

CHƯƠNG 1

NGUYÊN LÝ I NHIỆT ĐỘNG HỌC

1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN

1.1. Hệ

Hệ là một phần vĩ mô có giới hạn xác định đang được khảo sát về phương diện trao đổi năng lượng và vật chất. Phần thể giới xung quanh hệ là môi trường ngoài đối với hệ. Có ba loại hệ:

Hệ hở (hệ mở): Là hệ có thể trao đổi cả năng lượng lẫn vật chất với môi trường ngoài.

Hệ kín (hệ đóng): Là hệ chỉ trao đổi với môi trường ngoài năng lượng nhưng không trao đổi vật chất.

Hệ cô lập: Là hệ không trao đổi cả năng lượng lẫn vật chất với môi trường ngoài.

1.2. Trạng thái

Trạng thái là một từ nói lên đặc điểm của hệ đang được khảo sát. Một hệ có trạng thái xác định khi những biến số xác định những đại lượng của hệ được biết một cách chính xác như nhiệt độ, thể tích, áp suất, khối lượng riêng... các đại lượng này được gọi là biến số trạng thái của hệ. Trạng thái của hệ sẽ thay đổi nếu ít nhất có một trong những biến số trạng thái thay đổi.

1.3. Biến đổi quá trình

Một hệ nhiệt động học biến đổi (hay thực hiện một quá trình) khi trạng thái của hệ thay đổi. Trạng thái của hệ thay đổi nếu ít nhất có một biến số trạng thái của hệ thay đổi. Biến đổi được xác định nếu biết rõ trạng thái đầu và trạng thái cuối. Đường biến đổi chỉ được xác định khi biết được trạng thái đầu, trạng thái cuối và tất cả những trạng thái trung gian mà hệ đã trải qua.

Người ta chia ra các loại biến đổi:

Biến đổi hở (mở): Là biến đổi đem hệ từ trạng thái đầu đến trạng thái cuối khác nhau.

Biến đổi kín (đóng): Là biến đổi đem hệ từ trạng thái đầu đến trạng thái cuối giống nhau. Trường hợp này, hệ đã thực hiện một chu trình biến đổi kín (chu trình)

Biến đổi thuận nghịch: Là biến đổi mà các trạng thái trung gian của hệ trải qua được xem như do các quá trình cân bằng. Một cách đơn giản để xác định tính chất thuận nghịch của một biến đổi là khảo sát xem biến đổi ngược lại có thể xảy ra được hay không khi chỉ thay đổi rất ít điều kiện thực nghiệm. Nếu biến đổi ngược xảy ra được thì đó là biến đổi thuận nghịch, nếu biến đổi ngược không xảy ra được thì đó là biến đổi bất thuận nghịch (hay biến đổi tự nhiên).

Biến đổi đẳng tích: Là biến đổi được thực hiện trong điều kiện thể tích của hệ không thay đổi.

Biến đổi đẳng áp: Là biến đổi được thực hiện trong điều kiện áp suất không đổi.

Biến đổi đẳng nhiệt: Là biến đổi được thực hiện trong điều kiện nhiệt độ không đổi.

Biến đổi đoạn nhiệt: Là biến đổi được thực hiện trong điều kiện không có sự trao đổi nhiệt lượng giữa hệ với môi trường ngoài.

1.4. Hàm trạng thái

Là những đại lượng đặc trưng cho mỗi trạng thái của hệ và thường được biểu diễn dưới dạng một hàm số của các thông số trạng thái.

1.5. Nhiệt và công

Đây là hai hình thức truyền năng lượng của hệ. Công ký hiệu là A và nhiệt ký hiệu là Q .

Quy ước dấu

Công A

Nhiệt Q

Hệ sinh

> 0

< 0

Hệ nhận

< 0

> 0

2. NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC

2.1. Nguyên lý thứ nhất nhiệt động học và nội năng U

Nội dung: Trong một quá trình bất kỳ biến thiên nội năng ΔU của hệ bằng nhiệt mà hệ nhận trừ đi công mà hệ sinh.

$$\Delta U = Q - A$$

2.2. Áp dụng nguyên lý thứ nhất cho một số quá trình

a. Quá trình đẳng tích: $V = \text{hằng số}, dV=0$.

Do quá trình là đẳng tích nên công t

hệ tích không thực hiện được.

$$\text{Do đó: } Q_V = \Delta U.$$

Vậy: Nhiệt mà hệ nhận được trong quá trình đẳng tích bằng với biến thiên nội năng của hệ.

b. Quá trình đẳng áp: $p = \text{hằng số}, dp=0$.

Công thực hiện trong trường hợp này là:

$$A_p = p \cdot (V_2 - V_1).$$

$$\text{Do đó nhiệt của quá trình: } Q_p = \Delta H.$$

Vậy: Nhiệt hệ nhận được trong quá trình đẳng áp bằng biến thiên enthalpy của hệ.

c. Quá trình đẳng áp của khí lý tưởng: $p = \text{hằng số}, dp=0$.

Theo phương trình trạng thái của khí lý tưởng với n mol khí như sau:

$$pV = nRT.$$

Trong đó R là hằng số khí lý tưởng. Do đó công dẫn nở đẳng áp có thể tính theo phương trình sau:

$$A_p = nR\Delta T.$$

$$\Delta U_p = Q_p - nR\Delta T.$$

d. Quá trình dẫn nở đẳng nhiệt của khí lý tưởng

Áp dụng tính chất của định luật Joule: nội năng của khí lý tưởng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, từ đó có thể suy ra: Biến thiên nội năng đẳng nhiệt của quá trình là bằng không $\Delta U_T = 0$.

$$\text{Vậy: } Q_T = A_T = nRT \ln p_2/p_1 = nRT \cdot \ln v_2/v_1.$$

3. ĐỊNH LUẬT HESS

3.1. Nội dung định luật

Trong quá trình đẳng áp hay đẳng tích, nhiệt phản ứng chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối mà không phụ thuộc vào trạng thái trung gian của quá trình.

$$Q_V = \Delta U \text{ và } Q_p = \Delta H$$

Đối với các quá trình của khí lý tưởng: $\Delta H = \Delta U + RT\Delta n$.

3.2. Các hệ quả của định luật Hess

Áp dụng định luật Hess có thể xác định hiệu ứng nhiệt của các quá trình thông qua hiệu ứng nhiệt của các quá trình khác có liên quan hoặc thông qua nhiệt sinh, nhiệt cháy... của các chất trong quá trình.

- Nhiệt phản ứng nghịch bằng nhưng trái dấu với nhiệt của phản ứng thuận:

$$\Delta H_{\text{nghịch}} = - \Delta H_{\text{thuận}}.$$

- Nhiệt phản ứng tổng bằng nhiệt sinh của các chất tạo thành trừ đi nhiệt sinh của các chất tham gia quá trình:

$$\Delta H_{\text{phản ứng}} = \sum \Delta H^s_c - \sum \Delta H^s_d$$

- Nhiệt phản ứng bằng tổng nhiệt cháy của các chất tham gia quá trình trừ đi tổng nhiệt cháy của các chất tạo thành:

$$\Delta H_{\text{phản ứng}} = \sum \Delta H^c_d - \sum \Delta H^c_c$$

4. NHIỆT DUNG

4.1. Định nghĩa các loại nhiệt dung

Nhiệt dung riêng của một chất bất kỳ là một đại lượng vật lý có giá trị bằng nhiệt lượng cần cung cấp cho một đơn vị khối lượng chất đó để làm tăng nhiệt độ thêm 1° .

Nhiệt dung riêng phân tử của một chất bất kỳ là một đại lượng vật lý có giá trị bằng nhiệt lượng cần cung cấp cho một kmol chất ấy để làm tăng nhiệt độ lên 1 độ.

Ký hiệu nhiệt dung riêng là c , Cal/g.K

Nhiệt dung riêng phân tử là C , Cal/mol.K

Đối với chất khí ta cần phân biệt xem ta làm nóng chất khí trong điều kiện nào: đẳng tích hay đẳng áp. Do đó ta có nhiệt dung riêng đẳng tích và nhiệt dung riêng đẳng áp.

Nhiệt dung đẳng áp: C_p

Nhiệt dung đẳng tích: C_v

$$C_p + C_v = R$$

5. Định luật Kirchhoff

Biểu thức toán học của định luật Kirchhoff:

CHƯƠNG II

NGUYÊN LÝ II CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC

I. MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN:

1. Quá trình tự xảy ra và không tự xảy ra.
2. Trạng thái cân bằng.
3. Quá trình thuận nghịch và bất thuận nghịch.

II. NGUYÊN LÝ THỨ HAI CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC:

1 ENTROPY

1.1 Định nghĩa entropy

Khi xét quá trình thuận nghịch, đẳng nhiệt thì tỷ số Q/T của quá trình không đổi, nó chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và cuối mà không phụ thuộc vào đường đi. Nó mang tính chất như một hàm trạng thái, hàm này được gọi là Entropy và ký hiệu là S .

$$\Delta S = Q_{TN}/T \quad (\text{Cal/mol.K hay J/mol.K})$$

1.2 Các tính chất của entropy.

Theo định nghĩa, thì entropy có những tính chất sau:

a, Entropy là đại lượng đặc trưng cho thuộc tính hỗn loạn của hệ, tương tự như nội năng entropy có tính cộng.

b, Entropy là một hàm của xác suất nhiệt động W

$$S = f(W)$$

c, Sự tăng entropy luôn kèm theo quá trình nào đó dẫn đến một trạng thái có xác suất lớn hơn, có nhiều khả năng thực hiện hơn.

1.3 Dùng Entropy để xét chiều trong hệ cô lập.

Trong các hệ cô lập, quá trình xảy ra là đoạn nhiệt hay $\delta Q = 0$, vậy:

- Nếu $dS > 0$ quá trình tự xảy ra
- Nếu $d^2S < 0$ hay $dS = 0$ quá trình đạt cân bằng.

1.4. Biến thiên Entropy của một số quá trình thuận nghịch.

- Quá trình đẳng áp hoặc đẳng tích:

$$(p = \text{const}, V = \text{const})$$

- Quá trình đẳng nhiệt:

$$(T = \text{const})$$

- Các quá trình chuyển pha:

(là các quá trình thuận nghịch đẳng nhiệt đẳng áp)

1.5. Tiên đề Planck về Entropy tuyệt đối.

$$\Delta S^0_{298} = \sum \Delta S^0_{298c} - \sum \Delta S^0_{298d}$$

III. HÀM ĐẶC TRƯNG.

1. Định nghĩa hàm đặc trưng.

Hàm đặc trưng là một hàm trạng thái mà thông qua đó các đạo hàm các cấp của nó có thể xác định mọi thông số vĩ mô của hệ.

2. Hàm entropy.

Mô tả toán học như sau: $dS = \delta Q_{\text{tn}}/T$

3. Hàm nội năng U.

Hàm Enthalpy H.

Còn gọi là hàm nhiệt, mô tả toán học như sau: $H = U + PV$. Với thứ nguyên là cal hay J.

4. Thế nhiệt động đẳng nhiệt, đẳng áp.

Còn gọi là hàm năng lượng Gibbs, được mô tả như sau:

$G = H - TS$. Với thứ nguyên là cal hoặc J.

5. *Thế đẳng nhiệt, đẳng tích.*

Còn gọi là thế đẳng tích hay là hàm năng lượng Helmholtz, được mô tả bởi biểu thức:
 $F = U - TS$. Với thứ nguyên là cal hoặc J.

* Từ mỗi hàm đặc trưng và vi phân riêng phần của hàm theo các biến số tương ứng có thể xác định được những thuộc tính nhiệt động của hệ.

IV. Các phương trình nhiệt động cơ bản.

Các phương trình nhiệt động cơ bản là các mô tả toán học của nội dung nguyên lý 1 và nguyên lý 2 của nhiệt động lực học.

1. *Kết hợp hai nguyên lý 1 và 2.*

$$dU \leq TdS - PdV - \delta A'$$

2. *Từ định nghĩa của hàm H.*

$H = U + PV$, lấy vi phân và thay hàm dU vào ta có:

$$dH \leq TdS + VdP - \delta A'$$

3. *Từ hàm thế đẳng nhiệt, đẳng áp.*

$G = H - TS$, lấy vi phân và thay hàm dH vào ta có:

$$dG \leq SdT + VdP - \delta A'$$

4. *Từ hàm thế đẳng nhiệt, đẳng tích.*

$F = U - TS$, lấy vi phân và thay hàm dU vào ta có:

$$dF \leq -SdT - PdV - \delta A'$$

* Các hệ thức trên là những hệ thức nhiệt động cơ bản rất quan trọng trong nhiệt động học, được dùng để xét chiều và giới hạn của quá trình trong các điều kiện tương ứng.

Trong các hệ thức trên thì dấu bất đẳng thức tương ứng với quá trình bất thuận nghịch,

còn dấu đẳng thức tương ứng với quá trình thuận nghịch và lúc này công A sẽ đạt giá trị cực đại A_{\max} .

V. DÙNG HÀM ĐẶC TRƯNG ĐỂ XÉT CHIỀU CHO QUÁ TRÌNH.

Tiêu chuẩn xét chiều trong hệ đẳng nhiệt, đẳng áp.

Xuất phát từ hàm nhiệt động cơ bản $dG \leq SdT + VdP - \delta A'$

Trong điều kiện đẳng nhiệt, đẳng áp: $dT = 0$ và $dP = 0$ thay vào ta có: $dG \leq -\delta A'$

. Do công có ích là dương nên $dG \leq 0$

* Nếu quá trình xảy ra trong hệ thuận nghịch thì công cực đại bằng độ giảm thế đẳng áp $\delta G = -\delta A_{\max}$

* Nếu quá trình xảy ra trong hệ là bất thuận nghịch thì thế đẳng áp của hệ giảm $dG \leq 0$. Và khi quá trình đạt cân bằng thì thế đẳng áp của hệ sẽ đạt cực tiểu G_{\min} nên $dG = 0$.

1. Tiêu chuẩn xét chiều trong hệ đẳng nhiệt, đẳng tích.

Xuất phát từ hàm nhiệt động cơ bản: $dF \leq -SdT - PdV - \delta A'$.

Trong điều kiện đẳng nhiệt, đẳng tích: $dT = 0$ và $dV = 0$ thay vào ta có: $dF \leq -\delta A' \leq 0$

. Do công có ích là dương nên $dF \leq 0$.

* Nếu quá trình xảy ra trong hệ thuận nghịch thì công cực đại bằng độ giảm thế đẳng tích.

* Nếu quá trình xảy ra trong hệ là bất thuận nghịch thì thế đẳng áp của hệ giảm $dF < 0$
Và khi quá trình đạt cân bằng thì thế đẳng áp của hệ sẽ đạt cực tiểu F_{\min} nên $dF = 0$.

VI. TÍNH THẾ ĐẲNG ÁP.

Các thế nhiệt động lag hàm số phụ thuộc vào nhiệt độ nên nếu biết được các hàm này ta có thể chủ động thay đổi nhiệt độ và chọn các điều kiện thích hợp cho quá trình xảy ra theo chiều mong muốn.

1. Phương trình Gibbs-Helmholtz.

Ta có: $dG = -SdT + VdP$ và $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Thay vào thu được phương trình dạng tích phân như sau:

$$\frac{\Delta G_{T_2}}{T_2} = \frac{\Delta G_{T_1}}{T_1} - \Delta H \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Ở đây xét trong một khoảng nhiệt độ tương đối hẹp nên ΔH xem như là không thay đổi.

Hoàn toàn tương tự như trên, áp dụng cho hàm F ta có kết quả:

$$\frac{\Delta F_{T_2}}{T_2} = \frac{\Delta F_{T_1}}{T_1} - \Delta U \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

2. Phương trình Chomkin-Svartsman.

Nếu lấy tích phân của hàm Gibbs-Helmholtz theo cận nhiệt độ từ 298 đến T , ta có:

$$\frac{\Delta G_T}{T} = \frac{\Delta G_{298}}{298} - \int_{298}^T \left(\Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT \right) \frac{dT}{T^2}, \text{ nếu áp}$$

dụng $\Delta C_p = \sum \Delta a_i T^i$, thu được phương trình sau:

$\Delta G_T = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} - T\sum \Delta a_i M_i$, trong đó M_i chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ T và chỉ số i nên luôn được tính sẵn ở trong các bảng tra hoá lý. Như vậy nếu dùng phương trình này để tính toán sẽ nhanh hơn và có độ chính xác tương đối.

3. Thế đẳng áp rút gọn.

Để tính toán biến thiên thế đẳng áp của quá trình, trong một số trường hợp người ta còn sử dụng hàm số thế đẳng áp rút gọn, nó được định nghĩa như sau:

$$g = -\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \text{ hoặc } g_{298} = -\frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T}, \text{ trong đó } g \text{ là một hàm ít phụ thuộc vào nhiệt}$$

độ nên thường tính sẵn và có trong các bảng tra hoá lý. Biểu thức trên còn được chuyển về dạng dễ sử dụng hơn như sau:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta \left(-\frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T} \right). \text{ Dùng số tay hoá lý có thể tra ra các giá trị}$$

ΔH_{298}^0 và giá trị hàm số g hoặc g_{298} của các chất ở những nhiệt độ khác nhau, từ đó tính được ΔG_T^0 .

VII. ĐẠI LƯỢNG MOL RIÊNG PHẦN VÀ THỂ HOÁ HỌC.

Trong các phần trên, chúng ta đã xét những hệ có khối lượng và thành phần không đổi, trong đó đã đưa ra các hệ thức mô tả toán học ảnh hưởng của nhiệt độ, áp suất đến các đại lượng khác của hệ như: V, S, U, H, G ... Nhưng nếu xét hệ một cách tổng quát các hệ có thành phần thay đổi thì các đại lượng dung độ trên (ký hiệu là X) của hệ là hàm số của nhiệt độ, áp suất và số mol n_i của các cấu tử có mặt trong hệ.

$$X = X(T, P, n_1, n_2 \dots).$$

Ảnh hưởng của sự thay đổi số mol chất đến các hàm đặc trưng sẽ thể hiện ở công có ích dA trong các phương trình nhiệt động cơ bản. Mọi loại công đều có thể biểu diễn dưới dạng một đại lượng cường độ (ký hiệu là l) và một đại lượng dung độ (ký hiệu là dY), vậy công dA có thể biểu diễn: $dA = l \cdot dY$

1. Đại lượng mol riêng phần.

Xét hệ gồm nhiều cấu tử có số mol tương ứng là $n_1, n_2, n_3 \dots$ thì một đại lượng dung độ bất kỳ X đều có thể biểu diễn dưới dạng hàm số như sau:

$$X = X(T, P, n_1, n_2 \dots).$$

Lấy vi phân toàn phần của X ta có:

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \sum \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} dn_i. \text{ Ta ký hiệu } X \text{ mol riêng phần}$$

của cấu tử i là \bar{X}_i và được định nghĩa bằng biểu thức:

$$\overline{X}_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}.$$

Vậy đại lượng mol riêng phần là số đo ảnh hưởng của sự thay đổi số mol của một cấu tử đến dung độ chung của hệ. Nếu thay đại lượng mol riêng phần vào phương trình vi phân toàn phần của X , ta có:

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{p, n} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T, n} dP + \sum \overline{X}_i dn_i. \text{ Như vậy ta còn thấy đại lượng mol riêng}$$

phần còn là một đại lượng cường độ.

2. Tính chất của đại lượng mol riêng phần.

a. Tính chất 1.

Những phương trình viết cho thế đẳng áp mol đều có thể viết tương tự cho hoá thế.

Với 1 mol khí lý tưởng, ta có phương trình: $G^P = G^0 + RT \ln P$ nên tương tự ta có: $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln P_i$. Áp suất P_i của cấu tử i trong hỗn hợp khí lý tưởng, $\mu_i^0(T)$ được gọi là thế hoá chuẩn của cấu tử i , nó bằng thế hoá của cấu tử i khi $P_i = 1 \text{ atm}$ và là một đại lượng phụ thuộc vào nhiệt độ.

b. Tính chất 2.

Trong điều kiện đẳng nhiệt, đẳng áp, thế đẳng áp của hệ bằng thế hoá của các cấu tử tạo thành hệ.

$$G = \sum n_i \mu_i$$

Với hệ 1 cấu tử thì: $G = n\mu$ hay $\mu = \frac{G}{n}$, nghĩa là hoá thế của cấu tử trùng với thế đẳng áp mol của hệ 1 cấu tử. Như vậy tiêu chuẩn xét chiều có thể được viết:

Trong hệ đẳng nhiệt, đẳng áp

$$\text{Nếu } \sum (n_i \mu_i)_{\text{đầu}} > \sum (m_j \mu_j)_{\text{cuối}}$$

Phản ứng theo chiều thuận

$$\text{Nếu } \sum (n_i \mu_i)_{\text{đầu}} < \sum (m_j \mu_j)_{\text{cuối}}$$

Phản ứng theo chiều nghịch

$$\text{Nếu } \sum (n_i \mu_i)_{\text{đầu}} = \sum (m_j \mu_j)_{\text{cuối}}$$

Phản ứng đạt cân bằng

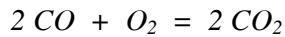
Biểu thức này càng làm rõ hơn ý nghĩa của hoá thế, nghĩa là: chất sẽ chuyển từ trạng thái có tổng thế hoá cao sang trạng thái có tổng thế hoá thấp hơn.

CHƯƠNG III

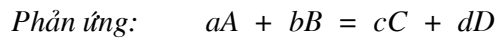
CÂN BẰNG HÓA HỌC

I. Hằng số cân bằng

- Hệ đẳng nhiệt, đẳng áp, quá trình tự xảy ra $\rightarrow G$ giảm
- Khi hệ đạt trạng thái cân bằng ($G = G_{\min}$), thành phần hoá học phản ứng liên hệ với nhau theo hằng số cân bằng K_{cb}



$$K_P = \left(\frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2 P_{O_2}} \right)_{cb} \quad K_C = \left(\frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2 P_{O_2}} \right)_{cb}$$



$$\Delta G_T = d.\mu_D + C.\mu_C - a.\mu_A - b.\mu_B$$

Mặt khác $\mu_i = \mu_i(T) + RT \ln P_i$ nên:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^o + RT \ln \tilde{p} \text{ (phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff)}$$

$$\Delta G_T^o = d.\mu_D + C.\mu_C - a.\mu_A - b.\mu_B$$

$$\tilde{p} = \left(\frac{P_D^d P_C^c}{P_A^a P_B^b} \right)_{cb}$$

Khi phản ứng đạt cân bằng: $\Delta G_T = 0$ tương đương $\Delta G_T^o = -RT \ln \tilde{p}$

$$K_P = (\tilde{p})_{cb} = \left(\frac{P_D^d P_C^c}{P_A^a P_B^b} \right)_{cb}$$

Phương trình Van't Hoff:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p$$

$$\Delta G_T = -RT \ln K_p + RT \ln \pi_P$$

Phương trình Van't Hoff:

$$\Delta G_T = RT \ln \pi_P / K_p$$

Xét chiều của phản ứng:

$\Delta G_T > 0$ Phản ứng nghịch tự xảy ra

$\Delta G_T < 0$ Phản ứng thuận tự xảy ra

$\Delta G_T = 0$ Phản ứng đạt cân bằng

Các dạng hằng số cân bằng

$$K_p = K_C(RT)^{\Delta n} = K_x P^{\Delta n} = K_n \left(\frac{P}{\sum n_i} \right)_{cb}^{\Delta n}$$

C: Nồng độ mol/l

x: phần mol

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

$$\Delta n = c + d - a - b$$

P: áp suất tổng

K_p : hằng số ở mỗi nhiệt độ

K_C : phụ thuộc nhiệt độ

K_x : phụ thuộc nhiệt độ và áp suất

K_n : phụ thuộc nhiệt độ, áp suất, tổng số mol khí ở cân bằng.

Nếu: $\Delta n = 0 \rightarrow K_p = K_C = K_n = K_x$

Nhận xét:

- Tỷ lệ thành phần hỗn hợp đầu ảnh hưởng đến chiều phản ứng
- Phản ứng hoàn toàn: HSCB rất lớn hoặc tách một chất khỏi hỗn hợp sản phẩm

II. CÂN BẰNG TRONG HỆ ĐỒNG THỂ

- Hệ dung dịch lý tưởng

$$\mu_i = \mu_i(T) + RT \ln x_i$$

$$\Delta G_T = \Delta G_T^o + RT \ln \pi_x$$

$$\Delta G_T^o = -RT \ln K_x$$

$$K_n = K_x \left(\sum n_i \right)_{cb}^{\Delta n} = K_C V^{\Delta n}$$

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \quad C_i = \frac{n_i}{V}$$

$$\Delta n = 0 \rightarrow K_P = K_C = K_n = K_x$$

- Hệ khí lý tưởng

$$\mu_i = \mu_i(T, P) + RT \ln x_i$$

$$\Delta G_T = \Delta G_{T,P}^o + RT \ln \pi_i$$

$$\Delta G_{T,P}^o = -RT \ln K_x$$

III. CÂN BẰNG TRONG HỆ DỊ THỂ

$$\text{Pha khí:} \quad \mu_i = \mu_i^o + RT \ln P_i$$

$$\text{Pha lỏng và rắn} \quad \mu_i = \mu_i^o + RT \ln x_i$$

Nếu pha lỏng và pha rắn không hòa tan vào nhau tạo thành dung dịch thì không có HSCB (phần mol của chúng trong mỗi pha bằng 1)

IV. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN HSCB

1. Nhiệt độ:

Phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff

$$\Delta G_T^o = -RT \ln K_p$$

Thực tế áp suất ít ảnh hưởng ΔH , K_p

LÝ THUYẾT CƠ BẢN CỦA QUÁ TRÌNH CÂN BẰNG PHA

I. MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN.

Trong nghiên cứu về pha cần thống nhất một số khái niệm dùng trong việc khảo sát cân bằng pha như sau:

1. Pha. f

2. Hợp phần: r

2. Số cấu tử.

Ký hiệu là k .

Vậy $k \leq r$.

Có thể áp dụng quy tắc sau: $k = r - q$.

Trong đó q là số các phương trình quan hệ về nồng độ của các cấu tử tại điểm cân bằng.

3. Độ tự do.

Ký hiệu là c .

Hệ có $c = 0$ gọi là hệ vô biến.

Hệ có $c = 1$ gọi là hệ nhất biến.

Hệ có $c = 2$ gọi là hệ nhị biến.

II. ĐIỀU KIỆN CÂN BẰNG PHA.

1. Điều kiện về nhiệt độ.

Ở cân bằng, nhiệt độ của tất cả các pha phải bằng nhau.

$$T^a = T^b = T^c = \dots = T^f$$

2. Điều kiện về cơ học.

Áp suất tác động lên tất cả các pha phải bằng nhau.

$$P^a = P^b = P^c = \dots = P^f$$

3. Điều kiện về hoá học.

Tại điểm cân bằng, hoá thế của các cấu tử phải bằng nhau.

III. QUI TẮC PHA GIBBS.

Với n thông số bên ngoài tác động và hệ, thì: $c = k - f + n$.

Nếu cả T và P là hằng số thì $c = k - f$

Còn nếu T là hằng số hoặc P là hằng số thì $c = k - f + 1$.

Qui tắc pha Gibbs là một trong những định luật tổng quát nhất áp dụng cho mọi cân bằng pha, nó cho phép định tính mối quan hệ của những thông số nhiệt động trong các quan hệ cân bằng dị thể và từ đó tìm ra các mối quan hệ định lượng giữa các thông số này.

IV. GIẢN ĐỒ PHA VÀ CÁC QUI TẮC PHA.

Giản đồ pha còn gọi là biểu đồ trạng thái là đồ thị mô tả sự phụ thuộc giữa các thông số trạng thái của hệ nằm trong cân bằng pha. Về nguyên tắc muốn mô tả đầy đủ hệ thì phải dùng đồ thị có $(c+1)$ trục tọa độ. Trong thực tế người ta sẽ cố định một thông số hoặc bỏ qua các thông số ít ảnh hưởng để có thể sử dụng đồ thị 2 chiều hoặc 3 chiều.

Một giản đồ pha bao gồm các đường, các mặt và các vùng. Các đường dùng mô tả sự phụ thuộc giữa hai thông số, các mặt trong không gian ba chiều mô tả sự phụ thuộc của ba thông số nhiệt động và các vùng trên giản đồ pha mô tả những hệ có số lượng và dạng các pha xác định nằm cân bằng với nhau.

Giản đồ pha là công cụ đặc lực để nghiên cứu định tính cũng như định lượng các quá trình chuyển pha, từ đó tính toán các thiết bị trong dây chuyền công nghệ hoá học.

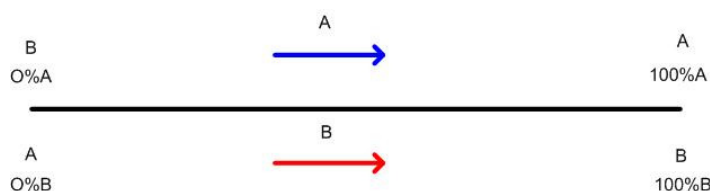
1. Cách biểu diễn các thông số nhiệt động trên giản đồ pha.

a. Đối với các thông số nhiệt độ, thể tích hay áp suất.

Đối với các thông số này ta dùng phương pháp biểu diễn thông thường trên trục số. Trong một số trường hợp, khi giá trị của thông số thay đổi trong một khoảng khá rộng thì có thể biểu diễn chúng dưới dạng nghịch đảo hay logarit của nó.

b. Biểu diễn thành phần của hệ 2 cấu tử.

Thành phần của các cấu tử trên giản đồ pha thường dùng là phần mol x_i hay phần trăm khối lượng y_i . Trong hệ hai cấu tử, dùng một đoạn thẳng được chia thành 100% như sau:

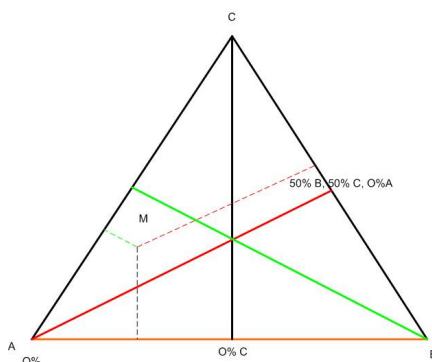


Trên trục tọa độ chỉ cần biểu diễn cho một cấu tử vì thành phần của cấu tử còn lại được xác định theo công thức: $x_A + x_B = 1$ hay $y_1 + y_2 = 100\%$.

Khi điểm biểu diễn của hệ càng gần cấu tử nào thì hàm lượng của cấu tử đó càng lớn.

c. Biểu diễn thành phần của hệ 3 cấu tử.

Thành phần của hệ 3 cấu tử thường được biểu diễn bằng một tam giác đều như sau:



Với cách biểu diễn như trên, ta có:

- Ba đỉnh của tam giác là ba điểm hệ của các cấu tử nguyên chất A, B và C.
- Ba cạnh của tam giác biểu diễn ba hệ hai cấu tử tương ứng là AB, AC và BC.
- Miền trong của tam giác là vùng của hệ 3 cấu tử. Thành phần của mỗi cấu tử được xác định bằng tỷ lệ của đoạn thẳng vuông góc hạ từ điểm biểu diễn xuống cạnh tương ứng của tam giác với đường cao.

Ta cũng có qui luật $x_A + x_B + x_C = 1$ hay $y_A + y_B + y_C = 100\%$.

$$\%A = \frac{h_A}{h}, \%B = \frac{h_B}{h} \text{ và } \%C = \frac{h_C}{h}.$$

Cũng có thể xác định thành phần của hệ bằng cách chiếu điểm hệ song song với cạnh đối của đỉnh biểu diễn cấu tử lên cạnh biểu diễn thành phần của cấu tử.

Với cách biểu diễn như trên, ta có nhận xét:

- Những điểm nằm trên cùng một đường thẳng song song với cạnh của tam giác thì tất cả điểm ấy đều có cùng thành phần của cấu tử đối diện với cạnh đó.
- Những điểm nằm trên đường thẳng đi qua một đỉnh của tam giác thì biểu diễn những hệ có cùng tỷ lệ thành phần của 2 cấu tử ứng với hai đỉnh kia.
- Khi tăng lượng tương đối của một cấu tử thì điểm hệ chung sẽ di chuyển về gần với cấu tử đó trên đường thẳng đi qua đỉnh đó.

* Tùy theo mục đích nghiên cứu mà có thể ghép các trục tọa độ lại với nhau sẽ được các giản đồ biểu diễn khác nhau.

(vẽ hình page 120 bằng vision)

2. Các qui tắc của giản đồ pha.

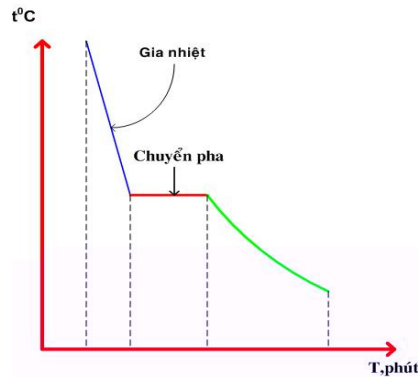
Ngoài qui tắc pha Gibbs đã được trình bày ở phần trên thì trong giản đồ pha người ta có thể sử dụng một số qui tắc chung khác để nghiên cứu định tính cũng như định lượng các quá trình chuyển pha. Sau đây là một vài nguyên tắc cơ bản nhất:

a. Qui tắc liên tục.

BÀI GIẢNG HÓA LÝ 1

Qui tắc này được phát biểu như sau: các đường hoặc các mặt trên giản đồ pha biểu diễn sự phụ thuộc giữa các thông số nhiệt động của hệ sẽ liên tục nếu trong hệ không xảy ra sự biến đổi chất, sự thay đổi số pha hoặc dạng các pha.

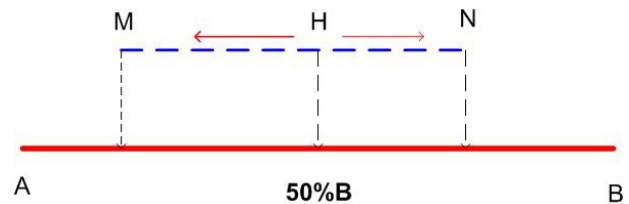
Như vậy ta có thể suy ra, nếu trong hệ có sự thay đổi về pha hay sự thay đổi về dạng pha thì trên các đường hay các mặt sẽ xuất hiện các điểm gãy, làm cho đồ thị không còn liên tục.



Hình: giản đồ nhiệt độ - thời gian của chất nguyên chất.

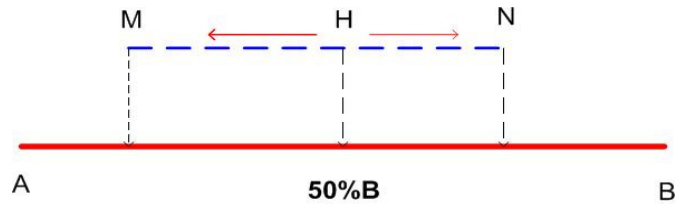
b. Qui tắc đường thẳng liên hợp.

Qui tắc được phát biểu như sau: trong điều kiện đẳng nhiệt và đẳng áp nếu hệ phân chia thành hai hệ con (hay được sinh ra từ hai hệ con) thì điểm biểu diễn của ba hệ này phải nằm trên cùng một đường thẳng, đường thẳng này gọi là đường thẳng liên hợp.



c. Qui tắc đòn bẩy.

Nếu có ba điểm hệ liên hợp H_1 , H_2 và H thì lượng tương đối của chúng được tính theo qui tắc đòn bẩy như sau:



Vậy ta có:

$$\text{Lượng hệ M. } \overline{MH} = \text{Lượng hệ N. } \overline{NH}$$

d. Qui tắc khối tâm.

Đây là trường hợp mở rộng của qui tắc đòn bẩy, được phát biểu như sau: nếu một hệ gồm n hệ con thì điểm biểu diễn của nó phải nằm ở khối tâm vật lý của đa giác có đỉnh là các điểm biểu diễn của n hệ con.

Ví dụ: Hệ H gồm ba hệ con là H_1 , H_2 và H_3 vậy H phải nằm ở khối tâm vật lý của tam giác $H_1H_2H_3$.

Ta có: $g = g_1 + g_2 + g_3$.

Đầu tiên ta xác định điểm K như sau:

$$\text{Hệ } K = \text{hệ } H_1 + \text{hệ } H_2 \text{ và } \frac{g_1}{g_2} = \frac{H_2K}{H_1K}.$$

Tiếp theo ta xác định điểm H thỏa thỏa theo điều kiện sau:

$$\text{Hệ } H = \text{hệ } K + \text{hệ } H_3 \text{ và } \frac{g_K}{g_3} = \frac{g_1 + g_2}{g_3} = \frac{H_3H}{HK}.$$

DUNG DỊCH VÀ CÂN BẰNG DUNG DỊCH – HÖI**I. Đại cương về dung dịch**

1. **Định nghĩa:** Dung dịch là một hệ đồng thể (một pha) của hai hay nhiều chất mà thành phần của chúng có thể thay đổi trong một giới hạn xác định.

2. Cách biểu diễn thành phần của dung dịch

– Nồng độ phần trăm khối lượng (%) là phần khối lượng của cấu tử quy ra phần trăm.

$$C_{\%,i} = \frac{g_i}{g_1 + g_2 + \dots + g_n} \times 100(\%)$$

– Nồng độ mol/lit là số mol của cấu tử có trong 1 lit dung dịch.

$$C_M = \frac{n}{V} (\text{mol/l})$$

– Nồng độ đương lượng gam (đlg/l) là số đương lượng gam của cấu tử có trong một lít dung dịch.

$$C_N = \frac{n'}{V} (\text{đlg/l})$$

– Nồng độ molan (m) là số phân tử gam chất tan trong 1000 gam dung môi.

$$C_m = \frac{n}{m_{\text{dd}}} \times 1000(\text{m})$$

– Nồng độ phân mol là tỷ số giữa số mol của cấu tử đang xét và tổng số mol của dung dịch.

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

Ví dụ: Ở 15°C, dung dịch H_2SO_4 20% có tỷ trọng bằng 1,145 g/cm³. Tính C_M , C_N , C_m , và nồng độ phân mol của dung dịch.

Bài giải:

$$C_M = \frac{10.d.C\%}{M} = \frac{10.1,145.20}{98} = 2,34M$$

$$C_N = 2 \times C_M = 4,68(N)$$

$$C_m = \frac{20.1000}{98(100 - 20)} = 2,55 \text{ mol / kg}$$

$$x_{H_2SO_4} = \frac{20/98}{(20/98) + (80/18)} = 0,044$$

$$x_{H_2O} = 1 - 0,044 = 0,956$$

3. Phân loại dung dịch

- *Dung dịch lý tưởng: là dung dịch mà các cấu tử của nó có tính chất lý, hóa học vô cùng giống nhau.*
 - *Lực tương tác của các phân tử cùng loại và giữa các phân tử khác loại là như nhau: $f_{A-A} = f_{A-B} = f_{B-B}$.*
 - *Khi các cấu tử hòa tan vào nhau để tạo thành dung dịch, không kèm theo một hiệu ứng: $\Delta U = 0$; $\Delta H = 0$, $\Delta V = 0$...*
 - *Quá trình tạo thành dung dịch là quá trình tự xảy ra nên $\Delta G < 0$, $\Delta S > 0$*

Ví dụ: dung dịch (hecxa – izo hecxa) hoặc dung dịch (hecxa – penta)

- *Dung dịch vô cùng loãng: là dung dịch mà thành phần của chất tan là vô cùng bé so với thành phần của dung môi. Như vậy tính chất của các cấu tử tuân theo các định luật lý tưởng của Henry, Raoul.*
- *Dung dịch thực:*
 - *Là dung dịch không lý tưởng.*
 - *Lực tương tác giữa các phân tử cùng loại và giữa các phân tử khác loại khác nhau.*
 - *Khi tạo thành dung dịch kèm theo các hiệu ứng: $\Delta U \neq 0$, $\Delta H \neq 0$...*

II. Sự hòa tan của khí trong chất lỏng

1. Ảnh hưởng của áp suất đến độ tan của các khí trong chất lỏng

Định luật Henry: Ở nhiệt độ không đổi, độ hòa tan của một khí trong một chất lỏng tỷ lệ thuận với áp suất phần của khí trên pha lỏng.

$$x_i = k_H \cdot P_i$$

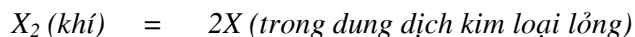
k_H : hằng số Henry chỉ phụ thuộc vào **nhiệt** mà không phụ thuộc vào áp suất và bản chất dung môi.

$$\text{Khí } i (P_i) = \text{Dung dịch (nồng độ } x_i)$$

$$k_H = \frac{x_i}{P_i}$$

Định luật Henry chỉ đúng cho cho dung dịch lý tưởng và có thể áp dụng nó cho các chất tan dễ bay hơi của dung dịch vô cùng loãng.

Trong quá trình luyện kim, có hiện tượng các khí tan vào kim loại lỏng, trong trường hợp này các khí tan dưới dạng nguyên tử, nên các khí dạng X_2 ta có thể viết:



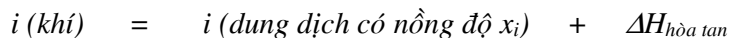
Hằng số cân bằng có thể được viết:

$$K = \frac{x_i^2}{P_i}$$

$$\text{Từ đó có thể rút ra: } x_i = \sqrt{K \cdot P_i} = k_H \cdot \sqrt{P_i}$$

2. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ hòa tan của khí trong chất lỏng, phương trình Sreder

Xét cân bằng của một khí i với dung dịch bão hòa khí I có nồng độ cân bằng x_i (cũng là độ hòa tan của i):



$$\text{Hằng số cân bằng: } K = \frac{x_i(\text{dd})}{x_i(\text{khí})}$$

Nếu pha khí chỉ có khí i thì $x_i(\text{khí}) = 1$ và $K = x_i(\text{dd}) = x_i$

Áp dụng phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff cho cân bằng trên:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Áp dụng định luật Hess khi xem quá trình hòa tan là:

$$\Delta H_{\text{hòa tan}} = \lambda_{\text{ng.tu}} + \Delta H_{\text{phlg}} + \Delta H_{\text{sol}}$$

Nếu xem dung dịch là lý tưởng thì:

$$\Delta H_{\text{phlg}} + \Delta H_{\text{sol}} \approx 0$$

Và
$$\Delta H_{\text{hòa tan}} = \lambda_{\text{ng.tu}} = \lambda_i$$

Do đó ta có:
$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right) = \frac{\lambda_i}{RT^2} \quad (\text{phương trình Sreder}) \quad (6.1)$$

Nếu quá trình ngưng tụ của các khí là tỏa nhiệt, nên nhiệt ngưng tụ âm $\lambda_i < 0$, từ đó $\frac{d \ln x_i}{dT} < 0$ nghĩa là độ tan của khí giảm khi nhiệt độ tăng.

Trường hợp các khí tan trong kim loại hay hợp kim lỏng dưới dạng nguyên tử, thì:

$$\Delta H_{\text{hòa tan}} = \lambda_{\text{ng.tu}} + \lambda_{\text{ph.ly}} + \Delta H_{\text{ph.lg}}$$

Do quá trình phân ly thu nhiều nhiệt, nên $\lambda_i > 0$ như vậy độ tan của các khí trong kim loại hay hợp kim lỏng tăng theo nhiệt độ.

Lấy tích phân phương trình (6.1) trong điều kiện áp suất không đổi và xem nhiệt ngưng tụ không đổi, ta có:

$$\int_{x_i=1}^{x_i} d \ln x_i = \int_{T^0}^T \frac{\lambda_i}{R} \times \frac{dT}{T^2}$$

Từ đó ta có:
$$\ln x_i = -\frac{\lambda_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right)$$

T^0 : nhiệt độ ngưng tụ (nhiệt độ sôi)

III. Sự hòa tan của chất lỏng trong chất lỏng và cân bằng dung dịch – hơi

1. Hệ dung dịch lý tưởng tan lẫn vô hạn

Xét hệ hai cấu tử (A - B) tan lẫn vô hạn vào nhau và dung dịch A - B nằm cân bằng với pha hơi của chúng.

Áp dụng quy tắc pha Gibbs: $c = k - f + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$

a. Áp suất hơi - định luật Raoult

Áp suất hơi bão hòa của mỗi cấu tử bất kỳ tỷ lệ thuận với phần phân tử của nó trong dung dịch.

$$P_i = k_R \cdot x_i^1$$

Khi dung dịch chỉ có cấu tử i (dung dịch i nguyên chất): $x_i = 1$ và $k_R = P_i^0$

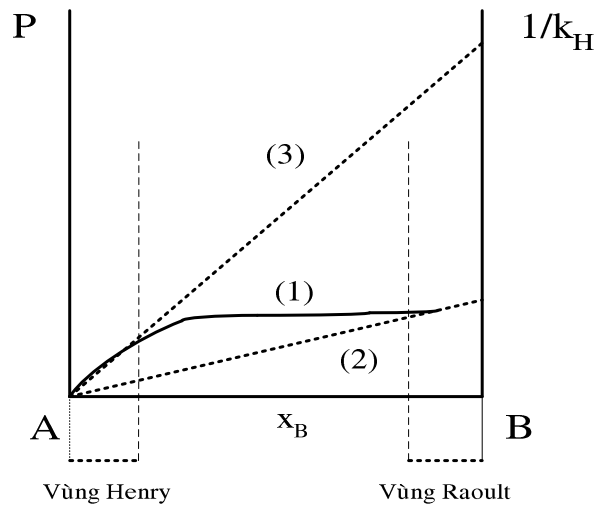
$$\Rightarrow P_i = P_i^0 \cdot x_i^1$$

Đối với dung dịch thực, định luật Raoult cũng chỉ có thể áp dụng cho dung môi của dung dịch vô cùng loãng: $P_1 = P_1^0 \cdot x_1^1$

Định luật Henry chỉ áp dụng cho chất tan của dung dịch vô cùng loãng:

$$P_i = \frac{1}{k_H} \cdot x_i^1$$

- Đường (1) là đường áp suất hơi của B trên dung dịch thực (A-B)
- Đường (2) là đường tuân theo định luật Raoult
- Đường (3) là đường tuân theo định luật Henry



Hình 6.1. So sánh định luật Raoult và định luật Henry

b. Giảm đồ “Áp suất – thành phần” ($P - x$)

Áp dụng định luật Raoult cho dung dịch lý tưởng của hai cấu tử (A-B):

$$P_A = P_A^0 \cdot x_A^1 = P_A^0 \cdot (1 - x_B^1) \quad (1)$$

$$P_B = P_B^0 \cdot x_B^1 \quad (2)$$

Áp suất tổng của hệ là: $P = P_A + P_B$

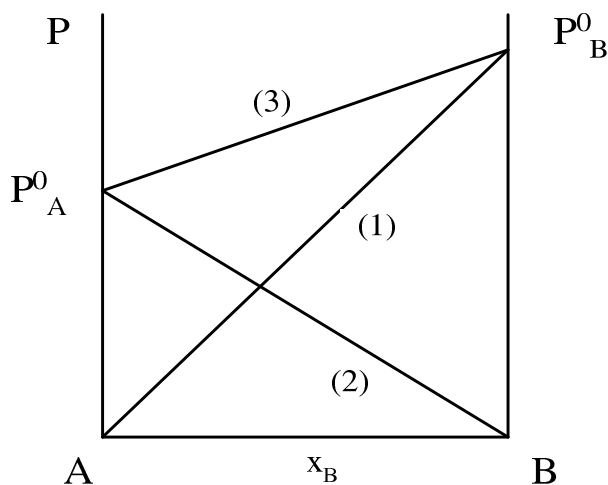
$$= P_A^0 \cdot (1 - x_B^1) + P_B^0 \cdot x_B^1$$

$$P = P_A^0 + (P_B^0 - P_A^0) \cdot x_B^1 \quad (3)$$

Nếu ta biểu diễn các phương trình (1), (2) và (3) lên đồ thị “áp suất thành phần” ($P-x$) ta được hình 6.2.

Ví dụ: Ở 50°C , áp suất hơi bão hòa của *n*-pentan và *n*-hecxa tương ứng là 1200 và 400 mmHg, thì áp suất hơi của dung dịch *n*-pentan và *n*-hecxa (được xem là dung dịch lý tưởng) sẽ bằng:

$$P = 400 + (1200 - 400) \cdot x_{\text{pen}}^1$$



Hình 6.2. Giảm đồ áp suất hơi ($P - x$) của dung dịch 2 cấu tử lý tưởng

$$x_{glycerin} = \frac{10/92}{(10/92) + (90/18)} = 0,02$$

$$P_{dd} = P_{nước}^o * x_{nước}^l$$

$$P_{dd} = 23,7 \times (1 - 0,02) = 23,2 \text{ mmHg}$$

Bài tập 3 trang 180

Trường hợp 1.

$$P = P_A + P_B = 250 \text{ mmHg}$$

$$P_A = P_A^o \cdot x_A^l = P_A^o \cdot 1/3$$

$$P_B = P_B^o \cdot x_B^l = P_B^o \cdot 2/3$$

Trường hợp 2.

$$P = P_A + P_B = 300 \text{ mmHg}$$

$$P_A = P_A^o \cdot x_A^l = P_A^o \cdot 1/2$$

$$P_B = P_B^o \cdot x_B^l = P_B^o \cdot 1/2$$

Kết hợp 2 trường hợp trên ta có:

$$\frac{1}{3} P_A^o + \frac{2}{3} P_B^o = 250$$

$$\frac{1}{2} P_A^o + \frac{1}{2} P_B^o = 300$$

ĐÁP SỐ: 450 mmHg và 150 mmHg.

Bài 4 trang 180

$$a./ x_{etan ol} = \frac{100/46}{100/46 + 100/32} = 0,41$$

$$x_{methanol} = 1 - 0,41 = 0,59$$

$$P_{etan ol} = P_{etan ol}^o * x_{etan ol}^l = 44,5 * 0,41 = 18,2 \text{ mmHg}$$

$$b./ P_{methanol} = P_{methanol}^o * x_{methanol}^l = 88,7 * 0,59 = 52,3 \text{ mmHg}$$

$$P = P_{etan ol} + P_{methanol} = 70,5 \text{ mmHg}$$

$$x_{methanol}^h = \frac{\alpha \cdot x_{methanol}^l}{1 + (\alpha - 1) \cdot x_{methanol}^l} = \frac{(88,7 / 44,5) \cdot 0,59}{1 + ((88,7 / 44,5) - 1) \cdot 0,59} = 0,741$$

c./

$$x_{etanol}^h = \frac{\alpha \cdot x_{etanol}^l}{1 + (\alpha - 1) \cdot x_{etanol}^l} = \frac{(44,5 / 88,7) \cdot 0,41}{1 + ((44,5 / 88,7) - 1) \cdot 0,41} = 0,259$$

c. Thành phần pha hơi – định luật Konovalop I

Xét hệ dung dịch lý tưởng của hai cấu tử A và B nằm cân bằng với pha hơi của chúng.

Theo định luật Danton:

$$\frac{x_B^h}{x_A^h} = \frac{n_B^h}{n_A^h} = \frac{P_B}{P_A}$$

Theo định luật Raoult ta được:

$$\frac{x_B^h}{x_A^h} = \frac{P_B^0}{P_A^0} \cdot \frac{x_B^l}{x_A^l} = \alpha \cdot \frac{x_B^l}{x_A^l} \quad (\text{định luật Konovalop I}) \quad (6.2)$$

Trong đó $\alpha = \frac{P_B^0}{P_A^0}$ và được gọi là hệ số tách hay hệ số chưng cất

Từ định luật Konovalop ta có thể rút ra các hệ quả sau:

- Thành phần của pha hơi cân bằng đồng biến với thành phần của pha lỏng.
- Thành phần của chất dễ sôi trong pha hơi lớn hơn thành phần của nó trong pha lỏng.

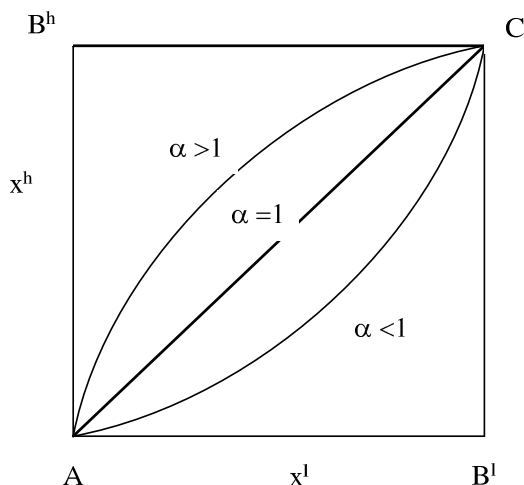
d. Giảm đồ “thành phần hơi – thành phần lỏng” (x – x)

Từ hệ thức (6.2) ta biến đổi để rút ra biểu thức:

$$\frac{x_B^h}{x_A^h + x_B^h} = \frac{\alpha \cdot x_B^l}{x_A^l + \alpha \cdot x_B^l} = \frac{\alpha \cdot x_B^l}{(1 - x_B^l) + \alpha \cdot x_B^l} \quad (6.3)$$

$$x_B^h = \frac{\alpha \cdot x_B^l}{1 + (\alpha - 1) \cdot x_B^l} \quad (6.4)$$

Biểu diễn phương trình (6.4) lên đồ thị $(x-x)$ ta được các đường trên hình 6.3.



Hình 6.3. Biểu đồ $(x-x)$ của hệ hai cấu tử A-B

- Nếu $\alpha = 1$, đồ thị là đường chéo AC.
- Nếu $\alpha > 1$, đồ thị cong lên phía trên.
- Nếu $\alpha < 1$, đồ thị cong xuống dưới.

e. Nhiệt độ sôi và biểu đồ “nhiệt độ – thành phần” $(T - x)$

Ta có phương trình:
$$P = P_A^0 + (P_B^0 - P_A^0) \cdot x_B^l$$

Phương trình Clausius – Clapeyron: $P = K \cdot \exp(-\lambda/RT)$

Ta có: $P_A^0 = K_A \cdot \exp(-\lambda_A/RT)$ và $P_B^0 = K_B \cdot \exp(-\lambda_B/RT)$

Suy ra: $P = K_A \cdot \exp(-\lambda_A/RT) + [K_B \cdot \exp(-\lambda_B/RT) - K_A \cdot \exp(-\lambda_A/RT)] \cdot x_B^l$ (6.5)

Đường cong phía dưới được gọi là **đường lỏng hay đường sôi**, nó mô tả sự phụ thuộc của nhiệt độ bắt đầu sôi của dung dịch vào thành phần.

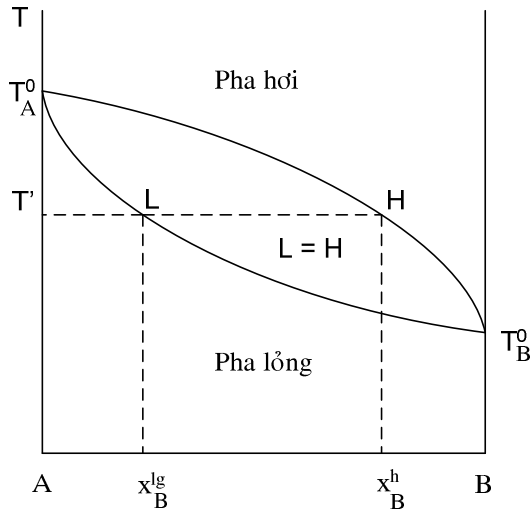
Đường cong phía trên được gọi là **đường hơi hay đường sương**, nó mô tả nhiệt độ sôi tương ứng với thành phần hơi.

Hai đường cong chia biểu đồ thành ba vùng:

Vùng phía dưới đường sôi, hệ hoàn toàn nằm ở trạng thái dung dịch lỏng (pha lỏng).

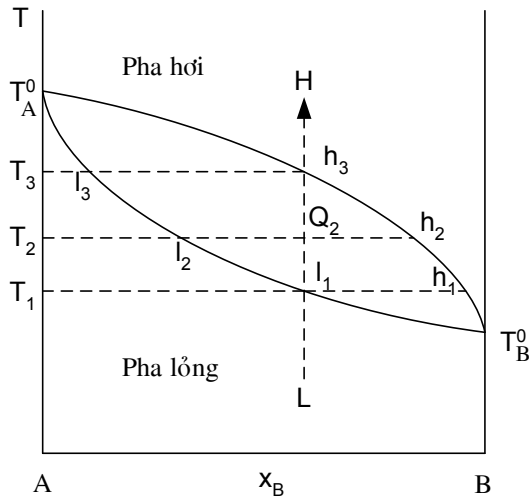
Vùng phía trên đường sương, hệ hoàn toàn nằm ở trạng thái hơi (pha hơi).

Vùng nằm giữa hai đường, hệ là dị thể, bao gồm hai pha lỏng và hơi nằm cân bằng với nhau.



Hình 6.4. Biểu đồ $(T - x)$ cân bằng lỏng hơi của hệ 2 cấu tử

f. Mô tả quá trình trên biểu đồ



Hình 6.5. Quá trình đa nhiệt trên biểu đồ cân bằng lỏng – hơi $(T - x)$

Quá trình đẳng nhiệt là quá trình trong đó có nhiệt độ không đổi ($T = \text{const}$), thành phần của hệ được thay đổi do sự thêm vào hoặc lấy bớt đi một cấu tử.

Quá trình đa nhiệt là quá trình làm thay đổi nhiệt độ của hệ song thành phần chung của hệ không thay đổi.

Ta khảo sát quá trình đa nhiệt của một dung dịch biểu diễn bởi hệ L trên giản đồ “nhiệt độ - thành phần” ($T - x$) ở hình 6.5 (áp suất $P = \text{const}$)

Hệ L nằm trong vùng lỏng gồm hai cấu tử và một pha: $c = k - f + 1 = 2$

Tăng dần nhiệt độ của hệ, khi nhiệt độ đến T_1 , điểm hệ (cũng là điểm pha lỏng) chạy đến điểm l_1 , dung dịch bắt đầu sôi, thành phần pha hơi tương ứng với điểm h_1 . Lúc này hệ bao gồm hai pha nằm cân bằng với nhau: $c = 2 - 2 + 1 = 1$

Nếu tiếp tục tăng nhiệt độ thì điểm hệ, điểm lỏng và điểm hơi sẽ di chuyển trên những đường tương tự như sau:

Nhiệt độ: $T_1 \rightarrow T_2 \rightarrow T_3$

Điểm hệ: $l_1 \rightarrow Q_2 \rightarrow h_3$

Điểm lỏng: $l_1 \rightarrow l_2 \rightarrow l_3$

Điểm hơi: $h_1 \rightarrow h_2 \rightarrow h_3$

Tại mỗi nhiệt độ, ba điểm: hệ, pha lỏng và pha hơi phải thẳng hàng và ta có thể áp dụng quy tắc đòn bẩy.

Ví dụ: Tại nhiệt độ T_2 : Hệ $Q_2 = \text{pha lỏng } l_2 + \text{pha hơi } h_2$

$$\frac{gl_2}{gh_2} = \frac{Q_2 h_2}{l_2 Q_2}$$

2. Hệ dung dịch thực tan lẫn vô hạn

a. Áp suất hơi

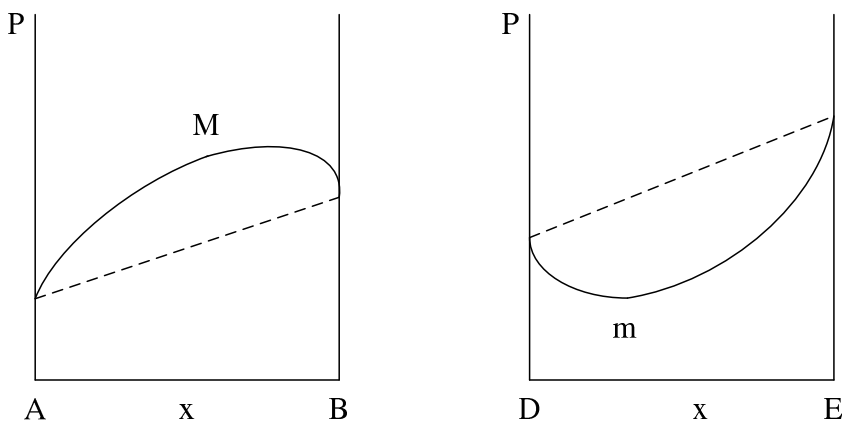
Trong thực tế, không được phép xem các dung dịch là lý tưởng, bởi vì áp suất hơi riêng phần của các cấu tử và áp suất hơi tổng cộng trên các dung dịch thực không tuân theo dung dịch Raoult. Trong lý thuyết về cân bằng lỏng hơi người ta chia dung dịch thành hai loại chính: Nếu áp suất hơi trên dung dịch lớn hơn áp suất hơi tính theo định luật Raoult thì dung dịch được gọi là dung dịch sai lệch dương, còn trường hợp ngược lại thì gọi là dung dịch sai lệch âm.

Có nhiều nguyên nhân gây ra sự sai lệch khỏi định luật Raoult. Một trong những nguyên nhân chủ yếu là có sự khác biệt của lực tương tác giữa các phân tử cùng loại và khác loại.

Nếu lực tương tác giữa các phân tử cùng loại lớn hơn lực tương tác của các phân tử khác loại, thì khi tạo thành dung dịch các liên kết bền hơn bị phá vỡ để tạo thành liên kết ít bền. Cũng do tương tác yếu hơn nên các phân tử trong dung dịch dễ thoát ra khỏi pha lỏng hơn để tạo thành pha hơi, vì vậy mà áp suất phần có giá trị lớn hơn giá trị tính toán theo định luật Raoult, gây ra sự sai lệch dương. Thuộc hệ này có các hệ sau: tetracolorua – cacbon – cloroform, benzen – axeton...

Ngược lại, nếu lực tương tác giữa các phân tử cùng loại nhỏ hơn lực tương tác giữa các phân tử khác loại sẽ gây ra hiện tượng sai lệch âm.

Trong thực tế, có nhiều trường hợp (khoảng 3000 trường hợp), sự sai lệch khỏi dung định luật Raoult lớn đến nỗi, trên đường áp suất hơi tổng cộng xuất hiện các điểm cực trị (cực đại, cực tiểu) như trên hình 6.6.



Hình 6.6. Hệ có điểm cực đại M và hệ có điểm cực tiểu m

b. Thành phần pha hơi – định luật Kononov II

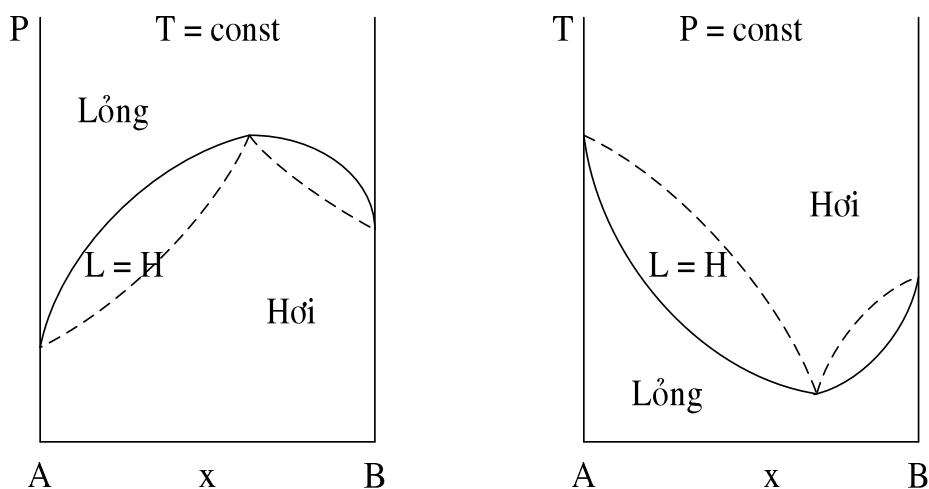
Khi nghiên cứu những hệ có điểm cực trị trên giản đồ ($P - x$), Kononov đã phát biểu định luật như sau:

Đối với những hệ có thành phần ứng với điểm cực trị trên đường áp suất hơi tổng cộng ($P - x$) thì pha lỏng và pha hơi cân bằng có cùng thành phần.

$$\text{Nghĩa là tại điểm cực trị: } X_B^h = x_B^l ; \quad X_A^h = x_A^l$$

Dung dịch có thành phần ứng với điểm đẳng phí sẽ sôi ở nhiệt độ không đổi, dưới áp suất không đổi và bay hơi theo đúng thành phần của nó. Những dung dịch như vậy gọi là dung dịch đẳng phí.

Nếu biểu diễn sự phụ thuộc của áp suất hơi tổng cộng vào thành phần pha lỏng và vào thành phần pha hơi lên cùng một giản đồ thì hai đường đồ thị này sẽ tiếp xúc nhau tại điểm cực trị (xem hình 6.7.)



Hình 6.7. Hệ có điểm cực đại trên đường (P-x)
và điểm cực tiểu trên đường (T-x).

3. Sự chưng cất dung dịch

Chưng cất là sự tách dung dịch thành những cấu tử của nó bằng phương pháp đun nóng và ngưng tụ.

Theo định luật Konovalop I, nếu hệ số tách α càng lớn thì thành phần pha hơi và thành phần pha lỏng càng khác nhau và càng dễ tách các cấu tử ra khỏi nhau bằng phương pháp chưng cất.

Theo định luật Konovalop II, tại điểm cực trị trên giản đồ (P-x) hoặc giản đồ (T-x) thì thành phần pha hơi bằng thành phần pha lỏng, nên không thể dùng phương pháp chưng cất bình thường để tách các cấu tử ra khỏi nhau.

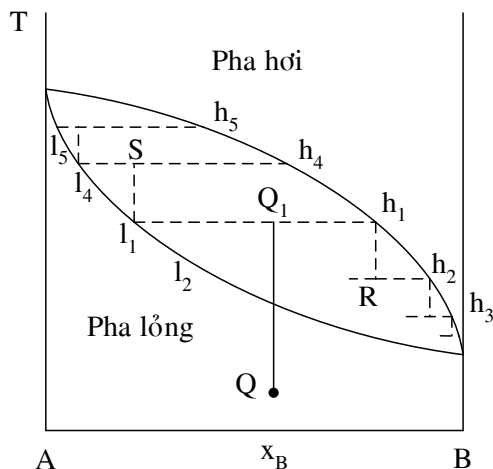
a. Chưng cất hệ lý tưởng và các hệ không tạo dung dịch đẳng phí

Ta xét quá trình chưng cất ở giản đồ (T-x) trên hình 6.8.

Giả sử ta chưng cất dung dịch Q . Nâng nhiệt độ để hệ đạt tới điểm Q_1 , hệ phân thành hai pha lỏng l_1 và pha hơi h_1 . Pha hơi h_1 có thành phần cấu tử dễ bay hơi B lớn hơn trong hệ Q . Nếu hạ nhiệt độ của pha hơi h_1 xuống nhiệt độ tương ứng với điểm R, thì hơi h_1 sẽ ngưng tụ một phần, khi đó hệ R lại bao gồm hai pha, trong đó pha hơi h_2 giàu cấu tử B hơn pha hơi h_1 , tiếp tục ngưng tụ pha hơi h_2 ta thu được pha hơi h_3 giàu cấu tử B hơn pha hơi h_2 .

Cứ tiếp tục như vậy dần dần ta sẽ nhận được cấu tử B gần như nguyên chất (nằm ở pha hơi trong quá trình chưng).

Tương tự ta xét trong pha lỏng l_1 .

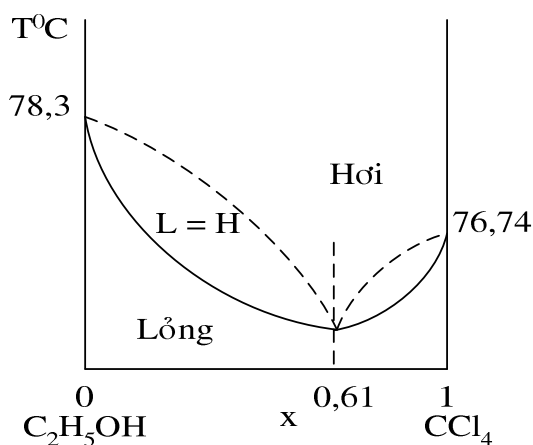


Hình 6.8. Quá trình chưng cất

b. Chưng cất các hệ có tạo dung dịch đẳng phí

Đối với những hệ có tạo thành dung dịch đẳng phí thì quá trình chưng cất trên không cho phép thu được cả hai cấu tử nguyên chất, tùy thuộc vào thành phần của hệ ban đầu, ta chỉ có thể thu được một cấu tử nguyên chất và dung dịch đẳng phí.

Xét hệ ethanol – tetraclorua cacbon (xem hình 6.9)



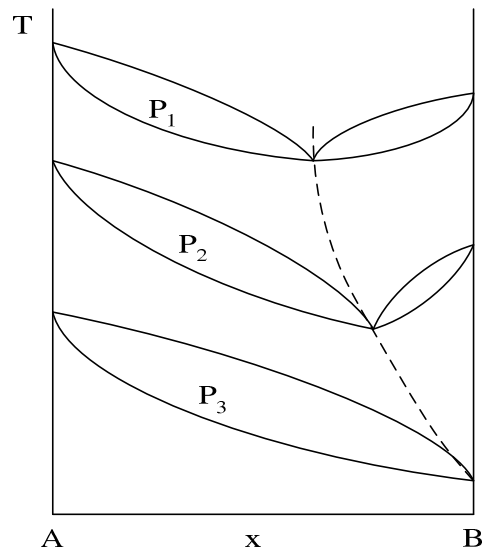
Hình 6.9. Hệ tạo dung dịch đẳng phí

Nếu $x_{\text{CCl}_4} < 0,61$ ta sẽ thu được etanol nguyên chất và một dung dịch đẳng phí có thành phần đúng bằng 0,61.

Nếu $x_{\text{CCl}_4} > 0,61$ ta sẽ thu được tetraclorea cacbon nguyên chất và dung dịch đẳng phí trên.

Nếu áp suất thay đổi, không chỉ nhiệt độ mà thành phần của dung dịch đẳng phí cũng thay đổi theo (xem hình 6.10.).

Nếu tiến hành chưng cất ở áp suất thích hợp này ta sẽ thu được các cấu tử hầu như nguyên chất ra khỏi dung dịch.



Hình 6.10. Ảnh hưởng của áp suất bên ngoài đến điểm cực trị

4. Hệ hai chất lỏng hoàn toàn không tan lẫn

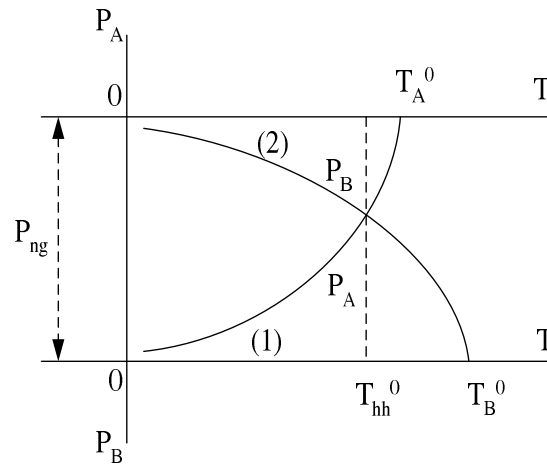
Áp suất tổng cộng của hệ hai chất lỏng A và B là: $P = P_A + P_B = P_A^0 + P_B^0$

Thành phần pha hơi chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ: $\frac{x_B^h}{x_A^h} = \frac{P_B}{P_A} = \frac{P_B^0}{P_A^0}$

Nhiệt độ sôi của hỗn hợp cũng không phụ thuộc vào thành phần, nó nhỏ hơn nhiệt độ sôi của mỗi cấu tử.

Trong quá trình sôi nhiệt độ sôi của hỗn hợp sẽ giữ nguyên cho đến khi một trong hai cấu tử chuyển hết thành hơi, thì nhiệt độ sôi của nó sẽ tăng vọt đến nhiệt độ sôi của cấu tử còn lại.

Ví dụ: nước – benzen, cloroform – metanol, nước – nitrobenzen...



Hình 6.11. Hệ hai chất lỏng hoàn toàn không tan lẫn

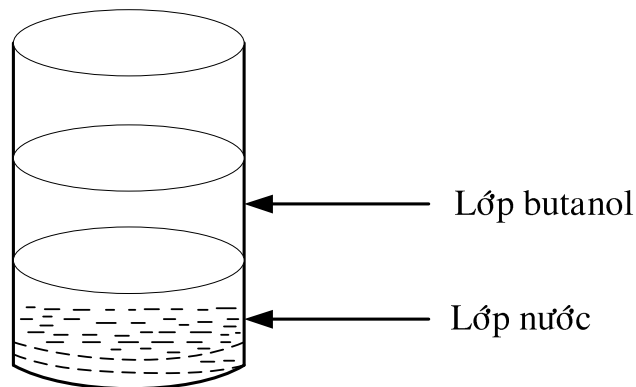
Đường (1) mô tả sự phụ thuộc của áp suất hơi cấu tử A vào nhiệt độ.

Đường (2) mô tả sự phụ thuộc vào áp suất hơi cấu tử B vào nhiệt độ.

5. Hệ hai chất lỏng tan lẫn có giới hạn

a. Sự tan lẫn có giới hạn của hệ hai chất lỏng

Xét quá trình hòa tan tương hỗ của hệ butanol – nước.

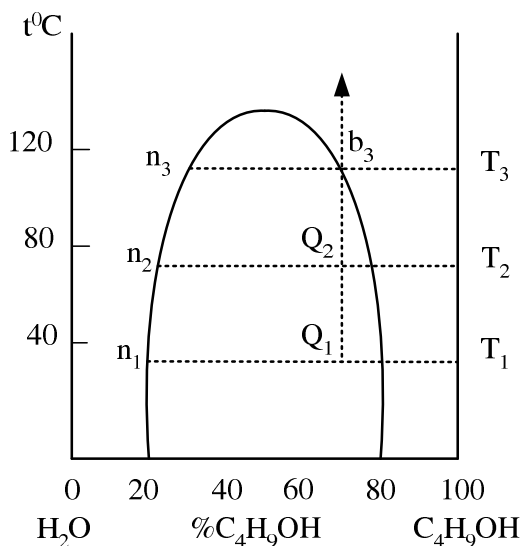


Hình 6.12. Sự phân lớp của hệ butanol – nước

Cho một lượng butanol vào nước, khuấy trộn kỹ rồi để cân bằng, hệ sẽ tách làm hai lớp:

- Lớp butanol bão hòa nước
- Lớp nước bão hòa butanol

Biểu đồ hòa tan đa nhiệt (T - x) của hệ butanol – nước được biểu diễn trên hình 6.13.



Hình 6.13. Biểu đồ đa nhiệt (T - x) của hệ butanol – nước

Ta xét quá trình đa nhiệt của hệ Q_1 .

Tăng nhiệt độ của hệ từ: $T_1 \longrightarrow T_2 \longrightarrow T_3$

Điểm biểu diễn của hệ: $Q_1 \longrightarrow Q_2 \longrightarrow b_3$

Điểm biểu diễn pha n: $n_1 \longrightarrow n_2 \longrightarrow n_3$

Điểm biểu diễn pha b: $b_1 \longrightarrow b_2 \longrightarrow b_3$

b. Phương pháp xây dựng biểu đồ “nhiệt độ – thành phần” ($T - x$)

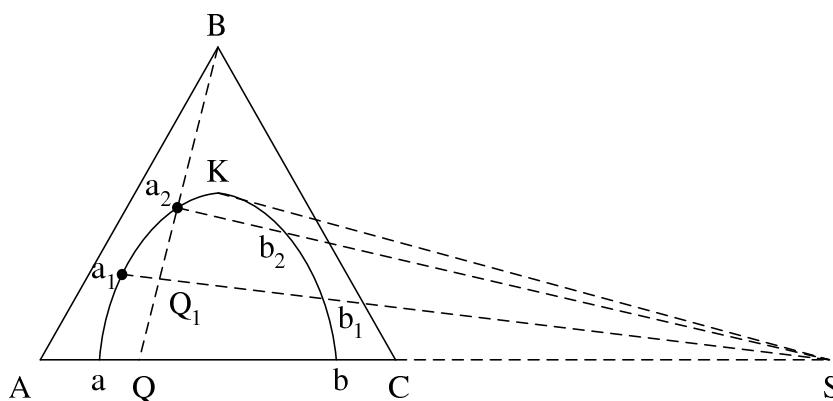
Theo phương pháp hóa lý, người ta quan niệm đường cong (T - x) là quỹ tích những điểm mà trong hệ có sự chuyển từ vùng đồng thể sang vùng dị thể (hay ngược lại). Biểu hiện bề ngoài của hiện tượng này là sự chuyển từ “trong” sang “đục” (hay ngược lại).

Ta sẽ lập các hệ có thành phần khác nhau, rồi xác định các nhiệt độ mà ở đó có sự chuyển pha (bằng các lần lượt tăng, rồi giảm nhiệt độ và xác định tọa độ các điểm chuyển pha đó) từ đó xây dựng được giản đồ ($T-x$).

6. Hệ ba chất lỏng tan lẫn có giới hạn

Tính tan lẫn của hệ này chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ và hầu như không phụ thuộc vào áp suất.

Xét trường hợp đơn giản nhất: ở áp suất và nhiệt độ không đổi, ta khảo sát hệ hòa tan giới hạn của ba cấu tử A – B – C, trong đó hệ A – C hòa tan vô hạn hệ B – C hòa tan vô hạn và hệ A - B hòa tan có giới hạn.



Hình 6.14. Giản đồ hòa tan đẳng nhiệt của hệ 3 cấu tử

Đường cong aKb chia giản đồ tam giác thành 2 vùng: Vùng phía trên và ngoài đường cong aKb hệ là đồng thể, vùng phía trong hệ là dị thể, nó gồm hai pha lỏng nằm cân bằng với nhau được gọi là hai dung dịch liên hợp. Tại điểm hòa tan tới hạn K, hai dung dịch liên hợp có thành phần bằng nhau.

Theo quy tắc Tarachenco: Những đường thẳng nối các cặp dung dịch liên hợp sẽ gặp nhau tại một điểm.

CÂN BẰNG GIỮA DUNG DỊCH LỎNG VÀ PHA RẮN

I. Tính chất của dung dịch loãng các chất tan không bay hơi

1. Độ giảm áp suất hơi của dung dịch

Độ giảm tương đối áp suất hơi của dung dịch bằng tổng phần phân tử của các chất tan không bay hơi trong dung dịch.

$$\frac{P_1^0 - P}{P_1^0} = \frac{\Delta P}{P_1^0} = x$$

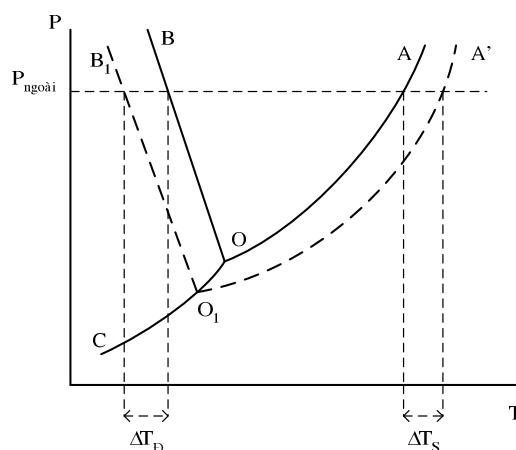
Dung dịch càng đặc thì áp suất hơi càng thấp.

Ví dụ: Tính áp suất hơi của dd gồm 50g đường gluco $C_6H_{12}O_6$ trong 1000g nước ở $20^\circ C$, biết rằng ở nhiệt độ này áp suất hơi bão hòa của nước là 17,54 mmHg.

Bài giải:

$$P = P^0 \cdot (1-x) = 17,54x[1-(50/180)/((50/180)+(1000/18))] = 17,453 \text{ mmHg}$$

2. Độ tăng điểm sôi và độ hạ điểm kết tinh



Hình 7.1. Giải thích độ tăng điểm sôi và độ hạ điểm kết tinh

Đường OC mô tả áp suất hơi trên dung môi rắn nguyên chất.

Đường OA mô tả áp suất hơi trên dung môi lỏng nguyên chất.

Đường OB mô tả ảnh hưởng của áp suất bên ngoài đến nhiệt độ nóng chảy của dung môi nguyên chất.

Độ tăng điểm sôi và độ hạ điểm kết tinh của các dung dịch chất tan không bay hơi tỷ lệ thuận với nồng độ của dung dịch.

$$\Delta T = K \cdot C_m$$

C_m : Nồng độ molan của dung dịch.

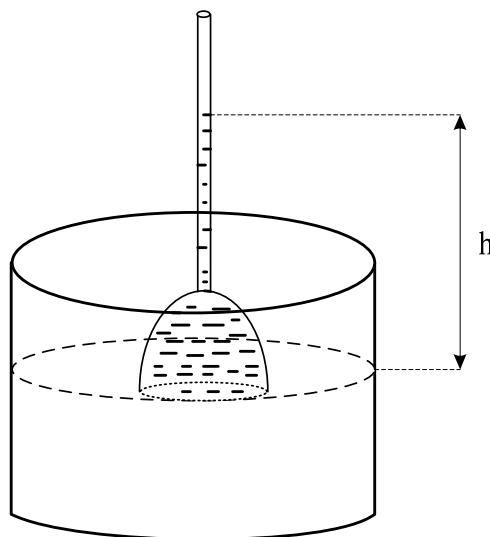
K : Hằng số nghiệm sôi K_s hay hằng số nghiệm đông K_d

Ví dụ: Tính nhiệt độ sôi của dd chứa 5 g urê trong 75g nước. Biết M urê = 60,06g, $K_s = 0,51$ °C/mol

$$\Delta T_s = K_s \cdot C_m = 0,51 \times 5 \times 1000 / (60,06 \times 75) = 0,566$$

$$\text{Nhiệt độ sôi của dd: } t = 100 + 0,566 = 100,566 \text{ °C}$$

3. Áp suất thẩm thấu



Hình 7.3. Thí nghiệm về áp suất thẩm thấu

Áp suất thẩm thấu của dung dịch có nồng độ xác định là áp suất phụ phải tác động lên một màng bán thấm nằm phân cách giữa dung dịch và dung môi nguyên chất để dung dịch này có thể nằm cân bằng thủy tĩnh với dung môi (qua màng bán thấm).

$$\pi = CRT$$

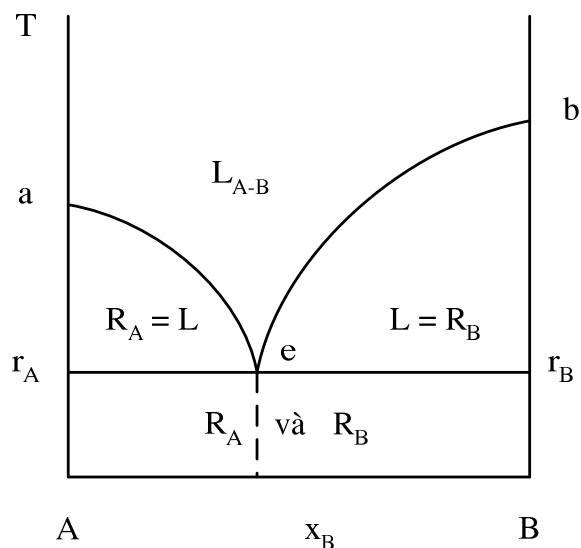
4. Các phương pháp xác định khối lượng phân tử bằng thực nghiệm

II. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ hòa tan của các chất rắn trong pha lỏng

1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ hòa tan của chất rắn trong pha lỏng
2. Áp dụng phương trình Sreder cho các dung dịch loãng của các chất tan không bay hơi

III. Sự kết tinh của dung dịch hai cấu tử

1. Hệ không tạo dung dịch rắn, không tạo hợp chất hóa học
 - a. Biểu đồ “nhiệt độ – thành phần” (T-x)



Hình 7.4. Biểu đồ (T-x) của hệ hai cấu tử, cân bằng lỏng rắn.

Các điểm a, b tương ứng với nhiệt độ kết tinh của các cấu tử A và B nguyên chất.

Đường aeb được gọi là đường lỏng.

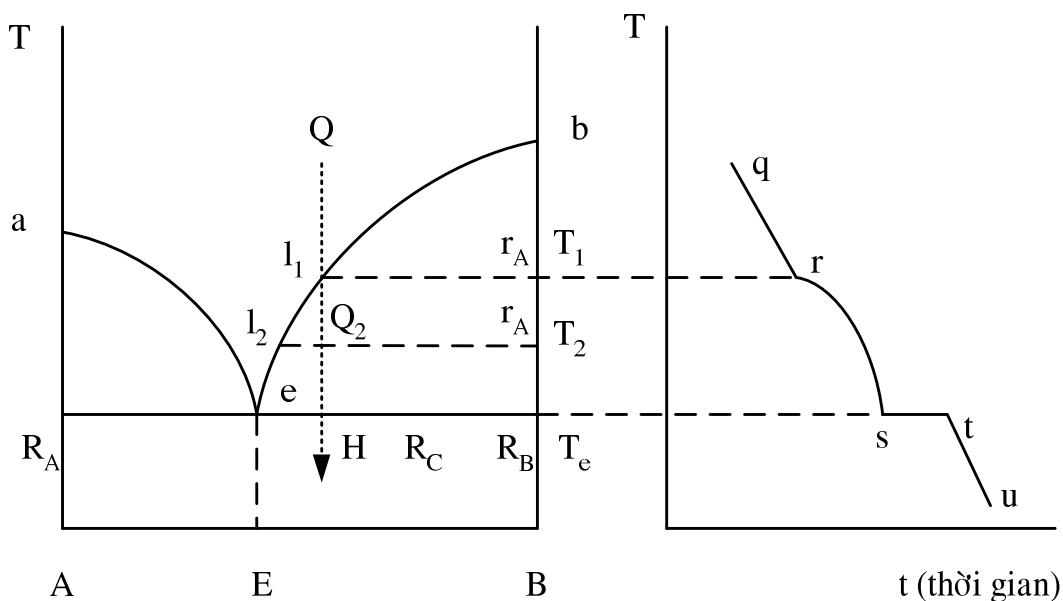
Đường $arr'b$ được gọi là đường rắn.

Vùng nằm trên đường lỏng hệ chỉ nằm một pha là dung dịch lỏng L_{A-B}

Vùng nằm phía dưới đường rắn, hệ bao gồm hai pha rắn: rắn A và rắn B (R_A, R_B).

Vùng nằm giữa đường lỏng và đường rắn hệ tồn tại cân bằng của hai pha: $R_A - L$ hoặc $L - R_B$.

b. Khảo sát quá trình đa nhiệt



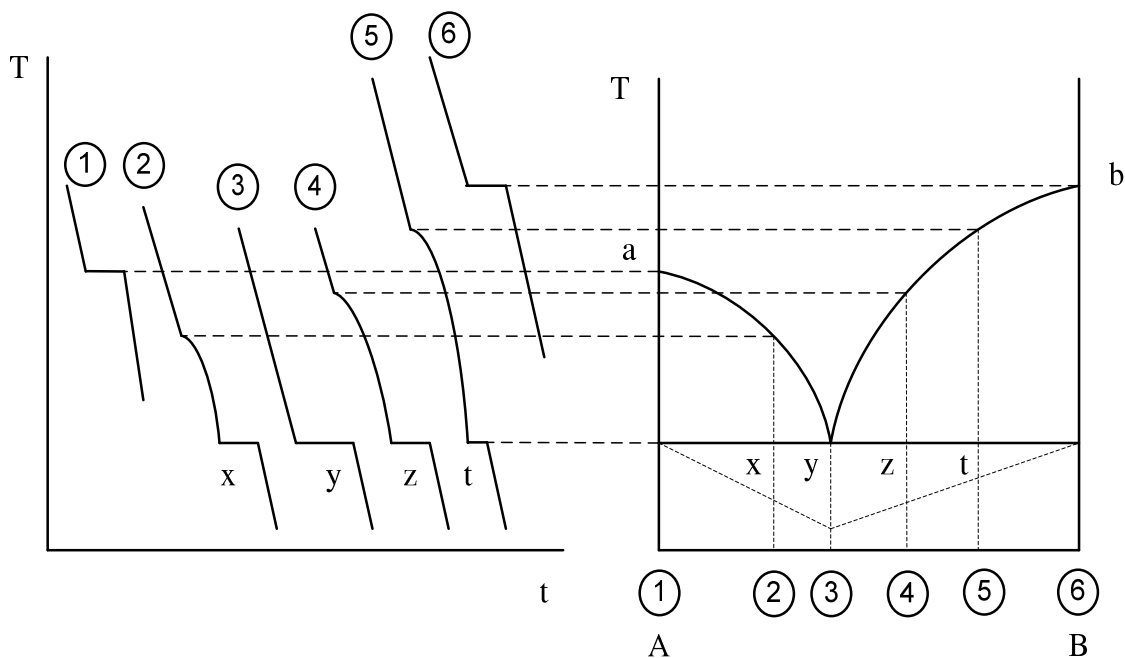
Hình 7.5. Quá trình đa nhiệt của hệ Q

c. Hỗn hợp eutecti

Ở áp suất không đổi, hỗn hợp eutecti sẽ kết tinh ở nhiệt độ không đổi theo đúng thành phần của nó. Hỗn hợp eutecti có tính chất giống như một hợp chất hóa học, song nó không phải là một hợp chất hóa học mà nó chỉ là một hỗn hợp gồm những tinh thể rất nhỏ, rất mịn của hai pha rắn A và rắn B nguyên chất kết tinh xen kẽ vào nhau.

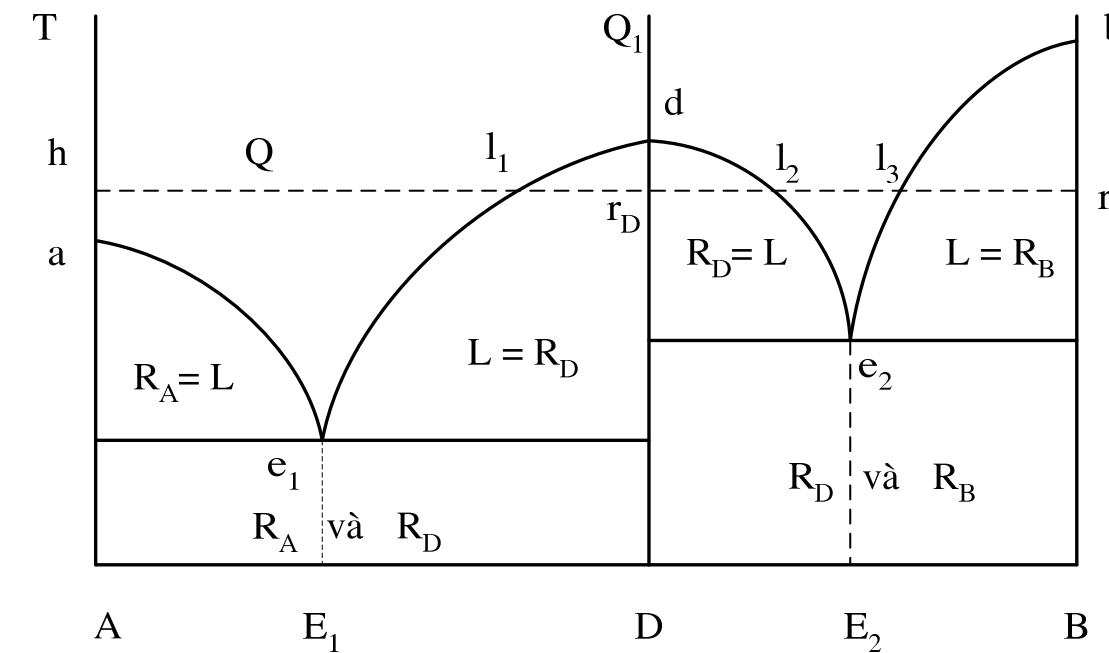
2. Phép phân tích nhiệt

Lập 6 hệ có cùng khối lượng song thành phần của cấu tử B thay đổi từ 0% đến 100%. Làm nóng chảy từng hệ rồi hạ dần nhiệt độ, quan sát sự thay đổi nhiệt độ theo thời gian và vẽ các đường nguội lạnh ($T - t$)



Hình 7.6. Minh họa phép phân tích nhiệt

3. Hệ hai cấu tử không tạo dung dịch rắn, khi kết tinh tạo thành hợp chất hóa học bền



Hình 7.7. Giảm đồ (T-x) hệ 2 cấu tử tạo hợp chất hóa học bền

Đường ae_1 là đường kết tinh của chất rắn A

Đường e_1de_2 là đường kết tinh của chất rắn D

Đường e_2b là đường kết tinh của chất rắn B

Hai điểm e_1 và e_2 tương ứng là các điểm eutecti của hệ A - D và hệ D - B.

- Quá trình kết tinh đa nhiệt
- Quá trình kết tinh đẳng nhiệt, đẳng áp

MỤC LỤC

CHƯƠNG 1	1
NGUYÊN LÝ I NHIỆT ĐỘNG HỌC	1
1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN	1
1.1. Hệ.....	1
1.2. Trạng thái	1
1.3. Biến đổi quá trình	1
1.4. Hàm trạng thái.....	2
1.5. Nhiệt và công	2
2. NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC.....	3
2.1. Nguyên lý thứ nhất nhiệt động học và nội năng U	3
2.2. Áp dụng nguyên lý thứ nhất cho một số quá trình.....	3
3. ĐỊNH LUẬT HESS	4
3.1. Nội dung định luật	4
3.2. Các hệ quả của định luật Hess.....	4
4. NHIỆT DUNG	5
4.1. Định nghĩa các loại nhiệt dung	5
5. Định luật Kirchhoff.....	5
CHƯƠNG II	6
NGUYÊN LÝ II CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC.....	6
CHƯƠNG IV	18
LÝ THUYẾT CƠ BẢN CỦA QUÁ TRÌNH CÂN BẰNG PHA.....	18