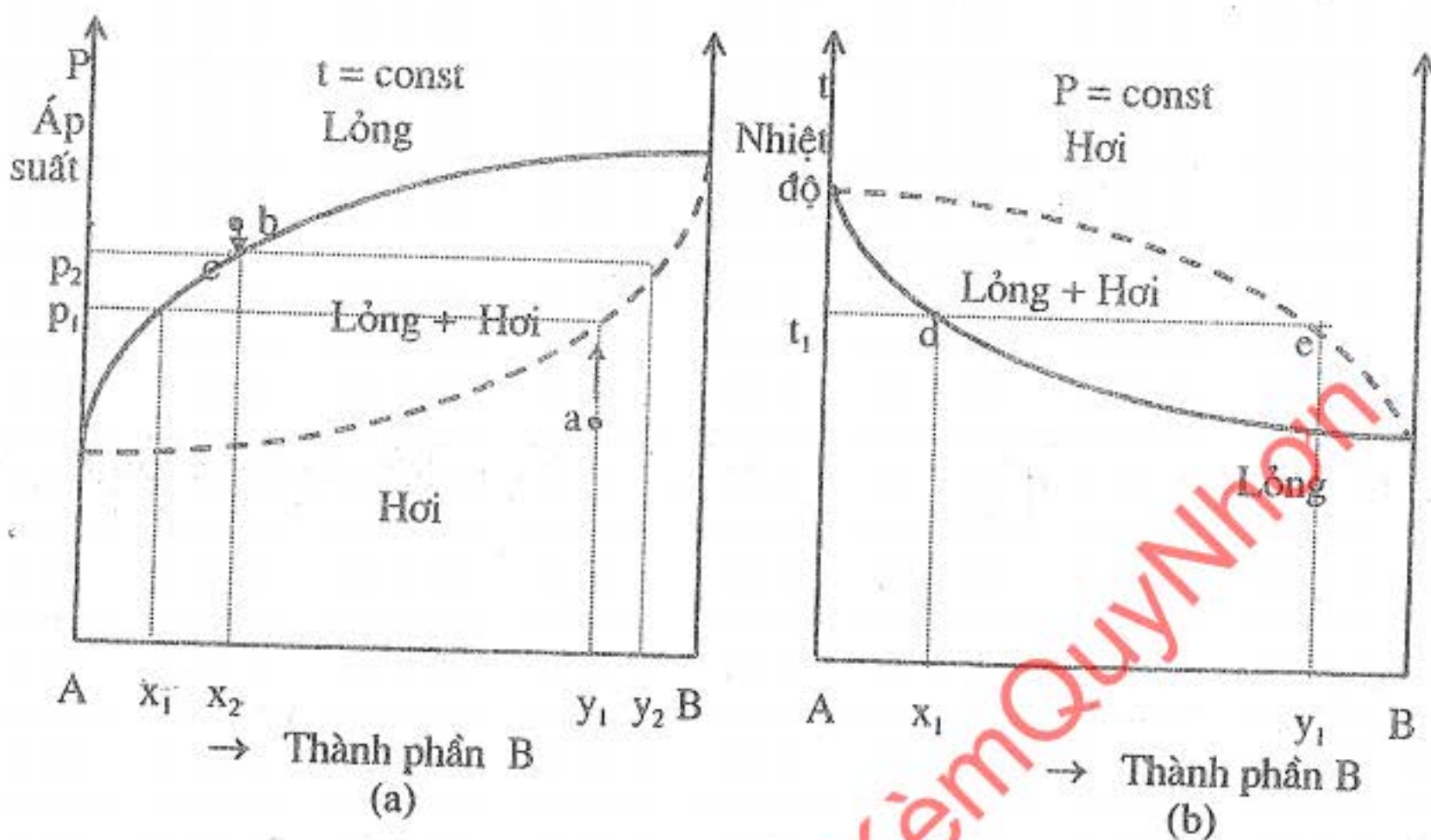
4.8.3 GIẢN ĐỒ CÂN BẰNG LỎNG – HƠI

Có thể xây dựng giản đồ $P-x$ ở nhiệt độ không đổi $t = \text{const}$ và giản đồ $t-x$ ở áp suất không đổi $P = \text{const}$. Giản đồ $P-x$ biểu diễn áp suất tổng cộng P của hệ hai cấu tử như là hàm của thành phần hỗn hợp x . Giản đồ $t-x$ (hoặc $T-x$) cho biết nhiệt độ sôi của dung dịch như là hàm của thành phần dung dịch. Để cụ thể, xét trường hợp có sự lệch khác dương so với định luật Raoult như được biểu diễn trên hình 4. 25. Trên giản đồ $P-x$ hoặc $t-x$ người ta dựng hai đường cong, trong đó một đường cong nói lên mối liên hệ giữa áp suất (hoặc nhiệt độ) với thành phần của pha lỏng, còn đường cong thứ hai (đường đứt quãng) – với thành phần pha hơi. Nếu nén đẳng nhiệt hơi chưa bão hoà của một hệ (hệ này được biểu diễn bằng điểm a trên hình 4. 25a) và hệ này có thành phần y_1 tới áp suất p_1 (điểm a) thì những giọt lỏng đầu tiên thành phần bằng x_1 nghèo cấu tử dễ bay hơi B hơn bắt đầu xuất hiện. Mặt khác, nếu giảm áp suất trên dung dịch lỏng (hệ gồm dung dịch này được biểu diễn bằng điểm b trên hình 25a) với thành phần x_2 tới áp suất p_2 thì lỏng bắt đầu bốc hơi ở áp suất này. Hơi được biểu diễn bằng điểm c có thành phần y_2 giàu cấu tử B hơn là lỏng bốc hơi. Nếu có áp suất bên ngoài p_{ext} tác động lên hệ thì dung dịch lỏng sôi ở nhiệt độ mà tại đó áp suất hơi tổng cộng P trên dung dịch bằng áp suất bên ngoài, nghĩa là: $P = p_A^0 x_A + p_B^0 x_B = p_{\text{ext}}$.

Có thể dựng các đường cong đẳng áp $T = f(x_B)$ hoặc $t = f(x_B)$ và $T = f(y_B)$ hoặc $t = f(y_B)$ (xem hình 4. 25b). Đường cong $t = f(x_B)$ khi đó được gọi là *đường lỏng* hoặc *đường sôi* (đường liền trên hình 4. 25b), còn $t(y_B)$ được gọi là *đường sương* hoặc *đường hơi* (đường đứt quãng trên hình 4. 25b). Vì hơi giàu cấu tử dễ bay hơi hơn dung dịch nên nhiệt độ sôi của dung dịch t nằm giữa nhiệt độ sôi t_A và t_B của hai chất A và B nguyên chất.

Ở áp suất không đổi, dung dịch được biểu diễn bằng điểm d cân bằng với hơi (hơi được biểu diễn bằng điểm e trên hình 4. 25b) có thành phần x_1 sôi ở nhiệt độ t_1 , còn hơi cân bằng với dung dịch này có thành phần y_1 . Vùng giản đồ nằm dưới đường sôi biểu diễn các trạng thái dung dịch có thành phần khác nhau ở các nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ sôi và được gọi là *vùng lỏng*, còn vùng giản đồ nằm trên đường sương ứng với trạng thái hơi có thành phần khác nhau ở nhiệt độ

lớn hơn nhiệt độ ngưng tụ của chúng và được gọi là *vùng hơi*. Vùng được hạn chế bằng các đường sôi và đường sương ứng với các hệ dị thể gồm dung dịch lỏng và hơi cân bằng với nó.



Hình 4. 25 Giản đồ cân bằng lỏng-hơi hệ hai cấu tử:
 a) giản đồ áp suất-thành phần hệ hai cấu tử;
 b) giản đồ nhiệt độ sôi-thành phần hệ hai cấu tử.

Khi có sự lệch khác lớn so với hệ lý tưởng thì có thể có *điểm cực trị* (cực đại hoặc cực tiểu) trên đường cong nêu lên sự phụ thuộc áp suất hơi tổng cộng vào thành phần. Cực đại trên đường cong áp suất tổng cộng – thành phần ứng với cực tiểu trên đường sôi hoặc ngược lại. Điểm như vậy được gọi là *điểm đẳng phí* hoặc *đẳng sôi*. Khi có sự lệch khác âm so với hệ lý tưởng thì hệ có *đẳng sôi dương*. Đây là trường hợp các hệ, trong đó có sự tương tác mạnh giữa hai cấu tử như trong trường hợp hệ axeton – cloroform có liên kết hydro và trong hệ nước – axit clohydric có sự solvat hoá. Trên hình 4. 26 đưa ra trường hợp có sự lệch khác âm và trên hình 4. 27 – lệch khác dương.

Khi có sự lệch khác dương so với lý tưởng thì đẳng sôi sẽ là *đẳng sôi âm* và điểm đẳng sôi là điểm cực tiểu như được biểu diễn trên hình 4. 27. Có thể chứng tỏ rằng đường tiếp tuyến với điểm cực trị nằm song song với trục hoành. Ở điểm cực trị thành phần của hơi và lỏng bằng nhau, nghĩa là

$$x = y \quad (4. 15)$$

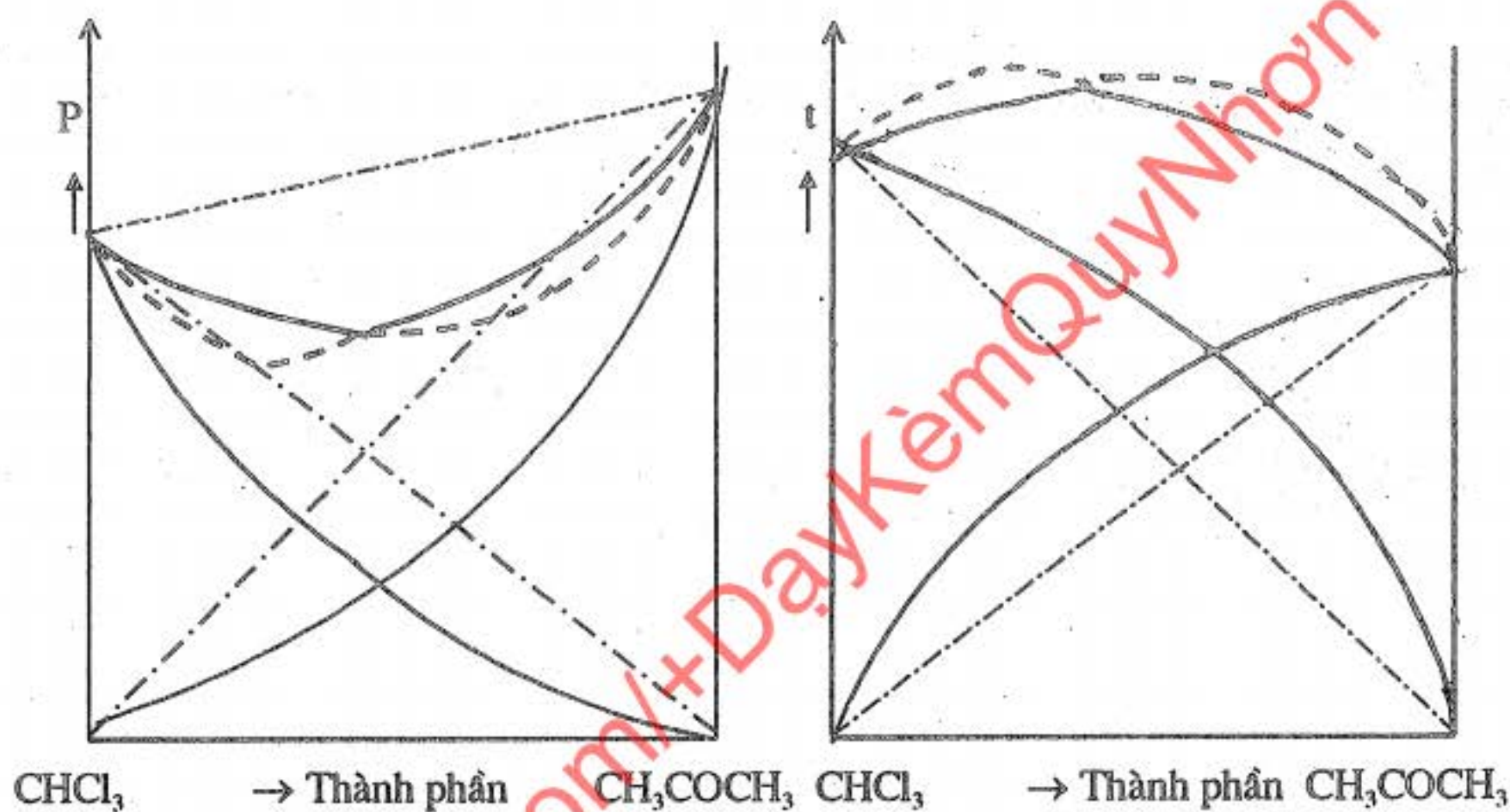
Công thức (4. 15) trong các sách của Liên Xô cũ được gọi là biểu thức toán của định luật Kononov II và được chứng minh như sau.

Vi phân phương trình $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p_i^\circ}$ (phương trình (2. 42) chương 2) theo áp suất p_i rồi đặt vào phương trình Gibbs –Duhem II (2. 47') :

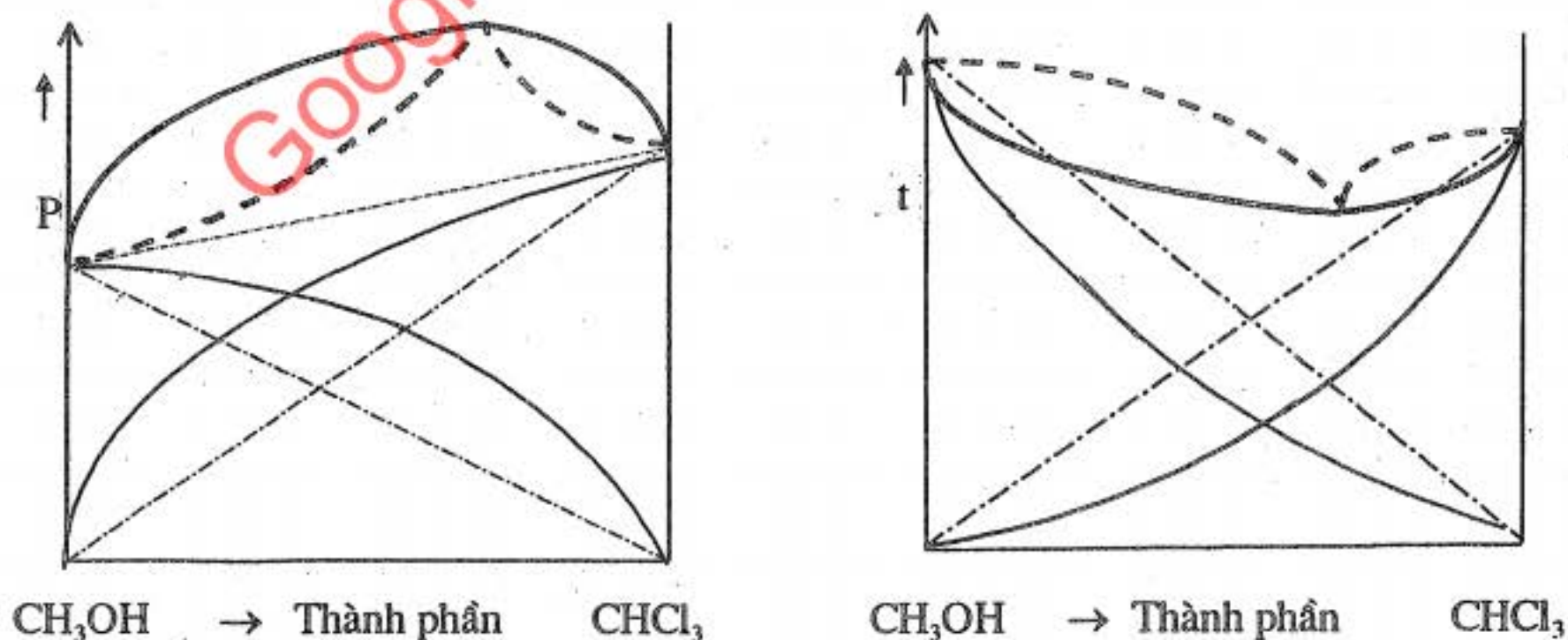
$$\sum_{i=1}^N n_i d\mu_i = 0 \quad (2.47')$$

ta được:

$$\sum_{i=1}^N n_i d\mu_i = RT \sum_{i=1}^N n_i d \ln p_i = 0$$



Hình 4. 26 Lệch khác âm so với định Raoult.



Hình 4. 27 Lệch khác dương so với định luật Raoult.

Đối với dung dịch hai cấu tử:

$$n_1 d \ln p_1 + n_2 d \ln p_2 = 0$$

hoặc

$$d \ln p_1 = - \frac{n_2}{n_1} d \ln p_2 = - \frac{x_2}{x_1} d \ln p_2 \quad (4.16)$$

Rõ ràng là nếu dung dịch khí hai cấu tử không phải là hỗn hợp khí lý tưởng thì phải thay áp suất p bằng fugat f và ta có biểu thức tương tự

$$d \ln f_1 = - \frac{n_2}{n_1} d \ln f_2 = - \frac{x_2}{x_1} d \ln f_2 \quad (4.16')$$

Để đơn giản ta bỏ bớt chỉ chữ phía dưới ở nồng độ và hiệu $x_2 = x$, khi đó $x_1 = 1-x$. Với ký hiệu như vậy phương trình (4.16) trở thành:

$$(1-x) d \ln p_1 = -x d \ln p_2$$

hoặc

$$(1-x) \frac{dp_1}{p_1} = -x \frac{dp_2}{p_2} \Rightarrow dp_1 = - \frac{x}{1-x} \cdot \frac{p_1}{p_2} dp_2$$

Vì theo định luật Dalton

$$p_2 = Py \text{ và } p_1 = P(1-y),$$

trong đó, như ta đã ký hiệu, y là phần mol của cấu tử trong hơi bão hoà, nên:

$$dp_1 = - \frac{x(1-y)}{(1-x)y} dp_2$$

Áp suất tổng cộng P bằng tổng các áp suất riêng phần p_i :

$$dP = dp_1 + dp_2$$

Đặt biểu thức dp_1 vừa nhận được ở trên vào biểu thức viết cho dP , ta có:

$$dP = \left[1 - \frac{x(1-y)}{(1-x)y} \right] dp_2$$

Chia hai vế của phương trình cho dx rồi quy đồng mẫu số biểu thức trong ngoặc vuông, ta được:

$$\frac{dP}{dx} = \frac{(1-x)y - x(1-y)}{(1-x)y} \cdot \frac{dp_2}{dx} = \frac{y-x}{(1-x)y} \cdot \frac{dp_2}{dx}$$

Các điểm cực trị trên các đường công thừa mãn điều kiện $\frac{dP}{dx} = 0$, có nghĩa là:

$$\frac{y-x}{(1-x)y} \cdot \frac{dp_2}{dx} = 0$$

Đối với hệ bền $\frac{dp_2}{dx}$ bao giờ cũng là dương (khi nồng độ x của cấu tử thứ hai tăng áp suất riêng phần p_2 bao giờ cũng tăng theo), nên biểu thức vừa nhận được chỉ đúng khi $y = x$. Do đó, $\frac{dP}{dx} = 0$ với điều kiện, nếu $y = x$ và như vậy định luật Konovalov II đã được chứng minh.

Lưu ý: Công thức (4.13) cho thấy là thành phần của cấu tử dễ bay hơi trong hơi lớn hơn thành phần của nó trong pha lỏng và điều này có thể được phát biểu như sau:

Áp suất hơi bão hoà, so với dung dịch cân bằng với nó, sẽ giàu cấu tử mà khi thêm cấu tử này vào hệ làm tăng áp suất tổng cộng.

Về việc tại điểm cực trị của các dung dịch đẳng sôi thành phần của pha lỏng và pha hơi là như nhau có thể được phát biểu như sau:

Điểm cực trị trên đường cong áp suất tổng cộng (hoặc nhiệt độ sôi) ứng với trạng thái cân bằng dung dịch và áp suất hơi bão hoà có thành phần của hai pha (hơi và lỏng) là như nhau.

Trong các sách của Liên Xô cũ phát biểu thứ nhất được gọi là *định luật Konovalov thứ nhất*, còn phát biểu thứ hai, như đã nói ở trên, mang tên *định luật thứ hai của Konovalov*.

4.9 SỰ CHUNG CẤT

4.9.1 SỰ CHUNG CẤT HỖN HỢP HAI CẤU TỬ

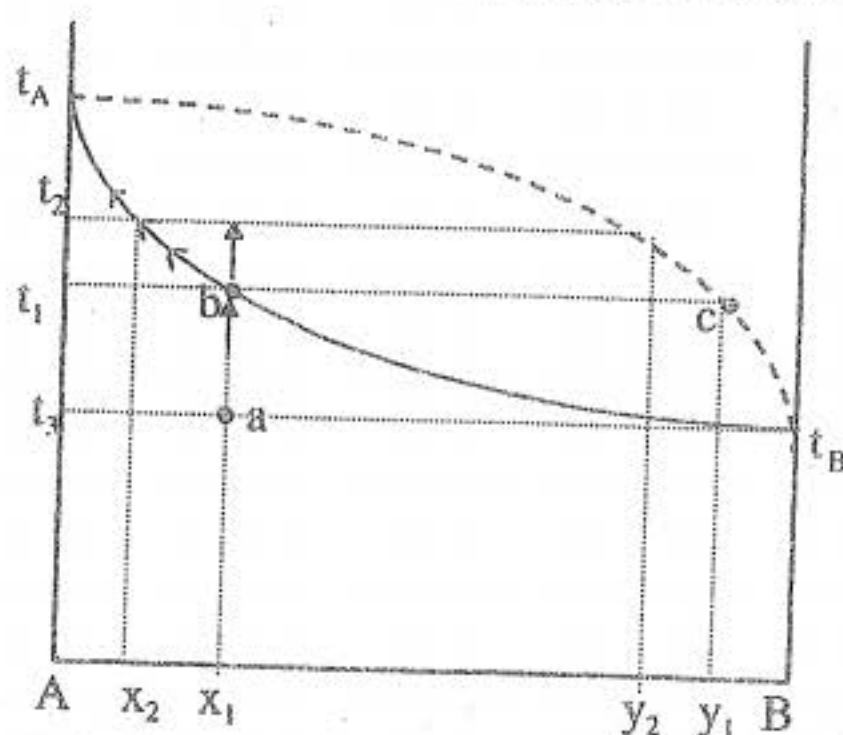
Định nghĩa: Sự chung cất là một quá trình cho phép tách riêng các thành phần khác nhau của một dung dịch bằng phương pháp hoá hơi và ngưng tụ dung dịch đó.

Chung cất dựa trên sự khác nhau giữa thành phần của pha hơi và pha lỏng $x \neq y$ ở cân bằng. Sự tách này được thực hiện càng dễ khi sự khác nhau giữa hai thành phần đó càng nhiều. Chung cất sẽ diễn ra khác nhau đối với hệ có giản đồ sôi khác nhau. Ta lần lượt xét các loại hệ đó.

a) Hệ không có điểm cực trị

Giản đồ cho hệ loại này được biểu diễn trên hình 4.28.

Nếu đun nóng đẳng áp một dung dịch được biểu diễn bằng điểm a có thành phần x_1 và khi nhiệt độ tăng tới t_1 hệ chuyển sang trạng thái được biểu diễn bằng điểm b dung dịch bắt đầu sôi. Pha hơi cân bằng với dung dịch này được biểu diễn bằng điểm c có thành phần y_1 và khi điểm biểu diễn hệ đạt tới đường sôi thì những bong bóng hơi đầu tiên xuất hiện. Hơi với thành phần y_1 giàu cấu tử dễ bay hơi B hơn là dung dịch lỏng ban đầu. Mặt khác, sau khi một lượng lỏng nhất định bốc hơi, phần dung dịch còn lại giàu cấu tử A khó bay hơi hơn và, sau một thời



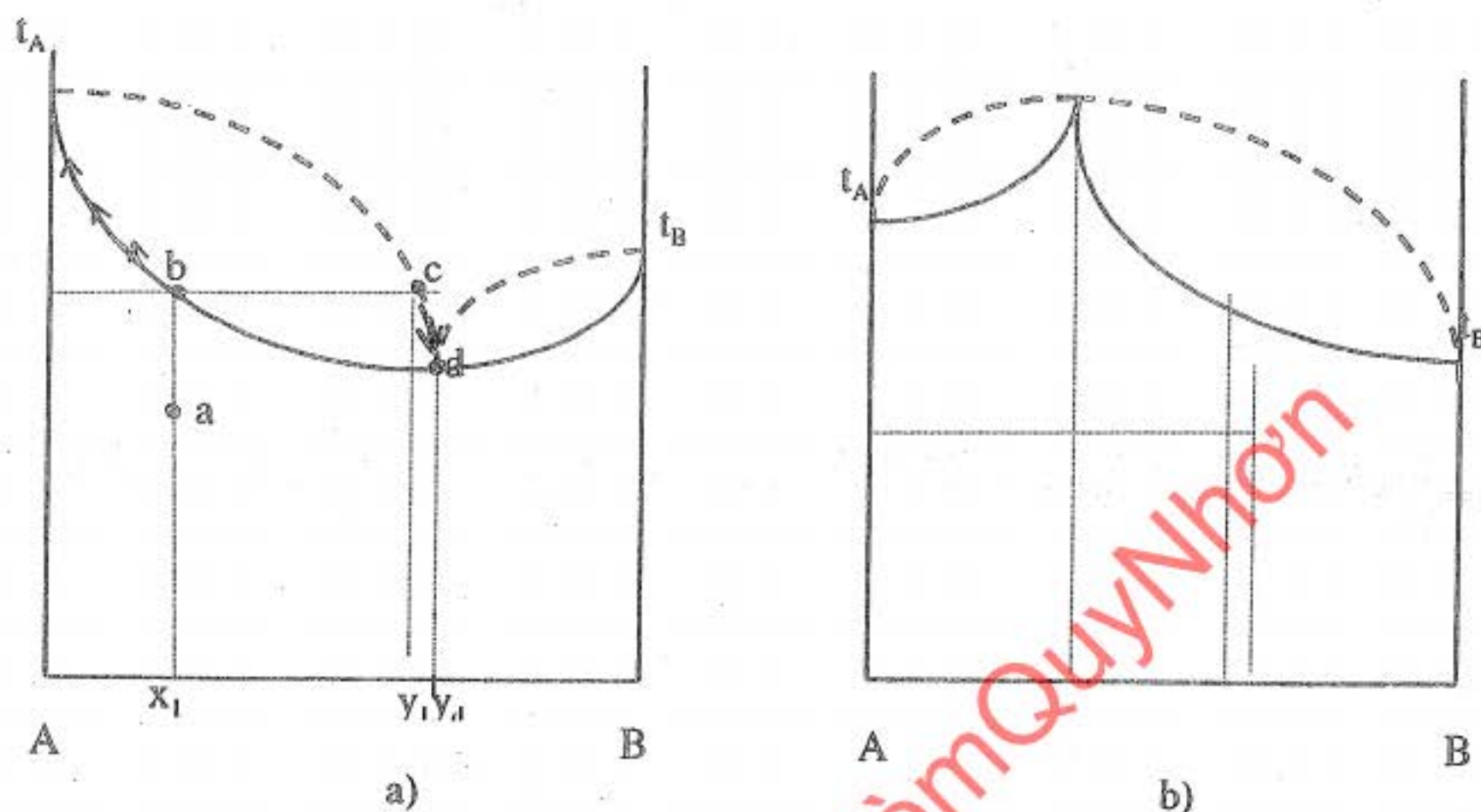
Hình 4. 28 Sơ đồ minh họa nguyên tắc chưng cất.

gian nào đó có thành phần x_2 . Dung dịch có thành phần x_2 như vậy sôi ở nhiệt độ t_2 lớn hơn nhiệt độ sôi t_1 của dung dịch ban đầu và hơi cân bằng với dung dịch này có thành phần y_2 . Nó cũng giàu thành phần B hơn là dung dịch. Do đó phần còn lại của dung dịch giàu cấu tử A hơn và nhiệt độ sôi của dung dịch tăng. Điểm biểu diễn pha lỏng dịch chuyển về phía điểm t_A và cuối cùng pha lỏng thực tế chỉ chứa cấu tử A nguyên chất có nhiệt độ sôi t_A . Bây giờ ta xét phần hơi. Nếu hơi thoát ra từ dung dịch có thành phần y_1 được ngưng tụ và phần lỏng ngưng tụ được lại được chưng cất thì nó sôi ở nhiệt độ t_3 và hơi của nó lại giàu cấu tử B dễ bay hơi hơn là phần lỏng này. Nếu cứ tiếp tục quá trình ngưng tụ và hoá hơi liên tục thì có thể đạt tới thời điểm mà hơi và lỏng được ngưng tụ từ hơi đó thực tế chỉ chứa cấu tử B nguyên chất. Vì vậy, đối với những hệ loại này, bằng phép chưng cất có thể tách hỗn hợp hai cấu tử thành các thành phần nguyên chất. Phương pháp này không áp dụng được đối với hệ có điểm đẳng sôi.

b) Hệ có điểm cực trị

Giản đồ đối với hệ loại này được biểu diễn trên hình 4. 29. Đây là trường hợp khi các cấu tử A và B khi hoà tan vào nhau có thể tạo thành dung dịch đẳng sôi và khi đó trên giản đồ nhiệt độ thành phần quan sát được điểm cực trị. Khi chưng cất hỗn hợp như vậy chỉ có thể tách nó thành dung dịch đẳng sôi và một cấu tử có lượng dư so với thành phần đẳng sôi C (thành phần này ứng với điểm cực trị trên giản đồ). Trên hình 4. 29a đưa ra giản đồ nhiệt độ thành phần cho hỗn hợp có lệch khác dương so với định luật Raoult, còn trên hình 4. 29b – có lệch khác âm so với định luật Raoult. Sau khi nắm được nguyên tắc chưng cất đã được trình bày ở trên cũng dễ dàng thấy rằng khi chưng cất những hỗn hợp có lệch khác dương so với định luật Raoult thì hơi bốc lên và được ngưng tụ cho ta dung dịch đẳng sôi, còn cấu tử còn lại trong trong bình chưng cất là cấu tử có lượng dư so với nó trong thành phần đẳng sôi. Khi chưng cất hỗn hợp lỏng có lệch khác âm so với định luật Raoult thì hơi ngưng tụ được chính là cấu tử có

lượng dư so với nó có trong thành phần đẳng sôi và dung dịch đẳng sôi còn lại trong bình chưng cất.



Hình 4. 29 Giản đồ nhiệt độ sôi – thành phần đối với hệ có điểm đẳng sôi với lệch khác dương và lệch khác âm so với định luật Raoult.

Ta xét một trường hợp cụ thể và qua đó có thể tự lập luận và giải thích kết quả chưng cất trong những trường hợp khác. Nếu chưng cất hỗn hợp được biểu diễn bằng chấm đậm (điểm a có thành phần x_1 (xem hình (4.29a)), có nghĩa là có thành phần khác với thành phần đẳng sôi thì hơi cân bằng với dung dịch có thành phần y_1 . Như vậy là hơi giàu cấu tử B hơn là hỗn hợp còn lại đồng thời thành phần của hơi tiến tới thành phần đẳng sôi x_d . Hỗn hợp còn lại, sau khi bốc hơi, giàu cấu tử A hơn và sôi ở nhiệt độ cao hơn. Điểm biểu diễn pha lỏng chạy theo đường liên có mũi tên và thành phần của pha lỏng tiến dần tới thành phần A nguyên chất. Nếu cứ tiếp tục chưng cất, nghĩa là tiến hành hoá hơi và ngưng tụ liên tục như vậy thì phần lỏng còn lại chỉ chứa cấu tử A nguyên chất, còn hơi nhận được sau khi ngưng tụ có thành phần tiến dần tới thành phần đẳng sôi (điểm biểu diễn pha hơi chạy theo đường mũi tên đứt quãng) và cuối cùng là thành phần của hơi là thành phần đẳng sôi y_d . Xuất phát từ dung dịch thành phần x_1 , bằng phương pháp chưng cất như vậy, không thể nhận được cấu tử B nguyên chất. Do vậy, bằng phương pháp chưng cất, chỉ có thể tách dung dịch có thành phần x_1 thành A nguyên chất và dung dịch đẳng sôi thành phần $x_d = y_d$. Kết luận này đúng cho mọi dung dịch có thành phần nằm giữa A và x_d . Bằng cách lập luận tương tự cũng có thể chứng tỏ rằng bằng phép chưng cất một dung dịch nào đó có thành phần nằm giữa x_d ($x_d = y_d$) và B chỉ nhận được B nguyên chất và dung dịch đẳng sôi có thành phần $x_d = y_d$.

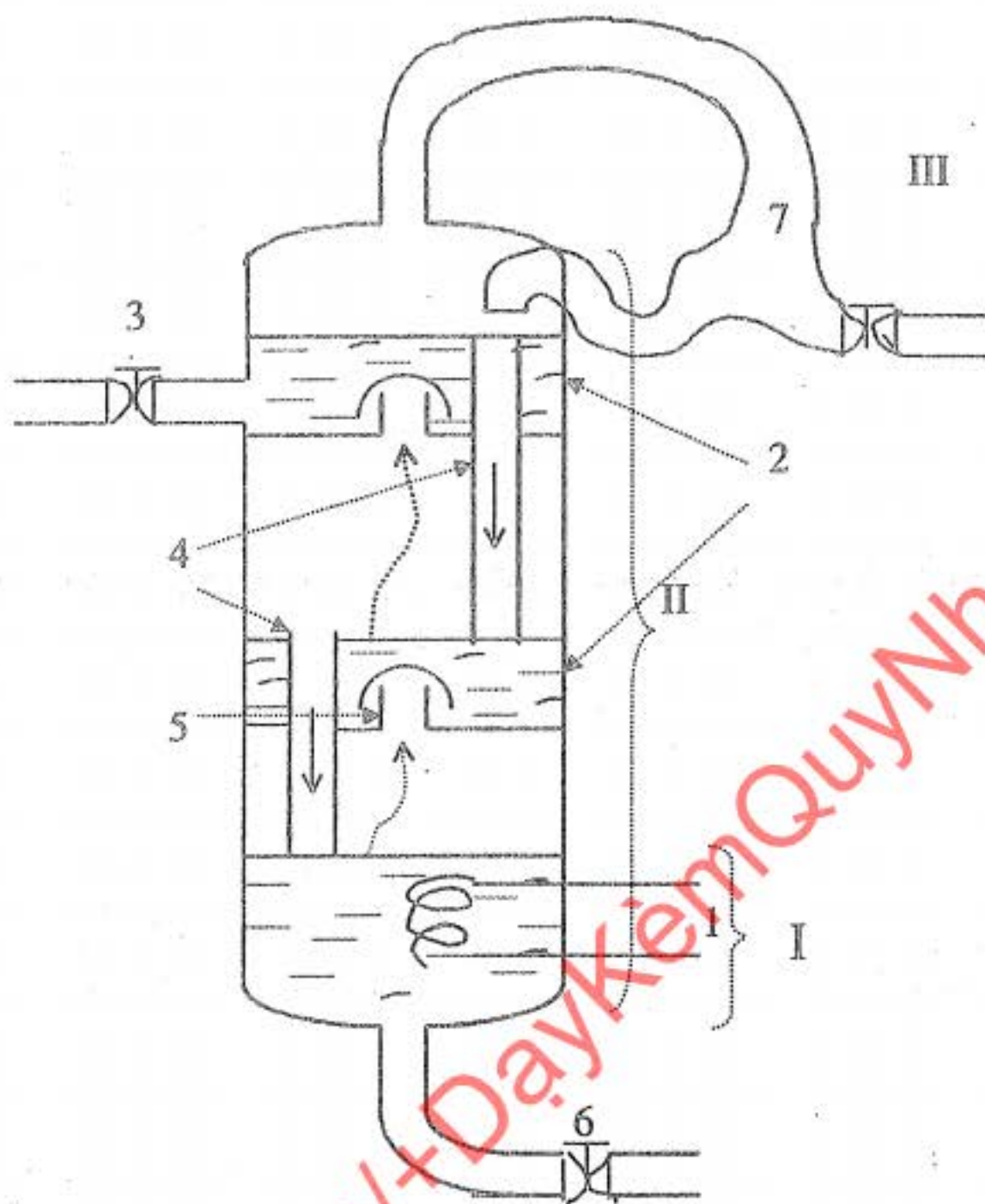
Như vậy, để tách hỗn hợp lỏng đẳng sôi thành các cấu tử thành phần cần sử dụng các phương pháp khác, ví dụ như phương pháp hoá học. Hệ nước – rượu etylic với sự lệch khác dương là một ví dụ của hệ loại này. Hệ này có cực tiểu (nhiệt độ sôi bằng $78,13^{\circ}\text{C}$) và ở áp suất khí quyển có thành phần đẳng sôi với rượu chiếm 95,57% khối lượng của hệ. Bằng phép chưng cất, không thể nhận được rượu nguyên chất nếu xuất phát từ dung dịch có lượng rượu nhỏ hơn 95,57%. Dùng phương pháp hoá học có thể nhận được rượu etylic không chứa nước. Muốn vậy, người ta cho oxit canxi CaO vào dung dịch đẳng sôi $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$. Oxit canxi tạo với nước hydroxit canxi $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sau đó dễ dàng tách $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ khỏi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bằng cách chưng cất.

Những điều vừa trình bày cũng đúng đối với những hệ có cực tiểu trên giản đồ áp suất – thành phần (lệch khác âm). Dung dịch axit clohydric là một ví dụ của hệ loại này. Ở áp suất khí quyển nước sôi ở 100°C , còn axit clohydric – ở 85°C . Dung dịch chứa 20,24% clorua hydro sôi ở 108°C . Bằng phép chưng cất có thể tách một dung dịch chứa clorua hydro ít hơn 20,24% thành dung dịch đẳng sôi chứa 20,24% clorua hydro và nước nguyên chất. Như vậy là chưng cất không cho cả dung dịch giàu clorua hydro hơn 20,24% lẫn clorua hydro nguyên chất. Ngược lại, kết quả chưng cất một dung dịch bất kỳ chứa hơn 20,24% clorua hydro là nhận được hỗn hợp đẳng sôi và clorua hydro nguyên chất cũng ở 85°C . Trên thực tế, ngoài trường hợp dung dịch axit clohydric và rượu etylic trong nước vừa nêu, còn gặp nhiều dung dịch đẳng sôi như dung dịch axit nitric và rượu propylic v.v...

4. 9. 2 CHUNG TINH LUYỆN

Trong phép chưng cất đơn giản hơi nhận được sẽ được ngưng tụ ngay. Chưng cất như vậy cho phép tách dung dịch từng phần một thành các cấu tử nguyên chất hoặc thành cấu tử nguyên chất và hỗn hợp đẳng sôi đối với dung dịch có điểm đẳng sôi. Phương pháp chưng cất như vậy được gọi là *chưng cất phân đoạn*. Khó có thể áp dụng phép chưng cất như vậy trong công nghiệp. Sự tách hỗn hợp thành các cấu tử thành phần được thực hiện dễ dàng nếu tiến hành quá trình *hoá hơi và ngưng tụ một cách liên tục và tự động*. Khi đó quá trình chưng cất được gọi là *chưng tinh luyện* và thiết bị cơ bản để thực hiện chưng tinh luyện được gọi là *cột chưng tinh luyện*. Cột chưng tinh luyện ở dạng cột với các ngăn (các ngăn còn được gọi là các đĩa) được biểu diễn trên hình 4. 30.

Thiết bị chưng tinh luyện loại này gồm ba bộ phận chính: ngăn đun I được trang bị bằng một thiết bị đun nóng 1, cột chưng tinh luyện II và bình ngưng III. Cột chưng tinh luyện được trang bị bằng hàng loạt các ngăn nằm ngang được gọi là đĩa 2 (trên thực tế số đĩa rất nhiều, nhưng, để đơn giản trên hình 4. 30 chỉ biểu diễn hai đĩa). Dung dịch cần chưng cất được đun sơ bộ và được đưa qua khoá 3 vào một trong các đĩa nằm ở giữa và khi đã đổ đầy đĩa, qua ống tràn 4 chảy xuống đĩa dưới. Trên đĩa này dung dịch lỏng gặp hơi đi từ dưới lên ở dạng bong bóng qua ống ngăn 5 có nắp hình chuông đảm bảo cho hơi và lỏng tiếp xúc với nhau được tốt. Hoạt động của cột như vậy tạo điều kiện cho chất lỏng chảy từ trên xuống làm ngưng tụ hơi đi từ



Hình 4. 30 Cột chưng tinh luyện với các đĩa:

I. ngăn đun; II. cột chưng tinh luyện; III. bình ngưng; 1. thiết bị đun nóng; 2. đĩa (ngăn); 3. khoá; 4. ống tràn; 5. ống ngăn có nắp hình chuông; 6. khoá; 7. bình ngưng.

dưới lên. Một phần hơi của cấu tử kém bay hơi hơn được ngưng tụ, còn một phần cấu tử dễ bay hơi hơn đi từ trạng thái lỏng sang trạng thái khí. Như vậy là hơi đi qua ống ngăn 5 lên đĩa trên giàu cấu tử dễ bay hơi hơn là hơi đi xuống đĩa phía dưới. Trong khi đó chất lỏng chảy xuống đĩa dưới qua ống 4 giàu cấu tử khó bay hơi hơn là chất lỏng tới đĩa trên. Quá trình này được lặp lại trên mỗi đĩa và, nếu cột chưng tinh luyện được trang bị đủ số đĩa và đảm bảo cho chế độ hoạt động của cột chưng tinh luyện được đúng thì trên đĩa trên cùng nhận được hơi của cấu tử nguyên chất dễ bay hơi nhất. Trong khi đó chất lỏng còn lại ở ngăn đun gồm cấu tử khó bay hơi hơn cả. Có thể lấy chất lỏng này ra qua khoá 6. Nếu hỗn hợp cần chưng tinh luyện chứa dung dịch đẳng sôi thì một trong các sản phẩm sẽ là dung dịch đẳng sôi. Hơi của cấu tử dễ bay hơi nhất được ngưng tụ khi nó đi vào bình ngưng 7. Ngoài ra, một phần lỏng nhận được do kết quả ngưng tụ được gọi là flégme lại được đưa lại đĩa trên của cột để đảm bảo cho sự hoạt động bình thường của các đĩa trên. Quá trình chưng tinh luyện được sử dụng cả trong công nghiệp lẫn trong

phòng thí nghiệm. Nó cho phép nhận được các hợp phần nguyên chất hoặc ít ra cũng nhận được các phần của dung dịch giàu một cấu tử nào đó của dung dịch. Các hợp chất thiên nhiên như dầu mỏ hoặc các sản phẩm của dầu mỏ, than gỗ hoặc than bùn là hỗn hợp số lớn các hợp chất hoá học khác nhau. Nếu xét vấn đề một cách toàn bộ thì nhiều sản phẩm được tách ra từ chúng có giá trị lớn hơn nhiều so với hỗn hợp ban đầu. Phép chưng tinh luyện cũng được sử dụng rộng rãi để tách các khí. Rất nhiều hợp chất như rượu etylic nhận được do quá trình lên men, rượu metylic và axeton nhận được trong quá trình chưng cất khô gỗ, ban đầu tồn tại ở dạng dung dịch loãng, sau đó người ta dùng phép chưng cất và chưng tinh luyện để nhận được chúng ở dạng nguyên chất.

4. 10 NHỮNG TÍNH CHẤT TỔNG HỢP HOẶC KẾT HỢP (CÒN ĐƯỢC GỌI LÀ TÍNH CHẤT COLLIGATIVE) CỦA DUNG DỊCH

Định nghĩa: Một tính chất vật lý y được gọi là tính chất tổng hợp hoặc tính chất colligative nếu giá trị đo được của nó đối với dung dịch loãng tỷ lệ với phần mol x_2 của chất tan, nghĩa là:

$$y = k x_2$$

Tính chất tổng hợp được sử dụng để xác định khối lượng phân tử của chất tan. Những tính chất này đòi hỏi dung dịch phải đủ loãng để có thể được coi là dung dịch lý tưởng.

4. 10.1 SỰ HOÀ TAN RẮN VÀ KHÍ TRONG LỎNG

Sự hoà tan rắn và khí trong lỏng phụ thuộc vào bản chất chất tan (rắn, khí), dung môi, áp suất khí trên lỏng p, nhiệt độ T và nồng độ của các chất tan khác. Về mặt bản chất dung môi và chất tan, người ta chỉ tìm được quy luật đơn giản: một chất dễ hoà tan trong một chất giống nó, ví dụ như một chất phân cực HCl dễ hoà tan trong một chất phân cực khác H_2O , kim loại – trong kim loại, phi kim – trong phi kim, dầu trong etxăng v.v...Áp suất ít ảnh hưởng đến sự hoà tan rắn trong lỏng.

a) Ảnh hưởng của áp suất tới sự hoà tan của khí trong lỏng

Nồng độ bão hoà c_i [g/l] của một cấu tử chất tan i nào đó được gọi là độ hoà tan của cấu tử đó. Nó thường được biểu diễn bằng gram/lít. Đối với dung dịch loãng độ hoà tan tỷ lệ với phần mol. Ảnh hưởng của áp suất tới độ hoà tan của rắn hoặc khí trong lỏng tuân theo định luật Henry.

Có thể rút ra định luật Henry một cách đơn giản dựa trên việc xét cân bằng nhiệt động. Nếu trên dung dịch có một hỗn hợp khí và thành phần của mỗi khí trong hai pha: lỏng và khí là như nhau thì, đối với cấu tử i ta có thể viết:



Hằng số cân bằng của quá trình này : $K = \frac{c_i}{p_i}$

Do đó

$$c_i = K_H' p_i \text{ hoặc } x_i = K_H' p_i \quad (4.5')$$

Như ta đã thấy, phương trình (4.5) và (4.5') là biểu thức toán của định luật Henry. Định luật này được phát biểu như sau:

Ở nhiệt độ cố định, khối lượng của khí ít tan hoà tan trong một chất lỏng đã cho tỷ lệ thuận với áp suất hơi riêng phần của nó.

Có thể rút ra định luật Henry bằng các cách khác nhau. Ở đây, để tham khảo, đưa ra thêm một trong những cách đó. Giả sử nồng độ chất tan được ký hiệu là c_2

$$c_2 = \frac{m_2}{V} \approx \frac{n_2 M_2}{\frac{n_1 M_1}{\rho \cdot 1000}} \approx \frac{n_2 M_2 1000 \rho}{n_1 M_1}$$

trong đó:

m_2 – khối lượng chất tan trong dung dịch;

V – thể tích của dung dịch;

ρ – tỷ khối hoặc khối lượng riêng của dung dịch đo bằng g/cm³;

Giá trị n_2 nhỏ, nên:

$$c_2 \approx \underbrace{\frac{M_2 1000 \rho}{M_1}}_{\downarrow} x_2$$

Đây là một hằng số.

Mặt khác, đối với chất tan 2 và dung dịch loãng có thể viết biểu thức định luật Henry:

$$p_2 = K_H x_2$$

Thay $x_2 = \frac{M_1}{M_2 1000 \rho} c_2$ vào biểu thức trên, ta được:

$$p_2 = K_H \frac{M_1}{M_2 1000 \rho} c_2 \Rightarrow c_2 = \frac{M_2 1000 \rho}{K_H M_1} p_2, \text{ nếu ký hiệu } \frac{M_2 1000 \rho}{K_H M_1} = k \text{ thì:}$$

$$c_2 = k p_2$$

Biểu thức trên là định luật Henry nhận được từ thực nghiệm.

Về mặt lý thuyết định luật Henry được rút ra như sau. Giả sử cấu tử i trong một khí tiếp xúc với một thể lỏng. Nó hoà tan một phần trong lỏng. Ở cân bằng và ở nhiệt độ đã cho:

$$\mu_i^g = \mu_i^l, \text{ hoặc cụ thể là } \mu_i^g = \mu_{i0}^g + RT \ln f_i = \mu_{i0}^l + RT \ln a_i$$

CÂN BẰNG PHA VÀ DUNG DỊCH

197

Nếu áp suất không lớn có thể coi khí là lý tưởng và $f_i = p_i$, khi đó:

$$\ln \frac{a_i}{p_i} = \frac{\mu_{i,0}^g - \mu_{i,0}^l}{RT} = C^c \text{ ở nhiệt độ đã cho}$$

Nếu dung dịch là lý tưởng thì $a_i = x_i$ và $x_i = k_i p_i$, trong đó k_i là hệ số hoà tan khí i ở nhiệt độ được xét. Trong trường hợp riêng biệt, khi độ hoà tan nhỏ và dung dịch là loãng thì, nếu ký hiệu n_i là

số mol của dung môi, ta có: $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \cong \frac{n_i}{n_1} = \frac{m_i M_1}{M_i m_1}$, trong đó M là khối lượng phân tử, còn

m_i là khối lượng của chất i trong dung dịch. Từ đó:

$$m_i = \frac{M_i m_1 x_i}{M_1}, \text{ nếu thay } x_i = k_i p_i, \text{ ta được:}$$

$$m_i = \frac{M_i m_1}{M_1} k_i p_i \Rightarrow m_i = k' p_i$$

Biểu thức cuối cùng vừa nhận được cũng chính là biểu thức của định luật Henry.

Định luật này chỉ đúng khi áp suất không lớn, nếu không thì khí không được coi là khí lý tưởng nữa và khi đó thay vào chỗ áp suất p phải dùng fugat f . Trong trường hợp chung khí thực trên dung dịch không lý tưởng phải viết:

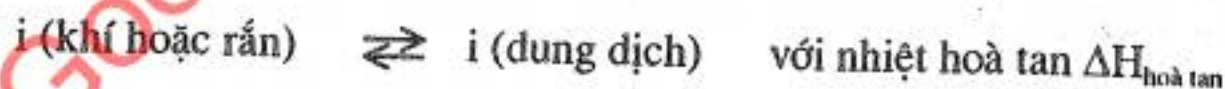
$$\ln \frac{f_i}{a_i} = \frac{\mu_{i,0}^k - \mu_{i,0}^l}{RT}, \text{ từ đó rút ra:}$$

$$f_i = K_{H,i} a_i, \text{ với } K_{H,i} \text{ là hằng số ở nhiệt độ đã cho.}$$

Nếu $a_i = 1$ (dung dịch chuẩn), thì $K_{H,i} = f_{i,0}$ là fugat của khí cân bằng với dung dịch chuẩn.

b) Ảnh hưởng của nhiệt độ tới độ hoà tan và phương trình Schreder

Giả sử có một cấu tử i (khí hoặc rắn) hoà tan trong một chất lỏng. Phương trình biểu diễn trạng thái cân bằng của dung dịch bão hoà và khí (hoặc rắn) được viết như sau:



Nếu ký hiệu độ hoà tan của cấu tử i bằng x_i (nhắc lại độ hoà tan của cấu tử i bằng nồng độ bão hoà của nó), có thể viết biểu thức hằng số cân bằng khi coi dung dịch là lý tưởng.

$$K = \frac{x_i \text{ (trong dung dịch)}}{x_i \text{ (rắn, khí)} = 1}$$

theo phương trình đẳng áp Van't Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{d \ln x_i}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{hoà tan}}}{RT^2}$$

Có thể hình dung quá trình hoà tan gồm hai quá trình nối tiếp:

– nóng chảy chất rắn (hoặc ngưng tụ khí) và;

– trộn lẫn hai chất lỏng;

Đối với hoà tan khí:

$$\Delta H_{\text{hoà tan}} = \Delta H_{\text{ngưng tụ}} + \Delta H_{\text{trộn lẫn}}$$

Trong trường hợp hoà tan chất rắn trong chất lỏng:

$$\Delta H_{\text{hoà tan}} = \Delta H_{\text{nóng chảy}} + \Delta H_{\text{trộn lẫn}}$$

Nếu dung dịch là lý tưởng $\Delta H_{\text{trộn lẫn}} = 0$.

Khi đó ta có thể viết lại phương trình đẳng áp Van't Hoff áp dụng cho trường hợp này:

$$\frac{d \ln x_i}{dT} = \frac{L_i}{RT^2} \quad (4.17)$$

Phương trình (4.17) được gọi là *phương trình Schreder*, trong đó L_i là nhiệt nóng chảy mol hoặc nhiệt ngưng tụ mol của cấu tử i nguyên chất. Nếu trong khoảng nhiệt độ nhất định mà L_i là hằng số thì có thể lấy tích phân từ nhiệt độ nóng chảy (hoặc ngưng tụ) của cấu tử i nguyên chất tới nhiệt độ T của dung dịch ứng với độ hoà tan x_i

$$\int_{x_i=1}^{x_i} d \ln x_i = \frac{L_i}{R} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln x_i = \frac{L_i}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (4.18)$$

Phương trình (4.18) cho phép xác định độ hoà tan của cấu tử i .

4.10.2 ĐỘ GIẢM ÁP SUẤT HƠI BẢO HOÀ CỦA DUNG MÔI TRÊN DUNG DỊCH

Đối với dung dịch loãng, định luật Raoult áp dụng cho dung môi được viết như sau:

$$p_1 = p_1^0 x_1 = p_1^0 (1 - x_2)$$

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2$$

$$p = p_0 \cdot x_{\text{dm}}$$

$$x_{\text{dm}} = \frac{\text{lượng dung môi}}{\text{dung dịch}}$$

Trong trường hợp nhiều chất tan:

$$p_1 = p_1^0 [1 - (x_2 + x_3 + x_4 + \dots)]$$

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \sum_{i=1} x_i \quad (4.19)$$

Độ giảm tương đối áp suất hơi bão hoà của dung môi trên một dung dịch bằng phần mol của chất tan trong dung dịch. Độ giảm này càng lớn khi nồng độ của chất tan càng lớn. Nếu chất tan không bay hơi thì $p_1 = P$, trong đó P là áp suất tổng cộng.

4.10.3 ĐỘ GIẢM ĐIỂM ĐÔNG ĐẶC (HOẶC KẾT TINH) VÀ ĐỘ TĂNG ĐIỂM SÔI CỦA DUNG DỊCH

Trong trường hợp chất tan không bay hơi và không kết tinh thì phương trình Schreder viết cho dung môi như sau:

$$\ln x_1 = \frac{L_1}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

Phương trình vừa được viết cho thấy nhiệt độ đông đặc (kết tinh) và nhiệt độ sôi của dung dịch khác nhiệt độ đó của dung môi nguyên chất. Ta xét giản đồ nêu lên sự phụ thuộc giữa p và T trong trường hợp chất tan không bay hơi và không kết tinh trên hình 4.31.

Tất cả các chất lỏng nguyên chất hoặc dung dịch sôi ở nhiệt độ mà áp suất hơi bão hoà của chúng bằng áp suất bên ngoài (áp suất bên ngoài thường là áp suất khí quyển). Nếu xét các dung dịch với các nồng độ $x_3 > x_2 \dots$ chứa chất tan không bay hơi trong dung môi bay hơi thì công thức (4.18) và hình 4.31a cho thấy, ở áp suất nhất định, nhiệt độ bắt đầu sôi của dung dịch bao giờ cũng lớn hơn nhiệt độ sôi của dung môi nguyên chất cũng ở áp suất như vậy, nghĩa là $T_{sôi}(x_3) > T_{sôi}(x_2) \dots > T_{sôi}(\text{dung môi nguyên chất}) = T_0$. Đường cong đậm AB trên hình 4.31b biểu diễn áp suất hơi bão hoà của dung môi rắn nguyên chất như là hàm của nhiệt độ. Dung môi bắt đầu kết tinh khi áp suất hơi bão hoà trên tinh thể bằng áp suất hơi bão hoà trên dung dịch. Từ hình 4.26b cũng thấy được là dung dịch đông đặc ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ đông đặc của dung môi nguyên chất nên ta có $T_0 > T_{kết tinh}(x_1) > T_{kết tinh}(x_2) \dots$. Độ tăng điểm sôi (độ hạ điểm kết tinh) tỷ lệ thuận với nồng độ chất tan trong dung dịch và ta có thể viết:

$$\left. \begin{aligned} \Delta T_{sôi} &= E m \\ \Delta T_{kết tinh} &= K m, \end{aligned} \right\}$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta T_s &= k_s [\text{molal}] \\ \Delta T_d &= k_d [\text{molal}] \end{aligned} \right\} (4.20)$$

trong đó:

E được gọi là hằng số nghiệm sôi;

K được gọi là hằng số nghiệm lạnh;

m – nồng độ molal, số mol chất tan trong 1000 g dung môi.

Bây giờ ta tìm biểu thức cho E và K .

$$\ln x_1 = \frac{L_1}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

Khi còn hai cấu tử thì hệ lỏng sôi ở nhiệt độ sôi không đổi. Khi một lớp hoàn toàn bốc hơi thì quá trình sôi ngưng lại và nhiệt độ sôi tăng tới nhiệt độ sôi của cấu tử còn lại trong bình. Người ta sử dụng hiện tượng giảm nhiệt độ sôi của hỗn hợp lỏng - lỏng tạo từ các cấu tử hoàn toàn không tan lẫn vào nhau để chưng cất theo hơi nước.

4. 11. 2 CHUNG CẤT THEO HƠI NƯỚC

Nhiều hợp chất hữu cơ phân huỷ khi được nung nóng tới nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ sôi bình thường của chúng. Trong trường hợp này không thể nhận được chất nguyên chất bằng cách chưng cất chúng ở áp suất khí quyển. Nếu những chất như vậy hoà tan trong nước như:

$C_6H_5SO_3H$ - axit sunfobenzoic; $(NO_2)_2CH_2$ - dinitrometan; $COBr_2$ - bromua carbonyl
 C_6H_4IOH - iot phenol; $(NO_2)_2C_{10}H_6$ dinitronaphtalen; $C_6H_2(OH)Cl_3$ - triclophenol

thì người ta chưng cất chúng bằng cách chọn áp suất sao cho nhiệt độ sôi của chúng thấp hơn nhiệt độ phân huỷ của chúng và chưng cất những chất như vậy theo hơi nước. Khi đó hệ lỏng sôi ở nhiệt độ thấp hơn 373K. Nếu coi hỗn hợp khí trên lỏng là lý tưởng thì áp suất của khí bất kỳ trong hỗn hợp khí bằng phần mol của nó nhân với áp suất tổng cộng của hỗn hợp, nghĩa là:

a) sự tăng điểm sôi của dung dịch loãng; b) sự hạ điểm kết tinh của dung dịch loãng.

Bây giờ ta tính lượng nước m_{H_2O} tối thiểu cần để chưng cất 1 kg chất x nào đó (trong dung dịch nước). Ta ký hiệu $x_2 + x_3 + \dots = x$, khi đó $x_1 = 1 - x$ và $\ln x_1 = \ln(1 - x)$. Vì x nhỏ (dung dịch loãng), nên có thể khai triển $\ln(1 - x)$ thành chuỗi như sau:

$$y_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_x}; \quad n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{m_{H_2O}}{18} \quad \text{và} \quad y_x = \frac{x}{\frac{m_{H_2O}}{18} + x} = \frac{x}{\frac{m_{H_2O}}{18} + x} \approx \frac{x}{\frac{m_{H_2O}}{18}} = \frac{18x}{m_{H_2O}}$$

$$\frac{y_{H_2O}}{y_x} = \frac{m_{H_2O}}{18} \frac{M_x}{x} = \frac{m_{H_2O}}{18} \frac{M_x}{x} = \frac{18}{\Delta T} \frac{p_{H_2O}^0}{p_x^0} \quad \text{với} \quad \Delta T = T - T_0 \text{ là nhỏ, nên } T_0 T \approx T_0^2 \text{ và}$$

Nếu cần chưng cất 1 kg chất x nào đó, nghĩa là $\frac{m_x}{M_x} = 1$ kg, theo hơi nước thì lượng nước tối thiểu m_{H_2O} cần để tiến hành chưng cất như vậy được tính theo công thức:

$$\text{Đối với quá trình sôi: } L_{\text{ngưng tụ}} < 0 \Rightarrow \frac{p_{H_2O}^0}{p_x^0} > \frac{18}{M_x} \quad (4.23)$$

Đối với quá trình đông đặc (kết tinh): $L_{\text{nóng chảy}} > 0 \Rightarrow T < T_0$ nên có thể viết biểu thức

4. 12. ĐỊNH LUẬT PHÂN BỐ NERNST VÀ ỨNG DỤNG ĐỊNH LUẬT NÀY VÀO SỰ CHIẾT

4. 12. 1 ĐỊNH LUẬT PHÂN BỐ

$$\Delta T = |T - T_0| = \frac{RT_0^2}{L_1} x = \frac{RT_0^2}{\ell M_1} x,$$

Xét một hệ cân bằng gồm hai lớp các chất lỏng không tan lẫn vào nhau. Khi đưa chất thứ ba vào hệ mới. Nếu số mol của chất tan bằng n thì, theo định nghĩa về nồng độ molal $n = m$ là số được gọi là molal/1000g dung môi nên định luật này được thiết lập vào năm 1890 nên định luật này được gọi là

$$x = \frac{n}{n + \frac{1000}{M_1}} = \frac{m}{m + \frac{1000}{M_1}} \text{ vì } m \text{ nhỏ nên có thể viết:}$$

$$x = \frac{mM_1}{1000}. \text{ Đặt giá trị } x \text{ này vào biểu thức cho } \Delta T = |T - T_0|, \text{ ta có:}$$

$$\Delta T = \frac{RT_0^2 m M_1}{\ell M_1 1000} = \frac{RT_0^2 m}{1000 \ell} \Rightarrow$$

$$K \text{ (hoặc } E) = \frac{RT_0^2}{1000 \ell} \quad (4.21)$$

Phương pháp dựa trên độ giảm nhiệt độ kết tinh của dung dịch so với nhiệt độ kết tinh của dung môi nguyên chất được gọi là *phương pháp nghiệm lạnh* (còn được gọi là *nghiệm hàn*), còn phương pháp dựa trên độ tăng điểm sôi của dung dịch so với nhiệt độ sôi của dung môi nguyên chất được gọi là *phương pháp nghiệm sôi* (*nghiệm phí*).

Nếu ký hiệu:

khối lượng của dung môi là G ,
1000

khối lượng của chất tan là g
 mM_1 ,

trong đó m là nồng độ molal của dung dịch, M – khối lượng phân tử của chất tan thì:

$$m = \frac{1000g}{MG}, \text{ do đó:}$$

$$\Delta T = K \frac{1000g}{MG} \Rightarrow M = K \frac{1000g}{\Delta TG} \quad (4.22)$$

Biểu thức (4.22) cho phép xác định trọng lượng phân tử của chất tan theo độ hạ điểm kết tinh của dung dịch chứa chất tan đó. Tương tự, cũng có thể xác định trọng lượng phân tử của chất tan theo độ tăng điểm sôi. Cần lưu ý là kết quả của phép xác định như vậy chỉ đúng khi không có sự liên hợp và phân ly và phương pháp nghiệm lạnh cho kết quả chính xác hơn phương pháp nghiệm sôi.

4.11 CÂN BẰNG LỎNG – HƠI CỦA HỆ HAI CẤU TỬ HOÀN TOÀN KHÔNG TAN LẮN

Có thể lấy các hệ sau:

H_2O – rượu amylic (pentalic)

H_2O – benzen

H_2O – $CHBr_3$

làm ví dụ về hệ gồm hai cấu tử hoàn toàn không tan lẫn

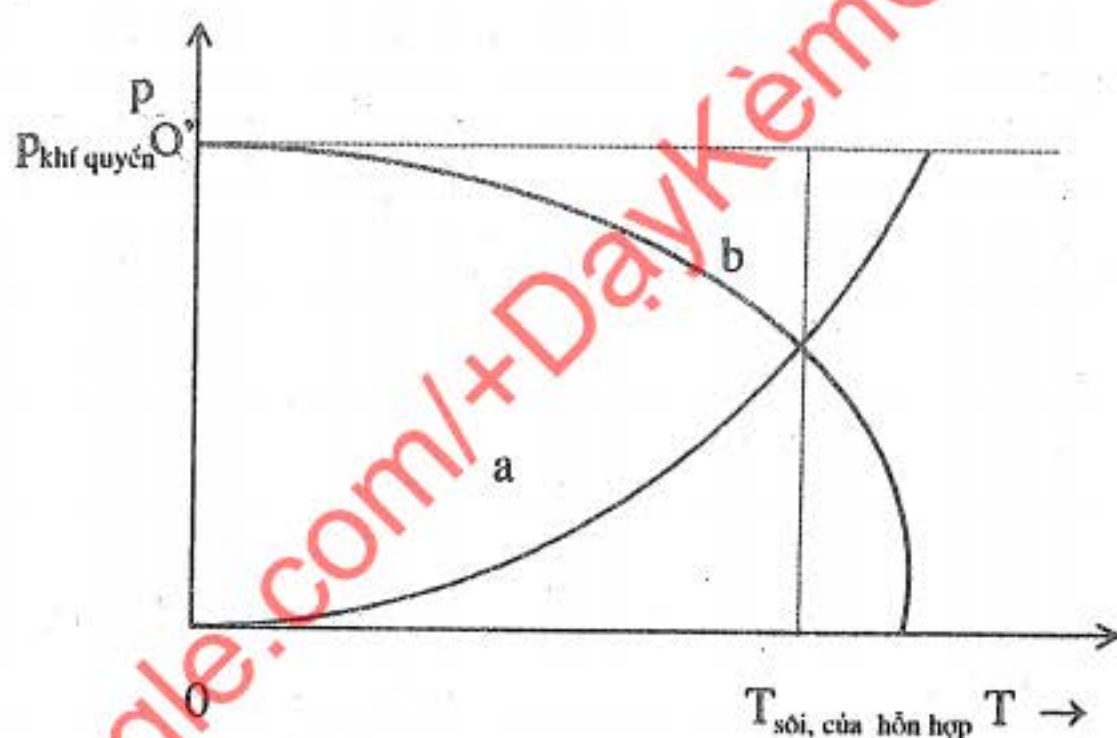
4.11.1 ÁP SUẤT HƠI TRÊN HỆ LỎNG GỒM HAI CẤU TỬ HOÀN TOÀN KHÔNG TAN LẤN

Nếu hai chất lỏng không tan lẫn thì, ở nhiệt độ xác định, áp suất hơi bão hoà của từng cấu tử trên dung dịch bằng áp suất hơi bão hoà của chất lỏng đó nguyên chất, còn áp suất hơi bão hoà tổng cộng P bằng tổng áp suất hơi của hai chất lỏng nguyên chất cũng ở nhiệt độ đó, nghĩa là:

$$p_i = p_i^0 \text{ và do đó } P = p_1^0 + p_2^0$$

Thành phần hơi không phụ thuộc vào thành phần lỏng và nếu ký hiệu thành phần hơi của cấu tử thứ hai bằng y như thường làm, thì thành phần của từng cấu tử đó được xác định bằng các biểu thức sau:

$$y = \frac{p_2^0}{p_1^0 + p_2^0} \text{ và thành phần của cấu tử thứ nhất } 1-y = \frac{p_1^0}{p_1^0 + p_2^0}$$



Hình 4. 32 Nhiệt độ sôi của hệ hai cấu tử hoàn toàn không tan lẫn .

Do áp suất tổng cộng trên lỏng P lớn hơn áp suất hơi của từng cấu tử nguyên chất $p_A < P > p_B$, nên nhiệt độ sôi của hệ lỏng nhỏ hơn nhiệt độ sôi của cấu tử có nhiệt độ sôi thấp nhất. Nhiệt độ sôi của hệ như vậy có thể được xác định được bằng phương pháp đồ thị như trên hình 4. 32, nghĩa là đầu tiên dựng đường cong a đồ thị $p - T$ cho một cấu tử, sau đó tại điểm giá trị áp suất bằng áp suất khí quyển lấy gốc tọa độ mới (điểm O') dựng đồ thị $p - T$ cho cấu tử thứ hai với áp suất hơi của cấu tử này trên hệ lỏng tăng theo chiều ngược lại trên đồ thị. Cũng dễ hiểu là nếu lấy điểm cắt hai đường cong đó dóng xuống trục hoành thì điểm cắt với trục hoành cho ta nhiệt độ sôi của hệ như vậy.

Khi còn hai cấu tử thì hệ lỏng sôi ở nhiệt độ sôi không đổi. Khi một lớp hoàn toàn bốc hơi thì quá trình sôi ngưng lại và nhiệt độ sôi tăng tới nhiệt độ sôi của cấu tử còn lại trong bình. Người ta sử dụng hiện tượng giảm nhiệt độ sôi của hỗn hợp lỏng – lỏng tạo từ các cấu tử hoàn toàn không tan lẫn vào nhau để chưng cất theo hơi nước.

4.11.2 CHUNG CẤT THEO HƠI NƯỚC

Nhiều hợp chất hữu cơ phân huỷ khi được nung nóng tới nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ sôi bình thường của chúng. Trong trường hợp này không thể nhận được chất nguyên chất bằng cách chưng cất chúng ở áp suất khí quyển. Nếu những chất như vậy hoà tan trong nước như:

$C_6H_5SO_3H$ – axit sunfobenzoic; $(NO_2)_2CH_2$ – dinitrometan; $COBr_2$ – bromua carbonyl
 C_6H_4IOH – iot phenol; $(NO_2)_2C_{10}H_6$ dinitronaphtalen; $C_6H_2(OH)Cl_3$ – triclophenol

thì người ta chưng cất chúng bằng cách chọn áp suất sao cho nhiệt độ sôi của chúng thấp hơn nhiệt độ phân huỷ của chúng và chưng cất những chất như vậy theo hơi nước. Khi đó hệ lỏng sôi ở nhiệt độ thấp hơn 373K. Nếu coi hỗn hợp khí trên lỏng là lý tưởng thì áp suất của khí bất kỳ trong hỗn hợp khí bằng tích phần mol của nó nhân với áp suất tổng cộng của hỗn hợp, nghĩa là:

$$p_{H_2O}^o = P y_{H_2O}; \quad p_x^o = P y_x$$

Bây giờ ta tính lượng nước m_{H_2O} tối thiểu cần để chưng cất 1 kg chất x nào đó theo hơi nước.

$$y_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_x}; \quad n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{m_{H_2O}}{18} \quad \text{và} \quad y_x = \frac{n_x}{n_{H_2O} + n_x}; \quad n_x = \frac{m_x}{M_x}, \text{ nên}$$

$$\frac{y_{H_2O}}{y_x} = \frac{\frac{m_{H_2O}}{18} M_x}{m_x} = \frac{p_{H_2O}^o}{p_x^o}; \quad \frac{m_{H_2O}}{m_x} = \frac{18}{M_x} \frac{p_{H_2O}^o}{p_x^o}.$$

Nếu cần chưng cất 1 kg chất x nào đó, nghĩa là $m_x = 1$ kg, theo hơi nước thì lượng nước tối thiểu m_{H_2O} cần để tiến hành chưng cất như vậy được tính theo công thức:

$$m_{H_2O} = \frac{p_{H_2O}^o}{p_x^o} \frac{18}{M_x} \quad (4.23)$$

4.12 ĐỊNH LUẬT PHÂN BỐ NERNST VÀ ÁP DỤNG ĐỊNH LUẬT NÀY VÀO SỰ CHIẾT

4.12.1 ĐỊNH LUẬT PHÂN BỐ

Xét một hệ cân bằng gồm hai lớp các chất lỏng không tan lẫn vào nhau. Khi đưa chất thứ ba vào hệ này thì các hạt của chất thứ ba sẽ phân bố giữa hai lớp lỏng theo một định luật được gọi là *định luật phân bố* được Nernst thiết lập vào năm 1890 nên định luật này được gọi là

định luật phân bố Nernst. Nếu ký hiệu thế hoá (hoặc thế đẳng áp mol) của cấu tử thứ ba trong pha thứ nhất bằng μ_3' , thế hoá cũng của cấu tử này trong pha thứ hai là μ_3'' thì ta có thể viết:

$$\mu_3' = \mu_3^{\circ'} + RT \ln x_3' \quad \text{và} \quad \mu_3'' = \mu_3^{\circ''} + RT \ln x_3''$$

Ở trạng thái cân bằng $\mu_3' = \mu_3''$, nên

$$\mu_3' = \mu_3^{\circ'} + RT \ln x_3' = \mu_3^{\circ''} + RT \ln x_3'' = \mu_3'' \Rightarrow \mu_3^{\circ''} - \mu_3^{\circ'} = RT \ln \frac{x_3'}{x_3''}$$

$$\ln \frac{x_3'}{x_3''} = \frac{\mu_3^{\circ''} - \mu_3^{\circ'}}{RT} \Rightarrow \frac{x_3'}{x_3''} = e^{\frac{\mu_3^{\circ''} - \mu_3^{\circ'}}{RT}}$$

Ở nhiệt độ xác định vế phải của biểu thức vừa nhận được là một hằng số nên vế trái cũng phải là một hằng số và hằng số này được ký hiệu là k , khi đó

$$\frac{x_3'}{x_3''} = k \quad (4.24)$$

Biểu thức (4.24) là biểu thức toán của định luật phân bố. Định luật này được phát biểu như sau:

Ở nhiệt độ nhất định, một chất phân bố giữa hai pha và có thành phần phân tử như nhau trong những pha đó thì, trong hệ cân bằng lý tưởng, tỷ số nồng độ cân bằng của chất không tham gia tương tác hoá học với các pha là đại lượng không đổi.

Hằng số k được gọi là hệ số phân bố và đối với hệ lý tưởng, hệ số này chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ. Trong trường hợp hệ thực thì k phụ thuộc cả vào áp suất và các chất khác nữa. Nếu đưa một số chất vào hệ hai pha cân bằng lý tưởng thì ở nhiệt độ nhất định mỗi một trong những chất đó phân bố giữa hai pha phù hợp với hệ số phân bố của nó. Định luật phân bố được phát biểu ở dạng trên đúng khi:

- nồng độ chất i phân bố trong mỗi pha không lớn;
- chất không gây nên thay đổi đáng kể đến độ tan lẫn của hai pha lỏng cân bằng.

Nếu chất phân bố giữa hai pha lỏng phân ly hoặc liên hợp trong một hoặc trong cả hai pha thì biểu thức của định luật phân bố sẽ khác.

Ví dụ: Nếu chất có công thức phân tử ở dạng chung CA phân ly trong pha 1 và liên hợp trong pha 2 thì định luật phân bố có dạng:

$$k = \frac{c_1(1-\alpha)}{\sqrt[n]{c_2}},$$

trong đó α là độ phân ly chất CA trong pha 1, n – số đơn phân tử chất này liên hợp thành phức liên hợp trong pha 2 và $n = \frac{M_2}{M_1}$. Ở đây M_2 là khối lượng phân tử chất CA trong pha 2, còn M_1 –

khối lượng phân tử CA trong pha 1. Trong trường hợp chất không phân ly và không liên hợp thì $\alpha = 0$, $n = 1$ và $k = \frac{c_1}{c_2}$. Nếu chất chỉ liên hợp trong pha 2, không phân ly trong pha 1 thì biểu thức của định luật phân bố sẽ là:

$$k = \frac{c_1}{\sqrt[n]{c_2}}$$

Trên thực tế định luật phân bố áp dụng cho dung dịch khá đặc, nghĩa là cho các dung dịch thực nhưng vì hệ số phân bố được xác định bằng tỷ số của hai nồng độ, nên lệch khác so với dung dịch lý tưởng bù trừ nhau. Định luật phân bố Nernst cho phép, dựa trên giá trị hệ số phân bố của một chất nhất định, xác định độ phân ly hoặc độ liên hợp của chất này trong dung môi nhất định, tính hằng số cân bằng của phản ứng xảy ra trong một pha.

4. 12. 2 ÁP DỤNG ĐỊNH LUẬT PHÂN BỐ VÀO SỰ CHIẾT

Định nghĩa: Rút một chất nào đó ra từ hỗn hợp bằng dung môi tương ứng được gọi là chiết.

Dựa trên định luật phân bố có thể tìm được điều kiện chiết có lợi nhất. Định luật phân bố cho thấy, bằng một dung môi nhất định, có thể rút chất ra khỏi hỗn hợp trọn vẹn hơn cả nếu không dùng ngay toàn bộ thể tích dung môi để chiết mà chia nó thành những phần nhỏ rồi dùng từng phần nhỏ đó tuần tự tiến hành chiết liên tiếp. Thật vậy, nếu ký hiệu:

V_1 là thể tích của dung môi thứ nhất chứa m_0 (kg) chất tan,

V_2 – thể tích của dung môi thứ hai,

x_1 – lượng chất còn lại trong dung môi 1 sau lần chiết thứ nhất.

Khi đó: $m_0 - x_1$ là lượng chất chuyển sang dung môi thứ hai. Nếu không có sự phân ly hoặc tổ hợp thì nồng độ cân bằng được xác định như sau:

$$c_1 = \frac{x_1}{V_1}; \quad c_2 = \frac{m_0 - x_1}{V_2}$$

Theo định luật phân bố:

$$k = \frac{c_1}{c_2} = \frac{x_1}{V_1} \cdot \frac{V_2}{(m_0 - x_1)} \Rightarrow kV_1m_0 - kV_1x_1 = x_1V_2 \Rightarrow kV_1m_0 = x_1(V_2 + kV_1) \text{ và:}$$

$$x_1 = \frac{kV_1m_0}{V_2 + kV_1}$$

Sau khi tách dung dịch thứ hai khỏi dung dịch thứ nhất, ta lại đổ V_2 – lượng dung môi thứ hai vào dung dịch thứ nhất thì lượng chất cần chiết chuyển sang dung môi thứ hai bằng $x_1 - x_2$ và trong dung môi thứ nhất còn x_2 (kg) sau lần chiết thứ hai. Tương tự, nồng độ cân bằng của hai pha được xác định bởi các biểu thức:

$$c_1 = \frac{x_2}{V_1}; \quad c_2 = \frac{x_1 - x_2}{V_2}$$

So với lần trước x_1 được thay bằng x_2 , còn m_0 được thay bằng x_1 , do đó:

$$x_2 = \frac{kV_1 x_1}{V_2 + kV_1} \text{ và sau khi thay giá trị } x_1 \text{ bằng } \frac{kV_1 m_0}{V_2 + kV_1} \text{ vào biểu thức cho } x_2 \text{ ta được}$$

$$x_2 = m_0 \left(\frac{kV_1}{V_2 + kV_1} \right)^2$$

Với lập luận như vậy có thể viết biểu thức cho trường hợp chiết n lần. Khi đó, lượng chất x_n còn lại trong dung môi 1 sau lần chiết thứ n được xác định bởi biểu thức:

$$x_n = m_0 \left(\frac{kV_1}{V_2 + kV_1} \right)^n \quad (4.25)$$

Vì $\frac{kV_1}{V_2 + kV_1} < 1$, nên từ hệ thức viết cho x_n ta thấy là n càng lớn thì x_n càng nhỏ và càng chiết nhiều lần thì kết quả chiết từ dung môi 1 bằng dung môi 2 càng đầy đủ.

Ví dụ 4.3 về áp dụng công thức (4.25)

Hệ số phân bố iot I_2 giữa nước và sunfua carbon CS_2 bằng $k = \frac{c_{H_2O}}{c_{CS_2}} = 0,00167$. Hỏi:

Lượng iot có thể rút ra từ $2.10^{-3} m^3$ nước chứa $2.10^{-5} kg$ iot là bao nhiêu, nếu:

a) dùng $0,05.10^{-3} m^3 CS_2$ chiết một lần;

b) dùng lượng CS_2 đó chiết 5 lần.

Giải

a) Chiết một lần:

$$x_1 = 2.10^{-5} \cdot \frac{1,67.10^{-3} \times 2.10^{-3}}{1,67.10^{-3} \times 2.10^{-3} + 0,05.10^{-3}} = 0,125.10^{-5} kg$$

Như vậy là nếu chiết một lần thì lượng iot còn lại trong nước chiếm 6,25% lượng iot ban đầu.

b) Sau năm lần chiết và chia lượng dung môi dùng để chiết thành 5 phần

$$x_5 = 2.10^{-5} \left(\frac{1,67.10^{-3} \times 2.10^{-3}}{1,67.10^{-3} \times 2.10^{-3} + 0,01.10^{-3}} \right)^5 = \left(\frac{3,34 \times 10^{-3}}{3,34 \times 10^{-3} + 0,01} \right)^5$$

$$x_5 = 2.10^{-5} \cdot \left(\frac{0,00334}{0,00334 + 0,01} \right)^5 = 2.10^{-5} \times 0,25^5 = 2.10^{-5} \times 9,7656.10^{-4} = 1,953.10^{-8} kg$$

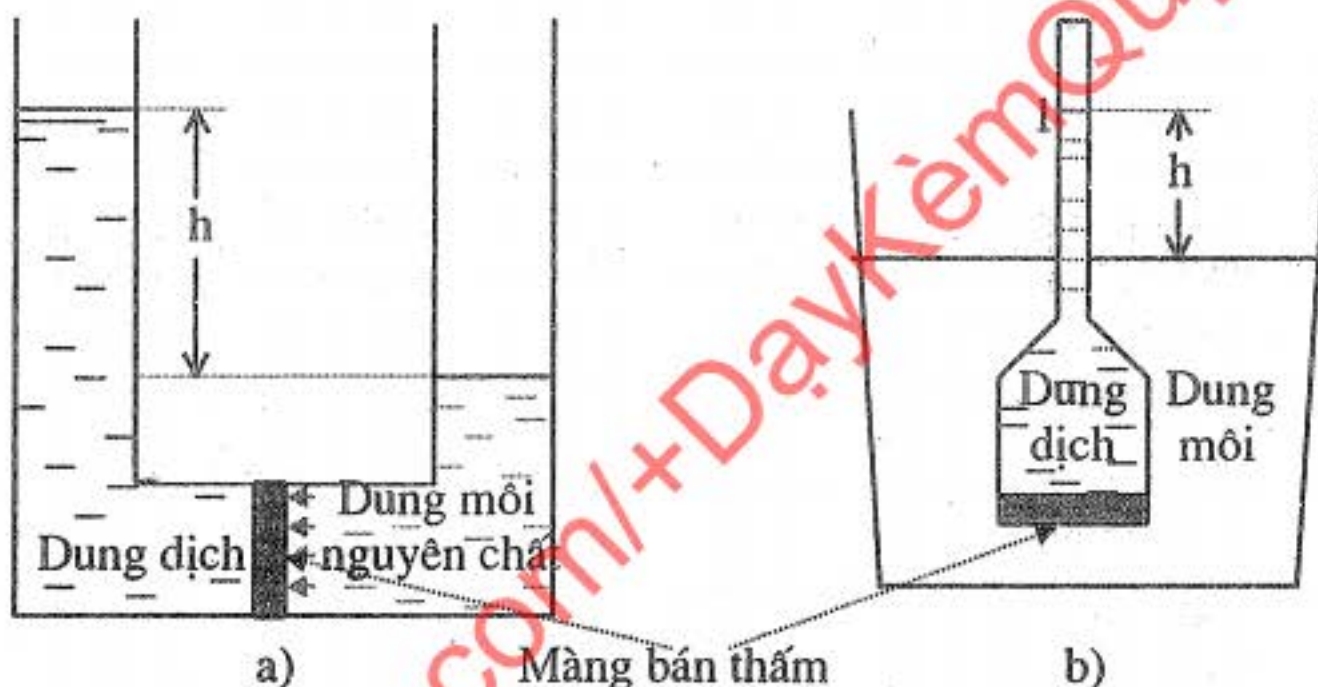
Như vậy là lượng iot còn lại sau 5 lần chiết chiếm 0,1% lượng chất ban đầu. Qua ví dụ trên ta thấy, dùng cùng một thể tích dung môi để chiết, nếu chiết làm năm lần thì thực tế có thể chiết hoàn toàn iot từ nước.

4.13 ÁP SUẤT THẨM THẤU

4.13.1 HIỆN TƯỢNG THẨM THẤU VÀ ÁP SUẤT THẨM THẤU

Lấy một bình hình chữ U và đổ dung dịch và dung môi vào hai nhánh của bình. Hai nhánh này được ngăn cách nhau bởi màng bán thấm như được biểu diễn trên hình 4.33.

Màng bán thấm cho phân tử dung môi đi qua tự do nhưng không cho các hạt chất tan đi qua. Vì nồng độ của dung môi trong dung môi lớn hơn nồng độ của nó trong dung dịch nên các phân tử dung môi đi qua màng bán thấm vào dung dịch cho tới khi áp suất thủy tĩnh của cột dung dịch có chiều cao h cân bằng với lực khuếch tán dung môi vào dung dịch.



Hình 4.33 a) Hiện tượng áp suất thẩm thấu;
b) Dụng cụ đơn giản để đo áp suất thẩm thấu.

Quá trình chuyển dung môi qua màng bán thấm được gọi là sự thẩm thấu. Áp suất thẩm thấu chính là lực trên đơn vị diện tích buộc dung môi đi qua màng bán thấm vào dung dịch. Áp suất cần phải thực hiện đối với dung dịch để cản trở sự thẩm thấu bằng áp suất thẩm thấu của dung dịch ở nhiệt độ nhất định. Do thẩm thấu, mức dung dịch trong nhánh trái (Hình 4.33a) hoặc trong bình 1 tăng (hình 4.33b) tạo thành một áp suất bổ sung cản trở thẩm thấu. Khi áp suất bổ sung được xác định bằng cột h đạt giá trị nhất định thì áp suất này làm ngừng quá trình thẩm thấu. Đối với dung dịch đường mía trong nước, để đo áp suất thẩm thấu, người ta

dùng màng bán thấm từ $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$. Để tính áp suất thẩm thấu của dung dịch loãng, Van't Hoff đã đưa ra công thức:

$$\pi = cRT = \frac{n_2 RT}{V} = \frac{m_2 RT}{M_2 V}, \quad (4.26)$$

trong đó m_2 là khối lượng chất tan, còn M_2 là khối lượng phân tử chất tan.

Có thể phát biểu về công thức (4.26) như sau:

Đối với dung dịch loãng, áp suất thẩm thấu bằng áp suất do phân tử chất tan gây nên nếu nó ở dạng khí lý tưởng chiếm thể tích bằng thể tích dung dịch.

Sử dụng phương trình (4.26) để xác định áp suất thẩm thấu, có thể tính toán trên lý thuyết các giá trị áp suất thẩm thấu của dung dịch, nếu biết nồng độ và nhiệt độ của dung dịch đó. Ngược lại, ở nhiệt độ đã cho, có thể xác định được nồng độ của dung dịch cũng như trọng lượng phân tử của chất tan.

4.13.2 Ý NGHĨA CỦA ÁP SUẤT THẨM THẤU

Đối với hoạt động sống của động và thực vật, sự thẩm thấu có ý nghĩa lớn. Các quá trình tiếp thu thức ăn, trao đổi chất gắn chặt với độ thẩm thấu khác nhau của nước và các chất tan qua thành tế bào của các cơ thể sống. Sự thẩm thấu cũng làm cho nước dâng lên được theo thân cây, tăng trưởng tế bào và các hiện tượng khác nữa. Trong các tế bào thực vật nước được hút từ đất và áp suất thẩm thấu trong quá trình hút như vậy đạt tới 15 – 20 atm., còn ở một số thực vật ở vùng sa mạc và đất nhiễm mặn – tới 170 atm. Cần lưu ý hiện tượng *plasmoliz* và *turgor*. Ta giải thích hai hiện tượng này, nêu ra nguyên nhân gây nên những hiện tượng đó. Nếu đặt tế bào vào dung dịch có nồng độ bằng nồng độ *jus* (nước trong tế bào) của tế bào thì trạng thái tế bào không thay đổi do áp suất thẩm thấu trong tế bào và trong dung dịch như nhau. Những dung dịch như vậy mà ở nồng độ và nhiệt độ như nhau có áp suất thẩm thấu như nhau được gọi là các dung dịch *isotonic*. Trong các dung dịch muối nồng độ cao có thể thấy được là tế bào bị dúm lại (hiện tượng này được gọi là *plasmoliz*) mà nguyên nhân là tế bào bị mất nước do nước đi từ tế bào vào dung dịch bên ngoài nồng độ cao hơn. Khi đó, áp suất thẩm thấu của dung dịch bên ngoài lớn hơn bên trong tế bào và dung dịch được gọi là *hypertonic*. Nếu đặt tế bào vào dung dịch có nồng độ thấp hơn nồng độ *jus* tế bào thì nước được hút vào tế bào. Kết quả là thể tích tế bào tăng và tế bào ở trạng thái căng hoặc được gọi là *turgor*. Điều này được giải thích là áp suất thẩm thấu của dung dịch bên ngoài thấp và dung dịch này được gọi là *hypotonic*. Sự thẩm thấu đóng vai trò quan trọng trong đời sống của các cơ thể động vật. Áp suất thẩm thấu trong máu, trong limpho và trong các tế bào của con người đạt tới giá trị 7,7 atm. Cơ thể con người có khả năng giữ áp suất thẩm thấu ở mức không đổi. Khi thay đổi áp suất thẩm thấu cơ thể có xu hướng khôi phục lại áp suất đó. Ví dụ như ta ăn một lượng lớn những chất tan như muối, đường thì áp suất thẩm thấu

thay đổi. Nhu cầu của cơ thể đưa áp suất thẩm thấu tới mức bình thường gây nên cảm giác khát nước.

Như ta đã biết, để bảo quản thực phẩm, người ta sử dụng một lượng đường hoặc muối lớn để bảo quản thực phẩm. Trong trường hợp này, do nồng độ của dung dịch lớn, các vi khuẩn bị plasmoliz nên không thể sống được trong điều kiện như vậy.

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

BÀI TẬP CHƯƠNG 4

1. Ở 1 atm nước sôi ở 100°C , nhiệt hoá hơi là $2249,25\text{J/g}$, thể tích riêng $V_l = 1\text{ ml/g}$, $V_h = 1656\text{ ml/g}$. Xác định nhiệt độ sôi ở 3 atm.

Đáp số: $T_{\text{sôi, nước}} = 155,67^{\circ}\text{C}$

$$\Delta T = \frac{T \cdot \Delta V}{985\text{L}}, \Delta P$$

2. Áp suất hơi của axit xyanhydric HCN phụ thuộc nhiệt độ theo phương trình:

$$\lg p (\text{mm Hg}) = 7,04 - \frac{1237}{T}$$

Tính:

a) Nhiệt độ sôi ở điều kiện thường.

b) Nhiệt hoá hơi.

Đáp số: a) $T_{\text{sôi, HCN}} = 298\text{K}$; b) $\lambda_{\text{hoá hơi, HCN}} = 5659\text{ cal/mol}$; $\lambda_{\text{hoá hơi, HCN}} = 23673,619\text{ J/mol}$

3. Một hỗn hợp 40% phenol trong nước phân thành hai lớp. Lớp thứ nhất chứa 70% phenol và 30% nước, lớp thứ hai chứa 8% phenol và 92% nước. Xác định khối lượng mỗi lớp, nếu lượng hỗn hợp tổng cộng là 1 kg.

Đáp số: a) Khối lượng lớp thứ nhất $g_1 = 0,516\text{ kg}$.

b) Khối lượng lớp thứ hai $g_2 = 0,484\text{ kg}$.

4. Ở 25°C áp suất hơi nước là $23,7\text{ mm Hg}$. Tính áp suất hơi ở nhiệt độ đó của dung dịch 10% glycerin trong nước.

Đáp số: $23,15\text{ mm Hg}$.

5. Hoà tan $0,645\text{ g}$ naphthalen C_{10}H_8 trong $43,25\text{ g}$ dioxan $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ thì độ tăng điểm sôi là $0,364^{\circ}\text{C}$. Hoà tan $0,78\text{ g}$ chất A vào 45 g dioxan thì độ tăng điểm sôi là $0,255^{\circ}\text{C}$. Xác định trọng phân tử của chất A.

Đáp số: Trọng lượng phân tử của chất A: $M_A = 210$.

6. Một dung dịch nước kết tinh ở $-1,5^{\circ}\text{C}$. Xác định:

a) Nhiệt độ sôi của dung dịch.

b) Áp suất hơi của dung dịch ở 25°C .

Áp suất hơi nước ở 25°C là $23,76\text{ mm Hg}$. Hằng số nghiệm lạnh và nghiệm sôi của nước lần lượt là $1,86$ và $0,51$.

Đáp số: a) $T_{\text{sôi}} = 100,4113^{\circ}\text{C}$

b) $p_{\text{dung dịch}} = 23,415099 \text{ mm Hg}$

7. Xét một dung dịch gồm 30% toluen và 70% benzen (theo khối lượng) ở 30°C . Xác định:

a) Áp suất hơi tổng cộng của dung dịch và áp suất hơi riêng phần của benzen và toluen.

b) Thành phần hơi (theo phần mol) cân bằng với dung dịch ở 30°C . Áp suất hơi của benzen và toluen lần lượt là 120,2 và 36,7 mm Hg.

Đáp số: a) $P = 97,9055 \text{ mm Hg}$; $p_{\text{C}_6\text{H}_6} = 88,1066 \text{ mm Hg}$; $p_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3} = 9,7989 \text{ mm Hg}$

b) $y_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0,8999$; $y_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3} = 0,1001$

8. Ở 25°C , hệ số phân bố của rượu giữa CCl_4 và H_2O là 0,224. Xác định sự phân bố 1 g rượu trong hỗn hợp gồm 20 ml H_2O và 50 ml CCl_4 . Cho biết phân tử lượng của rượu trong hai dung môi bằng nhau.

Đáp số: Số gram rượu trong CCl_4 : $m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} (\text{trong } \text{CCl}_4) = 0,0567 \text{ g}$.

Số gram rượu trong H_2O : $m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} (\text{trong } \text{H}_2\text{O}) = 0,9434 \text{ g}$.

9. a) Các chất A và B tạo thành dung dịch lý tưởng. Có một dung dịch gồm 1 mol chất A và 2 mol chất B cân bằng với áp suất hơi của nó ở 50°C dưới áp suất tổng cộng là 250 mm Hg. Nếu người ta thêm 1 mol chất A vào dung dịch này thì áp suất tổng cộng tăng lên tới 300 mm Hg.

Tính áp suất hơi bão hoà của A và B nguyên chất.

b) Áp suất hơi của một dung dịch nước ở 100°C bằng 700 mm Hg. Tính hoạt độ của nước H_2O trong dung dịch. Nhắc lại là nước sôi ở 100°C .

Đáp số: a) $p_A^{\circ} = 450 \text{ mm Hg}$

$p_B^{\circ} = 150 \text{ mm Hg}$

b) $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0,921$

10. Áp suất tổng cộng trên một dung dịch nước chứa 4% (tính theo mol) NH_3 bằng 50 mm Hg. Cũng ở điều kiện như vậy áp suất hơi nước tinh khiết là 17 mm Hg. Tính áp suất riêng phần của NH_3 và của H_2O cũng như áp suất tổng cộng trên dung dịch chứa 5% NH_3 (cũng tính theo mol).

Đáp số: $p_{\text{NH}_3} = 42,1 \text{ mm Hg}$

$p_{\text{H}_2\text{O}} = 16,15 \text{ mm Hg}$

$p_{\text{Tổng cộng}} = 58,25 \text{ mm Hg}$

$$\left(\frac{1}{2} - 0,1 \right) \frac{1}{2} = \frac{1}{2} - 0,05 = 0,45$$

11. Ở áp suất nào nhiệt độ sôi của nước sẽ bằng 97°C , biết rằng nhiệt hoá hơi của nước bằng $538,9 \text{ cal/g}$.

Đáp số: $p_1 = 683,6 \text{ mm Hg}$ $758,5$

12. Ở áp suất khí quyển, nhiệt độ sôi của nước và cloroform CHCl_3 bằng 100°C và 60°C tương ứng và nhiệt hoá hơi của chúng tương ứng bằng $12,0$ và $7,0 \text{ kcal/mol}$. Tính nhiệt độ sôi mà tại đó hai chất lỏng có cùng một áp suất.

Đáp số: $T = 448,4\text{K}$

$$\frac{L_{\text{g}}}{T_{\text{g}}} = \frac{L_{\text{f}}}{T_{\text{f}}}$$

13. Nhiệt độ và áp suất tương ứng của các dạng thù hình trực thoi và một xiên ở trạng thái cân bằng là $95,4^\circ\text{C}$ và 1 atm . Nếu trong điều kiện này 1 g của $S_{\text{trực thoi}}$ biến đổi thành $S_{\text{một xiên}}$ thì thể tích của nó tăng lên $0,1395 \text{ ml}$. Ở áp suất nào, nếu tính bằng atmosphe, biến đổi như vậy xảy ra ở nhiệt độ là 130°C ? Nhiệt biến đổi dạng thù hình:

$S_{\text{trực thoi}} \rightarrow S_{\text{một xiên}}$

ở 1 atm bằng $2,67 \text{ cal/g}$. Khối lượng phân tử của $S = 32$.

$$= 9,18 \cdot 2,67 \text{ J/kg}$$

Đáp số: a) $t_{\text{nóng chảy}} = 47^\circ\text{C}$.

b) $1,35 \text{ kcal/mol}$.

14. Ở 46°C áp suất hơi của chất A lỏng bằng 50 mm Hg ; áp suất hơi của A rắn cũng ở nhiệt độ đó bằng $49,5 \text{ mm Hg}$. Ở 45°C áp suất hơi của A lỏng lớn hơn của A rắn là 1 mm Hg .

a) Hãy ước tính nhiệt độ nóng chảy và;

b) Tính nhiệt nóng chảy và nhiệt thăng hoa của A, biết nhiệt hoá hơi bằng 9 kcal/mol .

Đáp số: a) $t_{\text{nóng chảy}} = 47^\circ\text{C}$.

b) $1,35 \text{ kcal/mol}$.

Phụ lục A

Các đại lượng vật lý và đơn vị đo chúng

Đo một đại lượng vật lý là so sánh với một lượng chuẩn được gọi là đơn vị của đại lượng đó. Như vậy là mô tả một đại lượng nào đó gồm hai phần:

- Một số biểu diễn số lần đơn vị phải được sử dụng để cho đại lượng vật lý đó.
- Bản thân đại lượng vật lý.

Hệ đơn vị SI (SI là lấy từ các chữ cái đầu của *Système International d'Unités* có nghĩa là hệ đơn vị quốc tế) dựa trên bảy đơn vị cơ bản được đưa ra trong bảng sau đây. Hệ đặc biệt này được Hội nghị toàn thể lần thứ 17 về Trọng lượng và Đo lường năm 1960* định nghĩa và được coi như chính thức về pháp lý.

Đại lượng vật lý	Ký hiệu đại lượng	Tên, đơn vị đo đại lượng vật lý*	Ký hiệu đơn vị SI	Định nghĩa
Chiều dài	<i>l</i>	mét	m	Mét là chiều dài của một quãng đường mà ánh sáng đi qua trong chân không trong một khoảng thời gian bằng $1/299792\,458$ của giây
Khối lượng	<i>m</i>	kilogram	kg	Kilogram bằng khối lượng một mẫu gốc quốc tế cho kilogram
Thời gian	<i>t</i>	giây	s	Giây là khoảng thời gian $9\,192\,631\,770$ chu kỳ của bức xạ ứng với sự chuyển dời giữa hai mức siêu tinh tế trạng thái cơ bản của nguyên tử Ce (cesium-133)
Dòng điện	<i>I</i>	amper	A	Amper là dòng điện mà, nếu được giữ nguyên trong hai dây dẫn song song dài vô tận có tiết diện không đáng kể và đặt cách nhau 1 mét trong chân không, sẽ gây nên giữa hai dây dẫn này một lực bằng 2×10^{-7} niuton trên một mét chiều dài
Nhiệt độ nhiệt động	<i>T</i>	kelvin	K	kelvin là $1/273,16$ nhiệt độ nhiệt động của điểm ba của nước.
Lượng chất	<i>n</i>	mole	mol	Mol là lượng chất của một hệ chứa số hạt bằng số nguyên tử có trong 0,012 kilogram carbon-12. Khi sử dụng mol thì các hạt phải được định rõ và các hạt đó có thể là các nguyên tử, phân tử, ion, electron, các hạt khác hoặc nhóm các hạt như vậy được định rõ.
Cường độ phát sáng	<i>I_v</i>	candela	cd	Candela là cường độ phát sáng theo hướng nhất định của một nguồn phát ra bức xạ đơn sắc với tần số bằng 540×10^{12} héc và có cường độ bức xạ theo hướng này bằng $\frac{1}{683}$ oát trên steradian

*Lưu ý rằng ký hiệu các đại lượng luôn được in bằng chữ nghiêng.

*I. Mills, I. Cvita, K. Homann, N. Kallay, and K. Kuchitsu Quantities, Units, and Symbols in Physical Chemistry, UK: blackwell Scientific, 1993.

Ngoài ra, có hai đơn vị bổ sung: đối với góc phẳng đơn vị bổ sung là góc khối hoặc steradian được ký hiệu bằng sr. Năm 1980, Ủy ban Quốc tế Đo lường và Trọng lượng đã quyết định giải thích loại các đơn vị bổ sung như là các đơn vị không có thứ nguyên. Mặc dù đơn vị nhất quán cho cả hai đại lượng là quan trọng nhất, nhưng trong nhiều trường hợp thực tiễn, tiện lợi sử dụng tên gọi đặc biệt radian và steradian.

Giá trị một đại lượng vật lý bằng tích trị số nhân với thứ nguyên, nghĩa là:

Đại lượng vật lý = trị số $\times$ đơn vị.

Tất cả các đại lượng có thể nhận được trong đơn vị SI hoặc về mặt đại số qua đơn vị SI bằng phép nhân và chia. Ví dụ như jun là đơn vị công trong đơn vị SI được định nghĩa qua các đơn vị cơ sở bằng $\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$ và được biểu diễn bằng ký hiệu đặc biệt là J. Trong bảng sau đưa ra các đơn vị dẫn suất được sử dụng trong hoá lý

Đại lượng vật lý	Đơn vị	Đại lượng	Định nghĩa
Lực	niuton	N	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$
Công, năng lượng, nhiệt	jun	J	$\text{J m} (= \text{kg m}^2 \text{s}^{-2})$
Công suất, dòng radian	oát	W	J s^{-1}
Áp suất	pascal	Pa	N m^{-2}
Điện tích	culông	C	A s
Điện thế	vôn	V	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-3} \text{A}^{-1}$ $(= \text{J A}^{-1} \text{s}^{-1} = \text{J C}^{-1})$
Điện trở	ôm	Ω	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-3} \text{A}^{-2} (= \text{V A}^{-1})$
Điện dung	fara	F	$\text{A s V}^{-1} (= \text{m}^{-2} \text{kg}^{-1} \text{s}^4 \text{A}^2)$
Tần số	hec	Hz	s^{-1} (chu kỳ trên giây)
Mật độ từ thông	tesla	T	$\text{kg s}^{-2} \text{A}^{-1} (= \text{N A}^{-1} \text{m}^{-1})$

Một điều quan trọng là có thể chuyển đổi từ các đơn vị khác sang SI. Sau đây là một số các hệ số chuyển đổi

Dại lượng vật lý	Tên đơn vị	Ký hiệu	Giá trị tương đương trong đơn vị SI
Chiều dài	angstrom	$\text{\AA}$	10^{-10}m (10^{-1}nm)
Năng lượng	electronvon	eV	$1,602\,177\,33 \times 10^{-19}\text{J}$
	số sóng	cm^{-1}	$1,986\,447 \times 10^{-23}\text{J}$
	calo nhiệt	cal	4,184 J
	hoá		
	erg		10^{-7}J
Lực	dyn		10^{-5}N
Áp suất	bar	bar	10^5N m^{-2}
	atmosphere	atm	$101,325\text{kN m}^{-2}$
	torr		$133,322\text{N m}^{-2}$
Điện tích	e.s.u		$3,334 \times 10^{-10}\text{C}$
Moment lưỡng cực	đơbai (debye)		$3,334 \times 10^{-30}\text{C m}$
	(10^{-18}esu cm)		
Mật độ từ thông	gauss	G	10^{-4}T

Phụ lục B

Các bảng nhiệt động

Các giá trị trong bảng được lấy từ các bảng các tính chất nhiệt động (1982) của Cục Tiêu chuẩn Quốc gia Mỹ (NBS). Áp suất trạng thái chuẩn là 1 bar (0,1 MPa). Các hợp chất được xếp đặt theo trình tự các nguyên tố được sử dụng trong những bảng đó. Trình tự các nguyên tố được đưa ra trong bảng là O, H, He, F, Cl, Br, I, S, N, P, C, Pb, Al, Zn, Cd, Hg, Cu, Ag, Fe, Ti, Mg, Ca, Li, Na, K, Rb, và Cs. Đối với chất điện ly mạnh trong dung dịch nước trạng thái chuẩn là dung dịch lý tưởng nồng độ mol trung bình bằng một (hoạt độ đơn vị). Những tính chất nhiệt động của chất điện ly phân ly hoàn toàn được ký hiệu bằng ai, còn những tính chất nhiệt động của những phân tử hoàn toàn không phân ly trong nước được ký hiệu bằng ao. Những tính chất của các chất hữu cơ chứa hơn hai nguyên tử carbon được lấy từ cuốn sách The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds. New York: Wiley, 1969, của các tác giả D. R. Stull, E. F. Westrum và G. C. Sinke. Các bảng tính chất nhiệt động hoá học theo Cục Tiêu chuẩn Quốc gia Mỹ (NBS) được in thành Tập II bổ sung của tạp chí "Các dữ liệu lý và hoá trích dẫn" (*Journal of Physical and Chemical Reference Data*) theo đơn đặt hàng của Hội Hoá học Mỹ: 1155 Sixteenth St., NW, Washington, DC 20036. trong tạp chí "Giáo dục hoá học" (*J. Chem. educ.* 62: 681(1985).) R. D. Freeman đã trình bày chi tiết sự chuyển đổi sang trạng thái áp suất chuẩn mới.

Các tính chất nhiệt động hoá học ở 298,15K và 1 bar

Tính chất nhiệt động của một số chất ở áp suất bằng 1 bar và 25°C và trạng thái vật lý được chỉ rõ, cụ thể là:

- S° và C_p° là entropy và nhiệt dung của các chất được kê ra trong danh mục
- ΔH_f° và ΔG_f° là biến thiên enthalpy và biến thiên hàm Gibbs tạo thành hợp chất từ các đơn chất
 - s ký hiệu trạng thái rắn (từ chữ solid)
 - l ký hiệu trạng thái lỏng (từ chữ liquid)
 - g ký hiệu trạng thái khí (từ chữ gas)
 - cr ký hiệu trạng thái tinh thể (từ chữ crystalline hoặc crystal)
 - rhombic là trực thoi
 - monoclinic là một xiên
 - diamond là kim cương
 - oxide là oxit, ví dụ ethylene oxide là oxit etylen
 - yellow là vàng, ví dụ ký hiệu PbO(s, yellow) ký hiệu oxit chì rắn màu vàng
 - red là đỏ, ví dụ HgO(s, red) ký hiệu oxit thủy ngân rắn đỏ
 - corundum là bột đá mài (Al_2O_3)
- graphite còn được gọi là than chì
 - quartz là thạch anh, ví dụ SiO_2 (cr, quartz) ký hiệu oxit silic tinh thể thạch anh
 - cubic là lập phương, ví dụ SiC(cr, cubic) ký hiệu carbua silic lập phương

Bảng II. 1

Chất	$\Delta H_{298,f}^{\circ}$	$\Delta G_{298,f}^{\circ}$	S_{298}°	C_p°
	kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
O(g)	249,170	231,731	161,055	21,912
O ₂ (g)	0	0	205,138	29,355
O ₃ (g)	142,7	163,2	238,93	39,20
H(g)	217,965	203,247	114,713	20,784
H ⁺ (g)	1536,202	0	0	0
H ⁺ (aq)	0	0	0	0
H ₂ (g)	0	0	130,684	28,824
OH(g)	38,95	34,23	183,745	29,886
OH ⁻ (aq)	-229,994	-157,244	-10,75	-148,5
H ₂ O(l)	-285,830	-237,129	69,91	75,291
H ₂ O(g)	-241,818	-228,572	188,825	33,577
H ₂ O ₂ (l)	-187,78	-120,35	109,6	89,1
He(g)	0	0	126,150	20,786
Ne(g)	0	0	146,328	20,786
Ar(g)	0	0	154,843	20,786
Kr(g)	0	0	164,082	20,786
Xe(g)	0	0	169,683	20,786
F(g)	78,99	61,91	158,754	22,744
F ⁻ (ao)	-332,63	-278,79	-13,8	-106,7
F ₂	0	0	202,78	31,30
HF(g)	-271,1	-273,2	173,779	29,133
Cl(g)	121,679	105,680	165,198	21,840
Cl ⁻ (ao)	-167,159	-131,228	56,5	-126,4
Cl ₂ (g)	0	0	223,066	33,907
HCl(g)	-92,307	-95,299	186,908	29,12
HCl(ai)	-167,159	-131,228	56,5	-126,4
HCl trong 100 H ₂ O	-165,925			
HCl trong 200 H ₂ O	-166,272			
Br(g)	111,884	82,396	175,022	20,786
Br ⁻ (ao)	-121,550	-103,96	82,4	-141,8
Br ₂ (l)	0	0	152,231	75,689
Br ₂ (g)	30,907	3,110	245,463	36,02
HBr(g)	-36,40	-53,45	198,695	29,142
I(g)	106,838	70,250	180,791	20,786
I ⁻ (ao)	-55,19	-51,57	111,3	-142,3
I ₂ (cr)	0	0	116,135	54,438

Bảng II. 1 (tiếp 1)

Chất	$\Delta H_{298,f}^{\circ}$	$\Delta G_{298,f}^{\circ}$	S_{298}°	C_p°
	kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{I}_2(\text{g})$	62,438	19,397	260,69	36,90
$\text{HI}(\text{g})$	26,48	1,70	206,594	29,158
S (rhombic)	0	0	31,80	22,64
$\text{S}^2(\text{ao})$	33,1	85,8	-14,6	
S (monoclinic)	0,33	0,1	32,6	23,36
$\text{S}(\text{g})$	278,805	238,250	167,821	23,673
$\text{S}_2(\text{g})$	128,37	79,30	228,18	32,47
$\text{SO}_2(\text{g})$	-296,830	-300,194	248,22	39,87
$\text{SO}_3(\text{g})$	-395,72	-371,06	256,76	50,67
$\text{SO}_4^{2-}(\text{ao})$	-909,27	-744,53	2,01	-293
$\text{HS}^-(\text{ao})$	-17,6	12,08	62,8	
$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	-20,63	-33,56	205,79	34,23
$\text{H}_2\text{SO}_4(\ell)$	-813,989	-690,003	156,904	138,91
$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ai})$	-909,27	-744,53	20,1	-293
$\text{N}(\text{g})$	472,704	455,563	153,298	20,786
$\text{N}_2(\text{g})$	0	0	191,61	29,125
$\text{NO}(\text{g})$	90,25	86,57	210,761	29,844
$\text{NO}_2(\text{g})$	33,18	51,31	240,06	37,20
$\text{NO}_3^-(\text{ao})$	-205,0	-108,74	146,4	-86,6
$\text{N}_2\text{O}(\text{g})$	82,05	104,20	219,85	38,45
$\text{N}_2\text{O}_4(\ell)$	-19,50	97,54	209,2	142,7
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	9,16	97,89	304,29	77,28
$\text{NH}_3(\text{g})$	-46,11	-16,45	192,45	35,06
$\text{NH}_3(\text{ao})$	-80,29	-26,50	111,3	
$\text{NH}_4^+(\text{ao})$	-132,51	-79,31	113,4	79,9
$\text{HNO}_3(\ell)$	-174,10	-80,71	155,60	109,87
$\text{HNO}_3(\text{ai})$	-207,36	-111,25	146,4	-86,6
$\text{NH}_4\text{OH}(\text{ao})$	-366,121	-263,55	181,2	
$\text{P}(\text{s, white})$	0	0	41,09	23,840
$\text{P}(\text{g})$	314,64	278,25	163,193	20,786
$\text{P}_2(\text{g})$	144,3	103,7	218,129	32,05
$\text{P}_4(\text{g})$	58,91	24,44	279,98	67,15
$\text{PCl}_3(\text{g})$	-287,0	-267,8	311,78	71,84
$\text{PCl}_5(\text{g})$	-374,9	-305,0	364,58	112,8
$\text{C}(\text{graphite})$	0	0	5,74	8,527

Bảng II. 1 (tiếp 2)

Chất	$\Delta H_{298,f}^{\circ}$	$\Delta G_{298,f}^{\circ}$	S_{298}°	C_p°
	kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
C(diamond)	1,895	2,900	2,377	6,133
C(g)	716,682	671,257	158,096	20,838
C ₂ (g)	0	-0,0330	144,960	29,196
CO(g)	-110,525	-137,168	197,674	29,116
CO ₂ (g)	-393,059	-394,359	213,74	37,11
CO ₂ (ao)	-413,80	-385,98	117,6	
CO ₃ ²⁻	-677,14	-527,81	-56,9	
CH(g)	595,8			
CH ₂ (g)	392,0			
CH ₃ (g)	138,9			
CH ₄ (g)	-74,81	-50,72	186,264	35,309
C ₂ H ₂ (g)	226,73	209,20	200,94	43,93
C ₂ H ₄ (g)	52,26	68,15	219,56	43,56
C ₂ H ₆ (g)	-84,68	-32,82	229,60	52,63
HCO ₃ ⁻ (ao)	-691,99	-586,77	91,2	
HCHO(g)	-117	-113	218,77	35,40
HCO ₂ H(l)	-424,72	-361,35	128,95	99,04
H ₂ CO ₃ (ao)	-699,65	-623,08	187,4	
CH ₃ OH(l)	-238,66	-166,27	126,8	81,6
CH ₃ OH(g)	-200,66	-161,96	239,81	43,89
CH ₃ CO ₂ ⁻ (ao)	-486,01	-369,31	86,6	-6,3
C ₂ H ₄ O(l, ethylene oxide)	-77,82	-11,76	153,85	87,95
CH ₃ CHO(l)	-192,30	-128,12	160,2	
CH ₃ CO ₂ H(l)	-484,5	-389,9	159,8	124,3
CH ₃ CO ₂ H(ao)	-485,76	-396,46	178,7	
C ₂ H ₅ OH(l)	-277,69	-174,78	160,7	111,46
C ₂ H ₅ OH(g)	-235,10	-168,49	282,70	65,44
(CH ₃) ₂ O(g)	-184,05	-112,59	266,38	64,39
C ₃ H ₆ (g, propene)	20,42	62,78	267,05	63,89
C ₃ H ₆ (g, cyclopropane)	53,30	104,45	237,55	55,94
C ₃ H ₈ (g, propane)	-103,89	-23,38	270,02	73,51
C ₄ H ₈ (g, 1-butene, <i>cis</i>)	-0,13	71,39	305,71	85,65
C ₄ H ₈ (g, 2-butene, <i>cis</i>)	-6,99	65,95	300,94	78,91
C ₄ H ₈ (g, 2-butene, <i>trans</i>)	-11,77	63,06	296,59	87,82

Bảng II. 1 (tiếp 3)

Chất	$\Delta H_{298,f}^{\circ}$	$\Delta G_{298,f}^{\circ}$	S_{298}°	C_p°
	kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g}, \text{butane})$	-126,15	-17,03	310,23	97,45
$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g}, \text{isobutane})$	-134,52	-20,76	294,75	96,82
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$	82,93	129,72	269,31	81,67
$\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{g}, \text{cyclohexane})$	-123,14	31,91	298,35	106,27
$\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{g}, \text{hexane})$	-167,19	-0,07	388,51	143,09
$\text{C}_7\text{H}_8(\text{g}, \text{toluene})$	50,00	122,10	320,77	103,64
$\text{C}_8\text{H}_8(\text{g}, \text{styrene})$	147,22	213,89	345,21	122,09
$\text{C}_8\text{H}_{10}(\text{g}, \text{ethylbenzene})$	29,97	130,70	360,56	128,41
$\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{g}, \text{octane})$	-208,45	16,64	466,84	188,87
$\text{Si}(\text{s})$	0	0	18,83	20,00
$\text{SiO}_2(\text{s}, \alpha)$	-910,94	-856,64	41,84	44,43
$\text{Sn}(\text{s}, \text{white})$	0	0	51,55	26,99
$\text{Sn}^{2+}(\text{ao})$	-8,8	-27,2	-17	
$\text{SnO}(\text{s})$	-285,8	-256,9	56,5	44,31
$\text{SnO}_2(\text{s})$	-580,7	-519,6	52,3	52,59
$\text{Pb}(\text{s})$	0	0	64,81	26,44
$\text{Pb}^{2+}(\text{ao})$	-1,7	-24,43	10,5	
$\text{PbO}(\text{s}, \text{yellow})$	-217,32	-187,89	68,70	45,77
$\text{PbO}_2(\text{s})$	-277,4	-217,33	68,6	64,64
$\text{Al}(\text{s})$	0	0	28,33	24,35
$\text{Al}(\text{g})$	-326,4	285,7	164,54	21,38
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}, \alpha)$	-1675,7	-1582,3	50,92	79,04
$\text{AlCl}_3(\text{s})$	-704,2	-628,8	110,67	91,84
$\text{Zn}(\text{s})$	0	0	41,63	25,40
$\text{Zn}^{2+}(\text{ao})$	-153,89	-147,06	-112,1	46
$\text{ZnO}(\text{s})$	-348,26	-318,30	43,64	40,25
$\text{Cd}(\text{s}, \gamma)$	0	0	51,76	25,98
$\text{Cd}^{2+}(\text{ao})$	-75,90	-77,612	-73,2	
$\text{CdO}(\text{s})$	-258,2	-228,4	54,8	43,43
$\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-1729,4	-1465,141	229,630	213,26
$\text{Hg}(\ell)$	0	0	76,02	27,983
$\text{Hg}(\text{g})$	61,317	31,820	174,96	20,786
$\text{Hg}^{2+}(\text{ao})$	171,1	164,40	-32,2	
$\text{HgO}(\text{s}, \text{red})$	-90,83	-58,539	70,29	44,06
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$	-265,22	-210,745	192,5	102
$\text{Cu}(\text{s})$	0	0	33,150	24,435

Bảng II. 1 (tiếp 4)

Chất	$\Delta H_{298,f}^{\circ}$	$\Delta G_{298,f}^{\circ}$	S_{298}°	C_p°
	kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{Cu}^+(\text{ao})$	71,67	49,98	40,6	
$\text{Cu}^{2+}(\text{ao})$	64,77	65,49	-99,6	
$\text{AgO}(\text{s})$	-31,05	-11,20	121,3	65,86
$\text{AgCl}(\text{s})$	-127,068	-109,789	96,2	50,79
$\text{Fe}(\text{s})$	0	0	27,28	25,10
$\text{Fe}^{2+}(\text{ao})$	-89,1	-78,90	-137,7	
$\text{Fe}^{3+}(\text{ao})$	48,5	-4,7	-315,9	
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s, hematite})$	-824,2	-742,2	87,40	103,85
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s, magnetite})$	-1118,4	-1015,4	146,4	143,43
$\text{Ti}(\text{s})$	0	0	30,63	25,02
$\text{TiO}_2(\text{s})$	-939,7	-884,5	49,92	55,48
$\text{U}(\text{s})$	0	0	50,21	27,665
$\text{UO}_2(\text{s})$	-1084,9	-1031,7	77,03	63,60
$\text{UO}_2^{2+}(\text{ao})$	-1019,6	-953,5	-97,5	
$\text{UO}_3(\text{s, gamma})$	-1223,8	-1145,9	96,11	81,67
$\text{Mg}(\text{s})$	0	0	32,68	24,89
$\text{Mg}(\text{g})$	147,70	113,10	148,650	
				20,786
$\text{Mg}^{2+}(\text{ao})$	-466,85	-454,8	-138,1	
$\text{MgO}(\text{s})$	-601,70	-569,43	26,94	37,15
$\text{MgCl}_2(\text{ao})$	-801,15	-717,1	-25,1	
$\text{Ca}(\text{s})$	0	0	41,42	25,31
$\text{Ca}(\text{g})$	178,2	144,3	154,884	
				20,786
$\text{Ca}^{2+}(\text{ao})$	-542,83	-553,58	-53,1	
$\text{CaO}(\text{s})$	-635,09	-604,03	39,75	42,80
$\text{CaCl}_2(\text{ai})$	-877,13	-816,01	59,8	
$\text{CaCO}_3(\text{calcite})$	-1206,92	-1128,79	92,9	81,88
$\text{CaCO}_3(\text{aragonite})$	-1207,13	-1127,75	88,7	81,25
$\text{Li}(\text{s})$	0	0	29,12	24,77
$\text{Li}^+(\text{ao})$	-278,49	-293,31	13,4	68,6
$\text{Na}(\text{s})$	0	0	51,21	28,24
$\text{Na}^+(\text{ao})$	-240,12	-261,905	59,0	46,4
$\text{NaOH}(\text{s})$	-425,609	-379,494	64,455	59,54

Bảng II. 1 (tiếp 5)

Chất	$\Delta H_{298,f}^{\circ}$	$\Delta G_{298,f}^{\circ}$	S_{298}°	C_p°
	kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
NaOH trong 200 H ₂ O	-469,608			
NaCl(s)	-411,153	-384,138	72,13	50,50
NaCl(ai)	-407,27	-393,133	115,5	-90,0
NaCl trong 100 H ₂ O	-407,066			
NaCl trong 200 H ₂ O	-406,923			
K(s)	0	0	64,18	29,58
K ⁺ (ao)	-252,38	-283,27	102,5	21,8
KOH(s)	-424,764	-379,08	78,9	64,9
KOH(ai)	-482,37	-440,50	91,6	-126,8
KOH trong 100 H ₂ O	-481,637			
KOH trong 200 H ₂ O	-481,742			
KCl(s)	-436,747	-409,14	82,59	51,30
KCl(ai)	-419,53	-414,49	159,0	-114,6
KCl trong 100 H ₂ O	-419,320			
KCl trong 200 H ₂ O	-419,191			
Rb(s)	0	0	76,78	10,148
Rb ⁺ (ao)	-251,17	-283,98	121,50	
Cs(s)	0	0	85,23	32,17
Cs ⁺ (ao)	-258,28	-292,02	133,05	-10,5

Những số liệu trong bảng II. 2 cũng được lấy từ bảng các tính chất nhiệt động hoá học của Cục Tiêu chuẩn Quốc gia Mỹ NBS *J. Phys. Chem. Ref. Data. Suppl. 2*, 11 (1982), nhưng được xếp đặt chủ yếu theo nhóm của hệ thống tuần hoàn. Dĩ nhiên là có sự lệch khác giữa các giá trị được đưa ra trong bảng II. 1 và II. 2 vì các số liệu được đưa ra trong bảng II. 1 có độ chính xác lớn hơn với độ chính xác tới ba con số sau dấu phẩy.

Bảng II. 2

Chất	ΔH_f°	ΔG_f°	S°	C_p°
	kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
H(g)	218,00	203,28	114,72	20,79
H ₂ (g)	0	0	130,68	28,84
D ₂ (g)	0	0	144,96	29,19
HD(g)	0,32	-1,46	143,80	29,20

Nhóm 0

Chất	ΔH_f° kJ mol ⁻¹	ΔG_f° kJ mol ⁻¹	S° J K ⁻¹ mol ⁻¹	C_p° J K ⁻¹ mol ⁻¹
He(g)	0	0	126,15	20,79
Ne(g)	0	0	146,33	20,79
Ar(g)	0	0	154,84	20,79
Kr(g)	0	0	164,08	20,79
Xe(g)	0	0	169,68	20,79
Ra(g)	0	0	176,23	20,79

Nhóm 1

Chất	ΔH_f° kJ mol ⁻¹	ΔG_f° kJ mol ⁻¹	S° J K ⁻¹ mol ⁻¹	C_p° J K ⁻¹ mol ⁻¹
Li(cr)	0	0	29,08	24,62
Li(g)	159,30	126,59	138,78	20,79
Na(s)	0	0	51,46	28,15
Na(cr)	107,30	76,82	153,67	20,79
NaO ₂ (cr)	-260,66	-218,71	115,90	72,14
Na ₂ O(cr)	-417,98	-379,09	75,04	69,10
Na ₂ O ₂ (cr)	-513,21	-449,63	94,80	89,27
NaOH(cr)	-425,93	-379,74	64,44	59,53
NaCl(cr)	-411,12	-384,00	72,10	50,50
NaCl(g)	-176,65	-196,66	229,81	35,77
Na ₂ SO ₄ (cr)	-1387,82	-1269,85	149,60	128,14
Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O(cr)	-4327,26	-3646,85	592,00	587,40
Na ₂ CO ₃ (cr)	-1130,77	-1048,01	138,80	111,0
NaHCO ₃ (cr)	-950,81	-851,00	101,70	87,61
K(cr)	0	0	64,67	29,50
K(g)	89,00	60,48	160,34	20,79
KOH(cr)	424,70	-37,00	78,90	64,00
KCl(g)	-436,68	-408,76	82,55	51,29
KNO ₃ (cr)	-494,63	-394,86	133,05	96,40
KMnO ₄ (cr)	-837,20	-737,60	171,71	117,57

Nhóm 2

Chất	ΔH_f° kJ mol ⁻¹	ΔG_f° kJ mol ⁻¹	S° J K ⁻¹ mol ⁻¹	C_p° J K ⁻¹ mol ⁻¹
Mg(cr)	0	0	32,67	24,87
MgO(cr)	-601,24	-568,94	26,92	37,11
Mg(OH) ₂ (cr)	-924,66	-833,65	63,24	77,25
Ca(cr)	0	0	41,59	25,93
CaF ₂ (cr)	-1225,91	1173,50	68,57	68,59
CaO(cr)	-635,09	-603,50	38,21	42,12
Ca(OH) ₂ (s)	-986,08	-898,42	83,39	87,49
CaCO ₃ (cr, calcite)	-1206,92	-1128,79	92,90	81,88
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (cr)	-4120,80	-3884,7	236,00	227,82

Nhóm 3

Chất	ΔH_f° kJ mol ⁻¹	ΔG_f° kJ mol ⁻¹	S° J K ⁻¹ mol ⁻¹	C_p° J K ⁻¹ mol ⁻¹
B(cr)	0	0	5,83	11,32
B ₂ O ₃ (cr)	-1271,94	-1192,80	53,95	62,56
B ₂ H ₆ (g)	41,00	91,85	233,17	58,10
BF ₃ (g)	-1135,62	-1119,02	254,36	50,45
Al(cr)	0	0	28,28	24,21
Al ₂ O ₃ (corundum)	-1675,70	-1582,28	50,95	79,01

Nhóm 4

Chất	ΔH_f° kJ mol ⁻¹	ΔG_f° kJ mol ⁻¹	S° J K ⁻¹ mol ⁻¹	C_p° J K ⁻¹ mol ⁻¹
C (graphite)	0	0	5,74	8,50
C (diamond)	1,89	2,90	2,38	6,11
C(g)	716,67	671,24	158,10	20,84
CO(g)	-110,53	-137,16	197,65	29,14
CO ₂ (g)	-393,52	-394,39	213,80	37,13
CH ₄ (g)	-74,87	-50,87	186,25	35,64
HCHO(g)	-115,90	-109,92	218,95	35,40
HCO ₂ H(l)	-424,72	-361,35	128,95	99,04
CH ₃ OH(l)	-238,66	-116,27	126,80	81,60

$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$	200,66	-161,96	239,81	43,89
$\text{CCl}_4(\ell)$	-135,44	-65,21	216,40	131,75
$\text{CCl}_4(\ell)$	-102,90	-60,59	309,85	83,30
$\text{CHCl}_3(\ell)$	-134,47	-73,66	201,70	115,50
$\text{CHCl}_3(\text{g})$	-103,44	-70,34	295,71	65,69
$\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g})$	-83,68	-60,15	234,37	40,73
$\text{CS}_2(\ell)$	89,70	65,27	151,34	75,70
$\text{CS}_2(\text{g})$	116,94	66,82	237,98	45,66
$\text{HCN}(\text{g})$	135,14	124,14	201,83	35,86
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	226,73	248,16	200,96	40,10
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	52,47	68,42	219,33	2,89
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-84,68	-32,82	229,60	52,63
$\text{CH}_3\text{COOH}(\ell)$	-484,50	-389,90	159,80	124,30
$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{g})$	-432,25	-374,00	282,50	66,50
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\ell)$	-277,69	-174,78	160,70	111,46
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$	-235,10	-168,49	282,70	65,44
$(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{g})$	-184,05	-112,59	266,38	64,39
$\text{C}_3\text{H}_6(\text{propene})(\text{g})$	20,42	62,78	267,05	63,89
$\text{C}_3\text{H}_6(\text{cyclopropane})(\text{g})$	53,30	104,45	237,55	55,94
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{propane})(\text{g})$	-103,89	-23,38	270,02	73,51
$\text{C}_4\text{H}_8(1\text{-butene})(\text{g})$	-0,13	71,39	305,71	85,65
$\text{C}_4\text{H}_8(\text{cis-2-butene})(\text{g})$	-6,69	65,95	300,94	78,91
$\text{C}_4\text{H}_8(\text{trans-2-butene})(\text{g})$	-11,77	63,06	296,59	87,82
$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{butane})(\text{g})$	-126,15	-17,03	310,23	97,45
$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{isobutane})(\text{g})$	-134,52	-20,76	294,75	96,82
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{benzene})(\text{g})$	82,93	129,72	269,31	81,67
$\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{cyclohexane})(\text{g})$	-123,14	31,91	298,35	106,27
$\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{hexane})(\text{g})$	-167,19	-0,07	388,51	143,09
$\text{C}_7\text{H}_8(\text{toluene})(\text{g})$	50,00	122,10	320,77	103,64
$\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{octane})(\text{g})$	-208,45	16,64	466,84	188,87
$\text{Si}(\text{cr})$	0	0	18,80	20,00
$\text{SiO}_2(\text{cr, quartz})$	-910,86	-856,44	41,46	44,59
$\text{SiC}(\text{cr, cubic})$	-65,30	-62,80	16,61	26,86

Nhóm 5

Chất	ΔH_f° kJ mol ⁻¹	ΔG_f° kJ mol ⁻¹	S° J K ⁻¹ mol ⁻¹	C_p° J K ⁻¹ mol ⁻¹
N(g)	472,68	455,54	153,30	20,79
N ₂	0	0	191,61	29,12
NO(g)	90,29	86,60	210,76	29,84
NO ₂ (g)	33,10	51,26	240,03	36,97
N ₂ O(g)	82,05	104,18	219,96	38,62
N ₂ O ₃ (g)	82,84	139,73	308,54	65,62
N ₂ O ₄ (g)	9,08	97,79	304,38	77,26
N ₂ O ₅ (g)	11,30	118,01	346,55	96,30
NH ₃ (g)	-45,90	-16,37	192,77	33,65
N ₂ H ₄ (l)	50,63	149,44	121,54	98,84
N ₂ H ₄ (g)	95,35	159,23	238,72	50,81
HNO ₃ (g)	-134,31	-73,94	266,40	53,34
NH ₄ NO ₃ (cr)	-365,56	-183,87	151,08	139,30
P(cr, white)	0	0	41,08	23,82
P(cr, red)	-12,44	-7,11	23,20	21,26
P(g)	316,39	279,98	163,12	20,79
P ₄ O ₁₀ (cr)	-3009,94	-2723,34	228,78	211,71
PH ₃ (g)	22,89	30,89	210,24	37,10

Nhóm 6

Chất	ΔH_f° kJ mol ⁻¹	ΔG_f° kJ mol ⁻¹	S° J K ⁻¹ mol ⁻¹	C_p° J K ⁻¹ mol ⁻¹
O(g)	249,17	231,74	161,06	21,91
O ₂ (g)	0	0	205,15	29,38
O ₃ (g)	142,67	163,18	238,93	39,24
OH(g)	38,99	34,28	183,71	29,99
H ₂ O(l)	-285,83	-237,14	69,95	75,35
H ₂ O(g)	-241,83	-228,58	188,83	33,59
H ₂ O ₂ (l)	-187,78	-120,35	109,60	89,10
H ₂ O ₂ (g)	-136,11	-105,44	232,99	43,12
S(cr, rhombic)	0	0	32,06	22,70
S(cr, monoclinic)	0,36	0,07	33,03	23,22
S(g)	276,98	236,50	167,83	23,67
S ₂ (g)	128,60	79,69	228,16	32,49
SO(g)	5,01	-21,03	221,94	30,17

Nhóm 6 (tiếp theo)

SO ₂ (g)	-296,84	-300,12	248,21	39,88
SO ₃ (g)	-395,76	-371,02	256,77	50,66
H ₂ S(g)	-20,50	-33,33	205,76	34,19
SF ₆ (g)	-1220,47	-1116,45	291,54	96,96

Nhóm 7

Chất	ΔH_f° kJ mol ⁻¹	ΔG_f° kJ mol ⁻¹	S° J K ⁻¹ mol ⁻¹	C_p° J K ⁻¹ mol ⁻¹
F(g)	79,39	62,29	158,75	22,75
F ₂ (g)	0	0	202,79	31,30
HF(g)	-272,55	-274,65	173,78	29,14
Cl(g)	121,30	105,31	165,19	21,84
Cl ₂ (g)	0	0	223,08	33,75
HCl(g)	-92,31	-95,30	186,90	29,14
Br(g)	111,86	82,37	175,02	20,79
Br ₂ (l)	0	0	152,21	75,64
Br ₂ (g)	30,91	3,13	245,39	36,05
HBr(g)	-30,64	-53,51	186,70	29,14
BrCl(g)	14,64	-0,97	240,00	34,99
I(g)	106,76	70,76	180,79	20,79
I ₂ (s)	0	0	116,14	54,44
I ₂ (g)	62,44	19,33	260,69	36,90
HI(g)	26,36	1,56	206,59	29,16

Các kim loại

Chất	ΔH_f° kJ mol ⁻¹	ΔG_f° kJ mol ⁻¹	S° J K ⁻¹ mol ⁻¹	C_p° J K ⁻¹ mol ⁻¹
Mn(cr)	0	0	32,01	26,30
MnO ₂ (cr)	-520,03	-465,14	53,05	54,14
Fe(cr)	0	0	27,78	25,10
Fe ₂ O ₃ (cr, hematite)	-825,50	-743,52	87,40	103,76
Fe ₃ O ₄ (cr, magnetite)	-1120,89	-1117,44	145,27	147,24
Cu(cr)	0	0	33,16	22,44
Cu(g)	337,60	297,88	166,40	20,79
CuO(cr)	-156,06	-128,29	42,59	42,25
Cu ₂ O(cr)	-170,71	-147,89	92,36	62,54
CuSO ₄ (cr)	-769,98	-660,78	109,25	98,87
CuSO ₄ · 5H ₂ O (cr)	-2279,65	-1879,74	300,40	280,00
Zn(cr)	0	0	41,72	25,39
ZnS(cr, sphalerite)	-205,98	-201,29	57,70	46,00
Ag(cr)	0	0	42,55	25,35
Ag(g)	284,55	245,65	173,00	20,79
Ag ₂ O(cr)	-31,05	-11,20	121,30	65,86
AgCl(cr)	-127,07	-109,79	96,11	50,79
AgBr(cr)	-100,37	-96,90	107,10	52,38
AgNO ₃ (cr)	-124,39	-33,41	140,92	93,05
Hg(l)	0	0	76,03	27,98
Hg ₂ Cl ₂ (cr)	-264,93	-210,48	192,54	101,97
HgO(cr, red)	-90,79	-58,49	70,27	44,06
Pb(cr)	0	0	64,81	26,44
PbCl ₂ (cr)	-359,40	-314,10	136,00	77,00

Phụ lục C

CÁC GIÁ TRỊ HÀNG SỐ HOÁ LÝ (LÀM TRÒN TỚI CON SỐ CÓ Ý NGHĨA THỨ TƯ)

Đại lượng	Ký hiệu	Giá trị	Đơn vị
Tốc độ ánh sáng trong chân không	c	299 792 458 (chính xác)	m s^{-1}
Độ thấm chân không	μ_0	$4\pi \times 10^{-7}$ (chính xác) $= 12,566\,370\,614\dots$	N A^{-2} 10^{-7} N A^{-2}
Hằng số điện môi của chân không	ϵ_0	$1/\mu_0 c^2$ (chính xác)	$\text{C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$
Planck constant	h	6,626 075 5(40)	10^{-34} J s
$h/2\pi$	$\hbar$	1,054 572 66(63)	10^{-34} J s
Điện tích sơ đẳng	e	1,602 177 33(49)	10^{-19} C
Magneton Bohr	μ_B	9,274 015 4(31)	$10^{-24} \text{ J T}^{-1}$
Magneton hạt nhân, $eh/2m_p$	μ_N	5,050 786 6(17)	$10^{-27} \text{ J T}^{-1}$
Hằng số Rydberg, $m_e e^4/8h^3 c \epsilon_0$	R_∞	10 973 731 534(13)	m^{-1}
Bán kính Bohr, $\hbar^2/\pi m_e e^2$	a_0	0,529 177 249(24)	10^{-10} m
Năng lượng Hartree, $e^2/4\pi\epsilon_0 a_0$	E_h	4,359 748 2(2)	10^{-18} J
Khối lượng electron	m_e	9,109 398 7(54)	10^{-31} kg
Khối lượng proton	m_p	1,672 623 1(10)	10^{-27} kg
Khối lượng neutron	m_n	1,674 928 6(10)	10^{-27} kg
Khối lượng deuteron	m_d	3,343 586 0(20)	10^{-27} kg
Hằng số Avogadro	N_A	6,022 136 7(36)	10^{23}
Hằng số khối lượng nguyên tử $m_0 = (1/12)m(^{12}\text{C})$	m_0	1,660 540 2(10)	10^{-27} kg
Hằng số Faraday	F	96 485 309(29)	C mol^{-1}
Hằng số khí	R	8,314 510(70)	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
		0,083 145 1	$\ell \text{ bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
		1,987 216	$\text{cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
		0,082 057 8	$\ell \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Hằng số, R/N_A	k	1,380 658(12)	$10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

GIÁ TRỊ XÁC ĐỊNH CỦA MỘT SỐ HÀNG SỐ VÀ CÁC HỆ SỐ CHUYỂN ĐỔI

$\pi = 3,141\,592\,65$	$2,54 \text{ cm inch}^{-1}$
$e = 2,718\,281\,828$	$453,6 \text{ g lb}^{-1}$
$\ln x = \log x / \log e = 2,302\,585\,09 \log x$	$4,184 \text{ J cal}^{-1}$ (chính xác)
$101\,325 \text{ N m}^{-2} \text{ atm}^{-1}$	$1,602 \times 10^{-19} \text{ J eV}^{-1}$
$10^5 \text{ N m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$	$10^{-3} \text{ m}^3 \ell^{-1}$
$1,01325 \text{ bar atm}^{-1}$	$133,32 \text{ Pa torr}^{-1}$

BẢNG CHỮ CÁI HY LẠP

CHỮ IN	CHỮ VIẾT TAY	TÊN GỌI CHỮ CÁI
A α	$\mathcal{A} \alpha$	Alpha
B β	$\mathcal{B} \beta$	Beta
$\Gamma \gamma$	$\mathcal{T} \gamma$	Gamma
$\Delta \delta$	$\Delta \delta$	Delta
E ϵ	$E \epsilon$	Epsilon
Z ζ	$Z \zeta$	Zeta
H η	$\mathcal{H} \eta$	Eta
$\Theta \theta \vartheta$	$\Theta \theta, \vartheta$	Theta
I ι	$\mathcal{I} \iota$	Iota
K κ	$\mathcal{K} \kappa$	Kappa
$\Lambda \lambda$	$\Lambda \lambda$	Lambda
M μ	$\mathcal{M} \mu$	Mu
N ν	$\mathcal{N} \nu$	Nu
$\Xi \xi$	$\Xi \xi$	Xi
O $\omicron$	$O \omicron$	Omicron
$\Pi \pi$	$\mathcal{\Pi} \pi$	Pi
P ρ	$\mathcal{P} \rho$	Rho
$\Sigma \sigma \varsigma$	$\Sigma, \sigma, \varsigma$	Sigma
T τ	$T \tau$	Tau
Y υ	$\mathcal{Y} \upsilon$	Upsilon
$\Phi \phi \phi$	$\Phi \phi, \phi$	Phi
X χ	$X \chi$	Chi
$\Psi \psi$	$\Psi \psi$	Psi
$\Omega \omega$	$\Omega \omega$	Omega

TƯƠNG QUAN GIỮA CÁC ĐƠN VỊ ĐO NĂNG LƯỢNG KHÁC NHAU

Đơn vị đo	Jun	Erg	Calo nhiệt hoá	Calo quốc tế	cm ³ atm	ℓ atm	Electron-volt	Kilooat-giờ
Jun	1	10 ⁷	2,39006 .10 ⁻¹	2,38846.10 ⁻¹	9,86923	9,86894.10 ⁻³	6,24192.10 ¹⁸	2,7778.10 ⁻⁷
Erg	10 ⁻⁷	1	2,39006.10 ⁻⁸	2,38846.10 ⁻⁸	90,86923.10 ⁻⁷	9,86894.10 ⁻¹⁰	6,24192.10 ¹¹	2,7778.10 ⁻¹⁴
Calo nhiệt hoá	4,18400	4,18400.10 ⁷	1	0,99933	4,12929.10	4,12916.10 ⁻²	2,61162.10 ¹⁹	1,16222.10 ⁻⁶
Calo quốc tế	4,18680	4,18680.10 ⁷	1,00067	1	4,12306.10	4,13193.10 ⁻²	2,61337.10 ¹⁹	1,16300.10 ⁻⁶
cm ³ .atm	1,01325.10 ⁻¹	1,01325.10 ⁶	2,42173.10 ⁻²	2,42011.10 ⁻²	1	9,99970.10 ⁻⁴	6,32463.10 ¹⁷	2,81458.10 ⁻⁸
ℓ atm	1,01328.10 ²	1,01328.10 ⁹	2,42180.10 ⁻²	2,42173.10 ⁻²	1,00003.10 ³	1	6,32482.10 ²⁰	6,81467.10 ⁻⁵
Electronvolt volt	1,60207.10 ⁻¹⁹	1,60206.10 ⁻¹²	3,82904.10 ⁻²⁰	3,82645.10 ⁻²⁰	1,58112.10 ⁻²¹	1,58107.10 ⁻²¹	1	4,45019.10 ⁻²⁰
Kilooat-giờ	3,60000.10 ⁶	3,60000.10 ¹³	8,60421.10 ⁵	8,5985.10 ⁵	3,55292.10 ⁷	3,55282.10 ⁴	2,24709.10 ²⁵	1

CÁC TIỀN TỐ (HOẶC PREFIXES) THƯỜNG DÙNG

A) TIỀN TỐ (PREFIX) PHẢN ÁNH
PHÂN SỐ THƯỜNG DÙNGA) TIỀN TỐ (PREFIX) PHẢN
ÁNH BỘI SỐ THƯỜNG DÙNG

Phân số	Tiền tố	Ký hiệu		Bội số	Tiền tố	Ký hiệu
10 ⁻¹	deci	d		10	deca	da
10 ⁻²	centi	c		10 ²	hecto	h
10 ⁻³	milli	m		10 ³	kilo	k
10 ⁻⁶	micro	μ		10 ⁶	mega	M
10 ⁻⁹	nano	n		10 ⁹	giga	G
10 ⁻¹²	pico	p		10 ¹²	tera	T
10 ⁻¹⁵	femto	f		10 ¹⁵	peta	P
10 ⁻¹⁸	atto	a		10 ¹⁸	exa	E
10 ⁻²¹	zeyto	z		10 ²¹	zetta	Z
10 ⁻²⁴	yocto	y		10 ²⁴	yotta	Y

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Silbey Alberty. Physical Chemistry, Copyright 2001, Printed in the United States of America
2. М. А. Рязанов, Выбор стандартного состояния для химических потенциалов растворённых веществ и концентрационная форма закона действующих масс в идеальных разбавленных растворах, Химия и химическая технология, 1999, том 42, вып. 1.
3. Gordon M. Barrow. Physical Chemistry, Copyright 1996
4. Joseth H. Nogle. Physical Chemistry. Third edition. Copyright 1996, Harper Collins, printed in the United States of the America
5. Jofferson W. Teller, Michael Model. Thermodynamics and Its Applications, 3rd Edition QD 504 T. 37, 1996
6. J. M. Smith, Introduction to Chemical Engineering, Thermodynamics, 5-th edition, New York: Mc Graw – Hill, 1996
7. Paul Arnaud. Cours de chimie physique, Paris, 1993
8. Ben – Naim A. J Phys. Chem., 1978, vol. 82, N° 7, p. 792–803.
9. Leonard C. Labowitz, John S. Arents. Problems and Solutions Physical Chemistry, Academic press, New York London 1969
10. Я. И. Герасимов, В. П. Древинг, Е. Н. Ерёмин, А. В. Киселёв, В. П. Лебедев, Г. М. Панченков, А. И. Шлыгин. Курс физической химии, Государственное научно-техническое издательство химической литературы, Москва, 1965
11. Р. М. Марченко. Физическая и коллоидная химия, издательство “Высшая школа” Москва-1965
12. А. Н. Крестовников, химическая термодинамика, Государственное научно-техническое издательство химической литературы по чёрной и цветной металлургии, Москва, 1962
13. М. Х. Карапетянц, Химическая термодинамика, Госхимиздат, 1953