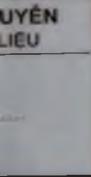


TRẦN VĨNH QUÝ

GIÁO TRÌNH



# Hóa tin hoc



NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

PGS. TS. TRẦN VĨNH QUÝ

GIÁO TRÌNH  
**HOÁ TIN HỌC**

(*Các bài toán nhiệt động, thống kê  
và lí thuyết phản ứng hoá học*)

(*Tái bản lần thứ nhất, có sửa chữa*)



NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

# Mục lục

---

Lời nói đầu .....	7
<b>Chương Mở đầu. NGÔN NGỮ LẬP TRÌNH PASCAL VÀ CÁC THUẬT TOÁN TÌM NGHIỆM CƠ BẢN DÙNG TRONG HÓA HỌC .....</b>	<b>9</b>
0.1. Ngôn ngữ Turbo Pascal 7.0.....	9
1. Khởi động Turbo Pascal 7.0.....	9
2. Làm việc trong môi trường Turbo Pascal.....	9
3. Kí hiệu cơ bản và các đại lượng trong Turbo Pascal.....	10
4. Biểu thức và hàm mẫu .....	11
5. Cấu trúc chương trình Turbo Pascal .....	13
6. Các toán tử .....	15
7. Biến đếm, mảng, chu trình .....	18
8. Giải thích .....	20
9. Case... of.....	21
10. Các chương trình con : PROCEDURE (Thủ tục) và FUNCTION (hàm).....	21
11. Kiểu dữ liệu có cấu trúc (RECORD) .....	27
12. Kiểu dữ liệu có cấu trúc: tệp (FILE) .....	28
0.2. Các phương pháp tìm nghiệm phương trình đại số.....	30
1. Phương pháp dây cung .....	30
2. Phương pháp tiếp tuyến – Phương pháp Newton .....	32
3. Phương pháp kết hợp .....	35
4. Phương pháp chia đôi khoảng chứa nghiệm .....	37
5. Phương pháp lặp .....	40
6. Phương pháp bước lặp giảm dần .....	41
Tài liệu tham khảo chương Mở đầu .....	44
<b>Chương 1. CÁC PHƯƠNG PHÁP NHIỆT ĐỘNG XÁC ĐỊNH HẰNG SỐ CÂN BẰNG HÓA HỌC .....</b>	<b>45</b>
I.1. Phương pháp phương trình Nernst.....	45
Các bài tập ứng dụng phương pháp phương trình Nernst.....	60
Các bài toán tính ngược .....	63
I.2. Phương pháp Temkin - Schwarsman .....	65
Các bài tập ứng dụng phương pháp Temkin - Schwarsman .....	96
Các bài toán ngược .....	99

<i>I.3. Phương pháp thế phi sao</i> .....	101
Các bài tập ứng dụng phương pháp thế phi sao .....	116
Các bài toán tính ngược .....	118
Tài liệu tham khảo chương 1.....	121
<b>Chương 2. PHƯƠNG PHÁP CƠ HỌC THỐNG KÊ XÁC ĐỊNH HẰNG SỐ CÂN BẰNG HÓA HỌC .....</b>	<b>123</b>
<i>II.1. Sơ lược về lý thuyết Cơ học thống kê .....</i>	<i>123</i>
1. Hàm phân bố của hệ đoan nhiệt .....	125
2. Hàm phân bố đối với hệ đẳng nhiệt .....	125
<i>II.2. Áp dụng lý thuyết Cơ học thống kê tính hằng số cân bằng hóa học .....</i>	<i>128</i>
1. Hóa thế theo Cơ học thống kê .....	129
2. Tính hằng số cân bằng.....	130
<i>II.3. Tính tổng trạng thái (tổng thống kê) .....</i>	<i>132</i>
1. Đối với khí đơn nguyên tử.....	133
2. Tổng thống kê của phân tử khí hai nguyên tử .....	136
3. Đối với phân tử nhiều nguyên tử (tứ ba nguyên tử trở lên) .....	149
<i>II.4. Ứng dụng: Tính hằng số cân bằng của các phản ứng giữa các chất khí ..</i>	<i>151</i>
1. Tính hằng số cân bằng của các phản ứng phân li ra nguyên tử .....	151
2. Tính hằng số cân bằng của phản ứng không phân li ra nguyên tử .....	199
<b>Các bài tập chương 2 .....</b>	<b>207</b>
<i>Các bài toán tính ngược .....</i>	<i>210</i>
<i>Các bài toán loại khác .....</i>	<i>212</i>
<b>Tài liệu tham khảo chương 2.....</b>	<b>213</b>
<b>Chương 3. NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT HÓA LÍ HỆ PHẢN ỨNG CÂN BẰNG Ở NHIỆT ĐỘ CAO.....</b>	<b>215</b>
<i>III.1. Lý thuyết hệ cân bằng.....</i>	<i>215</i>
1. Ba định luật chi phối hệ phản ứng cân bằng .....	215
2. Nhận xét.....	219
<i>III.2. Phương pháp Newton.....</i>	<i>220</i>
1. Khai triển Taylor .....	220
2. Giải bài toán nghiên cứu hệ cân bằng ở nhiệt độ cao .....	223
<i>III.3. Phương pháp Newton cài tiến.....</i>	<i>231</i>
1. Thiết lập hệ phương trình xác định nồng độ các cấu tử .....	231
2. Nội dung của phương pháp Newton cài tiến .....	232

3. Bài toán cụ thể và chương trình giải theo phương pháp Newton cải tiến .....	235
4. Bài toán cụ thể giải bằng cả hai phương pháp Newton và Newton cải tiến để so sánh .....	239
<i>III.4. Cân bằng ion trong dung dịch .....</i>	253
<i>Các bài tập ứng dụng của chương 3 .....</i>	261
<b>Tài liệu tham khảo chương 3 .....</b>	<b>264</b>
<b>Chương 4. LÍ THUYẾT HỒI QUY .....</b>	<b>265</b>
<i>IV.1. Nội dung của phương pháp .....</i>	265
1. Nguyên lí tổng bình phương độ lệch cực tiểu.....	265
2. Phương pháp xác định hệ số của phương trình.....	265
<i>IV.2. Phép khử Gauss .....</i>	268
1. Phương pháp tổng quát .....	268
2. Sơ đồ Gauss bó gọn .....	271
<i>IV.3. Các bài toán hóa học sử dụng lí thuyết hồi quy .....</i>	273
1. Tính các hệ số của phương trình $IgK_p = F(T)$ xuất phát từ các dữ liệu thực nghiệm .....	273
2. Chương trình .....	274
3. Các ứng dụng khác của lí thuyết hồi quy .....	276
<b>Tài liệu tham khảo chương 4 .....</b>	<b>286</b>
<b>Chương 5. PHƯƠNG PHÁP GIẢI HỆ PHƯƠNG TRÌNH VI PHÂN ĐỘNG HÓA HỌC XÁC ĐỊNH CƠ CHẾ PHẢN ỨNG HÓA HỌC .....</b>	<b>287</b>
<i>V.1. Phương pháp tích phân số hệ phương trình vi phân mô tả cơ chế phản ứng hóa học phức tạp .....</i>	287
1. Nội dung phương pháp .....	289
2. Đánh giá độ chính xác của phương pháp giải .....	294
<i>V.2. Tính toán động học quá trình clo hoá etilen và phân tích độ chính xác của thuật toán .....</i>	296
1. Hệ phản ứng hóa học và cơ chế .....	296
2. Hệ phương trình vi phân mô tả cơ chế phản ứng clo hoá etilen .....	297
3. Phương pháp giải hệ phương trình vi phân mô tả cơ chế phản ứng clo hoá etilen .....	301
4. Đánh giá độ chính xác của kết quả tích phân số hệ phương trình (5.12) .....	303
5. Giải gần đúng phương trình vi phân thường .....	307
6. Chương trình, kết quả các đồ thị của phép tích phân số hệ (5.12) .....	309
<i>Bài tập ứng dụng chương 5 .....</i>	316
<b>Tài liệu tham khảo chương 5 .....</b>	<b>322</b>

<b>Chương 6. ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG ĐƠN PHÂN TỬ. LÍ THUYẾT RRKM.....</b>	<b>323</b>
<i>Mở đầu .....</i>	323
<i>VI.1. Cơ sở của lí thuyết RRKM.....</i>	<i>323</i>
1. Mô hình của lí thuyết RRKM .....	323
2. Biểu thức của $\delta k_{(E^* dE^* + \delta E^*)} / k_2$ .....	325
3. Biểu thức của $k_a(E^*)$ .....	326
4. Biểu thức của $k_{un}$ theo lí thuyết RRKM .....	330
5. Giới hạn áp suất cao .....	330
6. Giới hạn áp suất thấp .....	332
7. Những thừa số thống kê .....	332
8. Số trạng thái .....	333
9. Mật độ các trạng thái lượng tử $N(E)$ .....	333
<i>VI.2. Các phương pháp tính số trạng thái lượng tử.....</i>	<i>334</i>
1. Sự tính toán trực tiếp các trạng thái dao động.....	334
3. Phép gần đúng của Whitten–Rabinovitch .....	337
<i>VI.3. Áp dụng lí thuyết RRKM nghiên cứu động học phản ứng đơn phân tử....</i>	<i>339</i>
1. Các đại lượng cần tính khi nghiên cứu các phản ứng đơn phân tử.....	339
2. Áp dụng: Tính hằng số tốc độ của phản ứng đồng phân hóa methyl isoxianua ..	343
3. Các chương trình máy tính áp dụng cho bài toán nghiên cứu động học phản ứng đồng phân hóa bằng nhiệt methyl isoxianua .....	348
4. Bài tập .....	355
<b>Tài liệu tham khảo .....</b>	<b>358</b>

## **Lời nói đầu**

Hoá tin học – môn khoa học liên ngành ứng dụng phương pháp tính toán, xử lí thông tin vào việc nghiên cứu các vấn đề hoá học, ngay từ khi ra đời đã thúc đẩy sự phát triển mạnh mẽ mọi lĩnh vực của môn khoa học, nhất là lĩnh vực nghiên cứu và giảng dạy lí thuyết.

**Giáo trình Hoá tin học (Các bài toán nhiệt động, thống kê và lí thuyết phản ứng hoá học)** trình bày từng bước phát triển của phần lí thuyết các hệ vĩ mô của hoá học và cách ứng dụng tin học vào trợ giúp lí thuyết này vượt qua trở ngại trong sự tiến bộ của mình.

Phần cốt lõi, nền tảng cơ bản của giáo trình là sự áp dụng Cơ học thống kê vào các vấn đề lí thuyết hoá học (lí thuyết cân bằng hoá học và lí thuyết phản ứng hoá học). Giáo trình là bản tổng kết các nội dung nghiên cứu trong các bài tập lớn, luận văn của sinh viên, học viên cao học, Nghiên cứu sinh (lĩnh vực lí thuyết hệ vĩ mô) trong các năm vừa qua ở khoa Hoá học, trường Đại học Sư phạm Hà Nội. Nội dung của giáo trình được sắp xếp theo trình tự phát triển của vấn đề bắt đầu từ:

- + Ngôn ngữ lập trình Pascal và các thuật toán tìm nghiệm cơ bản dùng trong hoá học – **chương Mở đầu**, tiếp đến các chương:
  - + Các phương pháp Nhiệt động xác định hằng số cân bằng hoá học – **chương 1**.
  - + Phương pháp Cơ học thống kê xác định hằng số cân bằng hoá học – **chương 2**.
  - + Nghiên cứu hệ cân bằng ở nhiệt độ cao – **chương 3**.
  - + Lí thuyết hồi quy – **chương 4**.
  - + Phương pháp giải hệ phương trình vi phân động hoá học nghiên cứu cơ chế phản ứng – **chương 5**.

Và kết thúc bằng **chương 6**: Động học phản ứng đơn phân tử – lí thuyết RRKM.

Giáo trình trình bày lí thuyết hoá học một cách đơn giản nhưng hệ thống và chặt chẽ. Người đọc là sinh viên và học viên cao học Hoá học sẽ nắm được các lí thuyết hoá học nói chung, và đặc biệt, Cơ học thống kê

hoá học một cách chắc chắn và có thể vận dụng trong các nghiên cứu của mình ở các bậc học tập hiện tại và cao hơn, nếu theo dõi một cách tuẩn tự các chương của giáo trình.

Ngôn ngữ lập trình của cuốn sách là ngôn ngữ Pascal, ngôn ngữ mà các sinh viên Hoá học đều được học.

Các chương của giáo trình đều có những bài tập để người đọc có thể vận dụng các vấn đề lí thuyết vào giải quyết các bài toán cụ thể của tất cả các bộ môn Hoá học. Các bài tập này với nội dung và số lượng phong phú đã được giải cẩn thận và nghiêm túc. Tuy vậy, giáo trình chỉ đưa ra các đáp số ngắn gọn để người đọc có thể kiểm tra các tính toán của mình. Phần chương trình giải các bài tập này có thể sẽ đưa vào đĩa CD kèm theo cuốn sách (nếu có đủ điều kiện làm điều đó). Một cuốn Bài tập Hoá tin học kèm theo cuốn giáo trình này cũng sẽ là rất bổ ích trong thời gian tới.

Tác giả chân thành cảm ơn Thạc sĩ Ngô Tuấn Cường đã sửa chữa và đánh máy bản thảo một cách rất nghiêm túc, Thạc sĩ Nguyễn Văn và Thạc sĩ Nguyễn Đình Độ đã ưng thuận để tác giả được sử dụng các chương chủ yếu trong luận văn Cao học của mình làm nội dung để viết các Chương Mở đầu, Chương 5 và Chương 6. Những đóng góp của các Thạc sĩ đã giúp tác giả hoàn thành được cuốn sách trong điều kiện thời gian và vật chất cực kì eo hẹp như hiện nay.

Cuối cùng, tác giả chúc các bạn đọc thành công trong việc đọc cuốn sách và ứng dụng nó vào việc nghiên cứu của mình. Tác giả cũng thiết tha mong các bạn đọc góp ý thẳng thắn cho những thiếu sót không thể tránh khỏi về nội dung và hình thức của cuốn sách để nó có thể phục vụ các bạn một cách đắc lực hơn trong tương lai.

Xin chân thành cảm ơn.

## TÁC GIẢ

## ***Chương Mở đầu***

# **NGÔN NGỮ LẬP TRÌNH PASCAL VÀ CÁC THUẬT TOÁN TÌM NGHIỆM CƠ BẢN DÙNG TRONG HÓA HỌC**

### **0.1. NGÔN NGỮ TURBO PASCAL 7.0**

#### **1. Khởi động Turbo Pascal 7.0**

Để dùng Turbo Pascal (TP) phải có ít nhất 2 tệp: TURBO.EXE và TURBO.TPL. Hai tệp này có thể lưu trữ trên đĩa mềm hoặc đĩa cứng.

Để khởi động TP, bạn hãy vào thư mục có chứa tệp TURBO.EXE và sau đó dùng lệnh: TURBO.EXE ↵.

Sau khi màn hình soạn thảo của TP xuất hiện, bạn có thể thực hiện việc soạn thảo và chạy chương trình.

Tổ hợp các phím Alt+X: Ra khỏi chương trình TP.

#### **2. Làm việc trong môi trường Turbo Pascal**

- *Soạn thảo trong TP:* Nói chung việc soạn thảo trong TP cũng giống như trong các hệ soạn thảo khác (Word, Notepad...).

Phím (Enter ↵): dùng để tạo dòng mới.

Bốn phím mũi tên ( $\leftarrow \uparrow \rightarrow \downarrow$ ): dùng để dịch chuyển con trỏ.

Các phím PgDn, PgUp dùng để lật trang.

Phím Home: để đưa con trỏ về đầu dòng.

Phím End: đưa con trỏ về cuối dòng.

Phím Insert: để thay đổi chế độ chèn hoặc đè.

Phím Delete: để xoá kí tự tại vị trí con trỏ.

Phím ( $\leftarrow$  Backspace): để xoá kí tự bên trái con trỏ.

Tổ hợp các phím Ctrl+K B: để đánh dấu đầu khôi.

Tổ hợp các phím Ctrl+K K: để đánh dấu cuối khôi.

Tổ hợp các phím Ctrl+K C: để sao chép khôi đã đánh dấu.

Tổ hợp các phím Ctrl+K Y: để xoá khỏi dã đánh dấu.

Tổ hợp các phím Ctrl+K V: để chuyển khỏi dã sao chép tới vị trí con trỏ.

- Một số phím chức năng:

F1: Hướng dẫn.

F2: Ghi tệp lên đĩa.

F3: Mở tệp.

F5, F6: Chuyển giữa các cửa sổ đang mở.

F9: Soát lỗi ngữ pháp.

Tổ hợp các phím Ctrl+F9: Chạy thử chương trình.

Tổ hợp các phím Ctrl+Pause: Thoát khỏi chương trình đang chạy thử.

Tổ hợp các phím Alt+F3: Thoát khỏi cửa sổ hiện thời.

### 3. Kí hiệu cơ bản và các đại lượng trong Turbo Pascal

#### 3.1. Kí hiệu cơ bản

*Chữ cái:* TP dùng các chữ cái tiếng Anh viết hoa: A, B, C, ..., Z hoặc viết thường: a, b, c, ..., z và các chữ số 0, 1, ..., 9.

*Dấu:*

+ - \* / : Các phép toán số học: cộng, trừ, nhân, chia.

= > > = < < = <> : Các phép toán quan hệ: bằng, lớn hơn, không nhỏ hơn, nhỏ hơn, không lớn hơn, khác.

:= : Phép gán.

. : Chấm thập phân, dấu hết chương trình.

: Kết thúc một toán tử, một mô tả.

; : Mô tả.

: Dấu nháy dùng cho hằng văn bản.

....

*Từ khóa* : AND, DO, GOTO, FUNCTION, ...

#### 3.2. Các đại lượng

*Hằng (const)*

Có hai loại hằng: hằng số và hằng văn bản. Các hằng số được biểu diễn dưới dạng nguyên và thực. Ví dụ: 1076, 123 là các hằng nguyên.

Các hằng thực có hai cách biểu diễn:

- + Dấu phẩy tĩnh: 1.3; 0.7; 125.5.
- + Dấu phẩy động: 1.25 E-3; 3.581 E4.

Giá trị lớn nhất của hằng nguyên là -32768.....32767.

Các số thực xác định trong đoạn: 2.9 e-39 đến 1.7e38 và số 0.

Vượt quá giới hạn trên có hiện tượng tràn (overflow), máy tính không nhận số đó. Vượt quá giới hạn dưới, máy tính sẽ cho giá trị số đó bằng 0.

### *Dòng (string)*

Dòng là một dãy kí tự, số, kí hiệu và khoảng cách.

### *Tên gọi (identifier)*

Tên gọi là một dãy kí tự bắt đầu bằng chữ cái, tiếp theo đó là chữ cái hoặc chữ số. Có thể dùng các dấu nối (\_). Trong TP, các tên gọi phân biệt nhau ở 8 kí hiệu đầu tiên. Việc viết tên cần tuân thủ các nguyên tắc sau:

- + Không có khoảng cách và các dấu.
- + Không đặt chữ số lên đầu.

Tên gọi được dùng để đặt tên cho các biến, hàm và hằng.

### *Biến*

Trong TP có 4 loại biến cơ bản:

- + *Biến nguyên (INTEGER)*: Có giá trị là các số nguyên.
- + *Biến thực (REAL)*: Có giá trị là các số thực.
- + *Biến kí tự (CHAR)*: Có giá trị là các chữ cái viết hoa và không viết hoa, với 10 chữ số thập phân từ 0 đến 9.
- + *Biến logic (BOOLEAN)*: Chỉ có hai giá trị: đúng (TRUE) và sai (FALSE).

## **4. Biểu thức và hàm mău**

### **4.1. Các phép toán số học**

TP chỉ có các phép toán số học sau:

Cộng	+
Trừ	-
Nhân	*
Chia	/

## 4.2. Hàm mẫu

### Hàm mẫu với các biến nguyên

Sau đây là một số hàm mẫu mặc định dùng với biến nguyên của TP

ORD(x)	cho chính giá trị x
ABS(x)	cho giá trị tuyệt đối của x
SQR(x)	cho giá trị bình phương của x
SUCC(x)	cho giá trị sau x: $(x + 1)$
PRED(x)	cho giá trị trước x: $(x - 1)$
MOD	phần dư của phép chia hai số nguyên
DIV	phép chia hai số nguyên cho kết quả nguyên $x \text{ MOD } y = x - (x \text{ DIV } y) * y.$

### Hàm mẫu với các biến thực

ABS(x)	giá trị tuyệt đối của x
SQRT(x)	căn bậc hai của x
SQR(x)	bình phương của x
COS(x)	$\cos x$
SIN(x)	$\sin x$
ARCTAN(x)	$\arctan x$
LN(x)	loga cơ số tự nhiên của x
EXP(x)	$e^x$
TRUNC(x)	cho phần nguyên của x
ROUND(x)	cho số nguyên gần x nhất.

### Các hàm mẫu với biến kí tự

ORD(c)	(c kiểu CHAR) cho thứ tự của c trong bảng kí tự
PRED(c)	(c kiểu CHAR) cho kí tự trước c trong bảng
SUCC (c)	(c kiểu CHAR) cho kí tự sau c trong bảng kí tự
CHR(i)	(i kiểu INTEGER) cho kí tự có số thứ tự i.

### Các hàm mẫu với biến logic

ORD (FALSE)	= 0
ORD (TRUE)	= 1

#### **4.3. Biểu thức**

Biểu thức là một dãy các phép toán tác dụng lên các hằng, biến và hàm.

Việc viết các biểu thức TP cần tuân thủ các quy tắc sau:

- + Không để hai phép toán đứng liền nhau.
- + Không viết hai hằng hoặc hai biến liên nhau.

##### *Thứ tự ưu tiên các phép tính*

Trong các biểu thức của TP, các phép tính được ưu tiên theo thứ tự sau:

1. Dấu () .
2. Các hàm.
3. NOT.
4. Các phép thuộc lớp nhân (\* / DIV MOD AND).
5. Các phép thuộc lớp cộng (+ - OR).

Nếu cùng mức ưu tiên thì thực hiện trái trước, phải sau.

### **5. Cấu trúc chương trình TURBO PASCAL**

Chương trình TP được hợp thành từ các phần sau: đầu chương trình, phần mô tả, thân chương trình và kết thúc.

#### **5.1. Đầu chương trình**

Phần đầu của chương trình bao gồm:

PROGRAM tên\_chương\_trình;

#### **5.2. Phần khai báo dữ liệu**

Phần khai báo gồm có 6 mục: khai báo nhãn (địa chỉ), hằng, kiểu, biến, thủ tục và hàm (chương trình con).

##### *Khai báo nhãn (địa chỉ)*

Nhãn là một số nguyên dương có không quá 4 chữ số. Khai báo nhãn liệt kê tất cả các nhãn sử dụng trong khối và dùng để định vị các toán tử khi cần điều khiển chương trình hoạt động ngoài quy tắc thông thường (từ trên xuống dưới).

Cách khai báo:

**LABEL** số nguyên:

### Khai báo hằng

Các hằng có giá trị không đổi trong suốt quá trình thực hiện chương trình. Bởi vậy không được phép dùng một lệnh nào để thay đổi giá trị của hằng.

Cách khai báo:

**CONST** tên hằng 1 = giá trị hằng 1;  
                    tên hằng 2 = giá trị hằng 2;

.....

### Khai báo kiểu (TYPE)

TYPE dùng để xác định các kiểu dữ liệu mới so với 4 kiểu đã có của TP (Integer, Real, Char và Boolean).

Cách khai báo:

**TYPE**      Tên kiểu 1 = (các biến của kiểu 1);  
                    Tên kiểu 2 = (các biến của kiểu 2);

### Khai báo biến

Nguyên tắc rất cơ bản của TP là trong chương trình dùng biến nào phải mô tả biến đó. Khác với một số ngôn ngữ khác, TP không có các biến mặc định.

Cách khai báo:

**VAR**      tên biến 1, tên biến 2 ...; kiểu 1;  
                    tên biến 3, tên biến 4 ...; kiểu 2;

### Khai báo thủ tục, hàm (xem phần 2.8).

## 5.3. Phần thân chương trình

Thân chương trình bao gồm các toán tử (còn gọi là các lệnh) để thực hiện công việc của chương trình.

#### **5.4. Phần kết thúc**

Phần kết thúc bao gồm tập hợp lệnh:

```
READLN;  
END.
```

Với một số phiên bản của chương trình dịch TP, lệnh READLN không nhất thiết phải có.

### **6. Các toán tử**

#### **6.1. Toán tử gán**

Toán tử gán có dạng tổng quát:

```
Tên biến:= biểu thức, biến, hằng, giá trị;
```

Khi gặp lệnh này, kết quả tính toán của biểu thức về phải hoặc giá trị biến, hằng về phải được gán cho biến về trái.

#### **6.2. Toán tử chuyển (GOTO)**

Dạng tổng quát:

```
GOTO nhãn;
```

Dưới tác động của toán tử này, chương trình chuyển đến nhãn (đã được xác định bằng LABEL).

Chú ý rằng TP rất ít dùng hoặc tuyệt đối không dùng lệnh GOTO vì GOTO làm mất tính "cấu trúc thuật toán" của TP. Một điều bắt buộc của lệnh nhảy GOTO là không được dùng nó để nhảy vào chương trình con mặc dù có thể từ chương trình con nhảy ra ngoài.

#### **6.3. Toán tử hợp thành**

```
BEGIN  
    S1;  
    S2;  
    ... Sn;  
END;
```

S<sub>1</sub>,...,S<sub>n</sub> là các toán tử thành phần trong đó có thể có cả toán tử chuyển.

## **6.4. Toán tử vào/ra**

### **6.4.1. Nhập số liệu qua bàn phím**

Để nhập số liệu qua bàn phím. TP có hai dạng tổng quát sau:

*Dạng 1:*

READ ( $v_1, v_2, \dots, v_n$ ):

trong đó  $v_1, v_2, \dots, v_n$  là các biến. Khi sử dụng READ cần lưu ý:

– Giá trị của các biến được đưa vào qua bàn phím theo đúng kiểu dữ khai báo ở phần khai báo của chương trình.

– Đọc xong con trỏ trên màn hình không tự động xuống dòng.

*Dạng 2:*

READLN ( $v_1, v_2, \dots, v_n$ ):

dùng tương tự như READ. Khi nhập số liệu xong, con trỏ trên màn hình tự động xuống dòng.

### **6.4.2. In số liệu ra màn hình**

#### **6.4.2.1. Write**

Dạng tổng quát:

WRITE (các biểu thức và các biến):

Trong dấu ngoặc đơn có thể là một biểu thức hoặc biến hoặc hàng.

Các quy ước trong việc sử dụng lệnh WRITE như sau:

– Sau mỗi biểu thức, biến hoặc hàng phải đặt một dấu phẩy.

– Giá trị của biểu thức, biến, hàng được viết theo ba cách sau:

*Cách 1:* Không viết gì thêm sau biểu thức, tên biến hoặc tên hàng (gọi chung là tên):

WRITE ( $v_1, v_2, \dots, v_n$ ):

Giá trị được viết ra dưới dạng dấu phẩy động.

*Cách 2:*

Dạng tổng quát:

**WRITE (v<sub>1</sub>, v<sub>2</sub>: m<sub>2</sub>, ... v<sub>n</sub>:m<sub>n</sub>);**

trong đó m<sub>i</sub> (i = 1, ..., n) dùng để quy định số vị trí được dành cho đại lượng thứ i được đưa ra màn hình khi thực hiện câu lệnh.

*Cách 3:*

Dạng tổng quát:

**WRITE (v<sub>1</sub>:m<sub>1</sub>:n<sub>1</sub>,...,v<sub>n</sub>:m<sub>n</sub>:n<sub>n</sub>);**

trong đó v<sub>i</sub> là số thực, n<sub>i</sub> là số chữ số thập phân sau dấu phẩy, m<sub>i</sub> là số vị trí dành cho toàn bộ số thực v<sub>i</sub> (i = 1, ..., n).

#### 6.4.2.2. Writeln

Dạng tổng quát:

**WRITELN (bt<sub>1</sub>, bt<sub>2</sub>, ..., bt<sub>n</sub>);**

Cách dùng tương tự Write. Điểm khác biệt là sau khi viết xong, con trỏ sẽ tự động xuống dòng.

**6.4.2.3. Ghi ra đoạn kí tự:** Để viết lời giải thích, chúng ta đặt các lời giải thích đó vào trong dấu nháy ‘ ’:

WRITE('Đoạn kí tự');

WRITELN('Đoạn kí tự').

### 6.5. Toán tử điều kiện

Dạng tổng quát:

**IF biểu thức THEN Việc 1 ELSE Việc 2**

trong đó biểu thức nhận giá trị logic. Nếu biểu thức nhận giá trị đúng (TRUE) thì thực hiện Việc 1, ngược lại:

+ Nếu có ELSE thì thực hiện Việc 2.

+ Nếu không có ELSE thì không làm gì. Sau đó chuyển sang toán tử kế tiếp IF.



*Chú ý:*

– Trước ELSE không có dấu chấm phẩy (;).

– Việc 1 và Việc 2 có thể là các lệnh hợp thành (đặt trong BEGIN.... END;).

## 7. Biến đếm, mảng, chu trình

Ngoài các biến đơn giản trong các tính toán toán học, vật lí, hoá học còn cần dùng các biến có chỉ số  $a_i$ ,  $a_{ij}$ ,  $b_{ijk}$  (Ví dụ: các thành phần của một vectơ, các phần tử của ma trận,...).

Kí hiệu thông thường

$a_i$

$a_{ij}$

$b_{ijk}$

Kí hiệu của TP

$a[i]$

$a[ij]$

$a[i,j,k]$

*Chú ý:* Chỉ số buộc phải có giá trị nguyên.

### 7.1. Mảng

Tập hợp các biến có chỉ số tạo thành mảng.

Mỗi mảng có một kích thước xác định. Kích thước của mảng là số phần tử của mảng.

*Mô tả mảng*

Trong TP ở phần khai báo phải công bố kích thước các mảng được dùng trong chương trình bằng lệnh:

Tên mảng: ARRAY [1..n] OF kiểu phân tử của mảng;

trong đó:

+ n là giá trị cực đại của chỉ số;

+ Sau từ khoá OF là kiểu biểu diễn của các phân tử của mảng (INTEGER, REAL hoặc CHAR...).

Cũng có thể khai báo mảng như một TYPE. Cách khai báo như sau:

```

TYPE
    m1 = ARRAY [1..10] of integer
    m2 = ARRAY [1..100] of real;
VAR
    b: m1;
    a: m2;

```

## 7.2. Vòng lặp xác định: toán tử FOR

Dạng tổng quát:

<b>FOR</b> biến đếm := giá trị đầu TO giá trị cuối DO Công việc;
--

<b>FOR</b> biến đếm := giá trị đầu DOWNTO giá trị cuối DO Công việc;
--

Có thể diễn giải các vòng lặp trên như sau:

Việc thực hiện Công việc được lặp lại một số lần xác định tương ứng với các giá trị của biến đếm từ giá trị đầu đến giá trị cuối của nó. Vòng lặp FOR được thực hiện theo các bước sau:

1. Tính giá trị đầu, giá trị cuối của biến đếm.
2. Bỏ qua vòng lặp FOR nếu biến đếm đã có giá trị nằm ngoài khoảng giá trị nói trên.
3. Biến đếm nhận giá trị đầu.
4. Thực hiện công việc.
5. Biến đếm nhận giá trị tiếp theo, chương trình quay về điểm 4 cho đến khi biến đếm có giá trị đứng sau giá trị cuối cùng một đơn vị thì ra khỏi vòng lặp.

## 7.3. Toán tử WHILE (vòng lặp không xác định)

Dạng tổng quát:

```

WHILE (biểu thức logic) DO
    BEGIN
        Công việc
    ****
    END;

```

WHILE cũng dùng để lặp lại Công việc.

Vòng lặp WHILE... DO được thực hiện như sau:

1. Kiểm tra biểu thức logic.

2. Nếu TRUE thực hiện công việc;

Nếu FALSE thì thực hiện Công việc sau từ khoá End; của vòng lặp WHILE (tức là ra khỏi vòng lặp WHILE).

3. Quay lại bước 1 nếu bước 2 chưa kết thúc.

*Chú ý:*

+ Công việc có thể không được thực hiện vì ngay từ đầu biểu thức đã có giá trị FALSE.

+ Sự thực hiện Công việc phải dẫn tới thay đổi giá trị của biểu thức logic thì vòng lặp WHILE mới kết thúc được.

#### **7.4. Toán tử REPEAT (vòng lặp không xác định)**

Dạng tổng quát:

REPEAT
Các Công việc;
UNTIL biểu thức logic;

Trong vòng lặp này không cần BEGIN ... END.

Vòng lặp REPEAT được thực hiện như sau:

1. Thực hiện các Công việc.

2. Kiểm tra biểu thức logic. Nếu FALSE thì quay lại bước 1, nếu TRUE ra khỏi vòng lặp REPEAT.

*Chú ý:* Cũng giống như với WHILE, sự thực hiện các Công việc cần phải dẫn đến các thay đổi giá trị của biểu thức logic để có thể kết thúc vòng lặp.

### **8. Giải thích**

Xen kẽ trong chương trình có thể đặt những giải thích nhằm mục đích làm cho người đọc dễ theo dõi. Những đoạn này không đóng vai trò gì trong chương trình và thường được viết trong hai dấu { ; hoặc (\* \*).

## 9. Case... of

Dạng tổng quát:

```
CASE <biểu thức> OF
    hằng 1: begin .., end;
    hằng 2: begin ... end;
    hằng 3: begin ... end;
    .....
ELSE
    begin
    .....      (có thể không có)
    end;
END;
```

CASE ..... OF được thực hiện như sau:

- + Tính giá trị của biểu thức.
- + Nếu giá trị biểu thức bằng hằng nào thì thực hiện Công việc sau hằng đó. Sau đó ra khỏi CASE.
- + Nếu giá trị của biểu thức không trùng với hằng nào cả thì thực hiện Công việc sau từ khoá ELSE. Sau đó ra khỏi CASE.

*Chú ý:* Giá trị của biểu thức phải thuộc về kiểu đếm được bao gồm: Byte (là các số nguyên từ 0...255), Boolean, Integer, Char.

Các kiểu không đếm được (ví dụ kiểu Real) không dùng cho CASE .... OF.

## 10. Các chương trình con: PROCEDURE (Thủ tục) và FUNCTION (hàm)

PROCEDURE và FUNCTION là tập hợp toán tử tạo nên một khối con có khả năng sử dụng nhiều lần ở những nơi khác nhau trong chương trình lớn. Ưu điểm:

- + Tiết kiệm bộ nhớ và công sức lập trình.
- + Tạo cho chương trình một cấu trúc rõ ràng và gọn.

## **10.1. FUNCTION (hàm)**

FUNCTION là phương tiện để tạo các hàm mới được sử dụng trong chương trình

*Ví dụ:* Trong các hàm mẫu của TP không có hàm giải thừa n!. Vậy muốn tính các biểu thức có chứa n! có thể lập một chương trình con dưới dạng FUNCTION (hàm) tương đương với việc định nghĩa hàm mới bên cạnh các hàm sin, cos, ... có sẵn. Để làm công việc này, cần thực hiện hai bước bắt buộc sau đây:

- + Khai báo FUNCTION.
- + Gọi FUNCTION trong chương trình chính.

### **10.1.1. Khai báo**

Thủ tục khai báo FUNCTION như sau:

FUNCTION tên hàm (các tham số hình thức: kiểu của tham số); kiểu dữ liệu của hàm: (*các khai báo cục bộ: khai báo Label, Const, Type, Var của riêng Function nếu cần*).
BEGIN ..... tên hàm:= (biểu thức); (bắt buộc phải có) END;

*Chú ý:*

Phần thân chương trình con (CTC) –FUNCTION bắt buộc phải kết thúc bằng lệnh gán giá trị cho tên hàm. Do vậy khi sử dụng ta có thể dùng tên CTC-FUNCTION chứa kết quả để viết trong các biểu thức.

Phần khai báo cục bộ chỉ có tác dụng trong FUNCTION, không có tác dụng trong chương trình chính. Cần tránh khai báo trùng lặp các tên giữa CTC và chương trình chính.

*Ví dụ:* Với hàm Giải thừa n! ta có

FUNCTION Giai\_thua(n: integer): integer;

Var i,k: integer;

Begin

```

i:=0; k:=1; {phải dùng biến địa phương để chứa kết quả trung gian}
while i<n do
    begin
        i:=i+1;
        k:=k*i;
    end;
Giai_thua:=k; {gán kết quả từ biến trung gian k vào tên hàm}
End;

```

#### **10.1.2. Sử dụng (gọi FUNCTION)**

Sau khi đã khai báo thì việc sử dụng FUNCTION trong chương trình chính đơn giản như đối với các hàm mẫu khác. Ta chỉ cần viết:

Biến:= tên hàm (các tham số thực);

*Chú ý:*

- + Các tham số thực phải hoàn toàn tương đương với các tham số hình thức về kiểu và chức năng.
- + Các tham số thực phải được khai báo trong phần đầu chương trình chính.

#### **10.2. PROCEDURE (thủ tục)**

PROCEDURE là đoạn chương trình dùng để thực hiện một khối công việc nhất định.

##### **10.2.1. Khai báo PROCEDURE**

Dạng tổng quát để khai báo PROCEDURE như sau:

```

PROCEDURE tên thủ tục (các tham trị hình thức: kiểu;
                        VAR các tham biến hình thức: kiểu);
VAR (* các khai báo cục bộ: khai báo Label, Const, Type, Var
      của riêng Procedure, nếu cần*)
BEGIN
.....
(*Thân chương trình con*)
END;

```

### *Chú ý:*

Trong phân khai báo PROCEDURE, các tham số hình thức chia làm hai loại:

+ Các tham số được đặt sau chữ Var là các tham số biến hay ngắn gọn hơn là **tham biến**, đó là các biến mà giá trị của chúng có thể bị thay đổi khi thực hiện CTC –PROCEDURE và sau khi ra khỏi CTC–PROCEDURE, các tham số này vẫn giữ nguyên giá trị đã bị thay đổi trong PROCEDURE.

+ Các tham số không được đặt sau chữ Var là các tham số giá trị hay ngắn gọn hơn là **tham trị**. Đó là các tham số mà CTC–PROCEDURE chỉ (có quyền) dùng giá trị của chúng mà không (được quyền) thay đổi giá trị của chúng.

Để phân biệt kĩ hơn hai loại tham số này, ta đưa ra ví dụ sau:

Program Tham\_so;

Var

a,b: integer;

(\*-----\*)

Procedure Thidu\_thamso(x: integer; Var y: integer);

Begin

x:=x+1;

y:=y+1;

writeln(x:6, y:6);

End;

(\*-----\*)

Begin

a:=0; b:=3;

Thidu\_thamso(a,b);

writeln(a:6, b:6);

End.

Kết quả cho ra:

1 4 (kết quả do lệnh viết ra màn hình nằm trong Procedure)

0 4 (kết quả do lệnh viết ra màn hình sau khi đã ra khỏi Procedure).

Trong CTC-PROCEDURE nói trên, có hai lệnh làm thay đổi giá trị của a và b bằng cách tăng thêm 1. Trước khi gọi PROCEDURE, hai tham số thực a và b có giá trị a = 0, b = 3. Lệnh ghi ra màn hình Writeln(x,y) nằm trong PROCEDURE cho kết quả 1 và 4 tương ứng với giá trị của x và y trong nội bộ PROCEDURE. Tuy nhiên sau khi ra khỏi PROCEDURE, lệnh ghi ra màn hình writeln(a,b) báo cho ta chỉ có b giữ nguyên giá trị đã bị thay đổi trong CTC vì b là tham biến, còn a vẫn giữ nguyên giá trị của nó từ trước khi gọi thủ tục (tức là a vẫn bằng 0 vì a chỉ là tham trị).

Như vậy, khi chuyển một tham số cho CTC-PROCEDURE, nếu ta muốn bảo vệ giá trị của tham số đó khỏi bị CTC "vô tình phá" thì tham số đó phải được dùng như tham trị. Còn một tham số muốn dùng để lấy kết quả thì tham số đó phải là tham biến.

Với ý nghĩa đó, tên hàm FUNCTION đóng vai trò như một tham biến; còn tham số trong phần khai báo của FUNCTION là tham trị.

#### 10.2.2. Sử dụng PROCEDURE

Khi muốn gọi một thủ tục để thực hiện thì chỉ cần câu lệnh sau:

Tên thủ tục (danh sách các tham số thực);

Danh sách các tham số thực phải tuân theo các đòi hỏi sau:

- Bằng về số lượng, theo đúng thứ tự.
- Tương ứng về kiểu và quy tắc mô tả với các tham số hình thức trong phần khai báo.

#### 10.3. Lựa chọn giữa PROCEDURE và FUNCTION

Khi quyết định lập CTC, chúng ta cần xác định hai điều sau:

- Điều 1: CTC là FUNCTION hay PROCEDURE?

CTC là FUNCTION khi và chỉ khi thỏa mãn đồng thời các yêu cầu sau:

- + Nếu ta muốn nhận lại một (và chỉ một) kết quả;
- + Kết quả đó phải là kiểu đơn giản;
- + Tên CTC (chứa kết quả), dùng để viết trong các biểu thức.

Nếu không thỏa mãn các yêu cầu trên thì CTC là PROCEDURE.

*Ví dụ:* Viết CTC tính bình phương của một số

- Nếu dùng FUNCTION ta có

FUNCTION Bình\_phương(x: real): real;

Begin

    Bình\_phương:=x\*x;

End;

- Nếu dùng PROCEDURE ta có

PROCEDURE Bình\_phương(x: real; Var x2:real);

Begin

    x2:=x\*x;

End;

Trong cả hai trường hợp, x đều đóng vai trò là tham trị. Nếu dùng FUNCTION thì bản thân tên hàm được dùng làm biến chứa kết quả tính toán. Trong khi đó nếu dùng PROCEDURE thì phải dùng hai tham số trong đó x2 là tham biến dùng để chứa kết quả.

Để hiểu rõ cách sử dụng các CTC này, ta xét tiếp ví dụ sau: Giả sử trong chương trình chính cần tính  $c = a^2 + b^2$  thì:

- Nếu dùng FUNCTION có thể viết

    c:= Bình\_phương (a)+Bình\_phương(b);

- Nếu dùng PROCEDURE, ta cần một biến trung gian z nào đó

    Bình\_phương(a.z); c:=z; { $c = a^2$ }

    Bình\_phương(b.z); c:=c+z; { $c = a^2 + b^2$ }

• *Điều 2:* Vấn đề tham số

CTC có cần tham số không? Nếu đối tượng của CTC là các biến toàn cục thì các biến này không cần đưa vào làm tham số. Còn nếu CTC phải thực hiện với nhiều đối tượng theo cùng một quy cách thì ta phải khai báo tham số hình thức.

Nếu có tham số thì là **tham biến** hay **tham trị**.

- Các tham số đóng vai trò cung cấp "tư liệu đầu vào" sẽ là các **tham trị**.
- Các kết quả thu lại được thì đó là tham biến.

## 11. Kiểu dữ liệu có cấu trúc (RECORD)

Chúng ta đã biết ARRAY (mảng) là kiểu dữ liệu có cấu trúc nhưng chỉ bao gồm các phần tử có cùng kiểu. RECORD (bản ghi) dùng để tạo một kiểu dữ liệu có cấu trúc nhưng bao gồm các phần tử có kiểu khác nhau.

### 11.1. Mô tả bản ghi

Mô tả bản ghi có dạng tổng quát sau:

```
TYPE
    Tên dữ liệu = RECORD
        S1: t1;
        S2: t2;
        ...
        Sn: tn;
    END;
```

Trong đó t1, t2, ... tn là các kiểu tương ứng với các thông tin S1, S2, ... Sn trong mô tả tên dữ liệu.

### 11.2. Cách sử dụng bản ghi

Sau khi đã mô tả bản ghi, ta phải khai báo các biến có kiểu thuộc bản ghi vừa mô tả trước khi dùng. Dạng tổng quát:

```
VAR tên biến: tên bản ghi;
```

Trong thân chương trình với các lệnh vào/ra, ta cần viết theo thứ tự sau:

```
    tên biến. tên trường (tên trường riêng nếu có)
```

### 11.3. Lệnh WITH

Để làm đơn giản cách viết khi dùng bản ghi, chúng ta dùng lệnh:

```
WITH tên biến DO  
BEGIN  
...  
END;
```

Trong phần BEGIN.. END; chúng ta có thể chỉ cần viết:

Tên trường (tên trường riêng nếu có):

hoặc đơn giản hơn nếu lồng ghép hai lệnh WITH:

```
WITH tên biến DO
```

```
WITH tên trường DO
```

hay WITH tên biến, tên trường DO

Sau đó chỉ việc viết tên trường riêng.

Bằng việc sử dụng WITH ... DO ta có thể xâm nhập trực tiếp vào các trường riêng của bảng ghi.

## 12. Kiểu dữ liệu có cấu trúc: tệp (FILE)

Tệp hay tệp dữ liệu là một tập hợp các dữ liệu có liên quan và cùng kiểu (type) được nhóm lại với nhau tạo thành một tệp. Tệp được chứa trong thiết bị nhớ ngoài của máy tính (Ví dụ: đĩa mềm, đĩa cứng...) có mang tên nào đó. Vì được chứa ở bộ nhớ ngoài nên không bị huỷ khi ngắt điện. Tệp có ý nghĩa như mảng (tức là bao gồm một dãy các dữ liệu cùng kiểu) nhưng ở đây nên hiểu một cách tổng quát hơn dưới dạng kiểu RECORD (tức là có thể bao gồm nhiều kiểu cơ bản khác nhau).

### 12.1. Khai báo tệp

Khi muốn sử dụng tệp cần định nghĩa kiểu tệp và khai báo biến tệp.

#### 12.1.1. Định nghĩa tệp

Dạng tổng quát

```
TYPE  
Kiểu tệp = FILE OF kiểu phần tử
```

### 12.1.2. Khai báo

Dạng tổng quát:

VAR

biến tệp: kiểu tệp

Kiểu tệp thường là.text,.dat,.pas.

### 12.2. Mở tệp mới

Việc mở tệp mới để cất dữ liệu được thực hiện bởi nhóm lệnh:

ASSIGN (biến tệp, 'tên tệp');  
REWRITE (biến tệp);

### 12.3. Nhập dữ liệu vào tệp

Sau khi mở tệp xong, dùng lệnh WRITE để cất dữ liệu vào tệp:

WRITE (biến tệp, các giá trị cần ghi vào);

### 12.4. Kết thúc – Đóng tệp

Sau khi đã kết thúc việc nhập dữ liệu cần một thủ tục đóng tệp lại:

CLOSE (biến tệp);

**Ví dụ:** Tính các giá trị nhiệt dung của CdCl<sub>2</sub> ( $C_p = 14,64 + 0,0096T$ ) ở 1000K, 2000K, 3000K và ghi các giá trị tính được vào file có tên là "ket\_qua.doc" đặt ở ổ C. Đoạn chương trình sẽ như sau:

Program tinh\_Cp;

Var

Cp: real; T: integer; kq: text;

Begin

Assign(kq, 'c:\ket\_qua.doc');

Rewrite(kq);

T:=1000; Cp:=14.64+0.0096\*T;

Writeln(kq,'T=',T, 'thi Cp=', Cp);

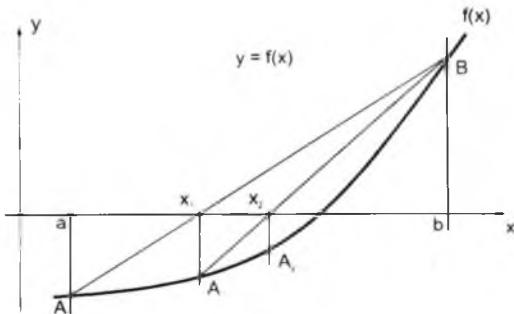
```

T:=2000; Cp:=14.64+0.0096*T;
Writeln(kq, 'T='';T,'thi Cp='';Cp);
T:=3000; Cp:=14.64+0.0096*T;
Writeln(kq, 'T='';T,'thi Cp='';Cp);
Close(kq);
End.

```

## 0.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP TÌM NGHIỆM PHƯƠNG TRÌNH ĐẠI SỐ

### 1. Phương pháp dây cung



Để tìm nghiệm của phương trình  $f(x) = 0$ , ta lấy điểm  $a$  bên trái của nghiệm và điểm  $b$  bên phải của nghiệm.

Giả sử  $f(a) < 0; f(b) > 0$

Nối các điểm  $A[a, f(a)]$  và  $B[b, f(b)]$  bằng đường thẳng. Đường này cắt trục hoành tại  $x_1$ . Coi  $x_1$  là nghiệm gần đúng cấp một của phương trình cần giải trên. Giá trị gần đúng này có thể được tìm từ công thức:

$$x_1 = a - \frac{(b-a)f(a)}{f(b)-f(a)}$$

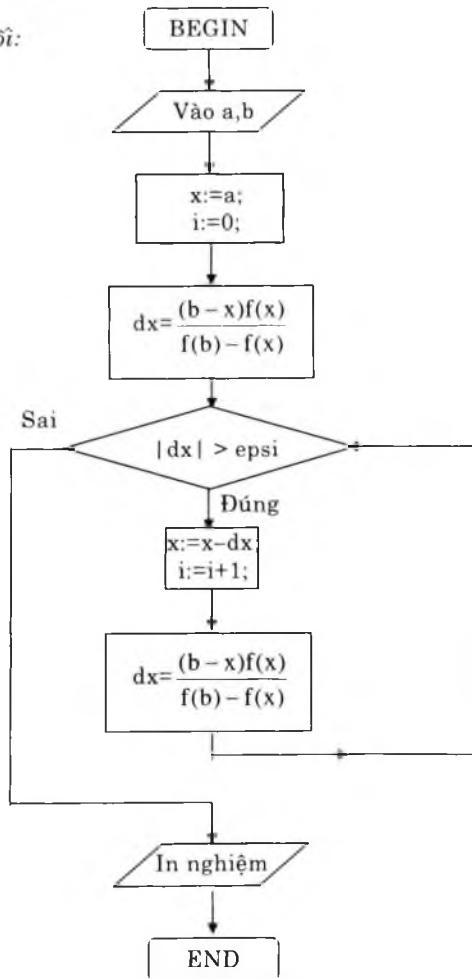
Lại giả thiết  $(x_1, b)$  là khoảng chứa nghiệm mới. Nối  $A_1[x_1, f(x_1)]$  và  $B[b, f(b)]$  nhận được điểm cắt của dây cung với trục hoành là  $x_2$ . Coi  $x_2$  là nghiệm gần đúng cấp hai của phương trình cần giải. Nó sẽ được tính từ công thức:

$$x_2 = x_1 - \frac{(b - x_1) \cdot f(x)}{f(b) - f(x_1)}$$

và cứ như vậy, chuỗi số  $a, x_1, x_2\dots$  sẽ tiến tới nghiệm cần tìm.

Phương pháp này có nhược điểm là nó đòi hỏi ta phải biết khoảng chứa nghiệm.

Sơ đồ khởi:



*Ví dụ:* Tính  $x$  tại đó hàm  $y = \ln(x) - 1 = 0$

Chương trình

PROGRAM PPDC;

Const epsi = 1e-6;

Var a,b,x,dx: real;i:integer;

Function f(x:real):real;

begin f:=ln(x)-1; end;

BEGIN

Writeln(' 0<a<b<6');

Write(' Cho a = ');readln(a);

Write(' Cho b = ');readln(b);

x:=a; i:=0;

dx:=(f(a)\*(b-a))/(f(b)-f(a));

While abs(dx)>epsi do

begin

x:=x-dx;i:=i+1;

dx:=(f(x)\*(b-x))/(f(b)-f(x));

end;

Writeln(' Nghiệm là: ',x:8:5);

Writeln(' Số lần lặp là: ',i);

Readln;

END.

Kết quả:

$0 < a < b < 6$

Cho  $a = 1$

Cho  $b = 4$

Nghiệm là: 2.71828.

## 2. Phương pháp tiếp tuyến – Phương pháp Newton

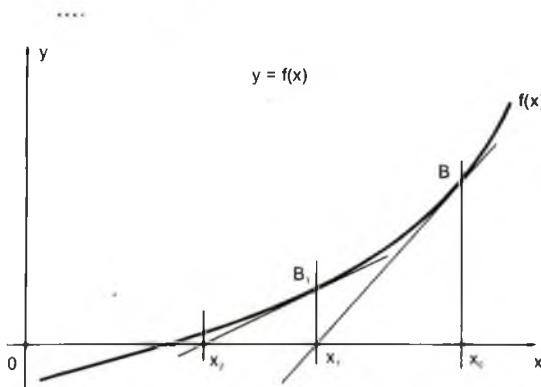
Ta lấy  $x_0$  nằm bên phải nghiệm, từ  $x_0$  kẻ đường song song với trục tung cắt đường biểu diễn hàm  $f(x)$  tại  $B[x_0, f(x_0)]$ . Từ điểm này, kẻ đường

tiếp tuyến với đường  $f(x)$ , đường tiếp tuyến này cắt trục hoành tại  $x_1$  ( $x_1$  được coi là nghiệm gần đúng cấp một). Từ  $x_1$  lại kẻ đường song song với trục tung cắt đường biểu diễn hàm  $f(x)$  tại  $B_1[x_1, f(x_1)]$ . Từ điểm  $B_1$  lại kẻ tiếp tuyến với đường  $f(x)$ , để được  $x_2$  ( $x_2$  là nghiệm gần đúng cấp hai),...

Các nghiệm gần đúng kế tiếp của phương pháp này sẽ hội tụ khi  $f(x)$  liên tục và có đạo hàm tại lân cận nghiệm.

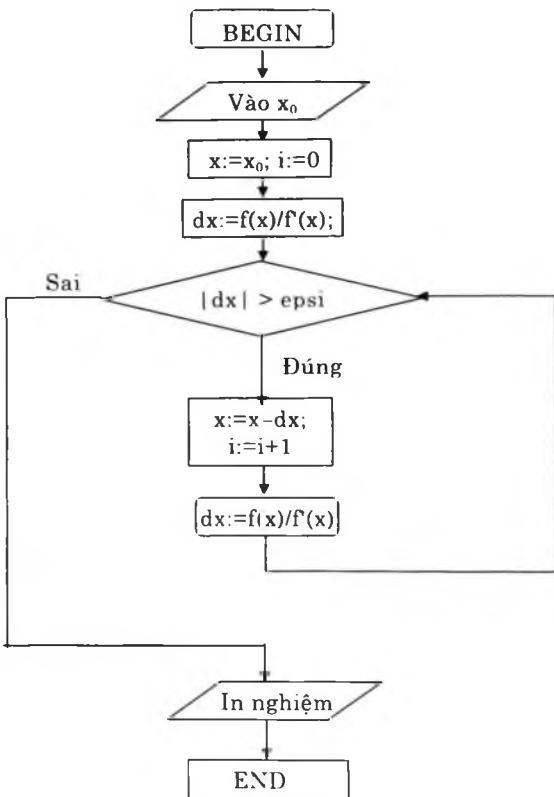
$$x_1 = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}$$

$$x_2 = x_1 - \frac{f(x_1)}{f'(x_1)}$$



Quá trình tiếp tục tới khi hai nghiệm gần đúng kế tiếp thoả mãn điều kiện  $|x_n - x_{n+1}| < \varepsilon$  ( $\varepsilon$  là đại lượng dương vô cùng nhỏ cho trước).

Sơ đồ khôi:



Ví dụ: Tính  $x$  tại dó hàm  $y = \ln(x) - 1 = 0$

Chương trình

PROGRAM PPTT;

Const epsi=1e-6;

Var x,X0,dx: real::integer;

Function f(x:real):real;

Begin f:=ln(x)-1; end;

```

Function dh_f(x:real):real;
Begin dh_f:=1/x; end;
BEGIN
Writeln(' 3<x0<6');
Write(' Cho x0 = ');readln(x0);
x:=x0; i:=0; dx:=f(x)/dh_f(x);
While abs(dx)>epsi do
begin
x:=x-dx;i:=i+1;
dx:=f(x)/dh_f(x);
end;
Writeln(' Nghiем là: ',x:8:5);
Writeln(' Số lần lặp là: ',i);
Readln;
END.

```

Kết quả:

$3 < x_0 < 6$

Cho  $x_0 = 4$

Nghiệm là: 2,71828.

### 3. Phương pháp kết hợp

Phương pháp kết hợp là kết hợp phương pháp dây cung và phương pháp tiếp tuyến.

Để đạt tới nghiệm, phương pháp kết hợp có số lần lặp ít hơn hai phương pháp trên.

$$x_{12} = a - \frac{(b - a) \cdot f(a)}{f(b) - f(a)}$$

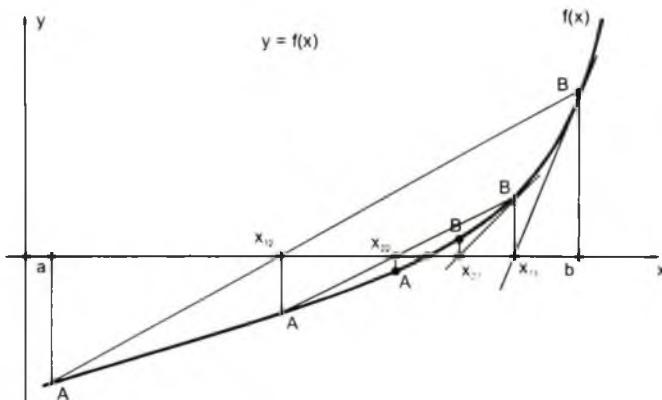
$$x_{11} = x_0 - \frac{f(x_b)}{f'(x_b)}$$

$$x_{22} = x_{12} - \frac{(x_{11} - x_{12}) \cdot f(x_{12})}{f(x_{11}) - f(x_{12})}$$

$$x_{21} = x_{11} - \frac{f(x_{11})}{f'(x_{11})}$$

$$x_{12} = x_{22} - \frac{(x_{21} - x_{22}) \cdot f(x_{22})}{f(x_{21}) - f(x_{22})}$$

$$x_{11} = x_{21} - \frac{f(x_{21})}{f'(x_{21})}$$



*Ví dụ:* Tính x tại đó hàm  $y = \ln(x) - 1 = 0$

Chương trình

PROGRAM PPKH;

Const epsi=1e-6;

Var x,a,b,dx: real;

i:integer;

Function f(x:real):real;

begin f:=ln(x)-1; end;

```

Function dh_f(x:real):real;
begin dh_f:=1/x; end;
BEGIN
Writeln(' 0<a<b<6');
Write(' Cho a = ');readln(a);
Write(' Cho b = ');readln(b);
x:=b; i:=0;
dx:=f(x)/dh_f(x);
While abs(dx)>epsi do
begin
x:=x-dx; b:=x; x:=a;
dx:=f(x)/dh_f(x);
x:=x-dx; a:=x;x:=b; i:=i+1;
dx:=f(x)*(b-x)/(f(b)-f(x));
end;
Writeln(' Nghiệm là: ',x:8:5);
Writeln(' Số lần lặp là: ',i);
Readln;
END.

```

Kết quả:

$0 < a < b < 6$

Cho  $a = 1$

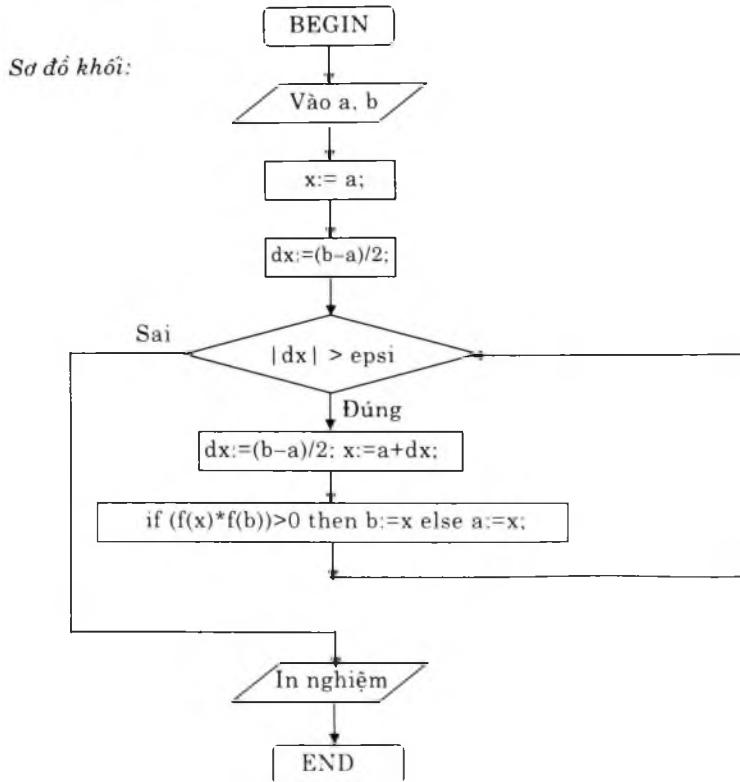
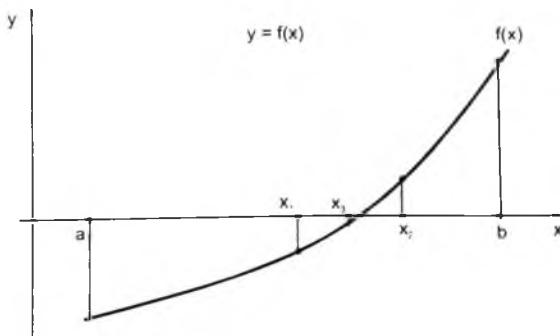
Cho  $b = 4$

Nghiệm là: 2,71828.

#### 4. Phương pháp chia đôi khoảng chứa nghiệm

Giải phương trình phi tuyến  $f(x) = 0$  bằng phương pháp chia đôi khoảng chứa nghiệm. Nếu tích số  $f(a).f(b) < 0$  thì tồn tại nghiệm  $x$  thuộc khoảng  $[a, b]$ .

Lần lượt chia đôi khoảng  $[a, b]$  và tiếp tục kiểm tra điều kiện trên cho tới khi  $|y_{i+1} - y_i| < \text{epsi}$ , ta tìm được nghiệm gần đúng với độ chính xác đã cho.



Ví dụ: Tính x tại đó hàm  $y = \ln(x) - 1 = 0$

Chương trình:

```

PROGRAM CDKC;
Const epsi = 1e-6;
Var a,b,x,dx: real;
      i:integer;
Function f(t:real):real;
begin f:=ln(t)-1; end;
BEGIN
  Writeln(' 0<a<b<6');
  Write(' Cho a = ');readln(a);
  Write(' Cho b = ');readln(b);
  If f(a)*f(b)>0 then
    Writeln(' khoang [a, b] khong chua nghiem.');
  If f(a)*f(b)<0 then
    begin
      x:=a;i:=0;dx:=(b-a)/2;
      While abs(dx)>epsi do
        begin
          x:=a+dx; i:=i+1; dx:=(b-a)/2;
          if f(x)*f(b)>0 then b:=x else a:=x;
        end;
      writeln(' Nghiем là: ',x:8:5);
      writeln(' Số lần lặp là: ',i);
    end;
  Readln;
END.
```

Kết quả:

$0 < a < b < 6$       Cho  $a = 1, b = 4$

Nghiệm là: 2,71828.

## 5. Phương pháp lặp [4]

Nếu phương trình cần giải quy được về dạng  $x = \varphi(x)$  trong đó  $|\varphi'(x)| < 1$  thì ta có thể tiến tới nghiệm bằng các bước lặp kế tiếp xuất phát từ nghiệm gần đúng ban đầu  $x_0$ .

$$x_1 = \varphi(x_0), x_2 = \varphi(x_1), \dots, x_n = \varphi(x_{n-1})$$

Ví dụ: Phương trình:

$$0,2x^4 - 0,2x^2 - x + 1 = 0$$

có thể quy về phương trình:

$$x = 0,2(x^4 - x^2 + 5).$$

Ta thực hiện các phép gần đúng như sau:

$$x_0 = 0,9; x_1 = 0,2(0,9^4 - 0,9^2 + 5) = 0,9692;$$

$$x_2 = 0,2(-0,9692^4 - 0,9692^2 + 5) = 0,9886$$

$$x_3 = 0,2(0,9886^4 - 0,9886^2 + 5) = 0,9956$$

$$x_4 = 0,9983; x_5 = 0,9993; \dots$$

Quá trình tiếp tục tới khi hai nghiệm gần đúng kế tiếp thoả mãn điều kiện:

$$|x_n - x_{n+1}| < \varepsilon \quad (\varepsilon \text{ là đại lượng dương vô cùng nhỏ cho trước}).$$

Trong trường hợp cụ thể này, quá trình kết thúc tại  $x_k = 1$ .

Chương trình:

PROGRAM LAP;

Const epsi = 1e-6;

Var a,b,x,dx: real; i:integer;

Function f(t:real):real;

begin f:=0.2\*(sqr(t)\*sqr(t)-sqr(t)+5); end;

BEGIN

Write(' Cho a = '):readln(a);

x:=a; i:=0; dx:=x-f(x);

```

While abs(dx)>epsi do
    begin dx:=x-f(x); x:=f(x); i:=i+1; end;
    Writeln(' Nghiем là: ',x:8:5);
    Writeln(' Số lần lặp là: ',i);
    Readln;
END.

```

Kết quả: Cho  $a = 0,5$

Nghiệm là: 1,00000.

## 6. Phương pháp bước lặp giảm dần [1], [2]

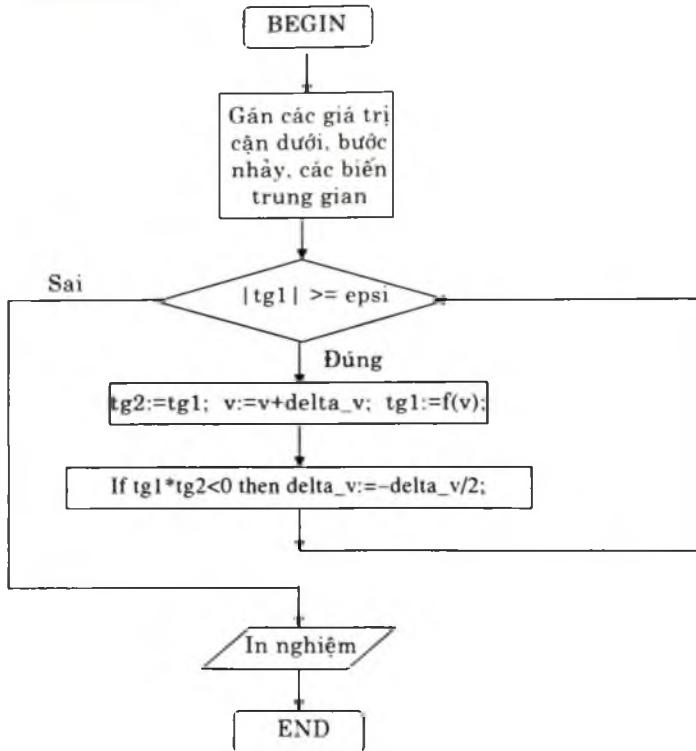
Phương pháp này giúp ta tự dò nghiệm trên máy tính rồi tiến tới nghiệm này bằng cách giảm dần khoảng chứa nghiệm, tránh được việc phải xác định được khoảng chứa nghiệm ngay từ đầu.Thêm nữa, nó có thể xác định được nhiều nghiệm lần lượt đổi với các phương trình có nhiều nghiệm thực. Thuật toán này do chúng tôi đưa ra, lần đầu tiên được trình bày và sử dụng trong [1], năm 1991, rồi được đăng trong [2] năm 1996.

Giải phương trình  $f(v) = 0$  bằng phương pháp bước lặp giảm dần. Ta có thể tiến tới nghiệm bằng các bước lặp kế tiếp xuất phát từ nghiệm ban đầu  $v_0 = a$ ,  $v_1 = v_0 + \Delta v, \dots, v_i = v_{i-1} + \Delta v, \dots$

Lần lượt tính  $v$ , và kiểm tra điều kiện  $f(v_i).f(v_{i-1}) < 0$ . Nếu điều kiện này được thoả mãn, nghĩa là hàm đã đổi dấu và đoạn giữa  $v_i$  và  $v_{i-1}$  chứa nghiệm. Lúc đó ta sẽ đổi hướng tiến ngược trở lại, nhưng bằng bước lặp nhỏ hơn bước lặp ban đầu hai lần, nghĩa là thực hiện "bước tiến"  $\frac{(\Delta v)_i}{-2}$ ,

để chuyên sang giá trị  $v_{i+1} = v_i + \frac{(\Delta v)_i}{-2}$ . Như vậy mỗi lần vượt qua nghiệm thì "bước tiến" sẽ giảm đi -2 lần. Do vậy khoảng cách giữa hai bước kế tiếp trước và sau khi vượt qua nghiệm theo hướng bất kì (tức là khoảng chứa nghiệm) sẽ giảm dần.

Sơ đồ khôi:



Cứ như thế khoảng chứa nghiệm của lần lặp thứ  $n$  chẳng hạn  $|v_{n+1} - v_n| = |v_n/(-2)|$  sẽ chỉ còn rất nhỏ, hai giá trị  $v_{n+1}$  và  $v_n$  hầu như trùng nhau (chính xác hơn là  $|v_{n+1} - v_n| < \epsilon$  cho trước). Lúc đó ta coi như đã đạt đến nghiệm của bài toán (giá trị  $v_{n+1}$  là nghiệm của bài toán). Đồng thời với sự giảm dần của khoảng chứa nghiệm, ta cũng sẽ tiến tới giá trị  $v_c$  xác định để cho  $f(v_c) = 0$ , chính xác hơn là  $|f(v_c) < \epsilon'|$ . Tức là lúc đó ta đã đạt đến nghiệm của phương trình đã cho.

Nhận xét rằng trong khi thực hiện thuật toán trên, bước lặp giảm đi một hệ số  $-k$  mỗi lần ta vượt qua nghiệm khi tiến theo hướng bất kì

Hệ số k được gọi là hệ số giảm bước lặp. Hệ số này là một số nguyên nhỏ bất kì 2, 3, 4, 5, 6... chứ không nhất thiết bằng 2 như ban đầu chúng tôi đã khẳng định (xem [2]).

Ví dụ: Hãy sử dụng phương pháp *bước lặp giảm dần* để tính x tại đó hàm  $y = \ln(x) - 1 = 0$ .

Chương trình:

PROGRAM BLGD;

Const epsi=1e-6;

Var v,delta\_v,tg1,tg2:real; i:integer;

Function f(t:real):real;

begin f:=ln(t)-1; end;

BEGIN

i:=0; v:=1; delta\_v:=0.5; tg1:=f(v);

While abs(tg1)>=epsi do

begin tg2:=tg1; v:=v+delta\_v; tg1:=f(v);

if tg1\*tg2<0 then delta\_v:=-delta\_v/2;

i:=i+1;

end;

Writeln(' Nghiệm là: ',v:8:5);

Writeln(' Số lần lặp là: ',i);

Readln;

END.

Kết quả:

Nghiệm là: 2,71828.

## *Tài liệu tham khảo chương Mở đầu*

- [1] **Phạm Thị Tâm.** *Tính hằng số cân bằng hóa học bằng phương pháp thế φ*, luận văn Sau đại học Hoá học, Đại học Sư phạm Hà Nội I, 1991.
- [2] **Tran Vinh Quy, Do Van Khang.** *A mathematical method for chemical equilibrium at high temperature*. Báo cáo toàn văn hội nghị khoa học kỉ niệm lần thứ 20 ngày thành lập Viện Công nghệ Thông tin "Công nghệ Thông tin Nghiên cứu và Triển khai". 5–6/12/1996 (trang 350 -354).
- [3] **Quách Tuấn Ngọc.** *Ngôn ngữ lập trình Pascal*. Đại học Bách khoa Hà Nội, 1991.
- [4] **J. L. Buchanan, Peter R. Turner.** *Numerical methods and Analysis*. "Mc Graw – Hill, Inc.". New York, Paris, Tokyo, Toronto, 1992.
- [5] **P. E. Danko, A. G. Popov, T. Ia. Cozneprnicova.** *Bài tập toán học cao cấp phần II*. Nhà xuất bản "Đại học và Trung học chuyên nghiệp Hà Nội" – Nhà xuất bản "Mir", Maxcova, 1983.
- [6] **А. Л. СУРИС-** ТЕРМОДИНАМИКА ВЫСОКО-ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОЦЕССОВ-СПРАВОЧНИК. "МЕТАЛЛУРГИЯ", МОСКВА, 1985.

## Chương 1

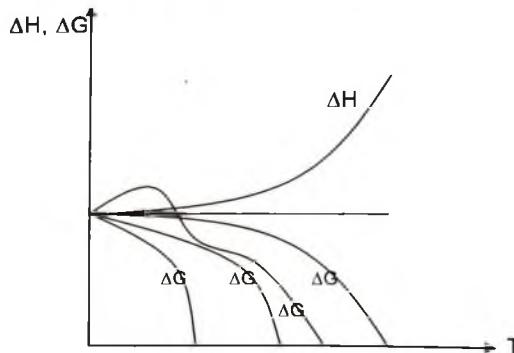
# CÁC PHƯƠNG PHÁP NHIỆT ĐỘNG XÁC ĐỊNH HẰNG SỐ CÂN BẰNG HÓA HỌC

### I.1. PHƯƠNG PHÁP PHƯƠNG TRÌNH NERNST

Xuất phát từ nguyên lý III của Nhiệt động lực học, mà điều kiện định quan trọng nhất của nó là ở gần 0K, biến thiên thế đẳng áp  $\Delta G$  của phản ứng hóa học không phụ thuộc nhiệt độ:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial \Delta G}{\partial T} = 0$$

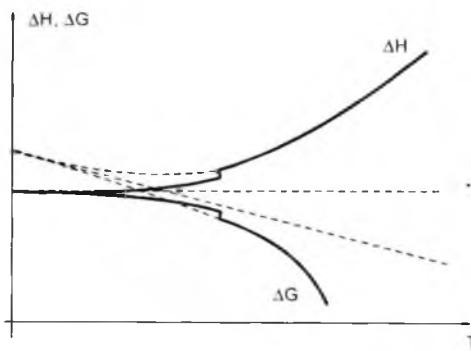
người ta suy ra rằng, ở nhiệt độ gần 0K,  $\Delta H = \Delta G$  (vì  $\Delta G = \Delta H + T \cdot \frac{\partial \Delta G}{\partial T}$ ) và hai hàm này có cùng tiếp tuyến song song với trục hoành. Điều đó giúp ta chọn được một đường  $\Delta G$  thích hợp trong vô vàn đường  $\Delta G = \phi(T)$  nhận được bằng cách tích phân  $\frac{\Delta H}{T^2} \left( \Delta G = -T \int \frac{\Delta H}{T^2} dT + I(T) \right)$ .



Hình 1.1. Đường biểu diễn  $\Delta H = \phi(T)$  và các đường  $\Delta G = \phi(T)$

Đó là đường  $\Delta G$  có tiếp tuyến tại  $T = 0K$  song song với trục hoành và trùng với tiếp tuyến của đường  $\Delta H$ . Như vậy, nguyên lí III cho phép ta xác định được ái lực hoá học ( $\Delta G$ ) ở khoảng nhiệt độ thấp gần 0K (xem hình 1.1).

Ở nhiệt độ cao hơn, ta phải ngoại suy  $\Delta H$  và  $\Delta G$  cho tới 0K. Điều này không thực hiện được đối với đa số các chất, vì quá trình thay đổi nhiệt độ thường kèm theo các chuyển pha, làm cho các đường  $\Delta H$  và cả  $\Delta G$  bị thực giảm đột ngột tại những nhiệt độ cố định (tức là khi nhiệt độ không thay đổi) (xem hình 1.2).



**Hình 1.2. Các hiện tượng "thực giảm" ứng với các chuyển pha trong các đường biểu diễn  $\Delta H = \phi(T)$  và  $\Delta G = \phi(T)$ .**

Vì vậy ở khoảng nhiệt độ cao, nguyên lí III chỉ áp dụng được cho các chất mà từ nhiệt độ đó đến 0K, chúng chỉ tồn tại ở một pha. Đó là những chất đặc rắn ngưng tụ. Đối với chúng ngay ở nhiệt độ thấp, nguyên lí III vẫn đúng:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial \Delta G}{\partial T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial \Delta H}{\partial T} = 0 \quad (1.1)$$

Trong trường hợp chung,  $\Delta H$  và  $\Delta G$  của phản ứng được tính theo công thức:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2} \cdot T^2 + \frac{\Delta c}{3} \cdot T^3 \quad (1.2)$$

và

$$\Delta G = -T \int \frac{\Delta H}{T^2} dT + I T \quad (1.3)$$

Thay các giá trị  $\Delta H$  và  $\Delta G$  theo (1.2) và (1.3) vào biểu thức (1.1), sau quá trình biến đổi ta được:

$$\Delta a = 0 \text{ và } I = 0.$$

Do đó:

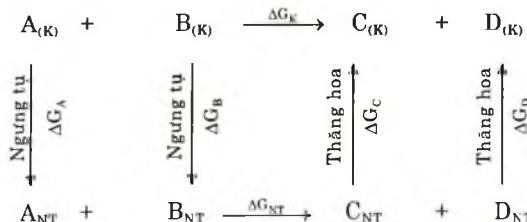
$$\Delta H_{NT} = \Delta H_{0,NT} + \frac{1}{2} \Delta b_{NT} \cdot T^2 + \frac{1}{3} \Delta c_{NT} T^3 \quad (1.4)$$

$$\Delta G_{NT} = \Delta H_{0,NT} - \frac{1}{2} \Delta b_{NT} \cdot T^2 - \frac{1}{6} \Delta c_{NT} T^3 \quad (1.5)$$

Nhờ các biểu thức này hằng số cân bằng hóa học được xác định một cách đơn giản:

$$\ln K_p^{NT} = -\frac{\Delta G_{NT}}{RT} \quad (1.6)$$

Kết quả này ít có ích lợi, vì phản ứng hóa học thường xảy ra ở pha khí, lỏng hoặc dị thể. Bởi vậy để mở rộng kết quả cho những phản ứng ở pha khí hoặc dị thể, Nernst đã đưa ra chu trình như sau:



trong đó  $\Delta G_{(K)} = -RT \ln K_p$  được tính từ áp suất riêng phần của các khí A, B, C, D như sau:

$$\begin{aligned} \lg P = & -\frac{\Delta H_{0,1}^0}{4.576 \cdot T} + \frac{(C_p)_{\text{const}}}{1.987} \lg T \\ & + \frac{1}{4.576} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T [(C_p)_{\varphi(T)} - (C_p)_{\text{const}}^{\text{NT}}] dT + j \end{aligned} \quad (1.7)$$

Ở đây  $j$  là hằng số tích phân;  $\Delta H_{0,1}^0$  là nhiệt chuyển pha quy về 0K của các cấu tử I (các chất A, B, C, D chẳng hạn).

Từ (1.7) và sử dụng điều kiện  $\Sigma \Delta G = 0$  cho chu trình khép kín nói trên, Nernst đã dẫn đến phương trình tính  $K_p$  cho các hệ khí như sau:

$$\begin{aligned} \lg K_p = & -\frac{\Delta H_0^0}{4.576 \cdot T} + \frac{(\Delta C_p)_{\text{const}}}{1.987} \lg T \\ & + \frac{1}{4.576} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (\Delta C_p)_{\varphi(T)} dT + \Delta j \end{aligned} \quad (1.8)$$

*Đây là phương trình Nernst.* trong đó:

+  $j$  là hằng số hóa học thực của các chất, mà bản chất của nó là hằng số tích phân trong phương trình biểu thị áp suất hơi bao hoà (1.7);

+  $(\Delta C_p)_{\text{const}}$  là phần nhiệt dung không phụ thuộc vào  $T$ ;

+  $(\Delta C_p)_{\varphi(T)}$  là phần nhiệt dung phụ thuộc vào  $T$ ;

+  $\Delta H_0^0$  là nhiệt của phản ứng ở 0K.

Để áp dụng phương trình Nernst thì tiện nhất là sử dụng biểu thức nhiệt dung sau:

$$C_p = \frac{3+m}{2} R + R \sum_i^{3n-3-m} \left( \frac{e^{\theta_i}}{T} \right)^2 \cdot \frac{e^{\theta_i T}}{(e^{\theta_i T} - 1)^2} + R \quad (1.9)$$

- Số hạng thứ nhất của biểu thức này là nhiệt dung ứng với chuyển động tịnh tiến và quay, nó được tính theo công thức cổ điển (mỗi bậc tự do quay và tịnh tiến có động năng  $\frac{kT}{2}$ . mỗi phân tử khí có 3 bậc tự do tịnh tiến và m bậc tự do quay).

Số bậc tự do quay m có thể được tính như sau:

$m = 2$  đối với phân tử 2 nguyên tử và phân tử nhiều nguyên tử dạng thẳng;

$m = 3$  đối với phân tử 3 nguyên tử hoặc nhiều hơn có cấu trúc không thẳng.

– Số hạng thứ hai là biểu thức nhiệt dung ứng với chuyển động dao động. Nó được tính theo lí thuyết lượng tử dao động của Einstein trong đó,  $\theta_i$  là nhiệt độ đặc trưng dao động ( $\theta_i = \frac{hv_i}{k}$ );  $h$  là hằng số Plank;  $k$  là hằng số Boltzmann.

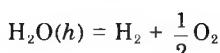
Tổng số bậc tự do dao động  $i$  được tính bằng  $3n - 3 - m$ .

( $n$ : số nguyên tử trong phân tử,  $m$  số bậc tự do quay)

Sau đây là ví dụ và chương trình tính nhằm minh họa phương pháp Nernst.

*Ví dụ 1:*

Tính hằng số cân bằng của phản ứng sau:



*Giải:*

Để tính hằng số cân bằng, chúng ta cần phải tính 4 đại lượng sau:

**1. Tính  $\Delta j$**  ( $\Delta j$  là biến thiên hằng số hoá học thực của phản ứng)

$$\Delta j = \sum_j \text{các chất cuối} - \sum_j \text{các chất đầu.}$$

Các giá trị hằng số hoá học thực  $j$  của các chất được tra ở *Bảng 1.3* (xem trang 418–420 của tài liệu [4]).

Ta có  $j_{H_2} = -3,357$ ;  $j_{O_2} = 0,533$ ;  $j_{H_2O} = -1,775$ ,

$$\text{do đó } \Delta j = \frac{1}{2} j_{O_2} + j_{H_2} - j_{H_2O}$$

$$\Delta j = \frac{1}{2} \cdot 0,533 + (-3,355) - (-1,775) = -1,3155$$

$$\Delta j = -1,3155.$$

## 2. Tính $(\Delta C_p)_{const}$

$(\Delta C_p)_{const}$  là số hạng không phụ thuộc vào nhiệt độ của nhiệt dung.

Từ (1.9) ta có

$$(\Delta C_p)_{const} = \Delta \left( \frac{5 + m}{2} \right) R$$

$$(\Delta C_p)_{const} = (C_p)_{const}^{H_2} + \frac{1}{2} (C_p)_{const}^{O_2} - (C_p)_{const}^{H_2O}$$

$$\text{với } m_{H_2} = 2; m_{O_2} = 2; m_{H_2O} = 3$$

Ta có:

$$(\Delta C_p)_{const} = \frac{5 + 2}{2} R + \frac{1}{2} \left( \frac{5+2}{2} \cdot R \right) - \frac{5+3}{2} \cdot R$$

$$(\Delta C_p)_{const} = 1.25R.$$

## 3. Tính $\Delta H_\theta^0$ :

$\Delta H_0^0$  là nhiệt của phản ứng ở 0K. Với nhiệt dung của các chất gồm

hai phần: phần không phụ thuộc nhiệt độ  $(\Delta C_p)_{const} = \Delta \left( \frac{5 + m}{2} \right) R$  và

phần phụ thuộc nhiệt độ  $(R \sum_i^{3n-3-m} \left( \frac{\theta_i}{T} \right)^2 \cdot \frac{e^{\theta_i/T}}{(e^{\theta_i/T} - 1)^2})$ . Ta có:

$$\Delta H_0^0 = \Delta H_{298}^0 - \Delta \left( \frac{5 + m}{2} \right) R \cdot 298.16 - \Delta \left[ R \sum_i \int_0^{298.16} \left( \frac{\theta_i}{T} \right)^2 \cdot \frac{e^{\frac{\theta_i}{T}}}{(e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1)^2} dT \right]$$

Lưu ý rằng

$$\int \left( \frac{\theta_i}{T} \right)^2 \cdot \frac{e^{\theta_i/T}}{(e^{\theta_i/T} - 1)^2} dT = \frac{\theta_i}{e^{\theta_i/T} - 1},$$

từ đó ta nhận được:

$$\Delta H_0^0 = \Delta H_{298}^0 - \Delta \left( \frac{5+m}{2} \right) R \cdot 298,16 - \Delta \left( R \sum_i \frac{\theta_i}{e^{\theta_i/298,16} - 1} \right) \quad (1.10)$$

$$\Delta H_{298}^0 (H_2O = H_2 + \frac{1}{2}O_2) = 0 + \frac{1}{2} \cdot 0 - (-57796) = 57796 \text{ (cal/mol)}$$

trong đó nhiệt của phản ứng  $\Delta H_{298}^0$  có thể tính từ sinh nhiệt của các chất có trong phản ứng mà giá trị của chúng có thể tra ở *Bảng 1.1* hoặc *Bảng 1.6*. Sau khi đặt các giá trị nhiệt độ đặc trưng dao động của các phân tử lấy từ *Bảng 1.4*:  $\theta(H_2) = 6130K$ ;  $\theta(O_2) = 2224K$ ;  $\theta(H_2O) = 2290, 5730, 5510K$ , ta nhận được biểu thức:

$$\Delta H_0^0 = 57796 - 1,25R \cdot 298,16 - R \left[ \frac{6130}{e^{6130/298,16} - 1} + \frac{1}{2} \frac{2224}{e^{2224/298,16} - 1} - \frac{2290}{e^{2290/298,16} - 1} - \frac{5730}{e^{5730/298,16} - 1} - \frac{5510}{e^{5510/298,16} - 1} \right]$$

Nếu  $\theta_i > 2000$  thì величина  $\frac{\theta_i}{e^{\theta_i/T} - 1}$  rất nhỏ, có thể bỏ được, nên

ta nhận được:

$$\Delta H_0^0 = 57796 - 1,25 \cdot 1,987 \cdot 298,16 = 57055,445 \text{ (cal/mol)}.$$

#### **4. Tính số hạng thứ ba của phương trình (1.8) – tích phân**

$$\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (\Delta C_P)_{\varphi(T)} dT.$$

Giá trị của tích phân này có thể trực tiếp tra bảng (xem *Bảng 1.2*, cột 1 và 5).

$$\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_P dT = \left[ \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \left( \frac{6130}{T} \right)^2 \cdot \frac{e^{6130/T}}{(e^{6130/T} - 1)^2} dT \right]$$

$$+ \frac{1}{2} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \left( \frac{2224}{T} \right)^2 \cdot \frac{e^{2224/T}}{(e^{6130/T} - 1)^2} dT - \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \left( \frac{2290}{T} \right)^2 \frac{e^{2290/T}}{(e^{5510/T} - 1)^2} dT \\ - \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \left( \frac{5730}{T} \right)^2 \frac{e^{5730/T}}{(e^{5730/T} - 1)^2} dT - \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \left( \frac{5510}{T} \right)^2 \frac{e^{5510/T}}{(e^{5510/T} - 1)^2} dT \Bigg] R$$

. Hay có thể viết gọn:

$$\Delta \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi \left( \frac{\theta_i}{T} \right) dT = \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi \left( \frac{6130}{T} \right) dT + \frac{1}{2} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi \left( \frac{2224}{T} \right) dT - \\ - \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi \left( \frac{2290}{T} \right) dT - \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi \left( \frac{5730}{T} \right) dT - \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi \left( \frac{5510}{T} \right) dT.$$

Với  $T = 1000K$ , theo *Bảng 1.2*, ta có:

$$\Delta \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi \left( \frac{\theta_i}{1000} \right) dT = 0,004 + \frac{1}{2} (0,233 - 0,21 - 0,0065 - 0,008 \\ \Delta \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi \left( \frac{\theta_i}{1000} \right) dT = -0,104.$$

Nếu tính trực tiếp tích phân hai lớp có thể nhận được biểu thức giải tích gọn sau:

$$\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \left( \frac{\theta_i}{T} \right)^2 \cdot \frac{e^{\theta_i/T}}{(e^{\theta_i/T} - 1)^2} dT = \frac{\theta_i}{T} - \ln(e^{\theta_i/T} - 1). \quad (1.11)$$

Thay bốn đại lượng vừa tính được vào biểu thức (1.8) ứng với  $T = 1000K$ , ta nhận được giá trị  $\lg K_p$

$$\lg K_p = - \frac{\Delta H_0^0}{4,576 \cdot T} + \frac{(\Delta C_p)_{\text{const}}}{1,987} \lg T + \frac{1}{4,576} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (\Delta C_p)_{\varphi(T)} dT + \Delta j \\ = - \frac{57055,54}{4,576 \cdot 1000} + \frac{1,25 \cdot 1,987}{1,987} \lg 1000 + \frac{1}{4,576} (-0,104) - 1,3155 \\ = -10,0566$$

Để tính các giá trị  $\lg K_p$  ở nhiều nhiệt độ khác nhau, người ta phải sử dụng máy tính. Trong trường hợp này tích phân hai lớp (số hạng thứ ba) của (1.8) được tính theo phương trình (1.11).

Chương trình viết trên ngôn ngữ Pascal 7.0 để tính  $\lg K_p$  ở các nhiệt độ 400, 500, 600,..., 3000K được đưa ra dưới đây:

```

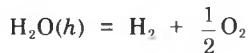
PROGRAM N_LgKp_H2O;
Var
  T,i:integer; Lg_Kp: real;
BEGIN
  For i:=0 to 27 do
    begin
      T:=300+i*100;
      Lg_Kp:=-12468.43/T+(1.25/2.303)*Ln(T)+(1.987/4.576)*
        (-6288/T-Ln(exp(6130/T)-1)-0.5*Ln(exp(2224/T)-1)-
        +Ln(exp(2290/T)-1)+Ln(exp(5730/T)-1)-
        Ln(exp(5510/T)-1))-1.3155;
      Writeln('Lg_Kp o nhiet do ', T, '=', Lg_Kp:8:4);
    end;
  Readln;
END.
```

*Kết quả:*

Nhiệt độ (K)	$\lg K_p$	Nhiệt độ (K)	$\lg K_p$
300	-39,7812	1700	-4,6954
400	-29,2352	1800	-4,2668
500	-22,8812	1900	-3,8829
600	-18,6285	2000	-3,5372
700	-15,5796	2100	-3,2241
800	-13,2850	2200	-2,9394
900	-11,4947	2300	-2,6792
1000	-10,0583	2400	-2,4407
1100	-8,8800	2500	-2,2212
1200	-7,8958	2600	-2,0185
1300	-7,0612	2700	-1,8308
1400	-6,3445	2800	-1,6565
1500	-5,7223	2900	-1,4942
1600	-5,1771	3000	-1,3427

**Ví dụ 2: (Bài toán ngược)**

Tính nhiệt độ tại đó hằng số cân bằng của phản ứng



có giá trị  $K_p = 10^{-10}$ .

*Giải:*

Để giải bài toán này, ta cũng thiết lập biểu thức tính  $\lg K_p$  như ở ví dụ 1, sau đó sử dụng thuật toán tìm nghiêm (thuật toán bước lặp giảm dần, chẳng hạn) để tính giá trị nhiệt độ cần tìm (tức là tìm nhiệt độ tại đó  $\lg K_p + 10 = 0$ ).

Chương trình:

```

PROGRAM N_LgKp_H2O_N;
Var
  T,tg1,tg2,del_t:real;
Function LgKp(x:real):real;
begin
  LgKp:=-12468.43/x+(1.25/2.303)*Ln(x)
    +(1.987/4.576)*(-6288/x-Ln(exp(6130/x)-1)-0.5*Ln(exp(2224/x)
    -1)+Ln(exp(2290/x)-1)+Ln(exp(5730/x)-1)
    +Ln(exp(5510/x)-1))-1.3155;
end;
BEGIN
  T:=100; del_t:=100; tg1:=Lgkp(T)+10;
  While abs(tg1)>=(1.E-8) do
    begin
      tg2:=tg1; T:=T+del_T; tg1:=Lgkp(T)+10;
      if tg1*tg2<0 then del_T:=-del_T/2;
    end;
  Writeln (' giá trị của T để lgkp=-10 là: ',T:8:4,'K');
  Readln;
END.

```

Kết quả: Giá trị của T để  $\lg K_p = -10$  là: 1004,5264K

Bảng 1.1. Sinh nhiệt (kcal/mol) của một vài chất

Chất	$\Delta H^\circ_{298}$	Chất	$\Delta H^\circ_{298}$	Chất	$\Delta H^\circ_{298}$	Chất	$\Delta H^\circ_{298}$
<b>Các chất vô cơ</b>							
AgCl (tt)	-30,73	FeO (tt)	-63,3	H <sub>2</sub> O (k)	-57,796	NaCl (tt)	-98,26
AlCl <sub>3</sub> (tt)	-168,3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hematit)	-196,5	H <sub>2</sub> O (l)	-68,315	PbO <sub>2</sub> (tt)	-66,10
C(kim cương)	-0,437	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (manhetit)	-267,0	H <sub>2</sub> S (k)	-5,0	PbSO <sub>4</sub> (tt)	220,04
CO (k)	-26,416	FeS, $\alpha$ (tt)	-24,0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (l)	-194,6	S (đơn tà)	0,071
CO <sub>2</sub> (k)	-94,052	FeS <sub>2</sub> (tt)	-39,0	Mg <sup>2+</sup> (dd)	-110,41	S <sub>2</sub> (k)	30,47
CaCO <sub>3</sub> (canxit)	-288,45	HCl (k)	-22,06	MgCl <sub>2</sub> (tt)	-153,35	SO <sub>2</sub> (k)	-70,96
CaO (tt)	-151,79	HCl (dd)	-39,94	NH <sub>3</sub> (k)	-11,04	SO <sub>3</sub> (k)	-94,61
Cl <sup>-</sup> (dd)	-39,94	HNO <sub>3</sub> (l)	-41,62	NO (k)	21,57	XeF <sub>4</sub> (đơn tà)	-60
<b>Các chất hữu cơ</b>							
CH <sub>4</sub> (k)	-17,88	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (k)	4,88	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	11,72	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	92,05
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (k)	54,02	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (k)	-24,82	CH <sub>3</sub> OH (l)	-57,23	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (tt)	-79,53
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (k)	12,54	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (k)	-29,810	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (l)	-66,19	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> (l)	7,43
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (k)	-20,25	iso-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (k)	-30,15	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH (l)	-39,44	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> (tt)	-531,1

Bảng 1.1 này lấy từ [4], trang 45. Đối với các oxit có thể sử dụng thêm các dữ liệu của [3].

**Bảng 1.2. Các đại lượng nhiệt động học đổi với dao động từ điều hòa**

$\frac{\theta}{T}$	C	$\frac{U - U_0}{T} = \frac{1}{T} \int_0^T CdT$	S	$\frac{G - U_0}{T} = \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T CdT$	$\frac{\theta}{T}$	C	$\frac{U - U_0}{T} = \frac{1}{T} \int_0^T CdT$	S	$\frac{G - U_0}{T} = \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T CdT$
0	1,986	1,986	$\infty$	$\infty$	2,30	1,302	0,510	0,719	0,210
0,10	1,983	1,888	6,560	4,67	2,40	1,256	0,476	0,665	0,189
0,15	1,981	1,841	5,730	3,89	2,50	1,210	0,444	0,614	0,170
0,20	1,979	1,761	5,190	3,39	2,60	1,164	0,414	0,568	0,153
0,25	1,976	1,747	4,740	2,99	2,70	1,119	0,386	0,525	0,138
0,30	1,974	1,702	4,390	2,68	2,80	1,074	0,360	0,485	0,125
0,35	1,967	1,659	4,080	2,42	2,90	1,030	0,336	0,448	0,112
0,40	1,960	1,615	3,820	2,20	3,00	0,986	0,312	0,414	0,102
0,45	1,952	1,572	3,600	2,02	3,10	0,943	0,291	0,382	0,092
0,50	1,945	1,531	3,380	1,85	3,20	0,901	0,270	0,353	0,083
0,55	1,938	1,490	3,200	1,709	3,30	0,860	0,251	0,326	0,075
0,60	1,928	1,449	3,031	1,581	3,40	0,820	0,233	0,301	0,067
0,65	1,918	1,410	2,877	1,467	3,50	0,781	0,217	0,277	0,061
0,70	1,908	1,371	2,736	1,364	3,60	0,744	0,201	0,256	0,055
0,75	1,896	1,334	2,604	1,270	3,70	0,707	0,187	0,236	0,050
0,80	1,884	1,297	2,482	1,185	3,80	0,672	0,173	0,218	0,045
0,85	1,871	1,260	2,369	1,108	3,90	0,637	0,160	0,201	0,041
0,90	1,858	1,224	2,262	1,037	4,00	0,604	0,148	0,185	0,037
0,95	1,844	1,191	2,162	0,972	4,20	0,542	0,127	0,157	0,030
1,00	1,829	1,156	2,068	0,911	4,40	0,484	0,109	0,133	0,025
1,05	1,814	1,123	1,979	0,856	4,60	0,431	0,0927	0,113	0,020
1,10	1,798	1,090	1,895	0,804	4,80	0,383	0,0790	0,096	0,016

$\frac{\theta}{T}$	C	$\frac{U - U_0}{T} = \frac{1}{T} \int_0^T C dT$	S	$\frac{G - U_0}{T} = \frac{T}{T^2} \int_0^T C dT$	$\frac{\theta}{T}$	C	$\frac{U - U_0}{T} = \frac{1}{T} \int_0^T C dT$	S	$\frac{G - U_0}{T} = \frac{T}{T^2} \int_0^T C dT$
1,15	1,782	1,058	1,815	0,756	5,00	0,339	0,0673	0,081	0,014
1,20	1,765	1,027	1,740	0,712	5,20	0,300	0,0573	0,068	0,011
1,25	1,747	0,997	1,668	0,671	5,40	0,262	0,0487	0,058	0,009
1,30	1,729	0,968	1,600	0,632	5,60	0,232	0,0413	0,049	0,007
1,35	1,711	0,939	1,535	0,596	5,80	0,204	0,0353	0,041	0,006
1,40	1,692	0,911	1,437	0,563	6,00	0,178	0,0297	0,035	0,005
1,45	1,673	0,883	1,414	0,531	6,40	0,136	0,0251	0,024	0,003
1,50	1,659	0,856	1,358	0,502	6,80	0,103	0,0151	0,017	0,002
1,55	1,633	0,829	1,304	0,474	7,20	0,077	0,0107	0,014	0,001
1,60	1,612	0,804	1,252	0,448	7,60	0,057	0,0076	0,009	0,001
1,65	1,592	0,779	1,203	0,424	8,00	0,0427	0,0053	0,006	0,001
1,70	1,570	0,755	1,156	0,401	8,40	0,032	0,0038	0,004	0,000
1,75	1,549	0,731	1,111	0,379	8,80	0,023	0,0030	0,003	
1,80	1,527	0,708	1,067	0,359	9,20	0,017	0,0018	0,002	
1,85	1,505	0,686	1,026	0,340	9,60	0,012	0,0013	0,001	
1,90	1,483	0,664	0,986	0,322	10,0	0,009	0,0009	0,001	
1,95	1,461	0,633	0,948	0,305	11	0,004	0,004		
2,00	1,439	0,622	0,911	0,289	12	0,0017	0,0001		
2,10	1,393	0,582	0,842	0,259	13	0,0007			
2,20	1,348	0,545	0,778	0,233					

Bảng 1.2 này lấy từ Phụ lục 3, trang 564 của [4] với mục đích cung cấp giá trị tích phân hai lớp ở cột 5 cho các bạn đọc tính nhanh (không cần lập chương trình máy tính), hoặc cung cấp cho các bạn đọc số liệu để kiểm tra kết quả tính tích phân hai lớp – số hạng thứ ba trong phương trình (1.8).

**Bảng 1.3. Hằng số hoá học thực của một vài khí**

Khí	j		Khí	j	
	Thực nghiệm	Lí thuyết		Thực nghiệm	Lí thuyết
Ag	2,10	1,45	Br <sub>2</sub>	2,57	2,47
Al	0,79	0,81	Cl <sub>2</sub>	1,65	1,347
Ar	0,79	0,813	H <sub>2</sub>	-3,68	-3,357
Au	1,00	1,11	I <sub>2</sub>	3,08	3,03
Br	1,91	1,25	N <sub>2</sub>	-0,153	-0,174
C	-0,79	----	O <sub>2</sub>	0,547	0,533
Cd	1,50	1,488	CO	-0,075	0,041
Cl	1,44	0,73	CO <sub>2</sub>	0,85	0,830
Cu	1,00	1,11	HBr	0,24	0,20
He	-0,62	-0,68	HCl	-0,40	-0,419
Hg	1,83	1,866	HI	0,65	0,61
I	2,08	1,56	H <sub>2</sub> O	-1,860	-1,775
K	1,10	1,0	H <sub>2</sub> S	-0,918	-0,897
Mg	0,47	0,49	NH <sub>3</sub>	-1,50	-1,55
Na	0,78	0,756	NO	0,55	0,550
Ne	0,396	----	N <sub>2</sub> O	0,86	1,10
Pb	1,80	1,887	PH <sub>3</sub>	-0,666	-0,662
Zn	1,21	1,135	CH <sub>4</sub>	-1,941	-1,90

Bảng 1.3 này lấy từ [4], trang 418.

**Bảng 1.4. Giá trị nhiệt độ đặc trưng dao động của một vài khí**

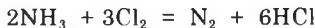
Khí	$\theta$	Khí	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$ (*)
$\text{Br}_2$	461	$\text{CCl}_4$	341(2)	440(3)	630
CO	3085	$\text{CH}_4$	1870(3)	2170(2)	4320(3)
$\text{Cl}_2$	801	COS	746(3)	1230	2936
$\text{F}_2$	1533	$\text{CO}_2$	960(2)	1830	3380
HBr	4200	$\text{CS}_2$	568(2)	939	2194
HCl	4130	$\text{C}_2\text{H}_2$	859(2)	1044(2)	2838
HF	5790	$\text{C}_2\text{N}_2$	345(2)	730(2)	1230
Hl	3245	HCN	1020(2)	2290	4710
$\text{H}_2$	6130	$\text{H}_2\text{O}$	2290	5730	5510
$\text{I}_2$	305	$\text{H}_2\text{S}$	1810	3750(2)	
NO	2705	$\text{NH}_3$	1357	2336(2)	4176
$\text{N}_2$	3350	$\text{N}_2\text{O}$	844(2)	1842	3195
$\text{O}_2$	2224	$\text{SO}_2$	750	1650	1950

(\*) Nhiệt độ  $\theta_4$  đổi với  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$  lần lượt bằng 1114(3), 4400, 4693, 3080, 4776(2). Nhiệt độ  $\theta_5$  đổi với  $\text{C}_2\text{H}_2$  và  $\text{C}_2\text{N}_2$  lần lượt bằng 4826 và 3340.

Bảng 1.4 này lấy từ Phụ lục 5 của [4].

## CÁC BÀI TẬP ÚNG DỤNG PHƯƠNG PHÁP PHƯƠNG TRÌNH NERNST

**Bài tập 1:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp phương trình Nernst để tính hằng số cân bằng của phản ứng



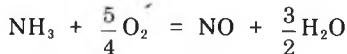
ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

Kết quả:  $\lg K_p(1000\text{K}) = 37,9739$ ;

$\lg K_p(2000\text{K}) = 26,0227$ ;

$\lg K_p(3000\text{K}) = 21,9440$ .

**Bài tập 2:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp phương trình Nernst để tính hằng số cân bằng của phản ứng



ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

Kết quả:  $\lg K_p(1000\text{K}) = 13,9146$ ;

$\lg K_p(2000\text{K}) = 7,9354$ ;

$\lg K_p(3000\text{K}) = 5,8752$ .

**Bài tập 3:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp phương trình Nernst để tính hằng số cân bằng của phản ứng



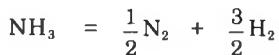
ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

Kết quả:  $\lg K_p(1000\text{K}) = -10.4108$ ;

$\lg K_p(2000\text{K}) = -3,0811$ ;

$\lg K_p(3000\text{K}) = -0.6866$ .

**Bài tập 4:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp phương trình Nernst để tính hằng số cân bằng của phản ứng



ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

Kết quả:  $\lg K_p(1000\text{K}) = 3,1755;$

$\lg K_p(2000\text{K}) = 4,6202;$

$\lg K_p(3000\text{K}) = 5,0649.$

**Bài tập 5:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp phương trình Nernst để tính hằng số cân bằng của phản ứng



ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

Kết quả:  $\lg K_p(1000\text{K}) = -1,1946;$

$\lg K_p(2000\text{K}) = -7,0975;$

$\lg K_p(3000\text{K}) = -9,0033.$

**Bài tập 6:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp phương trình Nernst để tính hằng số cân bằng của phản ứng



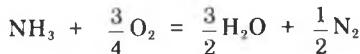
ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

Kết quả:  $\lg K_p(1000\text{K}) = 41,7804;$

$\lg K_p(2000\text{K}) = 20,7901;$

$\lg K_p(3000\text{K}) = 13,7180.$

**Bài tập 7:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp phương trình Nernst để tính hằng số cân bằng của phản ứng



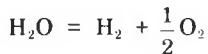
ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

*Kết quả:*  $\lg K_p(1000\text{K}) = 18,2604;$

$\lg K_p(2000\text{K}) = 9,9235;$

$\lg K_p(3000\text{K}) = 7,0765.$

**Bài tập 8:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal. sử dụng phương pháp phương trình Nernst để tính hằng số cân bằng của phản ứng



ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

**Bài tập 9:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal. sử dụng phương pháp phương trình Nernst để tính hằng số cân bằng của phản ứng



ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

*Kết quả:*  $\lg K_p(1000\text{K}) = -0,3525;$

$\lg K_p(2000\text{K}) = 0,4561;$

$\lg K_p(3000\text{K}) = 0,6561.$

**Bài tập 10:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal. sử dụng phương pháp phương trình Nernst để tính hằng số cân bằng của phản ứng



ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

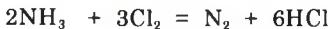
*Kết quả:*  $\lg K_p(1000\text{K}) = -0,9657;$

$\lg K_p(2000\text{K}) = -4,1142;$

$\lg K_p(3000\text{K}) = -5,1910.$

## CÁC BÀI TOÁN TÍNH NGƯỢC

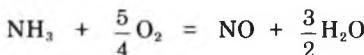
**Bài tập 11:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp phương trình Nernst để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 10^{38}$ .

*Kết quả:*  $K_p = 10^{38} \rightarrow T = 998,90\text{K}$ .

**Bài tập 12:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp phương trình Nernst để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 10^{14}$ .

*Kết quả:*  $K_p = 10^{14} \rightarrow T = 992,83\text{K}$ .

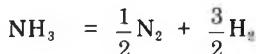
**Bài tập 13:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp phương trình Nernst để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 10^{-10}$ .

*Kết quả:*  $K_p = 10^{-10} \rightarrow T = 1028,65\text{K}$ .

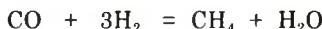
**Bài tập 14:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp phương trình Nernst để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 1$ .

*Kết quả:*  $K_p = 1 \rightarrow T = 462,13\text{K}$ .

**Bài tập 15:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp phương trình Nernst để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 1$ .

*Kết quả:*  $K_p = 1 \rightarrow T = 907,61K$ .

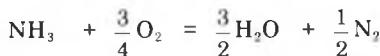
**Bài tập 16:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp phương trình Nernst để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 10^{40}$ .

*Kết quả:*  $K_p = 10^{40} \rightarrow T = 1044,45K$ .

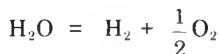
**Bài tập 17:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp phương trình Nernst để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 10^{18}$ .

*Kết quả:*  $K_p = 10^{18} \rightarrow T = 1016,00K$ .

**Bài tập 18:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp phương trình Nernst để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 10^{-10}$ .

*Kết quả:*  $K_p = 10^{-10} \rightarrow T = 1004,52K$ .

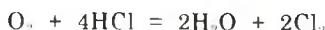
**Bài tập 19:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp phương trình Nernst để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 1$ .

*Kết quả:*  $K_p = 1 \rightarrow T = 1253,19K$ .

**Bài tập 20:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp phương trình Nernst để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 1$ .

*Kết quả:*  $K_p = 1 \rightarrow T = 864,83K$ .

## I.2. PHƯƠNG PHÁP TEMKIN-SCHWARSMA

Xuất phát từ phương trình:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 \quad (1.12)$$

trong đó

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (1.13)$$

và

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (1.14)$$

ta có thể nhận được phương trình sau:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (1.15)$$

Phương trình (1.15) có thể viết lại thành:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + T \left( \frac{1}{T} \int_{298}^T \Delta C_p dT - \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \right) \quad (1.16)$$

Nếu đặt  $u = \frac{1}{T} \rightarrow du = -\frac{dT}{T^2}$  và  $\int \Delta C_p dT = v \rightarrow dv = \Delta C_p dT$  thì

các tích phân trong biểu thức (1.16) sẽ được viết thành

$$\frac{1}{T} \int_{298}^T \Delta C_p dT - \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT = uv - \int_{298}^T u dv = \int_{298}^T v du$$

hay

$$\begin{aligned} & \frac{1}{T} \int_{298}^T \Delta C_p dT - \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \\ &= \int_{298}^T \left( \int_{298}^T \Delta C_p dT \right) \cdot \left( -\frac{1}{T^2} \right) dT = - \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT. \end{aligned}$$

(1.17)

Cuối cùng phương trình tính  $\Delta G$  có dạng như sau:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (1.18)$$

Thay giá trị  $\Delta G$  theo biểu thức (1.18) vào biểu thức tính hằng số cân bằng

$$\ln K_P = -\frac{\Delta G}{RT} \quad (1.19)$$

ta có

$$\ln K_P = -\frac{\Delta G_T^0}{RT} = -\frac{\Delta H_{298}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{298}^0}{R} + \frac{1}{R} \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (1.20)$$

hay

$$\lg K_P = -\frac{\Delta H_{298}^0}{4,576 \cdot T} + \frac{\Delta S_{298}^0}{4,576} + \frac{1}{4,576} \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (1.21)$$

Trong phương pháp này, người ta biểu thị nhiệt dung của các chất phản ứng dưới dạng các phương trình kinh nghiệm:

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (1.22)$$

hoặc

$$C_p = a + bT + \frac{c'}{T^2} \quad (1.23)$$

do vậy  $\Delta C_p$  của phản ứng bằng:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \frac{\Delta c'}{T^2} \quad (1.24)$$

Thay giá trị của  $\Delta C_p$  theo (1.24) vào biểu thức (1.21) ta được:

$$\lg K_P = -\frac{\Delta H_{298}^0}{4,576 \cdot T} + \frac{\Delta S_{298}^0}{4,576} + \frac{1}{4,576} \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \left( \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \frac{\Delta c'}{T^2} \right) dT$$

hay

$$\lg K_P = -\frac{\Delta H_{298}^0}{4,576 \cdot T} + \frac{\Delta S_{298}^0}{4,576} + \frac{1}{4,576} \left[ \Delta a \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T dT + \Delta b \cdot \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T T dT + \right. \\ \left. + \Delta c \cdot \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T T^2 dT + \Delta c' \cdot \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T T^2 dT \right] \quad (1.25)$$

Với các giá trị của các tích phân ứng các bậc khác nhau  $n = 0, 1, 2, -2$  của nhiệt độ  $T$  đặt lần lượt là  $M_0, M_1, M_2, M_{-2}$

$$M_0 = \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T dT = \ln \frac{T}{298,16} - 1 + \frac{298,16}{T} \quad (1.26)$$

$$M_1 = \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T T dT = \frac{T}{2} + \frac{298,16^2}{2 \cdot T} - 298,16 \quad (1.27)$$

$$M_2 = \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T T^2 dT = \frac{T^2}{6} + \frac{298,16^3}{3 \cdot T} - \frac{298,16^2}{2} \quad (1.28)$$

$$M_{-2} = \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T T^{-2} dT = \frac{1}{2 \cdot T^2} - \frac{1}{298,16 \cdot T} + \frac{1}{2.298,16^2} \quad (1.29)$$

tổng quát:

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298,16^{n+1}}{(n+1) \cdot T} - \frac{298,16^n}{n} \quad (n = 1, 2, -2) \quad (1.30)$$

biểu thức (1.25) trở thành:

$$\lg K_P = -\frac{\Delta H_{298}^0}{4,576 \cdot T} + \frac{\Delta S_{298}^0}{4,576} + \frac{1}{4,576} \left[ \Delta a \left( \ln \frac{T}{298,16} - 1 + \frac{298,16}{T} \right) \right. \\ \left. + \Delta b \cdot \left( \frac{T}{2} + \frac{298,16^2}{2 \cdot T} - 298,16 \right) + \Delta c \cdot \left( \frac{T^2}{6} + \frac{298,16^3}{3 \cdot T} - \frac{298,16^2}{2} \right) \right. \\ \left. + \Delta c' \cdot \left( \frac{1}{2 \cdot T^2} - \frac{1}{298,16 \cdot T} + \frac{1}{2.298,16^2} \right) \right]$$

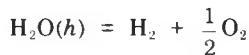
hoặc có thể viết gọn lại như sau:

$$\lg K_P = -\frac{\Delta H_{298}^0}{4.576 \cdot T} + \frac{\Delta S_{298}^0}{4.576} + \frac{1}{4.576} \cdot (\Delta a \cdot M_0 + \Delta b \cdot M_1 + \Delta c \cdot M_2 + \Delta c' \cdot M_{-2}) \quad (1.31)$$

Nhận xét rằng trong (1.31) các hệ số  $M_0, M_1, M_2, M_{-2}$  không phụ thuộc vào tính chất và cấu trúc của các chất, mà chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, nên dễ tiện sử dụng trong trường hợp không có phương tiện máy tính. người ta đã có thể tính sẵn giá trị của chúng ở các nhiệt độ khác nhau theo các phương trình (1.26) – (1.29) và lập thành bảng (xem *Bảng 1.5*). Nhờ các giá trị tích phân này (tra trong *Bảng 1.5* hoặc tính trực tiếp bằng máy tính), các giá trị sinh nhiệt tiêu chuẩn, các giá trị entropi tuyệt đối và các giá trị hệ số  $a, b, c, c'$  của phương trình nhiệt dung (tra trong *Bảng 1.6*). ta có thể tính hằng số cân bằng của các phản ứng ở các nhiệt độ khác nhau. Đó là nội dung chính của phương pháp Temkin–Schwarsman.

Sau đây là ví dụ và chương trình tính nhằm minh họa phương pháp Temkin – Schwarsman.

*Ví dụ 3:* Tính hằng số cân bằng của phản ứng sau:



*Giải:*

– Các giá trị  $\Delta a, \Delta b, \Delta c, \Delta H_{298}^0, S_{298}^0$  của hệ phản ứng trên lấy từ *Bảng 1.6* được kê dưới đây:

Chất	a	b	c'	$\Delta H_{298}^0$ (kcal/mol)	$S_{298}^0$ cal/mol
$H_2$	6,52	$0,78 \cdot 10^{-3}$	$0,12 \cdot 10^5$	0	31.195
$O_2$	7,16	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$-0,40 \cdot 10^5$	0	49.005
$H_2O$	7,30	$2,46 \cdot 10^{-3}$	0	-57,796	45.106
$\Delta$	2,8	$-1,18 \cdot 10^{-3}$	$-0,08 \cdot 10^5$	57,796	10,592

– Các giá trị  $M_0, M_1, M_2, M_{-2}$  tra ở *Bảng 1.5*:

$$M_0^{1000} = 0,5088; M_1^{1000} = 0,2463 \cdot 10^{-3}; M_2^{1000} = 0,2783 \cdot 10^{-3}.$$

Thay các giá trị trên vào biểu thức (1.31) ta có:

$$\begin{aligned}\lg K_p^{1000} = & -\frac{57796}{4,576 \cdot 1000} + \frac{10,591}{4,576} + \\ & + \frac{1}{4,576} \cdot (0,5088 \cdot 2,8 + 0,2463 \cdot 10^3 \cdot (-1,18 \cdot 10^{-3}) \\ & + 0,2783 \cdot 10^{-5} \cdot (-0,08 \cdot 10^5)) = -10,0726\end{aligned}$$

Vậy giá trị của  $\lg K_p$  ở 1000K nhận được là:

$$\lg K_p^{1000} = -10,0726.$$

Để tính  $\lg K_p$  ở nhiều nhiệt độ khác nhau, ta phải sử dụng máy tính. Có thể lập chương trình tính trên ngôn ngữ Pascal để giải bài toán đó như sau:

```
PROGRAM T_H2O;
Var T,i:integer; kq:text;
Function M0(x:real):real;
begin M0:=ln(x/298.16)-1+298.16/x; end;
Function M1(x:real):real;
begin M1:=x/2+sqr(298.16)/2/x-298.16;end;
Function M2(x:real):real;
begin M2:=sqr(x)/6+(298.16*sqr(298.16))/x/3-sqr(298.16)/2; end;
Function M_2(x:real):real;
begin M_2:=1/2/sqr(x)-1/298.16/x+1/sqr(298.16)/2;end;
Function lg_Kp(y:integer):real; { Phan dung de tinh lgKp }
begin
lg_Kp:=-57796/4.576/y+10.591/4.576+(1/4.576)*(M0(y)*2.8
+M1(y)*(-1.18E-03)+M_2(y)*(-8E+03));
end;
BEGIN { Chuong trinh chinh }
Writeln('KET QUA TINH Lg_Kp THEO PHUONG PHAP TEMKIN_
SCHWARS MAN':65);
Assign(kq,'kq.doc'); rewrite(kq);
```

```

For i:=1 to 27 do
begin
  T:=300+i*100;
  writeln('T = ',T,'    LgKp = ',lg_Kp(T):8:4);
  writeln(kq,lg_Kp(T):8:4);
end;
Readln;
Close(kq);
END.

```

Kết quả:

Nhiệt độ (K)	lgK <sub>p</sub>	Nhiệt độ (K)	lgK <sub>p</sub>
400	-29,2411	1800	-4,2812
500	-22,8888	1900	-3,8968
600	-18,6379	2000	-3,5506
700	-15,5908	2100	-3,2371
800	-13,2977	2200	-2,9519
900	-11,5086	2300	-2,6915
1000	-10,0731	2400	-2,4527
1100	-8,8954	2500	-2,2331
1200	-7,9115	2600	-2,0304
1300	-7,0770	2700	-1,8428
1400	-6,3603	2800	-1,6687
1500	-5,7379	2900	-1,5067
1600	-5,1923	3000	-1,3557
1700	-4,7102		

Ví dụ 4: Tính nhiệt độ tại đó hằng số cân bằng của phản ứng sau:

$$H_2O(h) = H_2 + \frac{1}{2}O_2$$

có giá trị K<sub>p</sub> = 10<sup>-10</sup>.

*Giải:*

Ta cũng thiết lập biểu thức tính  $\lg K_p$  như ở Ví dụ 1, sau đó sử dụng thuật toán tìm nghiệm chẵng hạn thuật toán bước lặp giảm dần để tìm giá trị nhiệt độ tại đó  $\lg K_p = -10$  (hay  $\lg K_p + 10 = 0$ ).

Chương trình:

```
Program T_H2O_N;
Var T,tg1,tg2,del_t:real;
Function M0(x:real):real;
begin M0:=ln(x/298.16)-1+298.16/x; end;
Function M1(x:real):real;
begin M1:=x/2+sqr(298.16)/2/x-298.16; end;
Function M2(x:real):real;
begin M2:=sqr(x)/6+(298.16*sqr(298.16))/x/3-sqr(298.16)/2; end;
Function M_2(x:real):real;
begin M_2:=1/2/sqr(x)-1/298.16/x+1/sqr(298.16)/2; end;
Function lgKp(T:real):real; { Phan dung de tinh lgKp }
begin
lgKp:=-57796/4.576/T+10.591/4.576+(1/4.576)*(M0(T)*2.8+
M1(T)*(-1.18E-03)+M_2(T)*(-8E+03));
end;
BEGIN          { Chuong trinh chinh }
Writeln ('KET QUA TINH NHIET DO DE LgKp=-10 THEO PP
TEMKIN_SCHWARMAN':65);
T:=100;del_t:=100; tg1:=lgkp(T)+10;
While abs(tg1)>=(1.E-8) do
begin
tg2:=tg1; T:=T+del_T; tg1:=lgkp(T)+10;
if tg1/tg2 <0 then del_T:=-del_T/2;
end;
Writeln ('gia tri cua T de lgkp=-10 la: ',T:8:4,'K');
Readln;
END.
```

Kết quả: Giá trị nhiệt độ T để  $\lg K_p = -10$  là: 1005,6830K.

**Bảng 1.5. Giá trị các tích phân của phương trình (1.31) ở các nhiệt độ**

T	$M_0$	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_{-2} \cdot 10^5$	T	$M_0$	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_{-2} \cdot 10^5$
300	0,000	0,0000	0,0000	0,0000	1700	0,9162	0,5780	0,4424	0,3824
400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364	1800	0,9635	0,6265	0,5005	0,3915
500	0,1133	0,0407	0,149	0,0916	1900	1,009	0,6752	0,5619	0,3998
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423	2000	1,0525	0,7240	0,6265	0,4072
700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853	2100	1,094	0,7730	0,6948	0,4140
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213	2200	1,134	0,8220	0,7662	0,4203
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521	2300	1,173	0,8711	0,8411	0,4260
1000	0,5088	0,2463	0,1134	0,2783	2400	1,210	0,9203	0,9192	0,4314
1100	0,5765	0,2922	0,1652	0,2988	2500	1,246	0,9696	1,0008	0,4363
1200	0,6410	0,3389	0,2029	0,3176	2600	1,280	1,0189	1,0856	0,4408
1300	0,7019	0,3860	0,2440	0,3340	2700	1,314	1,0683	1,1738	0,44505
1400	0,7595	0,4336	0,2886	0,34835	2800	1,346	1,1177	1,2654	0,4490
1500	0,8141	0,4814	0,3362	0,3610	2900	1,3775	1,1672	1,3603	0,4527
1600	0,8665	0,5296	0,3877	0,3723	3000	1,408	1,2166	1,4585	0,4562

Bảng 1.5 này được lấy từ [4], trang 452. Bạn đọc có thể kiểm tra lại giá trị của các đại lượng  $M_0$ ,  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_{-2}$  của bảng này bằng cách sử dụng chương trình viết ở ví dụ 3 và ví dụ 4.

**Bảng 1.6. Nhiệt dung, sinh nhiệt, năng lượng Gibbs hình thành và entropy tiêu chuẩn của một vài đơn chất, hợp chất và ion**

Chất	Nhiệt dung			(C <sub>p</sub> ) <sub>298</sub> , cal/mol.K	$\Delta H^0_{298}$ , kcal/mol	$\Delta G^0_{298}$ , kcal/mol	S <sup>0</sup> <sub>298</sub> , cal/mol.K				
	Các hệ số của phương trình C <sub>p</sub> = φ(T)										
	a	b.10 <sup>3</sup>	-c.10 <sup>-5</sup>								
<i>I. Đơn chất</i>											
Ag (tt)	5,09	2,04	0,36	273–1234	6,06	0	0	10,17			
Al (tt)	4,94	2,96	—	273–931,7	5,82	0	0	6,775			
As (tt)	5,23	2,22	—	298–1100	5,90	0	0	8,51			
As <sub>2</sub> (k)	8,93	—	0,52	298–2000	8,39	46,3	34,12	57,89			
Au (tt)	5,66	1,24	—	298–1336	6,07	0	0	11,33			
B (tt)	4,01	2,16	1,79	298–1700	2,65	0	0	1,40			
Ba, α (tt)	5,69	3,60	—	298–643	6,6	0	0	14,5			
Be (tt)	4,58	2,12	1,14	298–1556	3,93	0	0	2,28			
Bi (tt)	4,49	5,40	—	298–544,5	6,22	0	0	13,6			
Br (k)	4,68	—	—	—	4,968	26,73	19,69	41,803			
Br <sub>2</sub> (k)	8,92	0,12	0,30	331–1600	8,617	7,387	0,749	58,645			
Br <sub>2</sub> (l)	18,09	—	—	298–331	18,09	0	0	36,38			
C (tt), kim cương	2,27	3,06	1,54	298–1200	1,462	0,437	0,677	0,566			
C (tt), graphit	4,03	1,14	2,04	298–2500	2,04	0	0	1,372			
Ca, α (tt)	5,31	3,33	—	298–713	6,30	0	0	9,97			
Cd, α (tt)	5,31	2,94	—	298–594,1	6,22	0	0	12,37			
Ce (tt)	5,70	3,98	—	298–1027	6,44	0	0	15,3			
Cl (k)	5,22	—	—	—	5,22	28,993	25,174	39,455			
Cl <sub>2</sub> (k)	8,85	0,16	0,68	298–3000	8,112	0	0	53,293			
Co, α (tt)	4,74	4,00	—	298–700	5,93	0	0	7,18			

Chất	Nhiệt dung			$(C_p^0)_{298}$ , cal/mol.K	$\Delta H_f^0$ <sub>298</sub> , kcal/mol	$\Delta G^0$ <sub>298</sub> , kcal/mol	$S^0$ <sub>298</sub> , cal/mol.K				
	Các hệ số của phương trình $C_p = \phi(T)$										
	a	b. $10^3$	-c. $10^{-5}$								
Cr (t)	4,16	3,62	0,30	298–2176	5,58	0	0	5,65			
Cs (t)	1,96	18,2	—	273–301,5	7,50	0	0	20,16			
Cu (t)	5,41	1,50	—	298–1357	5,84	0	0	7,923			
D (k)	4,968	—	—	—	4,968	52,985	49,364	29,455			
D <sub>2</sub> (k) <sup>a</sup>	6,830	0,210	—	298–1500	6,978	0	0	34,622			
F (k)	5,436	—	—	—	5,436	19,00	14,92	37,92			
F <sub>2</sub> (k)	8,26	0,60	0,84	298–2000	7,49	0	0	48,45			
Fe, α (t)	3,04	7,58	0,60	298–1033	5,97	0	0	6,49			
Ga (t)	5,70	0,25	0,13	100–302,9	6,23	0	0	9,82			
Ge (t)	5,98	0,82	0,56	298–1210,4	5,59	0	0	7,44			
H (k)	4,968	—	—	—	4,968	52,098	48,582	27,391			
H <sub>2</sub> (k)	6,52	0,78	-0,12	298–3000	6,891	0	0	31,195			
HD (k) <sup>b</sup>	6,991	-0,274	—	298–1500	6,98	0,082	-0,346	34,345			
Hf (t)	5,61	1,82	—	298–1400	6,15	0	0	10,41			
Hg (l)	6,44	—	-0,19	298–629,9	6,688	0	0	18,14			
In (t)	4,59	6,04	—	298–429,3	6,39	0	0	13,82			
Ir (t)	5,56	1,42	—	298–2727	6,00	0	0	8,48			
I (k)					4,968	25,516	16,78	43,182			
I <sub>2</sub> (t)	9,59	11,90	—	298–386,8	13,01	0	0	27,76			
I <sub>2</sub> (k)	8,94	0,14	0,17	298–3000	8,817	14,922	4,629	62,284			
K (t)	1,34	19,40	—	298–336,4	7,07	0	0	15,34			
Li (t)	1,64	11,10	0,84	298–453,7	5,91	0	0	6,75			
Mg (t)	4,97	3,04	-0,04	298–932	5,95	0	0	7,81			
Mn, α (t)	5,70	3,38	0,37	298–1000	6,28	0	0	7,65			

Chất	Nhiệt dung			$(C_p^0)_{298}$ , cal/mol.K	$\Delta H_f^0$ <sub>298</sub> , kcal/mol	$\Delta G_f^0$ <sub>298</sub> , kcal/mol	$S_f^0$ <sub>298</sub> , cal/mol.K	
	Các hệ số của phương trình $C_p = \varphi(T)$		Khoảng nhiệt độ thích hợp, K					
	a	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$					
Mo (tt)	5,18	1,66	—	298–2890	5,75	0	0	6,85
N (k)	4,968	—	—	—	4,968	112,981	108,888	36,613
N <sub>2</sub> (k)	6,83	0,90	0,12	298–3000	6,961	0	0	45,769
Na (tt)	4,02	9,04	—	298–371,0	6,75	0	0	12,24
Ni, $\alpha$ (tt)	4,06	7,04	—	298–633	6,23	0	0	7,14
Ni, $\beta$ (tt)	6,00	1,80	—	633–1725	—	0	—	—
O <sub>2</sub> (k)	7,16	1,00	0,40	298–3000	7,015	0	0	49,005
O <sub>3</sub> (k)	9,86	2,46	-1,32	298–2000	9,38	34,0	38,90	57,08
Os (tt)	5,69	0,88	—	298–1900	5,9	0	0	7,8
P (tt), trắng	5,70	—	—	273–317	5,70	0	0	9,82
P (tt), đỏ	4,74	3,90	—	298–800	5,07	-4,15	-2,847	5,45
P (k)	4,968	—	—	—	4,968	75,637	66,944	38,788
P <sub>2</sub> (k)	8,643	0,202	0,1030	298–1500	7,66	34,38	24,705	52,09
P <sub>4</sub> (k)	19,27	0,509	0,2975	298–1500	16,05	14,104	5,872	66,89
Pb (tt)	5,63	2,33	—	298–600,6	6,32	0	0	15,49
Pd (tt)	5,80	1,38	—	298–1828	6,18	0	0	9,00
Pt (tt)	5,80	1,29	—	298–2000	6,18	0	0	9,93
Rb (tt)	3,27	13,1	—	273–312,6	7,38	0	0	18,22
S (tt), đơn tà	3,56	6,96	—	368,6–392	5,65	0,071	0,090	7,78
S (tt), tà phương	3,58	6,24	—	298–368,6	5,42	0	0	7,63
S (k)	8,54	0,28	0,079	298–2000	5,658	65,222	55,546	40,084
S <sub>2</sub> (k)	8,72	0,16	0,090	298–3000	7,76	30,477	18,778	54,50
Sb (tt)	5,51	1,74	—	273–903	6,03	0	0	10,92
Se (tt)	3,30	8,80	—	298–490,6	6,06	0	0	10,07

Chất	Nhiệt dung			Khoảng nhiệt độ thích hợp, K	$(C_p^{\circ})_{298}$ , cal/mol.K	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , kcal/mol	$\Delta G_{298}^{\circ}$ , kcal/mol	$S_{298}^{\circ}$ , cal/mol.K					
	Các hệ số của phương trình $C_p = \varphi(T)$												
	a	b. $10^3$	-c. $10^{-5}$										
Se (k)					4,976	54,412	44,829	42,212					
Se <sub>2</sub> (k)	8,73	0,32	0,034	298–3000	8,46	33,136	21,186	60,22					
Si (tt)	5,664	0,79	0,104	298–1690	4,79	0	0	4,50					
Sn (tt), trắng	5,16	4,34	—	298–505	6,45	0	0	12,32					
Sn (tt), xám					6,16	-0,5	0,03	10,55					
Sr (tt)	5,71	2,66	—	298–862	6,3	0	0	12,5					
Te (tt)	4,57	5,28	—	298–723	6,16	0	0	11,83					
Th, α (tt)	5,17	4,56	—	298–1673	6,53	0	0	12,76					
Ti, α (tt)	5,25	2,52	—	298–1155	5,98	0	0	7,32					
Ti, α (tt)	5,26	3,46	—	298–507	6,29	0	0	15,34					
U, α (tt)	3,87	7,32	-0,049	298–941	6,61	0	0	12,02					
V (tt)	4,90	2,58	-0,020	298–2190	5,95	0	0	6,91					
W (tt)	10,70	-1,32	0,464	298–3000	5,80	0	0	7,80					
Zn (tt)	5,35	2,40	—	298–692,7	6,08	0	0	9,95					
Zr, β (tt)	6,65	1,11	0,0864	298–1136	6,06	0	0	9,32					

## II. Hợp chất vô cơ

AgBr (tt)	7,93	15,40	—	298–703	12,5	-24,06	-23,24	25,6
AgCl (tt)	14,88	1,00	0,270	298–728	12,14	-30,73	-26,25	22,97
AgF (tt)					11,5	-19,2	-44,91	20,0
AgI (tt)	5,82	24,10	—	298–423	13,62	-14,80	-15,86	27,6
AgNO <sub>3</sub> , α (tt)	8,76	45,20	—	273–433	22,24	-29,76	-8,08	33,68
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , (tt)	19,57	24,36	—	298–500	26,88	-120,96	-104,5	40,0
Ag <sub>2</sub> O (tt)	11,13	15,48	—	298–500	15,74	-7,44	-2,69	28,91
Ag <sub>2</sub> S, α (tt)	10,13	26,40	—	298–452	18,29	-7,84	-9,76	34,42

Chất	Nhiệt dung				$(C_p^0)_{298}$ , cal/mol.K	$\Delta H_{298}^0$ , kcal/mol	$\Delta G_{298}^0$ , kcal/mol	$S_{298}^0$ , cal/mol.K				
	Các hệ số của phương trình $C_p = \varphi(T)$			Khoảng nhiệt độ thích hợp, K								
	a	b. $10^3$	-c. $10^{-5}$									
$\text{Ag}_2\text{SO}_4$ (tt)	23,1	27,9	—	298–930	31,4	-171,42	-148,10	47,76				
$\text{AlCl}_3$ (tt)	13,25	28,00	—	273–465,6	21,75	-168,3	-150,23	26,12				
$\text{Al}_2\text{O}_3, \alpha$ (tt). corundum	27,43	3,06	0,847	298–1500	18,89	400,5	-378,17	12,17				
$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$ (tt), kianit	41,05	6,98	1,246	298–1500	29,10	-620,1	-584,16	20,02				
$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$ (tt), silimanit	39,30	8,04	1,102	298–1500	29,3	-618,8	-583,74	22,97				
$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$ (tt), andaluzit	41,22	6,24	1,222	298–1600	29,34	-619,6	-584,33	22,28				
$3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ (tt), mullit	111,29	13,06	3,322	298–2000	77,94	-1630,0	-1538,35	60,78				
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (tt)	88,09	14,80	27,12		62,0	-822,61	-741,13	57,17				
$\text{AsCl}_3$ (k)	19,72	-0,10	1,46	298–2000	18,04	-64,8	-61,68	77,97				
$\text{AsH}_3$ (k)	10,07	5,42	2,20	298–2000	9,22	15,87	16,47	53,29				
$\text{As}_2\text{O}_3$ (tt)	8,37	48,6	—	298–548	22,86	-159,2	-140,6	27,89				
$\text{As}_2\text{O}_5$ (tt)					27,85	-221,42	-187,33	25,2				
$\text{As}_4\text{O}_6$ (tt)	16,74	97,2			48,7	-319,0	-281,66	55,8				
$\text{BCl}_3$ (k)	18,45	0,80	3,28	298–2500	15,0	-96,51	-92,89	69,22				
$\text{B}_2\text{O}_3$ (tt)	15,88	14,81	0,49	298–723	15,00	-304,23	-285,33	12,90				
$\text{B}_4\text{C}$ (tt)	22,99	5,40	10,72	298–1700	12,62			6,48				
$\text{BaCl}_2$ (tt)	17,00	3,34	—	273–1198	17,96	-205,0	-193,2	29,56				
$\text{BaCO}_3$ (tt), viterit	21,50	11,06	3,91	298–1079	20,40	-297,5	-278,4	26,8				
$\text{BaF}_2$ (tt)	13,98	10,20	—	298–1300	17,02	-286,9	-274,5	23,03				
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (tt)	30,05	35,70	4,01	298–850	36,18	-237,06	-190,0	51,1				
$\text{BaO}$ (tt)	11,79	1,88	0,88	298–2000	10,82	-139,06	-132,0	16,8				

Chất	Nhiệt dung				$(C_p^0)_{298}$ , cal/mol.K	$\Delta H_{298}^0$ , kcal/mol	$\Delta G_{298}^0$ , kcal/mol	$S_{298}^0$ , cal/mol.K				
	Các hệ số của phương trình $C_p = \phi(T)$			Khoảng nhiệt độ thích hợp, K								
	a	b. $10^3$	-c'. $10^{-5}$									
BaSO <sub>4</sub> (tt)	33,80	—	8,43	298–1300	24,32	-350,2	-323,4	31,6				
BeH <sub>2</sub> (k)					6,985	76,77	69,51	42,24				
BeO (tt)	8,69	3,62	3,25	298–1000	6,10	-143,1	-136,12	3,38				
BiCl <sub>3</sub> (tt)	-89,01	191,98	-53,33	298–503	26	-90,51	-74,84	41				
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (tt)	24,74	8,00	—	298–800	27,13	-138,1	-118,87	36,2				
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (tt)					29,15	-37,2	-36,5	47,9				
CCl <sub>4</sub> (k)	23,34	2,30	3,60	298–1000	19,87	-24,6	-14,50	74,07				
CN (k)	6,60	1,24	—	298–2000	6,97	102,28	95,09	48,41				
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (k)	14,90	3,20	2,04	298–2000	13,58	73,89	71,12	57,79				
CO (k)	6,79	0,98	0,11	298–2500	6,958	-26,416	-32,778	47,214				
CO <sub>2</sub> (k)	10,57	2,10	2,06	298–2500	8,87	94,052	94,259	51,07				
COCl <sub>2</sub> (k)	16,051	2,894	2,159	298–1000	13,79	-52,80	-49,42	67,82				
COS (k)	11,33	2,18	1,83	298–1800	9,92	-33,9	-40,40	55,32				
CS <sub>2</sub> (k)	12,45	1,60	1,80	298–1800	10,37	27,74	15,75	56,83				
CaC <sub>2</sub> , α (tt)	16,40	2,84	2,07	298–720	14,94	-14,1	-15,32	16,8				
CaC <sub>2</sub> , β (tt)	15,40	2,00	—	720–1300								
CaCO <sub>3</sub> (tt), canxit	24,98	5,24	6,20	298–1200	19,57	-288,45	-269,78	22,2				
CaCl <sub>2</sub> (tt)	17,18	3,04	0,60	298–1055	17,35	-191,1	-173,91	27,2				
CaF <sub>2</sub> , α (tt)	14,30	7,28	0,47	298–1424	16,02	-290,3	-277,7	16,46				
CaH <sub>2</sub> (tt)						-44,5	-32,6	10				
CaO (tt)	11,67	1,08	-1,56	298–1800	10,24	-151,79	-144,3	9,50				
CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (tt)	36,0	59,296	7,96	298–1800	28,83	556,0	-527,9	27,3				

Chất	Nhiệt dung			$(C_p^0)_{298}$ , cal/mol.K	$\Delta H_{298}^0$ , kcal/mol	$\Delta G_{298}^0$ , kcal/mol	$S_{298}^0$ , cal/mol.K				
	Các hệ số của phương trình $C_p = \phi(T)$										
	a	b. $10^3$	-c. $10^{-5}$								
CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub> α (tt), anortit	64,42	13,70	16,89	298–1700	50,46	-1009,54	-955,9	48,4			
3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (tt)	62,28	4,58	12,01	298–1800	50,14	-857,45	-815,35	49,1			
2CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SiO <sub>2</sub> (tt), gelenit	63,74	8,00	15,12	298–1700	49,10	-952,9	-904,6	47,4			
CaO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (tt)	31,02	9,76	8,07	298–1435	24,85	-485,41	-459,90	25,1			
2CaO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (tt)	43,75	11,50	10,69	298–804	35,16	-653,54	-620,59	34,7			
3CaO.SiO <sub>2</sub> (tt)	49,85	8,62	10,15	298–1800	41,08	-700,09	-665,15	40,3			
Ca(OH) <sub>2</sub> (tt)	19,07	10,80	—	298–700	20,91	-235,71	-214,77	19,93			
CaMg(SiO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (tt), diopxit	55,87	7,84	15,74	298–1600	39,80	-766,2	-724,5	34,2			
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (tt)	29,37	36,80	4,13	298–800	35,70	-224,00	-177,34	46,2			
CaS (tt)	10,20	3,80	—	298–1000	11,33	-115,3	-114,1	13,5			
CaSO <sub>4</sub> (tt), anhidrit	16,78	23,60	—	298–1468	23,82	-342,42	-315,56	25,5			
CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O (tt), thạch cao	21,84	76,00	—	298–400	44,5	-483,06	-429,19	46,36			
CaSiO <sub>3</sub> (tt), volastonit	26,64	3,60	6,52	298–1450	20,38	-390,76	-370,30	19,6			
Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , β (tt)	34,87	9,74	6,26	298–970	30,74	-551,49	-524,00	30,5			
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , α (tt)	48,24	39,24	5,00	298–1373	55,35	-986,2	-929,7	57,6			
CdBr <sub>2</sub> (tt)					18,32	-75,35	-70,71	33,18			
CdCO <sub>3</sub> (tt)						-180,36	-166,2	23			
CdCl <sub>2</sub> (tt)	14,64	9,60	—	273–841	17,84	-93,40	-82,04	27,55			

Chất	Nhiệt dung			$(C_p^0)_{298}$ , cal/mol.K	$\Delta H^\circ_{298}$ , kcal/mol	$\Delta G^\circ_{298}$ , kcal/mol	$S^\circ_{298}$ , cal/mol.K				
	Các hệ số của phương trình $C_p = \phi(T)$										
	a	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$								
CdO (tt)	9,78	2,02	—	10,43	-61,9	-54,81	13,1				
Cd(OH) <sub>2</sub> (tt)					-134,2	-113,23	22,24				
CdS (tt)	12,9	0,90	—	273–1273	11,31	-37,5	-36,61				
CdSO <sub>4</sub> (tt)	18,48	18,5	—	298–1273	23,81	-223,33	-196,91				
ClO <sub>2</sub> (k)	11,90	1,24	2,07	298–2000	10,03	25	29,24				
Cl <sub>2</sub> O (k)	12,71	0,80	1,86	298–2000	10,85	18,3	22,52				
CoCl <sub>2</sub> (tt)	14,41	14,60	—	298–1100	18,76	-74,1	-63,88				
CoS (tt)	10,60	2,51	—	273–1373	11,3	-19,8	-20,2				
CoSO <sub>4</sub> (tt)					24,67	-212,46	-187,19				
CrCl <sub>2</sub> (tt)	17,20	3,90	1,20	298–1000	17,01	-94,56	-85,15				
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (tt)	28,53	2,20	3,736	298–1800	28,38	-272,7	-253,2				
CsCl (tt)	12,18	12,28	4,56	298–740,5	12,54	-103,97	-97,23				
CuBr (tt)	12,80	1,58	—	298–761	13,08	-24,74	-23,80				
CuCl (tt)	5,88	19,20	—	298–703	11,6	-32,81	-28,70				
CuCl <sub>2</sub> (tt)	15,42	12,00	—	298–800	17,18	-51,52	-40,07				
CuI (tt)	12,1	2,86	—	298–675	12,9	-16,26	-16,65				
CuO (tt)	11,53	1,88	1,76	298–1400	10,11	-38,72	-30,92				
CuS (tt), covellin	10,6	2,64	—	273–1273	11,43	-12,7	-12,80				
CuSO <sub>4</sub> (tt)	25,70	4,30	2,15	273–873	23,63	-184,25	-158,17				
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O (tt)					67,2	-544,78	-449,30				
Cu <sub>2</sub> O (tt)	14,08	5,88	0,76	298–1515	15,21	-41,39	-35,98				
Cu <sub>2</sub> S (tt)	9,38	31,2	—	273–376	18,24	-19,6	-21,2				
D <sub>2</sub> O (k)					8,207	-59,561	-56,060				
							47,381				

Chất	Nhiệt dung			$(C_p^0)_{298}$ , cal/mol.K	$\Delta H^\circ_{298}$ , kcal/mol	$\Delta G^\circ_{298}$ , kcal/mol	$S^\circ_{298}$ , cal/mol.K				
	Các hệ số của phương trình $C_p = \varphi(T)$										
	a	$b \cdot 10^3$	$-c' \cdot 10^{-5}$								
D <sub>2</sub> O (l)				20,15	-70,411	-58,192	18,14				
F <sub>2</sub> O (k)	12,05	1,24	2,07	298–2000	10,35	6,0	10,15				
FeCO <sub>3</sub> (tt), xiđenít	11,63	26,8	—	298–885	19,63	-180,0	-162,6				
FeCl <sub>2</sub> (tt)	18,94	2,08	1,17	298–950	18,25	-81,68	-72,26				
Fe <sub>0,95</sub> O (tt), vuastít	11,66	2,00	0,67	298–1500	11,50	-63,64	-58,59				
Fe(OH) <sub>2</sub> (tt)					23,2	-135,8	-115,57				
FeS, α (tt)	5,19	26,40	—	298–411	12,08	-24,0	-24,09				
FeS, β (tt)	10,95	3,80	—	411–1468	13,0	-21,35	-21,0				
FeS <sub>2</sub> (tt), pirit	17,88	11,32	3,05	298–1000	14,86	-39,0	-36,29				
FeSO <sub>4</sub> (tt)					24,04	-221,7	-195,93				
FeSi (tt)	10,72	4,30	—	298–900	11,6	-18,3	-18,3				
FeTiO <sub>3</sub> (tt), ilménhit	27,87	4,46	4,79	298–1640	23,78	-299,55	-277,05				
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (tt), hêmatit	23,49	18,60	3,55	298–950	24,8	-196,5	-176,95				
Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (tt)	36,51	9,36	6,70	298–1490	31,76	-353,2	-329,11				
Fe <sub>3</sub> C, α (tt)	19,64	20,00	—	298–463	25,3	6,0	4,49				
Fe <sub>3</sub> C, β (tt)	25,62	3,00	—	463–1500	—	5,5	4,5				
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (tt), manhêtít	39,92	18,86	10,01	298–1100	36,04	-267,0	-242,39				
HBr (k)	6,41	1,24	0,15	298–2000	6,965	-8,67	-12,75				
HCN (k)	8,92	3,10	1,12	298–2000	8,57	32,2	29,7				
HCl (k)	6,27	1,24	0,30	298–2000	6,963	-22,06	-22,78				
HF (k)	6,43	0,82	—	273–2000	6,964	-64,7	-65,2				
							41,51				

Chất	Nhiệt dung			$(C_p)_{298}$ , cal/mol.K	$\Delta H^\circ_{298}$ , kcal/mol	$\Delta G^\circ_{298}$ , kcal/mol	$S^\circ_{298}$ , cal/mol.K				
	Các hệ số của phương trình $C_p = \phi(T)$		Khoảng nhiệt độ thích hợp, K								
	a	b. $10^3$									
Hg (k)	7,08	1,06	0,34	298–2000	6,967	6,35	0,425	49,35			
HNO <sub>3</sub> (l)					26,26	-41,62	-19,322	37,20			
H <sub>2</sub> O (k)	7,30	2,46	—	298–2750	8,025	-57,796	-54,638	45,106			
H <sub>2</sub> O (l)	12,65	11,38	1,73	273–373	17,997	-68,315	-56,703	16,75			
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)					21,35	-44,88	-28,77	26,17			
H <sub>2</sub> S (k)	7,81	2,96	0,46	298–2300	8,18	-5,0	-8,081	49,16			
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (l)					33,20	-194,6	-164,98	37,50			
H <sub>2</sub> Se (k)	7,59	3,50	0,31	298–2000	8,28	8	4,71	52,3			
H <sub>2</sub> Te (k)	8,48	2,88	0,74	298–1800	8,50	23,83	20,36	54,69			
HgBr <sub>2</sub> (tt)					18,2	-40,6	-37,16	42,98			
HgCl <sub>2</sub> (tt)	11,73	16,36	—	298–428	17,7	-54,55	-43,23	33,47			
HgI <sub>2</sub> (tt), dỏ	17,41	4,00	—	273–403	18,7	-25,2	-24,63	43,99			
HgO (tt), dỏ	8,33	7,37	—	298–769	10,53	-21,72	14,02	16,80			
HgS (tt), dỏ					12,0	-13,9	-12,1	19,7			
Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (tt)						-49,49	-43,34	52,03			
Hg <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (tt)					24,7	-132,24	-112,0	43,27			
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (tt)	22,10	7,40	—	273–798	23,88	-63,35	-50,38	46,8			
Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub> (tt)					23,4	-28,9	-26,57	56,23			
Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (tt)					31,54	-177,98	-149,97	47,97			
KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (tt)	55,96	19,68	13,96	298–1100	46,12	-589,24	-534,29	48,9			
KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (tt), microclin	63,83	12,90	17,05	298–1400		-946,27	-892,83	52,5			
KBr (tt)	10,65	4,52	0,49	298–1000	12,46	-94,10	-90,20	22,93			
KCl (tt)	9,89	5,20	-0,77	298–1043	12,26	-104,37	-97,70	19,73			
KCl.MgCl <sub>2</sub> (tt)	25,92	17,60	—	298–760	31,2	-260,7	243,7				

Chất	Nhiệt dung			$(C_p^0)_{298}$ , cal/mol.K	$\Delta H^\circ_{298}$ , kcal/mol	$\Delta G^\circ_{298}$ , kcal/mol	$S^\circ_{298}$ , cal/mol.K				
	Các hệ số của phương trình $C_p = \phi(T)$		Khoảng nhiệt độ thích hợp, K								
	a	b. $10^3$									
KClO <sub>3</sub> (tt)				23,96	-93,50	-69,29	34,17				
KF, $\alpha$ (tt)	11,27	3,86	0,89	298–500	11,79	-135,6	-128,52	15,92			
KI (tt)					13,16	-78,95	-77,66	24,9			
KMnO <sub>4</sub> (tt)					28,10	-198,11	-174,27	41,0			
KNO <sub>3</sub> (tt)	14,55	28,40	—	298–401	23,01	-117,76	-93,96	31,81			
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (tt)	36,66	54,80	—	298–671	52,50	-494,09	-451,17	69,6			
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , $\alpha$ (tt)	28,77	23,80	4,26	298–856	31,42	-342,66	-314,62	41,96			
LiCl (tt)	10,20	5,21	0,22	298–883	11,48	-97,58	-91,79	14,17			
LiNO <sub>3</sub> (tt)	14,98	21,20	—	298–525	19,9	-115,28	-91,7	17			
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (tt)					23,00	-290,64	-270,60	21,55			
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (tt)	28,43	22,31	6,50	298–505	28,10	-343,18	-315,67	27,24			
MgCO <sub>3</sub> (tt), manhêzit	18,62	13,80	4,16	298–750	18,07	-266,0	-246,02	15,70			
MgCl <sub>2</sub> (tt)	18,90	1,42	2,06	298–987	17,06	-153,35	-141,52	21,42			
MgF <sub>2</sub> (tt)	16,93	2,52	2,20	298–1536	14,72	-268,7	-256,0	13,68			
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (tt)	10,68	71,20	-1,79	298–600	33,92	-188,72	-140,63	39,2			
MgO (tt)	10,18	1,74	1,48	298–2100	8,88	-143,70	-135,98	6,44			
Mg(OH) <sub>2</sub> (tt)	13,04	15,80	—	298–600	18,41	-221,0	-199,25	15,10			
MgSO <sub>4</sub> (tt)					23,02	-301,57	-274,26	21,84			
MgSiO <sub>3</sub> (tt), clinoenstatit	24,55	4,74	6,28	298–1600	19,55	-370,11	-349,33	16,19			
MgTiO <sub>3</sub> (tt)	28,29	3,28	6,53	298–1800	21,92	-375,50	-354,37	17,80			
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (tt)	35,81	6,54	8,52	298–1800	28,24	-520,24	-491,72	22,73			
MnCO <sub>3</sub> (tt), rodocroxit	21,99	9,30	4,69	298–700	19,48	-213,9	-197,3	26,98			

Chất	Nhiệt dung			$(C_p^0)_{298}$ , cal/mol.K	$\Delta H_{298}^0$ , kcal/mol	$\Delta G_{298}^0$ , kcal/mol	$S_{298}^0$ , cal/mol.K				
	Các hệ số của phương trình $C_p = \phi(T)$										
	a	b. $10^3$	-c. $10^{-5}$								
MnCl <sub>2</sub> (tt)	18,04	3,16	1,37	298–923	17,43	-115,2	-105,4				
MnO (tt)	11,11	1,94	0,88	298–1800	10,54	-92,0	-86,75				
MnO <sub>2</sub> (tt)	16,60	2,44	3,88	298–800	12,91	-124,4	-111,3				
MnS (tt)	11,40	1,80	—	298–1803	11,94	-51,01	-52,0				
MnSO <sub>4</sub> (tt)	29,26	8,92	7,04	298–1100	24,02	-296,6	-238,9				
MnSiO <sub>3</sub> (tt)	24,62	3,88	6,16	298–1500	20,66	-315,64	-296,55				
Mn <sub>3</sub> C (tt)	25,26	5,60	4,07	298–1310	22,33	-3,6	-3,75				
NH <sub>3</sub> (k)	7,11	6,00	0,37	298–2000	8,50	-11,04	-3,993				
NH <sub>4</sub> Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (tt)	79,77	—	22,80	298–700	54,1	562,5	487,48				
NH <sub>4</sub> Cl (tt)	11,80	32,00	—	298–457,7	20,1	-75,10	-48,558				
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> (tt)						-203,2	(-160,3)				
NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> (tt)	10,00	81,00	—	298–417	32,4	-245,10	15,0				
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (tt)					34,0	-345,5	-289,40				
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (tt), thoi					33,3	-87,34	-43,94				
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (tt)	24,77	67,20	—	298–600	44,8	-282,09	-215,43				
NO (k)	7,03	0,92	0,14	298–1500	7,14	21,57	20,693				
NO <sub>2</sub> (k)	10,26	2,04	1,61	298–2000	8,96	8,0	12,32				
NOCl (k)	10,73	1,84	1,66	298–2000	10,68	12,54	15,97				
N <sub>2</sub> O (k)	10,92	2,06	2,04	298–2000	9,23	19,6	24,884				
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (k)	20,05	9,50	3,56	298–1000	18,8	2,3	23,522				
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (k)					22,7	2,8	27,63				
NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>6</sub> (tt), albit	61,70	13,90	15,01	298–1400	48,97	-937,15	-883,98				
							50,2				

Chất	Nhiệt dung			$(C_p^0)_{298}$ , cal/mol.K	$\Delta H^\circ_{298}$ , kcal/mol	$\Delta G^\circ_{298}$ , kcal/mol	$S^\circ_{298}$ , cal/mol.K	
	Các hệ số của phương trình $C_p = \phi(T)$		Khoảng nhiệt độ thích hợp, K					
	a	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$					
NaBr (tt)	11,87	2,10	—	273–550	12,28	-86,38	-83,5°	21,8°
NaCl (tt)	10,98	3,90	—	298–1073	12,07	-98,26	-91,79	17,24
NaClO <sub>3</sub> (tt)	13,07	37,00	—	298–528	25,0°	-80,78	-63,21	53,4
NaF (tt)	10,40	3,88	0,33	273–1285	11,20	-137,1	-129,87	12,26
NaHCO <sub>3</sub> (tt)					20,94	-226,5	-203,6	24,4
Nal (tt)	12,5	1,62	—	273–936	12,45	-69,46	-68,2°	24,0°
NaNO <sub>3</sub> (tt)	6,34	53,32	—	298–579,2	22,24	-111,54	-87,45	27,85
NaOH (tt)				298–593	14,23	-101,9	-90,87	15,40
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (tt)	27,13	15,62	4,78	298–1127	26,53	-270,26	-250,50	33,17
Na <sub>2</sub> O (tt)	15,70	5,40	—	298–1100	17,44	-99,40	-90,13	17,99
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , α (tt)	14,97	52,90	—	298–514	30,50	-330,90	-302,78	35,73
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O (tt)					140,4	-1033,48	-870,93	140,5
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (tt)	31,14	9,60	6,47	298–1361	26,90	-372,32	-349,78	27,21
Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (tt)	44,38	16,86	10,67	298–1147	37,50	-590,1	-555,3	39,37
Na <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> , α (tt)	25,18	20,72	—	298–560	30,02	-379,5	-356,8	29,1
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> (tt)	45,95	29,46	2,78	298–845	51,6	-790,0	-750,64	57,00
Na <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> (tt)					43,79	-497,8	-466,6	46,8
NiCO <sub>3</sub> (tt)					20,6	-166	-147,69	20,6
NiCl <sub>2</sub> (tt)	17,5	3,6	1,19	298–1309	17,13	-72,7	-61,67	23,44
NiO (tt)	-4,99	37,58	-3,89	298–525	10,59	-57,30	-50,57	9,08
Ni(OH) <sub>2</sub> (tt)						-129,90	-109,55	19,1
NiS (tt)	9,25	3,40	—	273–597	11,26	-19	-18,37	12,66
NiSO <sub>4</sub> (tt)	30,10	9,92	—	298–1200	23,35	-208,77	-18,55	24,82
OH (k)	6,45	0,88	-0,38	298–3000	7,143	9,31	8,18	43,890

Chất	Nhiệt dung			$(C_p^0)_{298}$ , cal/mol.K	$\Delta H_{298}^0$ , kcal/mol	$\Delta G_{298}^0$ , kcal/mol	$S_{298}^0$ , cal/mol.K				
	Các hệ số của phương trình $C_p = \phi(T)$										
	a	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$								
PBr <sub>3</sub> (k)	18,15 4	2,045	0,153	298–800	18,2	-31,6	-37,21	83,2			
PCl <sub>3</sub> (k)	20,06 8	0,289	2,706	298–1000	17,17	-66,8	-62,25	74,50			
PCl <sub>5</sub> (k) <sup>c</sup>	4,739	107,32 8	—	298–500	27,0	-87,7	-71,02	87,1			
PF <sub>3</sub> (k)	17,18	1,92	3,88	298–2000	14,3	-228,8	-223,63	65,15			
PH <sub>3</sub> (k) <sup>d</sup>	4,496	14,372	—	298–1500	8,87	1,3	3,2	50,24			
POCl <sub>3</sub> (k)	22,12	3,60	2,69	298–1000	20,2	-133,58	-122,59	77,4			
P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (tt)	16,75	108,0	—	298–631	50,6	-713,2	-644,7	54,7			
PbBr <sub>2</sub> (tt)	18,59	2,20	—	298–761	19,25	-67,5	-63,54	38,66			
PbCO <sub>3</sub> (tt), serusit	12,39	28,6	—	298–800	20,9	-167,2	-149,59	31,3			
PbCl <sub>2</sub> (tt)	15,96	8,00	—	298–771	18,4	-86,00	-75,06	32,09			
PbF <sub>2</sub> (tt)	12,58	17,17	—	298–720	17,7	-161,7	-150,69	27,0			
Pbl <sub>2</sub> (tt)	18,00	4,70	—		19,4	-41,88	-41,18	41,91			
PbO (tt), vàng	11,08	2,71	0,85	762–1170	10,94	-52,01	-44,98	16,42			
PbO (tt), đỏ	8,64	7,76	—	298–762	10,95	-52,41	-45,20	15,8			
Pb(OH) <sub>2</sub> (tt)						-122,5	-107,85	21			
PbO <sub>2</sub> (tt), két tụ	12,7	7,80	—	298–1000	15,48	-66,10	-52,18	17,19			
PbS (tt)	10,66	3,92	—	298–900	11,90	-24,0	-23,61	21,8			
PbSO <sub>4</sub> (tt)	10,96	31,00	-4,20	298–1100	24,67	-220,04	-194,51	35,51			
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (tt)					35,1	-172,9	-144,88	50,5			
Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (tt)					61,2	-620,3	-581,4	84,4			
SF <sub>6</sub> (k)	31,89	4,20	9,81	298–2000	23,3	-288,5	-263,67	69,7			

Chất	Nhiệt dung			$(C_p^0)_{298}$ , cal/mol.K	$\Delta H_{298}^0$ , kcal/mol	$\Delta G_{298}^0$ , kcal/mol	$S_{298}^0$ , cal/mol.K				
	Các hệ số của phương trình $C_p = \phi(T)$										
	a	$b \cdot 10^3$	$-c' \cdot 10^{-5}$								
SO (k)			—	7,21	0,1	-6,128	53,02				
SO <sub>2</sub> (k)	11,04	1,88	1,84	298–2000	9,53	-70,96	-71,752				
SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (k)	12,84	19,00	—	298–500	18,5	-86,6	-76,207				
SO <sub>3</sub> (k)	13,90	6,10	3,22	298–1500	12,11	-94,61	-88,71				
SbCl <sub>3</sub> (tt)	10,3	51,1	—	273–346	26,4	-91,1	-77,07				
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (tt)					28,11	-240,8	-206,68				
Sb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (tt)	19,1	17,1	—	273–929	53,5	-338,7	-298,96				
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (tt), đen	24,2	13,2	—	273–821	29,45	-37,7	-37,30				
SeF <sub>6</sub> (k)	5,79	0,56	1,09		2,64	-246	-222,02				
SiBr <sub>4</sub> (k)	25,19	0,64	1,94	298–1000	23,2	-100,3	-104,16				
SiC (tt), lục phương	9,93	1,92	3,66	298–1800	6,38	-15,0	-14,48				
SiCl <sub>4</sub> (k)	24,25	1,64	2,75	298–2000	21,6	-157,15	-147,61				
SiF <sub>4</sub> (k)	21,95	2,66	4,72	298–2000	17,6	-385,98	-375,84				
SiH <sub>4</sub> (k)	11,05	8,78	3,05	298–1800	10,25	8,31	13,67				
SiO <sub>2</sub> (tt), thạch anh- $\alpha$	11,22	8,20	2,70	298–848	10,62	-217,72	-204,75				
SiO <sub>2</sub> (tt), thạch anh- $\beta$	14,41	1,94	—	848–2000							
SiO <sub>2</sub> (tt), $\alpha$ -cristobalit	4,28	21,06	—	298–523	10,56	-217,08	-204,17				
SiO <sub>2</sub> (tt), $\beta$ -cristobalit	14,40	2,04	—	523–2000	10,66	-216,4	-203,55				
SiO <sub>2</sub> (tt), $\alpha$ -tridimit	3,27	24,80	—	298–390	10,66	-217,27	-204,42				
SiO <sub>2</sub> (tt), $\beta$ -tridimit	13,64	2,64	—	390–1953	10,66	-204,8	-191,9				
							11,2				

Chất	Nhiệt dung			$(C_p^0)_{298}$ , cal/mol.K	$\Delta H^\circ_{298}$ , kcal/mol	$\Delta G^\circ_{298}$ , kcal/mol	$S^\circ_{298}$ , cal/mol.K				
	Các hệ số của phương trình $C_p = \phi(T)$										
	a	b. $10^3$	-c'. $10^{-5}$								
$\text{SiO}_2$ , thuỷ tinh	13,38	3,68	3,45	298–2000	10,60	-215,94	-203,33	11,2			
$\text{Si}_3\text{N}_4$ (tt)	16,83	23,6	—	298–900	23,87	-177,7	-153,6	24,2			
$\text{SnCl}_2$ (tt)	16,2	9,26	—	273–520	19,0 <sup>+</sup>	-79,1	-73,9 <sup>+</sup>				
$\text{SnCl}_4$ (l)					39,5	-126,4	-109,4	61,9			
$\text{SnO}$ (tt)	9,95	3,50	—	273–1273	10,6	68,35	-61,40	13,5			
$\text{SnO}_2$ (tt)	17,66	2,40	5,16	298–1500	12,6	-138,81	-124,25	12,5			
$\text{Sn}(\text{OH})_2$ (tt)						-116,93	-117,6	23,1			
$\text{SnS}, \alpha$ (tt)	8,53	7,48	-0,9	298–875	11,77	-26,33	-25,87	18,4			
$\text{SrCO}_3$ (tt)	23,52	6,32	5,08	298–1197	19,46	-294,6	-275,5	23,2			
$\text{SrCl}_2$ (tt)	15,28	8,09	—	298–940	18,9	-198,2	-187,5	30,0			
$\text{SrO}$ (tt)	12,34	1,12	1,806	298–1200	10,64	-144,44	-137,3	13,00			
$\text{SrSO}_4$ (tt)	21,80	13,30	—	298–1500	24,8	-350,82	-323,46	26,5			
$\text{ThCl}_4$ (tt)						-285,4	-264,0	46,8 <sup>+</sup>			
$\text{ThO}_2$ (tt)	15,84	2,88	1,60	298–2000	15,59	-293,2	-279,4	14,76			
$\text{TiC}$ (tt)	11,83	0,80	3,58	298–2000	8,11	-44,5	-43,37	5,80			
$\text{TiCl}_4$ (k)	25,45	0,24	2,36	298–2000	22,88			84,4			
$\text{TiO}$ (tt)	10,57	3,60	1,86	298–1264	9,56	-123,90	-116,89	8,33			
$\text{TiO}_2$ (tt), rutile	17,97	0,28	4,35	298–1800	13,20	-225,5	-212,28	12,01			
$\text{TiCl}$ (tt)	10,80	4,60	—	298–704	12,17	-48,79	-44,20	26,59			
$\text{TiBr}$ (tt)	9,95	7,10	—	298–733,2	12,55	-41,2	-39,7	28,5			
$\text{UO}_2$ (tt)	19,20	1,62	3,957	298–1500	15,33	-259,5	-246,9	18,63			
$\text{VC}_{0.88}$ (tt)	9,18	3,30	1,95	298–1600	7,72	-24,35	-23,95	6,61			
$\text{VCl}_3$ (tt)	22,99	3,92	1,68	298–900	22,27	-140,0	-123,45	31,3			
$\text{V}_2\text{O}_3$ (tt)	29,35	4,76	5,42	298–1800	24,67	-291,29	-272,22	23,58			
$\text{WO}_3, \alpha$ (tt)	21,26	3,38	4,42	298–1050	17,60	-201,46	-182,62	18,14			

Chất	Nhiệt dung			Khoảng nhiệt độ thích hợp, K	$(C_p^0)_{298}$ , cal/mol.K	$\Delta H_{298}^0$ , kcal/mol	$\Delta G_{298}^0$ , kcal/mol	$S_{298}^0$ , cal/mol.K					
	Các hệ số của phương trình $C_p = \varphi(T)$												
	a	b. $10^3$	-c. $10^{-5}$										
ZnCO <sub>3</sub> (tt), smitsonit	9,30	33,00	—	298–780	19,14	-195,52	-176,1	19,7					
ZnCl <sub>2</sub> (tt)	14,50	5,50	—	298–588,6	17,03	-99,20	-88,29	26,64					
ZnO (tt)	11,71	1,22	2,18	298–2000	9,62	-83,80	-76,64	10,43					
ZnS (tt), sphalerit	11,77	1,26	1,16	298–1300	10,88	-49,1	-47,97	13,80					
ZnSO <sub>4</sub> (tt)	17,07	20,80	—	298–1000	23,68	-234,55	-207,96	26,42					
ZrCl <sub>4</sub> (tt)	31,92	—	2,91	298–700	28,65	-234,7	-212,48	41,35					

Ghi chú: Hệ số c. $10^6$  của phương trình  $C_p = \varphi(T)$  bằng: <sup>a</sup> 0,468 (đối với D<sub>2</sub>(K) trang 74); <sup>b</sup> 0,598 (đối với HD(K) trang 74); <sup>c</sup> -119,20 (đối với PCl<sub>5</sub>(K) trang 86); <sup>d</sup> 40,72 (đối với PH<sub>3</sub>(K) trang 86).

Chất	Nhiệt dung			Khoảng nhiệt độ thích hợp, K	$(C_p^0)_{298}$ , cal/(mol.K)	$\Delta H_{298}^0$ , kcal/mol	$\Delta G_{298}^0$ , kcal/mol	$S_{298}^0$ , cal/(mol.K)					
	Các hệ số của phương trình $C_p = \varphi(T)$												
	a	b. $10^3$	c. $10^6$										

### III. Các chất hữu cơ

#### Hiđrôcacbon

CH <sub>4</sub> (k), metan	3,422	17,845	-4,165	291–1500	8,51	-17,88	-12,146	44,53
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (k), axetilen <sup>a</sup>	12,13	3,84	—	298–2000	10,53	54,02	49,827	48,00
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (k), etilen	2,706	29,160	-9,059	291–1500	10,26	12,54	16,334	52,41
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (k), etan	1,375	41,852	-13,827	291–1000	12,59	-20,25	-7,883	54,85
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (k), methylaxetilen	4,41	37,61	14,38		14,50	44,32	46,47	59,30
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (k), propadien	3,62	36,17	-12,16		14,10	45,92	48,37	58,30

Chất	Nhiệt dung			Khoảng nhiệt độ thích hợp, K	$(C_p^0)_{298}$ , cal/(mol.K)	$\Delta H^0_{298}$ , kcal/mol	$\Delta G^0_{298}$ , kcal/mol	$S^0_{298}$ , cal/(mol.K)					
	Các hệ số của phương trình $C_p = \varphi(T)$												
	a	b. $10^3$	c. $10^6$										
$C_3H_6(k)$ , propen	2,974	45,024	-11,376	270–510	15,27	4,88	14,99	63,80					
$C_3H_6(k)$ , xiclopropan					13,27	12,74	24,95	56,75					
$C_3H_6(k)$ , propan	0,410	64,71	22,582	298–1500	17,57	24,82	5,61	64,51					
$C_4H_6(k)$ , butadien-1,3	2,31	58,28	20,95		19,01	26,33	36,01	66,62					
$C_4H_6(k)$ , đimetylaxetilen					18,63	34,97	44,32	67,71					
$C_4H_8(k)$ , buten-1	5,132	61,760	19,322	298–1500	20,47	0,03	17,04	73,04					
$C_4H_8(k)$ , cis–buten-2	2,047	64,311	-19,834	298–1500	18,86	-1,67	15,74	71,90					
$C_4H_8(k)$ , trans–buten-2	4,967	59,961	-18,147	298–1500	20,99	-2,6*	15,05	70,86					
$C_4H_8(k)$ , 2–metylpropen	5,331	60,246	-18,140	298–1500	21,30	-4,04	13,88	70,17					
$C_4H_{10}(k)$ , butan	4,357	72,552	-22,145	298–1500	23,29	-30,15	-4,10	74,12					
$C_4H_{10}(k)$ , isobutan	2,296	82,407	-38,792	298–1500	23,14	-32,15	-4,99	70,42					
$C_5H_{12}(k)$ , 2–metylbutan	-0,283	47,936	-26,26	298–1500	28,39	-36,92	-3,54	82,12					
$C_5H_{12}(k)$ , 2,2–đimetylpropan	6,076	98,954	-35,369	298–1500	29,07	-39,67	-3,64	72,23					
$C_5H_{12}(k)$ , pentan	3,140	100,532	-35,560	298–1500	28,73	-35,00	-2,00	83,40					
$C_6H_6(k)$ , bezen	-5,04	95,63	-40,6		19,52	19,82	30,99	64,34					
$C_6H_6(l)$					32,3	11,72	29,72	41,41					
$C_6H_{12}(k)$ , xiclohexan	-7,701	125,675	-41,584	298–1500	25,40	-29,43	7,59	71,28					
$C_6H_{12}(l)$					37,4	-37,34	6,37	48,84					

Chất	Nhiệt dung			(C <sub>P</sub> <sup>0</sup> ) <sub>298</sub> , cal/(mol.K)	$\Delta H_f^0$ <sub>298</sub> , kcal/mol	$\Delta G_f^0$ <sub>298</sub> , kcal/mol	S <sub>298</sub> , cal/(mol.K)				
	Các hệ số của phương trình C <sub>p</sub> = φ(T)										
	a	b.10 <sup>3</sup>	c.10 <sup>6</sup>								
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> , hexan	7,313	104,906	-32,397	298–1500	34,20	-39,96	0,06	92,83			
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (k),toluen	4,74	113,46	-46,7		24,77	11,95	29,16	76,64			
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (l)					37,3	2,87	27,19	52,81			
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> (k), heptan	5,401	136,29	-48,771	298–1500	39,67	-44,88	1,91	102,27			
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> (k),stiren					44,56	-2,98	28,61	60,99			
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> (k), α-xilen	4,603	104,476	-33,616	298–1500	31,85	4,54	29,18	84,31			
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> (l)					44,9	-5,84	26,40	58,8			
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> (k), m-xilen	1,956	109,147	-35,583	298–1500	30,49	4,12	28,41	85,49			
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> (l)					43,8	-6,07	25,73	60,27			
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> (k), p-xilen	1,846	108,594	-35,200	298–1500	30,32	4,29	28,95	84,23			
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> (l)					43,9	-5,84	26,28	59,20			
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (k), octan	0,231	155,942	-55,857	298–1500	45,14	-49,82	3,92	111,55			
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> (tt), naptalen					39,5	18,66	48,05	39,89			
C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> (tt), biphenyl					47,1	24,02	60,75	49,2			
C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> (tt), antraxen					49,7	30,87	68,3	49,58			
C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> (tt), phenantren					56,0	27,76	64,87	50,63			
Rượu, ete, anđehit, xeton, axit											
CH <sub>3</sub> O (k), metanol	4,88	24,78	-5,889	300–700	10,5	-48,27	-39,04	57,3			
CH <sub>3</sub> O (l)					19,15	-57,23	-39,94	30,26			
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O (k), etanol	3,578	49,847	16,991	300–1000	15,6	-56,07	-40,17	67,5			
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O (l)					26,76	-66,19	-41,64	38,48			
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O(k), propanol	-0,62	74,67	25,22		20,82	-61,55	-38,95	77,63			
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O (k), iso-propanol					21,21	-65,15	-41,49	74,07			
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O (l)					39,0	-76,4	-44	43,0			

Chất	Nhiệt dung			Khoảng nhiệt độ thích hợp, K	$(C_p^0)_{298}$ , cal/(mol.K)	$\Delta H_{298}^0$ , kcal/mol	$\Delta G_{298}^0$ , kcal/mol	$S_{298}^0$ , cal/(mol.K)					
	Các hệ số của phương trình $C_p = \varphi(T)$												
	a	b. $10^3$	c. $10^6$										
$C_4H_{10}O(k)$ , dietyl ete					26,89	-60,28	-29,24	81,90					
$C_4H_{10}O(l)$					40,2	-66,8	-29,38	60,5					
$CH_2O(k)$ , formandêhit	4,498	13,953	-3,730	291–1500	8,46	-27,7	-26,27	52,26					
$C_2H_4O(k)$ , axetandêhit	7,422	29,029	-8,742	298–1500	13,22	-39,8	-31,86	63,01					
$C_7H_6O(l)$ , benzandêhit					40,5	-21,3		49,4					
$C_3H_6O(k)$ , axeton	5,371	48,227	-15,182	298–1500	17,90	-52,00	-36,58	70,49					
$CH_2O_2(k)$ , axit formic	7,33	21,32	-8,255	300–700	10,81	-90,58	-83,98	59,45					
$CH_2O_2(l)$					23,67	-101,7	-86,57	30,82					
$C_2H_4O_2(k)$ , axit axetic	5,20	46,16	-18,35	300–700	15,9	-103,2	-89,29	67,5					
$C_2H_4O_2(l)$					29,5	-115,7	-93,06	38,2					
$C_2H_2O_4(tt)$ , axit oxalic					25,3	-196,3	-165,52	28,7					
$C_7H_6O_2(tt)$ , axit benzoic					34,7	-92,05	-58,62	40,05					
Hợp chất chứa halogen, hợp chất chứa nitơ và các chất khác													
$CHBr_3(k)^a$	18,00	6,20	—	273–600	16,98	10	7,77	79,03					
$CHCl_3(k)$	7,052	35,598	-21,686	273–773	15,68	-24,2	-16,39	70,72					
$CHF_3(k)$	3,616	18,239	-2,035	298–600	12,20	-167,0	-158,77	62,04					
$CH_2Br_2(k)^b$	14,80	7,60	—	273–600	13,0	1	0,66	70,1					
$CH_2ClF(k)$	4,292	27,025	-10,605	250–600	11,37	-69,5	-63,45	63,16					

Chất	Nhiệt dung			Khoảng nhiệt độ thích hợp, K	$(C_p^0)_{298}$ , cal/(mol.K)	$\Delta H_{298}^0$ , kcal/mol	$\Delta G_{298}^0$ , kcal/mol	$S_{298}^0$ , cal/(mol.K)					
	Các hệ số của phương trình $C_p = \varphi(T)$												
	a	b. $10^3$	c. $10^6$										
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (k)					12,18	-22,95	-16,50	64,55					
$\text{CH}_2\text{F}_2$ (k)	4,203	21,633	4,088	250–600	10,25	-106,5	-99,92	58,94					
$\text{CH}_3\text{Br}$ (k) <sup>c</sup>	10,70	8,50		273–1200	10,15	-8,96	-6,70	58,76					
$\text{CH}_3\text{Cl}$ (k)	3,562	22,998	-7,541	273–773	9,74	-20,6	-15,00	56,02					
$\text{CH}_3\text{F}$ (k)					8,96	-59	-53,29	53,25					
$\text{CH}_3\text{I}$ (k)	4,105	24,487	-9,733	298–600	10,54	3,5	3,91	60,67					
$\text{CCl}_3\text{F}$ (k)					18,65	66,5	57,0	74,02					
$\text{CF}_4$ (k)					14,61	-222,0	-213,33	62,47					
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (tt), urê					22,26	-79,53	-47,02	25,00					
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (k)					15,01	-25,7	-13,36	65,99					
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (l)					34,8	2,58	21,32	50,0					
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ (l), anilin					45,6	7,43	35,63	45,72					
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (l), nitrobenzen					44,4	3,8	34,95	53,6					
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ (tt), phenol					32,2	-39,44	-12,05	34,42					

*Ghi chú:* Các hệ số  $c \cdot 10^{-5}$  của phương trình  $C_p = \varphi(T)$  bằng: <sup>a</sup>-2,46 (đối với  $\text{CHBr}_3$ (K) trang 92); <sup>b</sup>-2,50 (đối với  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ (K) trang 92); <sup>c</sup>-2,70 (đối với  $\text{CH}_3\text{Br}$ (K) trang 93).

### Ion

Ion	$\Delta H_{298}^0$ , kcal/ion -gam	$\Delta G_{298}^0$ , kcal/ion -gam	$S_{298}^0$ , cal/(ion-gam.K)	Ion	$\Delta H_{298}^0$ , kcal/ion -gam	$\Delta G_{298}^0$ , kcal/ion -gam	$S_{298}^0$ , cal/(ion-gam.K)
$\text{Ag}^+$	25,23	18,43	17,36	$\text{HSO}_3^-$	-122,5	-98,26	33,47
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	64,3	72,1	48,12	$\text{HSO}_4^-$	-137,7	-108,5	41,34

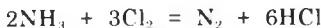
Ion	$\Delta H_{298}^0$ , kcal/ion-gam	$\Delta G_{298}^0$ , kcal/ion-gam	$S_{298}^0$ , cal/(ion-gam.K)	Ion	$\Delta H_{298}^0$ , kcal/ion-gam	$\Delta G_{298}^0$ , kcal/ion-gam	$S_{298}^0$ , cal/(ion-gam.K)
$\text{Al}^{3+}$	-127,0	-117,59	-71,6	$\text{H}_2\text{AsO}_4^-$	-217,85	180,59	28,34
$\text{AsO}_4^{3-}$	-212,73	-155,10	-39,98	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	-308,29	268,72	21,9
$\text{AuCl}_4^-$	-77,6	-56,17	61,6	$\text{Hg}^{2+}$	41,46	39,36	6,01
$\text{Ba}^{2+}$	-125,25	-130,86	2,1	$\text{Hg}_2^{2+}$	41,05	36,71	19,64
$\text{Be}^{2+}$	-96,5	-91,1	47,0	$\text{In}^{3+}$	-32,5	-23,4	-63,4
$\text{Br}^-$	-29,02	-24,88	19,9	$\text{I}^-$	-13,2	-12,35	26,63
$\text{BrO}_3^-$	-19,8	0,44	39,4	$\text{IO}_3^-$	55,9	33,81	28,9
$\text{CN}^-$	36,0	41,01	23,05	$\text{I}_3^-$	-12,2	12,34	57,71
$\text{CO}_3^{2-}$	-161,84	-126,17	-13,6	$\text{K}^+$	60,29	67,53	24,12
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	-193,3	-159,55	19,1	$\text{La}^{3+}$	-169,0	-164,0	-50,0
$\text{Ca}^{2+}$	-129,7	-132,10	-13,2	$\text{Li}^+$	-66,55	68,86	2,5
$\text{Ce}^{3+}$	166,8	-161,5	-48,0	$\text{Mg}^{2+}$	110,36	108,81	28,6
$\text{Cd}^{2+}$	18,0	18,56	-16,95	$\text{Mn}^{2+}$	52,7	54,96	16,0
$\text{Cl}^-$	-39,94	-31,37	13,51	$\text{Mn}^{3+}$	-24,0	-20,4	-51
$\text{ClO}^-$	-26,3	-8,75	7,88	$\text{MnO}_4^-$	-127,4	-105,23	46,9
$\text{ClO}_2^-$	-15,9	4,1	24,2	$\text{NH}_4^+$	-31,63	-15,0	27,32
$\text{ClO}_3^-$	-22,84	-0,05	39,3	$\text{NO}_2^-$	-25,0	-8,86	33,35
$\text{ClO}_4^-$	29,54	-0,81	43,9	$\text{NO}_3^-$	-49,57	26,67	35,18
$\text{Co}^{2+}$	-13,53	-12,82	-26,4	$\text{Na}^+$	-57,46	-62,65	14,08
$\text{Cr}^{3+}$	-50,6	-48,74	-75,6	$\text{Ni}^{2+}$	-12,7	-10,89	-30,13
$\text{CrO}_4^{2-}$	-209,23	-172,29	11,0	$\text{OH}^-$	-54,98	37,60	-2,60
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	-353,45	-307,75	60,7	$\text{PO}_4^{3-}$	303,90	-242,02	52,92
$\text{Cs}^+$	-61,68	-69,69	31,6	$\text{Pb}^{2+}$	0,33	-5,83	2,7
$\text{Cu}^+$	17,4	12,0	-10,6	$\text{PtCl}_6^{2-}$	-161	-117	52,6
$\text{Cu}^{2+}$	16,00	15,67	-22,16	$\text{Rb}^+$	60,00	-67,77	28,8

Ion	$\Delta H^0_{298}$ , kcal/ion-gam	$\Delta G^0_{298}$ , kcal/ion gam	$S^0_{298}$ , cal/(ion-gam.K)	Ion	$\Delta H^0_{298}$ , kcal/ion gam	$\Delta G^0_{298}$ , kcal/ion gam	$S^0_{298}$ , cal/(ion-gam.K)
$Cu(NH_3)_2^{2+}$	33,51	-7,29	28,14	$S^{2-}$	7,8	20,41	-3,47
$Cu(NH_3)_4^{2+}$	-82,82	-26,65	67,04	$SO_3^{2-}$	-153,2	-116,34	11,30
F	-79,79	-66,92	-3,35	$SO_4^{2-}$	-217,73	-178,22	4,3
$Fe^{2+}$	-20,82	-18,86	-31,28	$S_2O_3^{2-}$	-159	-123,5	0,90
$Fe^{3+}$	-11,08	-1,08	-73,84	$S_4O_6^{2-}$	-299	-246,3	62
$Ga^{3+}$	-50,6	-38,74	-76,8	$Sc^{3+}$	-151,02	-143,7	-63,2
H <sup>+</sup>	0	0	0	$Se^{2-}$	17,7	32,0	-6,70
$HAsO_4^{2-}$	-217,08	-171,04	1,11	$SeO_3^{2-}$	-121,3	-86,90	0,61
$HCO_3^-$	-165,39	-140,26	21,8	$SeO_4^{2-}$	-143,3	-106,24	14,98
$HCrO_4^-$	-208,53	-181,16	43,1	$Sn^{2+}$	5,83	-6,48	-16,7
$HPO_4^{2-}$	-307,4	-258,9	-8,0	$Sr^{2+}$	-133,0	-136,58	-6,5
$HS^-$	-4,1	2,83	15,58	Tl <sup>+</sup>	1,54	-7,75	30,9
$HSO_3^-$	-150,47	-126,17	30,83	Tl <sup>3+</sup>	47,0	51,3	-46,0
$HSO_4^-$	-212,53	180,92	30,82	U <sup>4+</sup>	-141,1	-131,5	-82,6
HSe	4,2	11,52	16,71	Zn <sup>2+</sup>	-36,72	-35,17	-25,43

Bảng 1.6 này lấy từ Phụ lục 1 trang 537 của [4]. Đây là bảng dữ liệu nhiệt động khá tốt, bạn đọc có thể giữ lại bảng này để sử dụng lâu dài trong việc học tập và nghiên cứu.

## CÁC BÀI TẬP ÚNG DỤNG PHƯƠNG PHÁP TEMKIN-SCHWARSMA

**Bài tập 1:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Temkin-Schwartsman để tính hằng số cân bằng của phản ứng



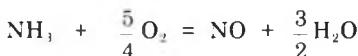
ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

Kết quả:  $\lg K_p(1000\text{K}) = 37.8154;$

$\lg K_p(2000\text{K}) = 25.7953;$

$\lg K_p(3000\text{K}) = 21.6283.$

**Bài tập 2:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Temkin-Schwartsman để tính hằng số cân bằng của phản ứng



ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

Kết quả:  $\lg K_p(1000\text{K}) = 14.2712;$

$\lg K_p(2000\text{K}) = 8.3352;$

$\lg K_p(3000\text{K}) = 6.2381.$

**Bài tập 3:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Temkin-Schwartsman để tính hằng số cân bằng của phản ứng



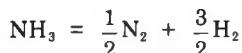
ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

Kết quả:  $\lg K_p(1000\text{K}) = -10.1738;$

$\lg K_p(2000\text{K}) = -2.7746;$

$\lg K_p(3000\text{K}) = -0.3437.$

**Bài tập 4:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Temkin–Schwarsman để tính hằng số cân bằng của phản ứng



ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

Kết quả:  $\lg K_p(1000\text{K}) = 3,2227;$

$$\lg K_p(2000\text{K}) = 4,7091;$$

$$\lg K_p(3000\text{K}) = 5,1180.$$

**Bài tập 5:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Temkin–Schwarsman để tính hằng số cân bằng của phản ứng



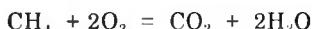
ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

Kết quả:  $\lg K_p(1000\text{K}) = -1,3720;$

$$\lg K_p(2000\text{K}) = -7,2973;$$

$$\lg K_p(3000\text{K}) = -9,2380.$$

**Bài tập 6:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Temkin–Schwarsman để tính hằng số cân bằng của phản ứng



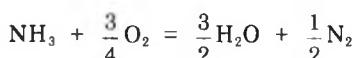
ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

Kết quả:  $\lg K_p(1000\text{K}) = 41,8094;$

$$\lg K_p(2000\text{K}) = 20,8155;$$

$$\lg K_p(3000\text{K}) = 13,7717.$$

**Bài tập 7:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Temkin–Schwarsman để tính hằng số cân bằng của phản ứng:



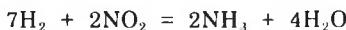
ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

Kết quả:  $\lg K_p(1000K) = 18.2995$ ;

$\lg K_p(2000K) = 9.9868$ ;

$\lg K_p(3000K) = 7.0976$ .

**Bài tập 8:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Temkin–Schwarsman để tính hằng số cân bằng của phản ứng



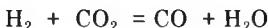
ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

Kết quả:  $\lg K_p(1000K) = 43.8735$ ;

$\lg K_p(2000K) = 13.1348$ ;

$\lg K_p(3000K) = 2.9375$

**Bài tập 9:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Temkin–Schwarsman để tính hằng số cân bằng của phản ứng



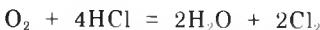
ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

Kết quả:  $\lg K_p(1000K) = -0.1453$ ;

$\lg K_p(2000K) = 0.6837$ ;

$\lg K_p(3000K) = 0.8887$ .

**Bài tập 10:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Temkin–Schwarsman để tính hằng số cân bằng của phản ứng



ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

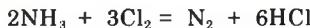
Kết quả:  $\lg K_p(1000K) = -0.7964$ ;

$\lg K_p(2000K) = -3.8599$ ;

$\lg K_p(3000K) = -4.9315$ :

## CÁC BÀI TOÁN NGƯỢC

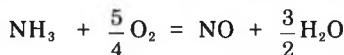
**Bài tập 11:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Temkin–Schwarsman để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 10^{38}$ .

*Kết quả:*  $K_p = 10^{38} \rightarrow T = 992,33\text{K}$ .

**Bài tập 12:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Temkin–Schwarsman để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 10^{14}$ .

*Kết quả:*  $K_p = 10^{14} \rightarrow T = 1023,62\text{K}$ .

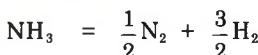
**Bài tập 13:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Temkin–Schwarsman để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 10^{-10}$ .

*Kết quả:*  $K_p = 10^{-10} \rightarrow T = 1011,85\text{K}$ .

**Bài tập 14:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Temkin–Schwarsman để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 1$ .

*Kết quả:*  $K_p = 1 \rightarrow T = 459,21\text{K}$ .

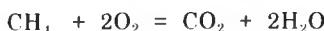
**Bài tập 15:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Temkin–Schwarsman để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 1$ .

*Kết quả:*  $K_p = 1 \rightarrow T = 895,38\text{K}$ .

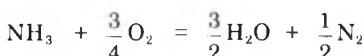
**Bài tập 16:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Temkin-Schwartsman để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 10^{40}$ .

*Kết quả:*  $K_p = 10^{40} \rightarrow T = 1045,22\text{K}$ .

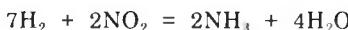
**Bài tập 17:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Temkin-Schwartsman để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 10^{18}$ .

*Kết quả:*  $K_p = 10^{18} \rightarrow T = 1018,49\text{K}$ .

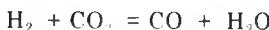
**Bài tập 18:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Temkin-Schwartsman để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 10^{40}$ .

*Kết quả:*  $K_p = 10^{40} \rightarrow T = 1067,7830\text{K}$ .

**Bài tập 19:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Temkin-Schwartsman để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 1$ .

*Kết quả:*  $K_p = 1 \rightarrow T = 1086,80\text{K}$ .

**Bài tập 20:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Temkin-Schwartsman để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 1$ .

*Kết quả:*  $K_p = 1 \rightarrow T = 883,56\text{K}$ .

### 1.3. PHƯƠNG PHÁP THẾ PHI SAO $\phi^*$

Từ phương trình

$$\Delta G = -RT \ln K_p \quad (1.32)$$

ta suy ra

$$-R \ln K_p = \frac{\Delta G}{T} = \frac{\Delta G - \Delta H_0^0}{T} + \frac{\Delta H_0^0}{T} \quad (1.33)$$

Đặt

$$-\frac{G_T - H_0^0}{T} = \phi^* \quad (1.34)$$

Đây là biểu thức định nghĩa của thế  $\phi^*$  hay thế đẳng áp quy giản. Do đó biểu thức (1.33) có thể viết lại như sau:

$$-R \ln K_p = -\Delta \phi^* + \frac{\Delta H_0^0}{T} \quad (1.35)$$

hay

$$\ln K_p = \frac{1}{1,987} \left( \Delta \phi^* - \frac{\Delta H_0^0}{T} \right) \quad (1.36)$$

Đặc điểm của thế  $\phi^*$  là ít nhạy cảm với nhiệt độ và có thể dễ dàng tính được từ các dữ kiện quang phổ bằng lí thuyết Cơ học thống kê.

Thế  $\phi^*$  có tầm quan trọng lớn, vì từ đó người ta có thể tính được hằng số cân bằng của phản ứng giữa các chất khí theo phương trình (1.36). Ngoài ra sử dụng nó, ta còn có thể tính được các đại lượng quan trọng khác như:

Entropi S:

$$S_T^0 = \phi^* T + T \frac{d\phi^*}{dT}, \quad (1.37)$$

Entanpi H:

$$H_T^0 - H_0^0 = T^2 \frac{d\phi^*}{dT}, \quad (1.38)$$

$$\text{Nhiệt dung } C_p: \quad C_p^0 = 2.T \cdot \frac{d\phi^*}{dT} + T^2 \cdot \frac{d^2\phi^*}{dT^2} \quad (1.39)$$

**Phương pháp tính thế đẳng áp quy giản  $\phi^{*(1)}$  ở các nhiệt độ khác nhau [2].**

Thế đẳng áp quy giản  $\phi^*$  được xác định theo lí thuyết bán thống kê bởi phương trình:

$$\dot{\phi}_T = C_\phi + a \ln T - R \sum_i^{3n-3-m} \ln \left[ 1 - \exp \left( -\frac{hc}{kT} \cdot v_i \right) \right] \quad (1.40)$$

trong đó  $v_i$  là số sóng của bậc tự do dao động i,

$C_\phi$  và a là hằng số cấu trúc nội phân tử, c là tốc độ ánh sáng.

Theo G. E. Stephanik (Tạp chí hoá lí – Liên Xô, 1976) [5], số hạng tổng trong biểu thức (1.40) có thể thay bằng một tích:

$$\sum_i \ln \left[ 1 - \exp \left( -\frac{hc}{kT} v_i \right) \right] = n_{hd} \cdot \ln \left[ 1 - \exp \left( -\frac{hc}{kT} \cdot v_{hd} \right) \right] \quad (1.41)$$

Đặt (1.41) vào (1.40), ta có phương trình để tính thế đẳng áp quy giản  $\phi^*$  của khí ở nhiệt độ bất kì:

$$\dot{\phi}_T = C_\phi + a \cdot \ln T - R \cdot n_{hd} \cdot \ln \left[ 1 - \exp \left( -\frac{hc}{kT} \cdot v_{hd} \right) \right] \quad (1.42)$$

Từ (1.42) cho thấy nếu biết bốn đại lượng  $C_\phi$ , a,  $n_{hd}$ ,  $v_{hd}$  của một chất nào đó, có thể tính được giá trị thế  $\phi^*$  của nó ở nhiệt độ bất kì.

Dựa vào 4 giá trị thế  $\phi^*$  của một chất ở nhiệt độ thấp thường được kê trong các bảng tra cứu có sẵn (xem, chẳng hạn, *Bảng 1.7*), có thể xác định được bốn hằng số trên.

Giả sử ứng với mỗi giá trị nhiệt độ  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_4$  lần lượt có các giá trị  $\dot{\phi}_{T_1}$ ,  $\dot{\phi}_{T_2}$ ,  $\dot{\phi}_{T_3}$ ,  $\dot{\phi}_{T_4}$ . Từ đó ta có thể lập được hệ 4 phương trình sau:

(1) Bài toán tính thế  $\phi^*$  của một chất ở nhiệt độ bất kì xuất phát từ bốn giá trị thế  $\phi^*$  ở bốn nhiệt độ khác nhau (như trình bày ở đây) đã được giải quyết trọn vẹn trong luận văn Cao học Hoá học của Phạm Thị Tâm, khoa Hoá học, DHSP HN, 1991 (xem [2]).

$$\phi_{T_1}^* = C_\phi + a \cdot \ln T_1 - R \cdot n_{hd} \cdot \ln \left[ 1 - \exp \left( -\frac{hc}{kT_1} \cdot v_{hd} \right) \right] \quad (1.43)$$

$$\phi_{T_2}^* = C_\phi + a \cdot \ln T_2 - R \cdot n_{hd} \cdot \ln \left[ 1 - \exp \left( -\frac{hc}{kT_2} \cdot v_{hd} \right) \right] \quad (1.44)$$

$$\phi_{T_3}^* = C_\phi + a \cdot \ln T_3 - R \cdot n_{hd} \cdot \ln \left[ 1 - \exp \left( -\frac{hc}{kT_3} \cdot v_{hd} \right) \right] \quad (1.45)$$

$$\phi_{T_4}^* = C_\phi + a \cdot \ln T_4 - R \cdot n_{hd} \cdot \ln \left[ 1 - \exp \left( -\frac{hc}{kT_4} \cdot v_{hd} \right) \right] \quad (1.46)$$

Để xác định 4 ẩn số  $C_\phi$ ,  $a$ ,  $n_{hd}$ ,  $v_{hd}$ , ta phải giải hệ 4 phương trình (1.43), (1.44), (1.45), (1.46) bằng cách loại dần các biến:

Để loại biến  $C_\phi$  lấy (1.44) trừ (1.43) và (1.46) trừ (1.45)

$$\phi_{T_2}^* - \phi_{T_1}^* = a \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} - R \cdot n_{hd} \cdot \ln \frac{1 - \exp \left( -\frac{S}{T_2} \cdot v_{hd} \right)}{1 - \exp \left( -\frac{S}{T_1} \cdot v_{hd} \right)} \quad (1.47)$$

$$\phi_{T_4}^* - \phi_{T_3}^* = a \cdot \ln \frac{T_4}{T_3} - R \cdot n_{hd} \cdot \ln \frac{1 - \exp \left( -\frac{S}{T_4} \cdot v_{hd} \right)}{1 - \exp \left( -\frac{S}{T_3} \cdot v_{hd} \right)}, \quad (1.48)$$

trong đó S có giá trị bằng  $S = \frac{hc}{k} = 1,4388$ .

Để loại bớt hệ số a, nhân hai vế (1.47) với  $\ln \frac{T_4}{T_3}$  và nhân hai vế (1.48) với  $\ln \frac{T_2}{T_1}$  rồi trừ đi nhau và ta có:

$$\begin{aligned}
J &= (\phi_{T_2}^* - \phi_{T_1}^*). \ln \frac{T_4}{T_3} - (\phi_{T_4}^* - \phi_{T_3}^*). \ln \frac{T_2}{T_1} \\
&= -R.n_{hd} \left[ \ln \frac{T_4}{T_3} \cdot \ln \frac{1 - \exp\left(-\frac{S}{T_2} \cdot v\right)}{1 - \exp\left(-\frac{S}{T_1} \cdot v\right)} - \ln \frac{T_2}{T_1} \cdot \ln \frac{1 - \exp\left(-\frac{S}{T_4} \cdot v\right)}{1 - \exp\left(-\frac{S}{T_3} \cdot v\right)} \right] \quad (1.49)
\end{aligned}$$

Tương tự nếu dùng phương trình (1.45) – (1.44) và (1.46) – (1.43), nhân với các đại lượng loga tương ứng rồi trừ đi nhau như trên đã làm, ta cũng đi đến:

$$\begin{aligned}
I &= (\phi_{T_3}^* - \phi_{T_2}^*). \ln \frac{T_4}{T_1} - (\phi_{T_4}^* - \phi_{T_1}^*). \ln \frac{T_3}{T_2} \\
&= -R.n_{hd} \left[ \ln \frac{T_4}{T_1} \cdot \ln \frac{1 - \exp\left(-\frac{S}{T_3} \cdot v\right)}{1 - \exp\left(-\frac{S}{T_2} \cdot v\right)} - \ln \frac{T_3}{T_2} \cdot \ln \frac{1 - \exp\left(-\frac{S}{T_4} \cdot v\right)}{1 - \exp\left(-\frac{S}{T_1} \cdot v\right)} \right]. \quad (1.50)
\end{aligned}$$

Để loại biến thứ ba –  $n_{hd}$ , chia hai vế biểu thức (1.49) và (1.50) cho nhau:

$$\frac{J}{I} = \frac{\ln \left[ \frac{1 - \exp\left(-\frac{S}{T_2} \cdot v\right)}{1 - \exp\left(-\frac{S}{T_1} \cdot v\right)} \right]^{\ln \frac{T_4}{T_3}} - \ln \left[ \frac{1 - \exp\left(-\frac{S}{T_4} \cdot v\right)}{1 - \exp\left(-\frac{S}{T_3} \cdot v\right)} \right]^{\ln \frac{T_2}{T_1}}}{\ln \left[ \frac{1 - \exp\left(-\frac{S}{T_3} \cdot v\right)}{1 - \exp\left(-\frac{S}{T_2} \cdot v\right)} \right]^{\ln \frac{T_4}{T_1}} - \ln \left[ \frac{1 - \exp\left(-\frac{S}{T_4} \cdot v\right)}{1 - \exp\left(-\frac{S}{T_1} \cdot v\right)} \right]^{\ln \frac{T_3}{T_2}}}. \quad (1.51)$$

Phương trình (1.51) qua phép biến đổi đơn giản dẫn đến:

$$\begin{aligned} & \left( L \ln \frac{T_4}{T_3} + J \cdot \ln \frac{T_3}{T_2} \right) \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{S}{T_1} \cdot v \right) \right) - \left( L \ln \frac{T_4}{T_3} + J \cdot \ln \frac{T_4}{T_1} \right) \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{S}{T_2} \cdot v \right) \right) - \\ & \left( L \ln \frac{T_2}{T_1} - J \cdot \ln \frac{T_4}{T_1} \right) \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{S}{T_3} \cdot v \right) \right) + \left( L \ln \frac{T_2}{T_1} - J \cdot \ln \frac{T_3}{T_2} \right) \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{S}{T_4} \cdot v \right) \right) = 0 \end{aligned} \quad (1.52)$$

Đặt phương trình (1.52) là  $A(v) = 0$ . Đây là phương trình chủ chốt quan trọng nhất chỉ chứa một ẩn số mà ta phải tìm cách giải nó. Sau khi giải phương trình này tìm được  $v$ , ta dễ dàng tính được các ẩn số khác. Cụ thể là:

$$n_{hd} = -\frac{j}{R \left[ \ln \frac{T_4}{T_3} (G_2 - G_1) - \ln \frac{T_2}{T_1} (G_4 - G_3) \right]} \quad (1.53)$$

$$a = \frac{\phi_{T_4}^* - \phi_{T_3}^* + R \cdot n_{hd} \cdot (G_4 - G_3)}{\ln \frac{T_4}{T_3}} \quad (1.54)$$

$$C_\phi = \phi_{T_1}^* - a \cdot \ln T_1 + R \cdot n \cdot G_1 \quad (1.55)$$

trong đó, các hàm  $G_i$  được biểu thị bằng phương trình sau:

$$G_i = \ln \left[ 1 - \exp \left( -\frac{S}{T_i} \cdot v \right) \right]. \quad (1.56)$$

Việc tính giá trị thế quy giản  $\phi^*$  ở nhiệt độ bất kì đòi hỏi phải giải phương trình (1.52) để tìm ra giá trị  $v$ . Đây là phương trình phức tạp chứa cả hàm logarit và hàm mũ. Để tìm nghiệm của nó, ta phải sử dụng một thuật toán chuyên dụng đặc biệt đó là **thuật toán bước lặp giảm dần**<sup>(1)</sup>, khác với các thuật toán kinh điển như các thuật toán dây cung, thuật toán Newton, thuật toán chia đôi khoảng cách, là các thuật toán

(1). Thuật toán **Bước lặp giảm dần**, do chúng tôi đưa ra, lần đầu tiên được trình bày trong [2], năm 1991, sau đó được đăng trong [1]. Để chứng thực hiệu quả của thuật toán này, các bạn đọc có thể tiếp tục áp dụng nó cho các nghiên cứu tương lai của mình.

mà việc thực hiện chúng trước tiên đòi hỏi phải xác định được khoảng chứa nghiệm. Cụ thể là phải xác định được một điểm nằm bên trái và một điểm nằm bên phải nghiệm. Điều kiện này không phải bao giờ cũng có được, bởi vì nhiều phương trình tự biến đổi trong quá trình tính. Thuật toán bước lặp giảm dần cho phép máy tính tự dò lây khoảng chứa nghiệm, rồi từ khoảng này có thể tiến hành các bước xác định nghiệm thông thường, chẳng hạn như các bước của thuật toán chia đôi khoảng cách. Cụ thể là:

– Chọn điểm  $v_1$  (có thể bằng 0) làm điểm xuất phát. Ta xác định giá trị hàm  $A(v_1)$ ; nếu  $A(v_1) = 0$  thì nghiệm phương trình (1.52) là  $v_1$ ; nếu không, lấy tiếp  $v_2 = v_1 + \Delta v$  ( $\Delta v$  gọi là bước lặp của phép tiệm cận nghiệm) và lại xác định  $A(v_2)$ .

– Nếu  $A(v_2) = 0$  thì nghiệm phương trình (1.52) là  $v_2$ ; nếu  $A(v_2) \neq 0$  thì ta so sánh dấu của  $A(v_2)$  với  $A(v_1)$ . Nếu hai đại lượng này cùng dấu tức là  $A(v_2) \cdot A(v_1) > 0$  thì đoạn giữa  $v_1$  và  $v_2$  không chứa nghiệm, lúc đó ta lại tiếp tục lấy điểm thứ ba  $v_3 = v_2 + \Delta v$ , rồi lại so sánh dấu của  $A(v_3)$  với  $A(v_2)$ .

– Cứ tiếp tục như vậy. Giả sử đến  $v_n$  mà giá trị hàm tại đó  $A(v_n)$  trái dấu với  $A(v_{n-1})$  [ $A(v_n) \cdot A(v_{n-1}) < 0$ ] tức là đoạn giữa  $v_n$  và  $v_{n-1}$  chứa nghiệm, lúc đó ta sẽ đổi hướng, tiến ngược trở lại, nhưng, bằng bước lặp nhỏ hơn bước lặp ban đầu hai lần, nghĩa là thực hiện "bước tiến"  $-\frac{\Delta v}{2}$ , để

chuyển sang giá trị  $v_{n+1} = v_n - \frac{\Delta v}{2}$ . Xác định giá trị  $A(v_{n+1})$ , rồi so sánh với  $A(v_n)$ , nếu thấy đổi dấu thì lại tiếp tục lấy  $v_{n+2} = v_{n+1} - (\frac{\Delta v}{2})^2$  rồi lại so sánh dấu của  $A(v_{n+2})$  với  $A(v_{n+1})\dots$

Như vậy mỗi lần vượt qua nghiệm thì "bước tiến" sẽ giảm đi 2 lần và do vậy khoảng cách giữa hai bước kế tiếp (khoảng chứa nghiệm) sẽ giảm dần. Ta sẽ tiến tới giá trị  $v_c$  xác định để cho  $A(v_c) = 0$ , chính xác hơn  $|A(v_c)| < \epsilon$  ( $\epsilon$  là đại lượng dương vô cùng nhỏ cho trước). Tức là ta đã đạt tới nghiệm của phương trình (1.52).

Chương trình tính minh họa cho việc ứng dụng thuật toán bước lặp giảm dần để giải phương trình (1.52) rồi tính thế  $\phi^*$  của chất bất kì (viết

trên ngôn ngữ TP 7.0) được đưa ra ở dưới đây:

```
PROGRAM Tinh_FS;
{$N+,E+}
Const eps=1.E-8; R=1.987; S=1.4388;
Var
  f1,f2,f3,f4,T1,T2,T3,T4,n,Cf,tg1,tg2,v,a,delta_v,f:extended;
  k,T:integer;
Function Ham_a(v:extended): extended;
  var i,j,a1,a2,a3,a4:extended;
  begin
    i:=ln(T4/T1)*(f3-f2)+ln(T2/T3)*(f4-f1);
    j:=ln(T4/T3)*(f2-f1)+ln(T1/T2)*(f4-f3);
    a1:=ln(1-exp(-s*v/T1))*(ln(T4/T3)*i+ln(T3/T2)*j);
    a2:=ln(1-exp(-s*v/T2))*(ln(T3/T4)*i+ln(T1/T4)*j);
    a3:=ln(1-exp(-s*v/T3))*(ln(T1/T2)*i+ln(T4/T1)*j);
    a4:=ln(1-exp(-s*v/T4))*(ln(T2/T1)*i+ln(T2/T3)*j);
    Ham_a:=a1+a2+a3+a4;
  end;
Function G(Ti:extended):extended;
  begin G:=ln(1-exp(-s*v/Ti));end;
{-----}
BEGIN
  Writeln(' NHAP CAC GIA TRI CUA T1,T2,T3,T4,f1,f2,f3,f4 =?');
  Write(' T1 = ');readln(T1); write(' f1 = ');readln(f1);
  Write(' T2 = ');readln(T2); write(' f2 = ');readln(f2);
  Write(' T3 = ');readln(T3); write(' f3 = ');readln(f3);
  Write(' T4 = ');readln(T4); write(' f4 = ');readln(f4);
  v:=100; delta_v:=50; tg1:=Ham_a(v);
  While abs(tg1) >= eps do
    begin
      tg2:=tg1; v:=v+delta_v; tg1:=Ham_a(v);
```

```

    if tg1/tg2<0 then delta_v:=-delta_v/2;
end;
Writeln(v);
n:=-(ln(T4/T3)*(f2-f1)+ln(T1/T2)*(f4-f3))/((ln(T4/T3)*(G(T2)-G(T1))+ln(T1/T2)*(G(T4)-G(T3)))*R);
a:= ((f4-f3)+R*n*(G(T4)-G(T3)))/ln(T4/T3);
cf:= f1-ln(T1)*a+R*n*G(T1);
For k:=0 to 26 do
begin
T:=400+k*100;
f:=cf+ln(T)*a-G(T)*R*n;
writeln(' GIA TRI THE PHI SAO O '.T:4,'(K) = ',f:6:3);
if (k mod 10 = 0) then readln;
end;
Readln;
END.

```

Trên đây là nội dung chính của phương pháp thế  $\phi^*$ .

Sau đây là ví dụ và chương trình tính nhằm minh họa việc áp dụng phương pháp thế  $\phi^*$  để tính hằng số cân bằng của các phản ứng.

**Ví dụ 5:** Tính  $\lg K_p$  của phản ứng  $H_2O \rightleftharpoons H_2 + \frac{1}{2}O_2$  ở các nhiệt độ 400, 500, 600,..., 3000K.

**Giải:** Chương trình được viết như sau:

```

PROGRAM FS_LgKp_H2O; { Phản ứng H2O=H2+1/2*O2 ;
{$N+,E+}
Const eps=1.E-8; R=1.987; S=1.4388; delta_H=57107;
T1=400; T2=800; T3=1200; T4=1500;
f1:array[1..3] of extended=(39.505,26.422,44.112);
f2:array[1..3] of extended=(45.128,31.186,49.044);
f3:array[1..3] of extended=(48.593,34.010,52.077);

```

```

f4:array[1..3] of extended=(50.598.35.590.53.808);
Var m:integer; LgKp,T: extended;
Function Ham_a(v:extended;k:integer):extended;
var I,J,a1,a2,a3,a4:extended;
begin
  i:=ln(T4/T1)*(f3[k]-f2[k])+ln(T2/T3)*(f4[k]-f1[k]);
  j:=ln(T4/T3)*(f2[k]-f1[k])+ln(T1/T2)*(f4[k]-f3[k]);
  a1:=ln(1-exp(-s*v/T1))*(ln(T4/T3)*i+ln(T3/T2)*j);
  a2:=ln(1-exp(-s*v/T2))*(ln(T3/T4)*i+ln(T1/T4)*j);
  a3:=ln(1-exp(-s*v/T3))*(ln(T1/T2)*i+ln(T4/T1)*j);
  a4:=ln(1-exp(-s*v/T4))*(ln(T2/T1)*i+ln(T2/T3)*j);
  Ham_a:=a1+a2+a3+a4;
end;
Function Lg_Kp(T:extended): extended;
var
  n,cf,tg1,tg2,v,a,delta_v,delta_f:extended;
  k:integer;
  f:array[1..3] of extended;
function G(Ti:extended):extended;
begin G:=ln(1-exp( s*v/Ti)); end;
begin
  for k:=1 to 3 do
    begin
      begin
        begin
          v:=100; delta_v:=50; tg1:=Ham_a(v,k);
          while abs(tg1) >= eps do
            begin
              tg2:=tg1; v:=v+delta_v; tg1:=Ham_a(v,k);
              if tg1/tg2<0 then delta_v:=-delta_v/2;
            end;
          n:=-(ln(T4/T3)*(f2[k]-f1[k])+ln(T1/T2)*(f4[k]-f3[k]))/
        end;
      end;
    end;
  end;

```

```

((ln(T4/T3)*(G(T2)-G(T1))+ln(T1/T2)*(G(T4)
G(T3)))*R);
a:= ((f4[k]-f3[k])+R*n*(G(T4)-G(T3)))/ln(T4/T3);
cf:= f1[k]-ln(T1)*a+R*n*G(T1);
end;
f[k]:=cf+ln(T)*a-G(T)*R*n;
end;
delta_f:=- f[1] + f[2] + 0.5*f[3];
lg_Kp:=(delta_f - (delta_H/T))/4.576;
end;

BEGIN
Writeln('Bai: H2O=H2+1/2*O2 ':38);
Writeln('KET QUA THEO PHUONG PHAP THE PHI SAO
':46);writeln;
For m:= 3 to 16 do
begin
T:= m*100;
write('LgKp('.T:4:0,'K) = ', Lg_Kp(T):8:4);
writeln(",'LgKp('.(T+1400):4:0,'K)=' , Lg_Kp(T+1400):8:4);
end;
Readln;
END.

```

*Kết quả :* (do máy tính in ra ở dạng số thực dấu phẩy động)

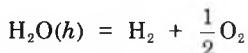
Bai: H2O=H2+1/2\*O2

KET QUA TINH LgKp THEO PHUONG PHAP THE PHI SAO:

LgKp(300K) = -39.7849	LgKp(1700K) = -4.6906
LgKp(400K) = -29.2383	LgKp(1800K) = -4.2604
LgKp(500K) = -22.8844	LgKp(1900K) = -3.8747
LgKp(600K) = -18.6316	LgKp(2000K) = -3.5271
LgKp(700K) = -15.5824	LgKp(2100K) = -3.2120

LgKp(800K) = -13.2875	LgKp(2200K) = -2.9251
LgKp(900K) = -11.4968	LgKp(2300K) = -2.6627
LgKp(1000K) = -10.0600	LgKp(2400K) = -2.4218
LgKp(1100K) = -8.8812	LgKp(2500K) = -2.1999
LgKp(1200K) = -7.8963	LgKp(2600K) = -1.9947
LgKp(1300K) = -7.0610	LgKp(2700K) = -1.8044
LgKp(1400K) = -6.3434	LgKp(2800K) = -1.6275
LgKp(1500K) = -5.7201	LgKp(2900K) = -1.4625
LgKp(1600K) = -5.1737	LgKp(3000K) = -1.3083.

Ví dụ 6: Tính nhiệt độ tại đó hằng số cân bằng của phản ứng sau:



có giá trị  $K_p = 10^{-10}$ .

*Giải:*

```
PROGRAM FS_H2O_N; { Phản ứng H2O=H2+1/2*O2 }
{$N+,E+}
Const eps=1.E-8;R=1.987;S=1.4388; delta_H=57107;
T1=400; T2=800; T3=1200; T4=1500;
f1:array[1..3] of extended=(39.505,26.422,44.112);
f2:array[1..3] of extended=(45.128,31.186,49.044);
f3:array[1..3] of extended=(48.593,34.010,52.077);
f4:array[1..3] of extended=(50.598,35.590,53.808);
Var tg3,tg4,LgKp,T,delta_T: extended;
{-----}
Function Ham_a(v:extended;k:integer):extended;
  var I,J,a1,a2,a3,a4:extended;
begin
  i:=ln(T4/T1)*(f3[k]-f2[k])+ln(T2/T3)*(f4[k]-f1[k]);
  j:=ln(T4/T3)*(f2[k]-f1[k])+ln(T1/T2)*(f4[k]-f3[k]);
  a1:=ln(1-exp(-s*v/T1))*(ln(T4/T3)*i+ln(T3/T2)*j);
```

```

a2:=ln(1-exp(-s*v/T2))*(ln(T3/T4)*i+ln(T1/T4)*j);
a3:=ln(1-exp(-s*v/T3))*(ln(T1/T2)*i+ln(T4/T1)*j);
a4:=ln(1-exp(-s*v/T4))*(ln(T2/T1)*i+ln(T2/T3)*j);
Ham_a:=a1+a2+a3+a4;
end;
Function Lg_Kp(T:extended): extended;
var
n.cf.tg1.tg2.v.a.delta_v.delta_f:extended;
k:integer;
f:array[1..3] of extended;
function G(Ti:extended):extended;
begin G:=ln(1-exp(-s*v/Ti)); end;
begin
for k:=1 to 3 do
begin
begin
begin
v:=100; delta_v:=50; tg1:=Ham_a(v,k);
while abs(tg1) >= eps do
begin
tg2:=tg1; v:=v+delta_v; tg1:=Ham_a(v,k);
if tg1/tg2<0 then delta_v:=-delta_v/2;
end;
n:=-(ln(T4/T3)*(f2[k]-f1[k])+ln(T1/T2)*(f4[k]-f3[k]))/
((ln(T4/T3)*(G(T2)-G(T1))+ln(T1/T2)*(G(T4)-
G(T3)))*R;
a:= ((f4[k]-f3[k])+R*n*(G(T4)-G(T3)))/ln(T4/T3);
cf:= f1[k]-ln(T1)*a+R*n*G(T1);
end;
f[k]:=cf+ln(T)*a-G(T)*R*n;
end;
delta_f:= f[1] + f[2] + 0.5*f[3];

```

```

lg_Kp:=(delta_f - (delta_H/T))/4.576;
end;

{-----}
BEGIN
Writeln('Bai: H2O=H2+1/2*O2 ':38);
Writeln('BAI TOAN NGUOC THEO PHUONG PHAP THE PHI
SAO::46);writeln;
Write(' Nhap gia tri LgKp = ');readln(LgKp);
T:=50; delta_T:=50; tg3:=Lg_Kp(T)-LgKp;
While abs(tg3) >= eps do
begin
tg4:=tg3; T:=T+delta_T; tg3:=Lg_Kp(T)-LgKp;
if tg3*tg4<0 then delta_T:=-delta_T/2;
end;
Writeln('LgKp = ', LgKp:8:4,' ----> T = ',T:5:2,'K');
Readln;
END.

```

Kết quả: Giá trị của T để  $\lg K_p = -10$  là 1004,66K.

Bảng 1.7. Các giá trị  $-\frac{G^0 - H_f^0}{T}$  và  $\Delta H_f^0$  của graphit và một vài khí

Các chất	T							$\Delta H_f^0$ kcal/mol
	298,16	400	600	800	1000	1200	1500	
C	0,5172	0,8245	1,477	2,138	2,771	3,365	4,181	0
CO	40,350	42,393	45,222	47,254	48,860	50,194	51,864	-27,202
CO <sub>2</sub>	43,555	45,828	49,238	51,895	54,109	56,019	58,481	-93,969
COS	47,39	49,81	53,50	55,37	58,75	60,79	63,40	-22,2
CS <sub>2</sub>	48,28	50,90	54,89	57,97	60,51	62,57	65,44	-3,6
Cl <sub>2</sub>	45,951	48,148	51,297	53,614	55,453	56,979	58,870	0

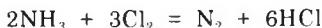
Các chất	T							\H^o kcal/mol
	298,16	400	600	800	1000	1200	1500	
HCl	37,734	39,771	42,588	44,597	46,171	47,472	49,096	-21,984
H <sub>2</sub>	24,423	26,422	29,203	31,186	32,738	34,012	35,590	0
H <sub>2</sub> O	37,165	39,505	42,766	45,128	47,010	48,593	50,598	57,107
H <sub>2</sub> S	41,17	43,52	46,85	49,31	51,29	52,99	55,16	19,53
NH <sub>3</sub>	37,958	40,362	43,822	46,461	48,659	50,574	53,086	-9,362
N <sub>2</sub>	38,817	40,861	43,688	45,711	47,306	48,629	50,284	0
NO	42,980	45,134	48,090	50,202	51,864	53,245	54,964	21,477
NO <sub>2</sub>	49,14	51,58	55,13	57,83	60,05	61,96	64,38	8,586
O <sub>2</sub>	42,061	44,112	46,968	49,044	50,697	52,077	53,808	0
SO <sub>2</sub>	50,84	53,38	57,11	59,96	62,30	64,30	66,84	85,746
SO <sub>3</sub>	51,87	54,74	59,26	62,94	66,08	68,83	72,40	-108,49
S <sub>2</sub>	47,33	49,47	52,52	54,78	56,57	58,06	59,92	0
CH <sub>4</sub>	36,46	38,86	42,39	45,21	47,65	49,86	52,84	-15,987
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	39,98	42,45	46,31	49,40	52,01	54,28	52,23	54,329
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	43,98	46,61	50,70	54,19	57,29	60,12	64,94	14,522
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	45,27	48,24	53,08	57,29	61,11	64,63	69,46	-16,517
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> propadien	48,18	51,35	56,55	61,00	64,94	68,50	73,29	47,70
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> propilen	52,95	56,39	62,05	67,04	71,57	75,73	81,43	8,468
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> propan	52,73	56,48	62,93	68,74	74,10	79,07	85,86	19,482
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> butadien-1, 3	57,11	61,21	68,10	74,11	79,52	84,47	91,18	42,00
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> 1-butene	59,25	63,64	71,14	72,82	83,93	89,55	97,27	4,96
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	56,47	60,90	68,42	75,15	81,29	86,94	94,66	0,98

Các chất	T							$\Delta H_0^\theta$ kcal/mol
	298,16	400	600	800	1000	1200	1500	
<i>iso</i> -buten								
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> <i>cis</i> -buten-2	58,67	62,89	69,94	76,30	82,17	87,62	95,12	3,48
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> <i>trans</i> -2-buten	56,80	61,31	68,84	75,53	81,62	87,22	94,91	2,24
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> <i>n</i> -butan	58,54	63,51	72,01	79,63	86,60	93,08	101,95	-23,67
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> <i>iso</i> -butan	56,08	60,72	68,95	76,45	83,38	89,80	98,64	-25,30
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> <i>n</i> -pentan	64,52	70,57	80,96	90,31	93,87	106,83	117,72	-27,23
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> <i>iso</i> -pentan	64,36	70,07	80,12	89,44	97,96	105,87	116,78	-28,81
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> <i>neo</i> -pentan	56,36	61,93	71,96	81,27	89,9	97,92	108,91	-31,30
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	52,93	56,69	63,70	70,34	76,57	82,40	90,45	24,00
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> <i>n</i> -hexan	70,62	77,75	90,06	101,14	111,31	120,74	133,64	-30,94
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	55,39	58,59	63,79	68,23	72,16	75,73	80,53	-14,55
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	54,27	58,11	64,43	69,84	74,65	79,02	84,92	-52,26

Bảng 1.7 này lấy từ bảng 33 trang 516 của [4].

## CÁC BÀI TẬP ÚNG DỤNG PHƯƠNG PHÁP THẾ PHI SAO ( $\phi^*$ )

**Bài tập 1:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp thế  $\phi^*$  để tính hằng số cân bằng của phản ứng



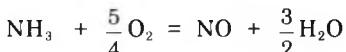
ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

Kết quả:  $\lg K_p(1000\text{K}) = 37.9873;$

$\lg K_p(2000\text{K}) = 26.0854;$

$\lg K_p(3000\text{K}) = 22.1378.$

**Bài tập 2:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp thế  $\phi^*$  để tính hằng số cân bằng của phản ứng



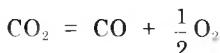
ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

Kết quả:  $\lg K_p(1000\text{K}) = 14.2428;$

$\lg K_p(2000\text{K}) = 8.2760;$

$\lg K_p(3000\text{K}) = 6.2231.$

**Bài tập 3:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp thế  $\phi^*$  để tính hằng số cân bằng của phản ứng



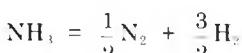
ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

Kết quả:  $\lg K_p(1000\text{K}) = -10.1985;$

$\lg K_p(2000\text{K}) = -2.8606;$

$\lg K_p(3000\text{K}) = -0.4543.$

**Bài tập 4:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp thế  $\phi^*$  để tính hằng số cân bằng của phản ứng



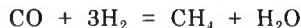
ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

Kết quả:  $\lg K_p(1000K) = 3,2201$ ;

$\lg K_p(2000K) = 4,6892$ ;

$\lg K_p(3000K) = 5,1778$ .

**Bài tập 5:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp thế phi sao để tính hằng số cân bằng của phản ứng



ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

Kết quả:  $\lg K_p(1000K) = -1,4217$ ;

$\lg K_p(2000K) = -7,3607$ ;

$\lg K_p(3000K) = -9,3231$ .

**Bài tập 6:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp thế phi sao để tính hằng số cân bằng của phản ứng



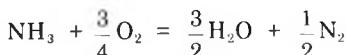
ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

Kết quả:  $\lg K_p(1000K) = 41,8003$ ;

$\lg K_p(2000K) = 20,8026$ ;

$\lg K_p(3000K) = 13,7022$ .

**Bài tập 7:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp thế phi sao để tính hằng số cân bằng của phản ứng



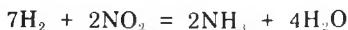
ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

Kết quả:  $\lg K_p(1000K) = 18,3101$ ;

$\lg K_p(2000K) = 9,9798$ ;

$\lg K_p(3000K) = 7,1403$ .

**Bài tập 8:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp thế phi sao để tính hằng số cân bằng của phản ứng



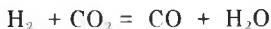
ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

Kết quả:  $\lg K_p(1000\text{K}) = 43.7957$ :

$$\lg K_p(2000\text{K}) = 13.0495;$$

$$\lg K_p(3000\text{K}) = 2.6851.$$

**Bài tập 9:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp thế phi sao để tính hằng số cân bằng của phản ứng



ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

Kết quả:  $\lg K_p(1000\text{K}) = -0.1384$ :

$$\lg K_p(2000\text{K}) = 0.6665;$$

$$\lg K_p(3000\text{K}) = 0.8540.$$

**Bài tập 10:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp thế phi sao để tính hằng số cân bằng của phản ứng



ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

Kết quả:  $\lg K_p(1000\text{K}) = -0.9114$ :

$$\lg K_p(2000\text{K}) = -4.0838;$$

$$\lg K_p(3000\text{K}) = -5.2382.$$

## CÁC BÀI TOÁN TÍNH NGƯỢC

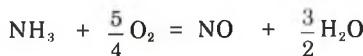
**Bài tập 11:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp thế  $\phi^*$  để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 10^{48}$ .

Kết quả:  $K_p = 10^{48} \rightarrow T = 999.47\text{K}$ .

**Bài tập 12:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp thế  $\phi^*$  để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 10^{14}$ .

*Kết quả:*  $K_p = 10^{14} \rightarrow T = 1020,99\text{K}$ .

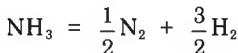
**Bài tập 13:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp thế phi sao để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 10^{-10}$ .

*Kết quả:*  $K_p = 10^{-10} \rightarrow T = 1013,63\text{K}$ .

**Bài tập 14:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp thế phi sao để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 1$ .

*Kết quả:*  $K_p = 1 \rightarrow T = 458,29\text{K}$ .

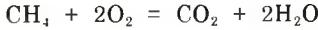
**Bài tập 15:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp thế phi sao để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 1$ .

*Kết quả:*  $K_p = 1 \rightarrow T = 892,06\text{K}$ .

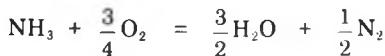
**Bài tập 16:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp thế phi sao để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 10^{40}$ .

*Kết quả:*  $K_p = 10^{40} \rightarrow T = 1044,97\text{K}$ .

**Bài tập 17:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp thế phi sao để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 10^{18}$ .

*Kết quả:*  $K_p = 10^{18} \rightarrow T = 1019.11\text{K}$ .

**Bài tập 18:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp thế phì sao để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 10^{40}$ .

*Kết quả:*  $K_p = 10^{40} \rightarrow T = 1066.33\text{K}$ .

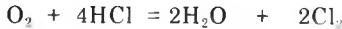
**Bài tập 19:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp thế phì sao để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 1$ .

*Kết quả:*  $K_p = 1 \rightarrow T = 1083.93\text{K}$ .

**Bài tập 20:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp thế phì sao để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 1$ .

*Kết quả:*  $K_p = 1 \rightarrow T = 871.64\text{K}$ .

## **Tài liệu tham khảo chương 1**

- [1] **Tran Vinh Quy, Do Van Khang.** *A mathematical method of chemical equilibrium at high temperature.* Tuyển tập báo cáo toàn văn hội nghị khoa học kỉ niệm 20 ngày thành lập Viện Công nghệ Thông tin, Hà Nội, 1996.
- [2] **Phạm Thị Tâm.** *Luận văn cao học Hoá học.* Khoa Hoá học, ĐHSP HN, tháng 11 năm 1991.
- [3] **И. С. КУЛИКОВ.** *термодинамика окислов.* "металлургия", москва, 1986.
- [4] **М. Х. КАРАПЕТЬЯНЦ.** *химическая термодинамика.* "химия", москва, 1975.
- [5] **Г. Е. СТЕФАНИК.** *журнал физической химии.* 12, 1976.



## **Chương 2**

# **PHƯƠNG PHÁP CƠ HỌC THỐNG KÊ XÁC ĐỊNH HẰNG SỐ CÂN BẰNG HÓA HỌC**

Phương pháp Cơ học thống kê xác định hằng số cân bằng chỉ dựa vào các hằng số cấu trúc đơn giản của phân tử, thu được từ những dữ kiện quang phổ thực nghiệm chứ không dựa vào các đại lượng nhiệt động như các phương pháp đã trình bày.

### **II.1. SƠ LƯỢC VỀ LÍ THUYẾT CƠ HỌC THỐNG KÊ**

**Cơ học thống kê** là môn khoa học nghiên cứu tính chất của các hệ vĩ mô xuất phát từ các mô hình cấu trúc của các phân tử vi mô (nguyên tử, ion, phân tử...) và các định luật động lực cơ bản kết hợp với việc sử dụng các luận điểm cơ sở của lí thuyết xác suất [3].

Cơ học thống kê là lí thuyết cấu trúc vi mô và mô hình của hình thức chuyển động nhiệt của vật chất [5].

Phương pháp cơ bản của Cơ học thống kê cổ điển (phương pháp Gibbs) là thay việc khảo sát sự biến đổi của hệ đã cho theo thời gian bằng việc khảo sát một tập hợp nhiều hệ tương tự với hệ đã cho (hay còn gọi là một tập hợp thông kê). Khi đó, trị trung bình theo thời gian của đại lượng nào đó sẽ được thay bằng trị trung bình theo tập hợp thông kê. Điều đó có nghĩa là: Thay cho việc đo một đại lượng vĩ mô, như áp suất chẳng hạn, ở các thời điểm khác nhau rồi lấy trị trung bình (trung bình theo thời gian), ta chỉ cần đo áp suất của các hệ khác nhau trong tập hợp tại thời điểm bất kì rồi lấy trung bình theo tập hợp đó.

Như vậy phương pháp cơ bản của Cơ học thống kê cổ điển là phải tìm được trị trung bình theo tập hợp của các đại lượng nghiên cứu. Muốn vậy ta phải tìm mật độ xác suất (hay hàm phân bố) của hệ theo tập hợp mà trạng thái của chúng được biểu diễn bằng các điểm trong không gian pha.

## **Không gian pha**

*Không gian pha* là không gian hình học tương tự 6N chiều mà các toạ độ của nó là 6N biến chính tắc  $X_1, X_2, \dots, X_{6N}$  (trong đó N là số hạt trong hệ;  $X_1, X_2, \dots, X_{6N}$  là kí hiệu của các toạ độ không gian và xung lượng của các phần tử của hệ  $q_1, q_2, \dots, q_{3N}, p_1, p_2, \dots, p_{3N}$ ).

*Điểm pha* là điểm trong không gian pha – tập hợp các giá trị của tất cả 6N biến chính tắc. Điểm pha xác định trạng thái vi mô của hệ.

Quỹ đạo pha là đường cong mà điểm pha chuyển động vạch ra khi trạng thái của hệ biến đổi theo thời gian.

## **Mật độ xác suất**

Người ta không thể xác định cụ thể điểm pha tức là cho giá trị của tất cả 6N biến chính tắc  $X$  mà thường xác định mật độ xác suất  $w(X_1, X_2, \dots, X_{6N}, t)$  của các biến chính tắc ứng với điểm pha đó là bao nhiêu.

$$w(X) = w(X_1, X_2, \dots, X_{6N})$$

được gọi là *mật độ xác suất của điểm pha X* hay còn gọi là *hàm phân bố pha*.

Biết mật độ xác suất (hay hàm phân bố pha), ta có thể tính được xác suất tìm thấy hệ trong một thể tích pha xác định, cụ thể là:  $w(X)dX$  xác định xác suất tìm thấy hệ trong phần tử thể tích pha  $dX$  gần điểm  $X$ . Do đó, xác suất để hệ tồn tại trong toàn không gian pha là:

$$\int_{(X)} w(X)dX = 1 \quad (2.1)$$

Đây chính là điều kiện chuẩn hóa của hàm phân bố.

Biết hàm phân bố  $w(X)$  có thể tìm được giá trị trung bình theo pha (trung bình thống kê) của đại lượng vật lí bất kì nhờ công thức:

$$\bar{F} = \int_{(X)} F(X)w(X)dX \quad (2.2)$$

## **Hàm phân bố của các hệ cân bằng. Tích phân thống kê hay tích phân trạng thái**

Đối với các hệ cân bằng nhiệt động, hàm phân bố pha chỉ là hàm của năng lượng (hay của Hamintonian H):

$$w(X) = f [H(X, a)] \quad (2.3)$$

Xuất phát từ kết luận trên, ta có thể giải quyết vấn đề cơ bản của Cơ học thống kê là xác định biểu thức cụ thể của hàm phân bố  $w(X)$  đối với những hệ cân bằng nhiệt động khác nhau.

### 1. Hàm phân bố của hệ đoạn nhiệt

Trước tiên ta xét đối với hệ đoạn nhiệt, là hệ không trao đổi năng lượng với bên ngoài khi các thông số ngoại không đổi. Đối với hệ này, năng lượng là một hằng số:  $H(X, a) = E = \text{const}$ .

Hàm phân bố của nó có dạng:

$$w(X) = \frac{1}{\Omega(E, a)} \delta\{E - H(X, a)\} \quad (2.4)$$

trong đó:

$H$  là hàm Haminton, là hàm của các biến chính tắc  $X$  và thông số ngoại  $a$ ;

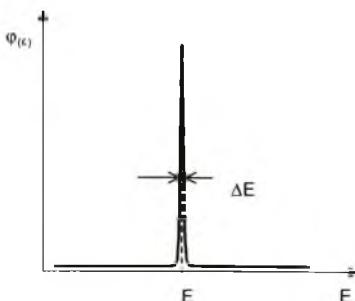
$\Omega(E, a)$  là thửa số chuẩn hoá;

$\delta\{E - H(X, a)\}$  là hàm  $\delta$ -Dirac.

Ta gọi hàm phân bố này là **hàm phân bố vi chính tắc**. Do tính chất của hàm  $\delta$ -Dirac:

$$\delta\{\varepsilon - E\} = \begin{cases} 0 & \text{khi } \varepsilon \neq E \\ +\infty & \text{khi } \varepsilon = E \end{cases}$$

cho nên hàm phân bố vi chính tắc là hàm mà đồ thị của nó có dạng hình kim tại chính giá trị năng lượng  $E$ .



### 2. Hàm phân bố đối với hệ đẳng nhiệt

Giả sử có hai hệ cô lập với nhau, nhưng chúng cùng nằm trong tiếp xúc nhiệt với một nguồn nhiệt chung. Hai hệ này được coi là độc lập thống kê với nhau. Các hàm phân bố tương ứng của từng hệ  $w_1(X_1)$ ,  $w_2(X_2)$  sẽ phụ thuộc vào năng lượng của từng hệ.

$$w_1(X_1) = \varphi_1[H_1(X_1)]; \quad w_2(X_2) = \varphi_2[H_2(X_2)] \quad (2.5)$$

Hàm phân bố của hệ "lớn" bao gồm hai hệ "con" này là:

$$w_{12}(X) = F[H_1(X_1) + H_2(X_2)] \quad (2.6)$$

Vì hai hệ con đó là độc lập thống kê với nhau, theo định lí nhân xác suất, ta có biểu thức:

$$w_{12} = w_1(X_1) \cdot w_2(X_2) \quad (2.7)$$

Đặt (2.5) và (2.6) vào (2.7):

$$F[H_1(X_1) + H_2(X_2)] = \varphi_1[H_1(X_1)] + \varphi_2[H_2(X_2)] \quad (2.8)$$

Từ đó, bằng cách lấy logarit và sau đó lấy đạo hàm (2.8), ta được:

$$\begin{aligned} & \frac{F'[H_1(X_1) + H_2(X_2)]}{F[H_1(X_1) + H_2(X_2)]} d(H_1 + H_2) \\ &= \frac{\varphi'_1[H_1(X_1)]}{\varphi_1[H_1(X_1)]} dH_1 + \frac{\varphi'_2[H_2(X_2)]}{\varphi_2[H_2(X_2)]} dH_2 \end{aligned} \quad (2.9)$$

Để hai vế của phương trình (2.9) đều có cùng thừa số chung  $dH_1 + dH_2 = d(H_1 + H_2)$  và do vậy chúng bằng nhau đối mọi với giá trị  $dH_1$  và  $dH_2$  bất kì thì phải có:

$$\frac{F'[H_1 + H_2]}{F[H_1 + H_2]} = \frac{\varphi'_1[H_1]}{\varphi_1[H_1]} = \frac{\varphi'_2[H_2]}{\varphi_2[H_2]} = -\beta = \text{const} \quad (2.10)$$

Tổng quát đặt  $\frac{\varphi'(H)}{\varphi(H)} = -\beta$  suy ra:

$$\frac{d \ln[\varphi(H)]}{dH} = -\beta \quad (2.11)$$

hay

$$\int d \ln[\varphi(H)] = \int -\beta dH + \text{const.}$$

Do đó ta có:

$$\begin{aligned} \ln[\varphi(H)] &= -\beta H + \ln D \quad (\text{đặt const} = \ln D) \\ \varphi(H) &= D \cdot e^{-\beta H} \end{aligned} \quad (2.12)$$

Nếu ta đặt

$$\beta = \frac{1}{\theta} \text{ và } D = e^{\frac{\psi}{\theta}} \quad (2.13)$$

thì biểu thức (2.12) có thể viết lại như sau:

$$w(X) = \varphi(H) = \exp\left(\frac{\psi(\theta, a) - H(X, a)}{\theta}\right) \quad (2.14)$$

Đây là **phân bố chính tắc Gibbs**. Thông số  $\theta$  là môđun của phân bố chính tắc. Có thể chứng minh được  $\theta$  có tính chất của nhiệt độ và  $\psi(\theta, a)$  chính là năng lượng tự do.

Từ điều kiện chuẩn hoá  $\int_{(X)} \varphi(H) dX = 1$

hay  $e^{\frac{\psi(\theta, a)}{\theta}} \int_{(X)} e^{-\frac{H(X, a)}{\theta}} dX = 1$

ta rút ra được

$$\psi(\theta, a) = -\theta \ln Z(\theta, a). \quad (2.15)$$

trong đó đại lượng:

$$Z(\theta, a) = \int_{(X)} e^{-\frac{H(X, a)}{\theta}} dX \quad (2.16)$$

được gọi là **tích phân thống kê** hay tích phân trạng thái. Nó đóng vai trò đặc biệt quan trọng trong Cơ học thống kê vì nhờ nó ta có thể nhận được tất cả các thông số nhiệt động đặc trưng cho hệ.

### Tổng trạng thái hay tổng thống kê

Khi khảo sát hệ lượng tử ta cũng cần phải biết định luật phân bố xác suất của các trạng thái riêng lẻ. Lập luận giống như trong Cơ học thống kê cổ điển đối với hệ đẳng nhiệt, xác suất của trạng thái có năng lượng  $E_k$  là:

$$w_k = e^{\frac{\psi - E_k}{\theta}} \quad (2.17)$$

Đây là **phân bố chính tắc lượng tử** được viết dôi với hệ có các mức năng lượng không suy biến. Trong trường hợp mức năng lượng  $E_k$  là suy biến nghĩa là mức này bao hàm nhiều trạng thái lượng tử khác nhau thì  $w_k$  viết dưới dạng:

$$w_k = e^{\frac{\psi - E_k}{\theta}} \cdot g_k \quad (2.18)$$

trong đó  $g_k$  là hệ số suy biến;  $\psi$  là năng lượng tự do. Đại lượng này xác định từ điều kiện chuẩn hóa ( $\sum_k w_k = 1$ )

$$\psi = -\theta \cdot \ln Z$$

trong đó:

$$Z = \sum_{k=0}^{\infty} g_k e^{-\frac{E_k}{\theta}} \quad (2.19)$$

được gọi là **tổng thống kê** hay **tổng trạng thái**.

Z đóng vai trò rất quan trọng, vì từ Z có thể tính được tất cả các đại lượng nhiệt động đặc trưng cho hệ.

## II.2. ÁP DỤNG LÝ THUYẾT CƠ HỌC THỐNG KÊ TÍNH HÀNG SỐ CÂN BẰNG HOÁ HỌC

Tổng thống kê của tập hợp  $N_i$  phân tử của cấu tử i là:

$$Z_i = \frac{z_i^{N_i}}{N_i!} \quad (2.20)$$

với  $z_i$  là tổng thống kê của một phân tử của cấu tử i. Biểu thức  $N_i!$  ở mẫu số của (2.20) được đưa vào để tính đến sự giống nhau của  $N_i$  phân tử (sự hoán vị vị trí của các hạt này không làm thay đổi Z của tập hợp).

Tổng thống kê của hỗn hợp khí gồm nhiều cấu tử sẽ là:

$$Z = \prod_i Z_i = \prod_i \frac{z_i^{N_i}}{N_i!} \quad (2.21)$$

Lấy logarit hai vế ta được:

$$\ln Z = \sum_i [N_i \ln z_i - \ln(N_i !)]$$

Sử dụng công thức gần đúng Stirling đối với  $\ln(N_i !)$ :

$$\ln(N_i !) = N_i \ln N_i - N_i$$

ta đi đến:

$$\ln Z = \sum_i [N_i \ln z_i - N_i \ln N_i + N_i]. \quad (2.22)$$

## 1. Hoá thế theo Cơ học thống kê

### 1.1. Định nghĩa hoá thế

Hoá thế  $\mu_i$  của cấu tử  $i$  có thể định nghĩa bằng biểu thức:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} \quad (2.23)$$

Vậy, hoá thế cấu tử  $i$  trong hệ khảo sát là đạo hàm riêng của hàm Helmholtz (hay năng lượng tự do) của hệ lấy theo số mol của cấu tử  $i$  trong điều kiện nhiệt độ, thể tích và số mol của các cấu tử khác cấu tử  $i$  của hệ không đổi.

Hoá thế cũng có thể biểu thị qua đạo hàm theo số hạt  $N_i$ . Khi đó ta có:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} \quad (2.24)$$

trong đó  $N_i$  là số hạt (phân tử) của cấu tử  $i$ .

### 1.2. Biểu thức hoá thế theo Cơ học thống kê

Theo (2.22), năng lượng tự do của hỗn hợp khí là:

$$F = \sum_i F_i = -kT \ln Z = -kT \sum_i (N_i \ln z_i - N_i \ln N_i + N_i) \quad (2.25)$$

Lấy đạo hàm hai vế của (2.25) theo  $N_i$  ta được:

$$\frac{\partial F}{\partial N_i} = -kT \ln z_i + kT \ln N_i = -kT \ln \frac{z_i}{N_i} \quad (2.26)$$

Do vậy, ta được biểu thức hoá học của cầu tự i theo Cơ học thống kê là:

$$\mu_i = -kT \ln \frac{z_i}{N_i} \quad (2.27)$$

## 2. Tính hằng số cân bằng

Xét phản ứng hoá học xảy ra trong hỗn hợp khí lí tưởng:



áp dụng điều kiện cân bằng của nhiệt động học

$$(dG)_{T,P} = \sum_i \mu_i dN_i = 0,$$

để ý đến hệ thức

$$\frac{dN_A}{v_A} = \frac{dN_B}{v_B} = \frac{dN_C}{v_C} = \frac{dN_D}{v_D} = d\chi$$

sau khi đặt  $dN_i = v_i d\chi$  vào điều kiện cân bằng của nhiệt động học rồi giản ước thừa số chung  $d\chi$ , ta nhận được phương trình biểu thị điều kiện cân bằng hoá học ở dạng đơn giản:

$$v_A \mu_A + v_B \mu_B = v_C \mu_C + v_D \mu_D. \quad (2.28)$$

Đặt các giá trị của  $\mu_i$  theo (2.27) vào (2.28) được:

$$v_A \ln \frac{z_A}{N_A} + v_B \ln \frac{z_B}{N_B} = v_C \ln \frac{z_C}{N_C} + v_D \ln \frac{z_D}{N_D} \quad (2.29)$$

và từ đây ta nhận được:

$$\ln \frac{Z_A^{v_A} Z_B^{v_B}}{N_A^{v_A} N_B^{v_B}} = \ln \frac{Z_C^{v_C} Z_D^{v_D}}{N_C^{v_C} N_D^{v_D}}$$

hay  $\ln \frac{N_C^{v_C} N_D^{v_D}}{N_A^{v_A} N_B^{v_B}} = \ln \frac{Z_C^{v_C} Z_D^{v_D}}{Z_A^{v_A} Z_B^{v_B}}$

Cuối cùng kết quả là:

$$\frac{N_C^{v_C} \cdot N_D^{v_D}}{N_A^{v_A} \cdot N_B^{v_B}} = \frac{Z_C^{v_C} \cdot Z_D^{v_D}}{Z_A^{v_A} \cdot Z_B^{v_B}} \quad (2.30)$$

Phương trình (2.30) có thể coi là **biểu thức của định luật tác dụng khối lượng theo Cơ học thống kê**. Nó có thể phát biểu bằng lời như sau: Ở trạng thái cân bằng hóa học, tích số số phân tử của các sản phẩm (với luỹ thừa tương ứng) chia cho tích số của số phân tử chất ban đầu (với luỹ thừa tương ứng) đúng bằng tích số các tổng thống kê phân tử của các sản phẩm (với luỹ thừa tương ứng) chia cho tích số các tổng thống kê phân tử của các chất ban đầu (với các luỹ thừa tương ứng).

Biểu thức (2.30) chưa cho ta hằng số cân bằng. Tuy vậy, biểu thức tính hằng số cân bằng  $K_C$ :

$$K_C = \left( \frac{C_C^{v_C} C_D^{v_D}}{C_A^{v_A} C_B^{v_B}} \right)$$

(trong đó nồng độ tính theo số hạt được định nghĩa là  $C_i = \frac{N_i}{V}$ ) kết hợp với (2.30), cho ta

$$K_C = \frac{\left(\frac{N_C}{V}\right)^{v_C} \left(\frac{N_D}{V}\right)^{v_D}}{\left(\frac{N_A}{V}\right)^{v_A} \left(\frac{N_B}{V}\right)^{v_B}} = \frac{Z_C^{v_C} \cdot Z_D^{v_D}}{Z_A^{v_A} \cdot Z_B^{v_B}} \cdot V^{(v_A + v_B - v_C - v_D)}$$

hay viết gọn hơn:

$$K_C = \frac{Z_C^{v_C} \cdot Z_D^{v_D}}{Z_A^{v_A} \cdot Z_B^{v_B}} \cdot V^{-w} \quad (2.31)$$

trong đó  $w = (v_C + v_D - v_A - v_B)$ .

Tương tự như vậy, lưu ý rằng:

$$p_i = m_i \frac{RT}{V} = \frac{m_i N_0}{V} kT = N_i \frac{kT}{V}$$

ta nhận được

$$K_p = \frac{p_C^{v_C} \cdot p_D^{v_D}}{p_A^{v_A} \cdot p_B^{v_B}} = \frac{\left(\frac{N_C \cdot kT}{V}\right)^{v_C} \cdot \left(\frac{N_D \cdot kT}{V}\right)^{v_D}}{\left(\frac{N_A \cdot kT}{V}\right)^{v_A} \cdot \left(\frac{N_B \cdot kT}{V}\right)^{v_B}} = \frac{Z_C^{v_C} \cdot Z_D^{v_D}}{Z_A^{v_A} \cdot Z_B^{v_B}} \cdot \left(\frac{kT}{V}\right)^{(v_C + v_D - v_A - v_B)}$$

hay viết gọn hơn:

$$K_p = \frac{Z_C^{v_C} \cdot Z_D^{v_D}}{Z_A^{v_A} \cdot Z_B^{v_B}} \cdot \left(\frac{kT}{V}\right)^{v_V} \quad (2.32)$$

(2.31) và (2.32) là các biểu thức tính các hằng số cân bằng  $K_c$  và  $K_p$  theo Cơ học thống kê.

### II.3. TÍNH TỔNG TRẠNG THÁI (TỔNG THỐNG KÊ)

Như đã thấy, hằng số cân bằng có thể tính thông qua các tổng thống kê hay là tổng trạng thái. Vậy bản thân các tổng trạng thái được tính như thế nào?

Tổng trạng thái của một phân tử được tính như sau:

$$Z = \sum_i g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad (2.33)$$

trong đó:  $Z$  là tổng trạng thái của một phân tử;

$g_i$  là hệ số suy biến của trạng thái thứ  $i$ ;

$k$  là hằng số Boltzmann;

$T$  là nhiệt độ;

$\epsilon_i$  là năng lượng bao gồm năng lượng của nǎm loại chuyển động và năng lượng mức không:

$$\epsilon_i = \epsilon_0 + \epsilon_{hn} + \epsilon_{dt} + \epsilon_{dd} + \epsilon_{tt} + \epsilon_q \quad (2.34)$$

$\epsilon_0$  là năng lượng mức, tức là mức năng lượng thấp nhất của phân tử tính từ một gốc quy chiếu xác định;

$\epsilon_{hn}$  là năng lượng chuyển động hạt nhân;

$\epsilon_{dt}$  là năng lượng chuyển động điện tử;

$\epsilon_{dd}$  là năng lượng chuyển động dao động;

$\epsilon_{tt}$  là năng lượng chuyển động tịnh tiến;

$\epsilon_q$  là năng lượng chuyển động quay.

## 1. Đối với khí đơn nguyên tử

Phân tử khí đơn nguyên tử chỉ có chuyển động tịnh tiến, chuyển động điện tử và chuyển động hạt nhân. Do đó năng lượng của một phân tử bằng tổng năng lượng tương ứng với ba loại chuyển động đó:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_0 + \varepsilon_{tt} + \varepsilon_{dt} + \varepsilon_{hn} \quad (2.35)$$

ở đây  $\varepsilon_0$  là mức năng lượng thấp nhất của phân tử tính từ một gốc quy chiếu xác định.

Thay biểu thức (2.35) vào (2.33):

$$Z = e^{-\varepsilon_0/kT} \cdot \sum_i g_i^{tt} \cdot e^{-\varepsilon_{i,tt}/kT} \cdot \sum_i g_i^{dt} \cdot e^{-\varepsilon_{i,dt}/kT} \cdot \sum_i g_i^{hn} \cdot e^{-\varepsilon_{i,hn}/kT}$$

hay

$$Z = e^{-\varepsilon_0/kT} \cdot Z_{tt} \cdot Z_{dt} \cdot Z_{hn} \quad (2.36)$$

trong đó:

$Z_{tt}$  là tổng thống kê tịnh tiến;

$Z_{dt}$  là tổng thống kê điện tử;

$Z_{hn}$  là tổng thống kê hạt nhân.

### 1.1. Tổng thống kê tịnh tiến

Cơ học lượng tử dựa trên mô hình các hạt vi mô chuyển động trong hố thế chữ nhật đã tính được năng lượng của các phân tử trong chuyển động tịnh tiến theo công thức:

$$\varepsilon_{tt} = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \cdot \frac{h^2}{8mV^{2/3}} \quad (2.37)$$

với  $n_x, n_y, n_z$  là các số lượng tử;  $V$  là thể tích của bình chứa khí. Đặt giá trị trong biểu thức (2.37) vào công thức tính tổng thống kê tịnh tiến

$Z_{tt} = \sum_i g_i \cdot e^{-\varepsilon_{i,tt}/kT}$  được:

$$Z_{tt} = \sum_i g_i^{tt} \cdot e^{-\frac{h^2}{8mV^{2/3}kT} \cdot (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}$$

σ dây hệ số suy biến g, có giá trị bằng 1, tức là:

$$Z_{tt} = \sum_i e^{-\frac{h^2}{8mV^2} \frac{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}{kT}}$$

Có thể viết lại như sau:

$$Z_{tt} = \sum_{n_x} e^{-\frac{h^2}{8mV^2} \frac{n_x^2}{kT}} \cdot \sum_{n_y} e^{-\frac{h^2}{8mV^2} \frac{n_y^2}{kT}} \cdot \sum_{n_z} e^{-\frac{h^2}{8mV^2} \frac{n_z^2}{kT}}$$

Kí hiệu  $\frac{h^2}{8mV^2 k} = T_{tt}$ , gọi là *nhiệt độ đặc trưng tinh tiến*. Khi đó ta có:

$$Z_{tt} = \sum_{n_x=0}^{\infty} e^{-\frac{T_{tt}}{T} n_x^2} \cdot \sum_{n_y=0}^{\infty} e^{-\frac{T_{tt}}{T} n_y^2} \cdot \sum_{n_z=0}^{\infty} e^{-\frac{T_{tt}}{T} n_z^2} \quad (2.38)$$

Ba thừa số trong (2.38) là hoàn toàn giống nhau, như vậy để tính được  $Z_{tt}$ , ta chỉ cần tính một tổng bất kì trong chúng. Vì  $T_{tt}$  có giá trị rất nhỏ (cỡ  $10^{-16}$  K), các số hạng kế tiếp nhau trong tổng khác nhau rất ít, có thể coi là chúng biến đổi liên tục, nên để đơn giản, người ta chuyển mỗi tổng trên thành tích phân:

$$\sum_{n_x=0}^{\infty} e^{-\frac{T_{tt}}{T} n_x^2} = \int_0^{\infty} e^{-\frac{T_{tt}}{T} n_x^2} dn_x \quad (2.39)$$

Tích phân này có dạng của một tích phân rất thường gặp:

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

Đặt (2.39) vào (2.38) ta có:

$$Z_{tt} = \int e^{-\frac{T_{tt}}{T} n_x^2} dn_x \cdot \int e^{-\frac{T_{tt}}{T} n_y^2} dn_y \cdot \int e^{-\frac{T_{tt}}{T} n_z^2} dn_z$$

$$Z_{tt} = \left( \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi T}{T_{tt}}} \right)^3 = \left( \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi \cdot 8mV^{2/3}kT}{h^2}} \right)^3$$

$$Z_{tt} = \frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2} \quad (2.40)$$

### 1.2. Tính tổng thống kê điện tử

Tổng thống kê điện tử được tính theo công thức:

$$Z_{dt} = \sum_i g_i^{dt} e^{-\frac{\epsilon_i dt}{kT}} = g_0 e^{-\frac{\epsilon_0 dt}{kT}} + g_1 e^{-\frac{\epsilon_1 dt}{kT}} + g_2 e^{-\frac{\epsilon_2 dt}{kT}} + \dots \quad (2.41)$$

$\epsilon_{0,e}$  là năng lượng trạng thái cơ bản của electron, nghĩa là năng lượng ở mức thấp nhất của electron trong phân tử (hay nguyên tử). Năng lượng này đã được coi bằng  $\epsilon_{0,e} = 0$ .

Các mức điện tử ứng với các trạng thái kích thích thường có năng lượng rất lớn ( $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots > \epsilon_{0,e}$ ) do đó từ các số hạng thứ hai trở lên của tổng trong (2.41) được coi là rất nhỏ, nên trong phép gần đúng thô nhất có thể bỏ qua. Lúc đó (2.41) chỉ còn bằng hệ số suy biến của mức năng lượng điện tử ở trạng thái cơ bản:

$$Z_{dt} = g_0^{dt} \quad (2.42)$$

$$g_0^{dt} = 2s_e + 1$$

( $s_e$  là tổng spin electron,  $s_e = n/2$ ;  $n$  là số electron độc thân).

Trong một số trường hợp năng lượng của các mức kích thích không quá lớn so với mức cơ bản, khi đó để tính tổng thống kê, ta phải tính cả những số hạng ứng với các mức năng lượng này. Giá trị của năng lượng và hệ số suy biến của các mức năng lượng của các nguyên tử và phân tử được liệt kê trong các bảng tra cứu của tài liệu [1], [2].

### 1.3. Tính tổng thống kê hạt nhân

Tổng thống kê hạt nhân được xác định như sau:

$$Z_{hn} = \sum_i g_i^{hn} e^{-\frac{\epsilon_i hn}{kT}} \quad (2.43)$$

Do năng lượng của hạt nhân ở trạng thái kích thích rất lớn  $\varepsilon_{1,hn} \gg \varepsilon_{0,hn}$  nên biểu thức (2.43) có thể được viết gọn như sau:

$$Z_{hn} = g_0^{hn} = (2s_n + 1) \quad (2.44)$$

trong đó  $s_n$  là spin hạt nhân.

\* Đặt (2.44), (2.42), (2.40) vào (2.36) ta được:

$$Z = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \cdot \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V \cdot (2s_n + 1) \cdot g_0^{dt} \quad (2.45)$$

Đây chính là biểu thức tính tổng thống kê của phân tử khí đơn nguyên tử.

## 2. Tổng thống kê của phân tử khí hai nguyên tử

Đối với phân tử khí hai nguyên tử (hoặc từ hai nguyên tử trở lên), ngoài những tổng thống kê tương tự như đối với khí đơn nguyên tử, còn phải kể thêm các tổng thống kê ứng với các chuyển động quay và chuyển động dao động. Do đó tổng thống kê đối với khí hai nguyên tử là:

$$Z = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} Z_{tt} \cdot Z_{dt} \cdot Z_{hn} \cdot Z_q \cdot Z_{dd} \quad (2.46)$$

trong đó  $Z_q$  là tổng thống kê quay;  $Z_{dd}$  là tổng thống kê dao động.

### 2.1. Tổng thống kê điện tử của phân tử

Tổng thống kê điện tử của phân tử thường được chấp nhận bằng 1 nếu tất cả các electron hoá trị đã được ghép đôi:

$$Z_{dt} = g_0^{dt} = 1 \quad (2.47)$$

Trong trường hợp chung, ta phải tính  $Z_{dt}$  theo công thức tổng quát:

$$Z_{dt} = \sum g_i^{dt} e^{-\frac{\varepsilon_i^{dt}}{kT}}$$

với  $\varepsilon_i^{dt}$  và  $g_i^{dt}$  lần lượt là năng lượng và hệ số suy biến của tất cả các obitan phân tử.

### 2.2. Tổng thống kê hạt nhân

Tổng thống kê hạt nhân của phân tử hai nguyên tử được xác định theo công thức:

$$Z_{hn} = (2s_a + 1)(2s_b + 1) \quad (2.48)$$

ở đây  $s_a, s_b$  lần lượt là các spin của hạt nhân A và B của phân tử AB.

### 2.3. Tổng thống kê tinh tiến

$$Z_{dt} = \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V \quad (2.49)$$

ở đây  $m$  là khối lượng của phân tử AB.

### 2.4. Tổng thống kê dao động

$$Z_{dd} = \sum_k g_k \cdot e^{-\frac{\epsilon_{k,dd}}{kT}} \quad (2.50)$$

Để tính được  $Z_{dd}$  ta cần tính  $\epsilon_{dd}$ . Theo cơ học lượng tử, năng lượng của dao động tử điều hoà bằng số nguyên lần  $hv$ , tức là:

$$\epsilon = n \cdot hv \quad (n = 0, 1, 2, \dots, \infty).$$

Nhưng thực tế năng lượng thấp nhất (ứng với  $n = 0$ ) nằm cao hơn mức năng lượng cực tiểu một giá trị bằng  $hv/2$ , do đó biểu thức năng lượng dao động được viết dưới dạng:

$$\epsilon = hv(n + 1/2) \quad (2.51)$$

ở đây  $n$  là số lượng tử dao động ( $n = 0, 1, 2, \dots, \infty$ );  $h$  là hằng số Planck;  $v$  là tần số dao động.

Đặt (2.51) vào (2.50) ta có biểu thức tính tổng thống kê dao động (của một bậc tự do dao động):

$$Z_{dt} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{hv(n+1)}{kT}} = e^{-\frac{hv}{2kT}} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{hv}{kT}n} \quad (2.52)$$

trong đó

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{hv}{kT}n} = 1 + e^{-\frac{hv}{kT}} + e^{-\frac{2hv}{kT}} + e^{-\frac{3hv}{kT}} + \dots \quad (2.53)$$

(2.53) chính là tổng của một cấp số nhân với công bội  $q = \exp(-hv/kT)$  và số hạng đầu  $u_1 = 1$ . Do đó ta có:

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{hv}{kT} n} = \frac{u_1}{1-q} = \frac{1}{1-e^{-hv/kT}}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{hv}{kT} n} = \frac{1}{1-e^{-hv/kT}} \quad (2.54)$$

(2.54) chính là biểu thức tổng thống kê dao động của một bậc tự do dao động tính từ mức năng lượng dao động điểm không ( $n = 0$ ). Nếu tính từ mức năng lượng cơ bản (tức là giá trị cực tiểu của đường cong biểu diễn năng lượng dao động) thì tổng thống kê dao động có dạng:

$$Z_{dd} = \frac{e^{-hv_1/2kT}}{1 - e^{-hv_1/kT}} \quad (2.55)$$

Đối với phân tử phức tạp, có nhiều bậc tự do dao động thì tổng thống kê được xác định theo công thức:

$$Z_{dd} = \prod_{i=1}^{3n-3-m} \frac{e^{-hv_i/2kT}}{1 - e^{-hv_i/kT}} = \prod_{i=1}^{3n-3-m} \frac{e^{-\theta_i/2T}}{1 - e^{-\theta_i/T}} \quad (2.56)$$

Nếu tính từ mức năng lượng dao động điểm không, ta có:

$$Z_{0,dd} = \prod_{i=1}^{3n-3-m} \frac{1}{1 - e^{-\theta_i/T}} \quad (2.57)$$

ở đây  $\theta_i = \frac{hv_i}{k}$  được gọi là *nhiệt độ đặc trưng dao động*:  $(3n-3-m)$  là số bậc tự do dao động của phân tử.

Khi tính toán có thể tra cứu  $\theta_i$  hoặc  $v_i$  từ các sách tra cứu [1], [2].

## 2.5. Tổng thống kê quay

### 2.5.1. Trường hợp phân tử hai nguyên tử khác nhau dạng A-B

Năng lượng quay của phân tử được xác định bằng biểu thức:

$$\varepsilon_{\pm} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I} (J+1)J \quad (2.58)$$

ở đây  $I$  là mômen quán tính;  $J$  là số lượng tử quay.

Thay biểu thức tính năng lượng (2.58) vào biểu thức tổng thống kê quay

$$Z_q = \sum_{J=0}^{\infty} g_J^n e^{-\frac{E_J}{kT}} \quad (2.59)$$

(với  $\epsilon_J$  suy biến  $(2J + 1)$  lần), ta có:

$$Z_q = \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 l k T} J(J+1)} \quad (2.60)$$

Kí hiệu  $\frac{h^2}{8\pi^2 l k} = T_q$  và gọi là *nhiệt độ đặc trưng quay*, trong đó mômen quán tính I được tính từ các dữ kiện quang phổ (xem [1]):

$$Z_q = \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) e^{-\frac{T_q}{T} J(J+1)} \quad (2.61)$$

Ở nhiệt độ thấp,  $T_q/T \gg 1$  khi tăng J các số hạng trong (2.61) giảm nhanh nên ta chỉ cần giữ lại vài số hạng đầu:

$$Z_q = 1 + 3.e^{-\frac{T_q}{T}} + 5.e^{-\frac{6T_q}{T}} + 7.e^{-\frac{12T_q}{T}} \quad (2.62)$$

Ở nhiệt độ cao,  $T_q/T \ll 1$  nên để tính tổng thống kê (2.61), người ta chuyển tổng trên thành dạng tích phân nhờ sử dụng phép khai triển Euler - Maclorent:

$$\sum_{x=0}^{\infty} f(x) = \int_0^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f'''(0) - \frac{1}{30240} f^{(5)}(0) \dots \quad (2.63)$$

trong đó

$$f(x) = (2x+1) e^{-\frac{T_q}{T}(x+1)}$$

Khi đó, số hạng thứ nhất của (2.63) được viết thành

$$A = \int_0^{\infty} (2x+1) e^{-\frac{T_q}{T}(x(x+1))} dx = \int_0^{\infty} e^{-\frac{T_q}{T}y} dy$$

trong đó ta đã đặt  $x(x+1) = y$  và  $dy = (2x+1)dx$ .

Kết quả nhận được:

$$A = \int_0^x e^{-\frac{T_q}{T}y} dy = -\frac{1}{T_q} \int_0^x e^{-\frac{T_q}{T}y} d(-\frac{T_q}{T}y) = -\frac{T}{T_q} \left[ e^{-\frac{T_q}{T}y} \right]_0^x = -\frac{T}{T_q} (e^{-\frac{x}{T}} - 1) = \frac{T}{T_q}$$

$$\int_0^x f(x)dx = \int_0^x (2x+1)e^{-\frac{T}{T_q}(x+1)} dx = \frac{T}{T_q} \quad (2.64)$$

Ngoài ra, dễ dàng tính được các đạo hàm:

$$f(0) = 1$$

$$f'(0) = 2 - \frac{T_q}{T}$$

$$f''(0) = -12 \frac{T_q}{T} + 12 \left( \frac{T_q}{T} \right)^2 - \left( \frac{T_q}{T} \right)^3$$

$$f^{(5)}(0) = 120 \left( \frac{T_q}{T} \right)^2 - 180 \left( \frac{T_q}{T} \right)^3 + 30 \left( \frac{T_q}{T} \right)^4 - \left( \frac{T_q}{T} \right)^5$$

Đặt các kết quả đã tính vào (2.63) và thực hiện phép biến đổi đơn giản, ta nhận được:

$$Z_q = \frac{T}{T_q} \left( 1 - \frac{T_q}{3T} + \frac{1}{15} \left( \frac{T_q}{T} \right)^2 + \frac{4}{315} \left( \frac{T_q}{T} \right)^3 + \frac{23}{5040} \left( \frac{T_q}{T} \right)^4 \right) \quad (2.65)$$

ở nhiệt độ cao  $T_q/T \ll 1$ , do đó các số hạng  $\frac{T_q}{T}; \left( \frac{T_q}{T} \right)^2; \left( \frac{T_q}{T} \right)^3; \left( \frac{T_q}{T} \right)^4$  ... trong (2.65) là rất bé, có thể bỏ qua được. Vì vậy, biểu thức (2.65) được viết gọn lại như sau:

$$Z_q = \frac{T}{T_q} = r_C(T) \quad (2.66)$$

Các biểu thức (2.62), (2.65), (2.66) là những biểu thức tổng thống kê quay của phân tử hai nguyên tử khác nhau. Ở nhiệt độ cao, người ta thường dùng biểu thức (2.66).

**2.5.2. Đối với phân tử hai nguyên tử cùng nhân (dạng A–A, B–B)** thì chuyển động quay đồng thời là phép đổi chỗ hai nhân. Vì thế, trạng thái quay và trạng thái hạt nhân của phân tử phải được mô tả đồng thời bởi cùng một hàm sóng là hàm sóng quay–hạt nhân (hay, gọn hơn, là hàm quay–nhân).

Hàm sóng quay–nhân phải là:

- Hàm phản xứng đối với phép hoán vị toạ độ hai nhân nếu hạt nhân có spin bán nguyên (gọi là hạt Fermi).
- Hàm đối xứng đối với phép hoán vị toạ độ hai nhân nếu hạt nhân có spin nguyên (gọi là hạt Bose).

Hàm sóng quay–nhân là tích của hàm sóng quay và hàm sóng spin hạt nhân.

$$\Psi_{\text{quay-nhân}} = R(J) \cdot \lambda(s_n) \quad (2.67)$$

trong đó: hàm quay  $R(J)$  là hàm đối xứng khi  $J$  chẵn, phản xứng khi  $J$  lẻ.

Theo lí thuyết cấu tạo nguyên tử, ứng với tổng spin hạt nhân  $s_n$  của nguyên tử thứ nhất có  $m = 2s_n + 1$  trạng thái khác nhau về giá trị hình chiếu mômen spin xuống trục z (tức là có  $m$  hàm riêng của toán tử hình chiếu spin), đó là:

$$f_1(1), f_2(1), f_3(1), \dots, f_i(1), \dots, f_{2s_n+1}(1).$$

Tương tự như vậy, đối với hạt nhân nguyên tử thứ hai ta cũng có  $m = 2s_n + 1$  trạng thái spin khác nhau.

$$f_1(2), f_2(2), f_3(2), \dots, f_j(2), \dots, f_{2s_n+1}(2).$$

Để có hàm sóng spin hạt nhân của phân tử, ta nhân hai hàm spin hạt nhân của hai nguyên tử trên

$$\lambda = f_i(1) \cdot f_j(2).$$

Tuy nhiên hàm  $\lambda$  nói trên chưa phải là hàm đối xứng hay phản xứng. Muốn xây dựng hàm spin hạt nhân phân tử đối xứng, ta lập tổ hợp sau:

$$\lambda_1 = f_i(1) \cdot f_j(2) + f_i(2) \cdot f_j(1) \quad (\text{gồm } \frac{m(m-1)}{2} \text{ hàm})$$

$$\lambda_2 = f_i(1).f_i(2) + f_i(2).f_i(1) \quad (\text{gồm } m \text{ hàm}).$$

Muốn xây dựng hàm spin hạt nhân phân tử phản xứng, ta lập tổ hợp sau:

$$\lambda_3 = f_i(1).f_i(2) - f_i(2).f_i(1) \quad (\text{gồm } \frac{m(m-1)}{2} \text{ hàm})$$

Các hàm  $\lambda_1, \lambda_2$  là các hàm đối xứng, hàm dạng  $\lambda_3$  là phản xứng đối với phép hoán vị hạt nhân (1) và hạt nhân (2). Như vậy có tất cả

$$\frac{m(m-1)}{2} + m = \frac{m(m+1)}{2} = (2s_n + 1)(s_n + 1) \text{ hàm đối xứng};$$

$$\frac{m(m-1)}{2} = (2s_n + 1)s_n \text{ hàm phản xứng}.$$

Mặt khác, hàm quay-nhân cũng phải là hàm đối xứng đối với hạt Bose và là hàm phản xứng đối với hạt Fermi. Do đó ta có:

Hàm sóng đối với hạt Fermi:

$$\Psi_{\text{quay-nhân}}^{\text{Fermi}} = R(J \text{ chẵn}). \lambda(\text{phản xứng}) + R(J \text{ lẻ}). \lambda(\text{đối xứng})$$

Hàm sóng đối với hạt Bose:

$$\Psi_{\text{quay-nhân}}^{\text{Bose}} = R(J \text{ chẵn}). \lambda(\text{đối xứng}) + R(J \text{ lẻ}). \lambda(\text{phản xứng}).$$

Tương ứng với điều đó, tổng thống kê quay-nhân của phân tử hai nguyên tử cùng nhân (dạng (A-A), (B-B)) cũng phải được thiết lập sao cho thoả mãn tính đối xứng nói trên, nghĩa là phải có dạng như sau:

$$Z_{\text{quay-nhân}}^{\text{Fermi}} = Z_{\text{quay}}(J \text{ chẵn}). Z_{\text{nhân}}(\text{phản xứng}) + Z_{\text{quay}}(J \text{ lẻ}). Z_{\text{nhân}}(\text{đối xứng})$$

trong đó:

$$Z_{\text{quay}}(J \text{ chẵn}) = \sum_{J=0,2,4,6} (2J+1)e^{-\frac{T_{(J,J+1)}}{T}}$$

$$Z_{\text{quay}}(J \text{ lẻ}) = \sum_{J=1,3,5,7} (2J+1)e^{-\frac{T_{(J,J+1)}}{T}}$$

$$Z_{nhân}(đối xứng) = (2s_n + 1)(s_n + 1)$$

$$Z_{nhân}(phản xứng) = (2s_n + 1).s_n$$

Vậy, ta có:

$$\begin{aligned} Z_{quay-nhân}^{\text{Fermi}} &= s_n(2s_n + 1) \sum_{J=0,2,4,6} (2J+1)e^{-\frac{T_q J(J+1)}{T}} + \\ &+ (s_n + 1)(2s_n + 1) \sum_{J=1,3,5,7} (2J+1)e^{-\frac{T_q J(J+1)}{T}} \quad (2.68) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{và } Z_{quay-nhân}^{\text{Bose}} &= (s_n + 1)(2s_n + 1) \sum_{J=0,2,4,6} (2J+1)e^{-\frac{T_q J(J+1)}{T}} + \\ &+ s_n(2s_n + 1) \sum_{J=1,3,5,7\dots} (2J+1)e^{-\frac{T_q J(J+1)}{T}} \quad (2.69) \end{aligned}$$

ở nhiệt độ cao  $T_q/T \ll 1$ , khi đó:

$$\begin{aligned} \sum_{J=0,2,4,6} (2J+1)e^{-\frac{T_q J(J+1)}{T}} &= \sum_{J=1,3,5,7} (2J+1)e^{-\frac{T_q J(J+1)}{T}} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{J=0,1,2,3,4\dots} (2J+1)e^{-\frac{T_q J(J+1)}{T}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{T}{T_q} \quad (2.70) \end{aligned}$$

(2.70) là biểu thức tính tổng thông kê quay đối với phân tử hai nguyên tử cùng nhân có giá trị bằng  $T/(2.T_q)$ .

Vậy ở nhiệt độ cao kết quả là:

$$\begin{aligned} Z_{quay-nhân}^{\text{Fermi}} + Z_{quay-nhân}^{\text{Bose}} &= \frac{1}{2} \cdot \frac{T}{T_q} \{(s_n + 1)(2s_n + 1) + s_n(2s_n + 1)\} \\ &= \frac{1}{2} \cdot \frac{T}{T_q} (2s_n + 1)^2 = \frac{1}{2} \cdot r_c(T) \cdot g_{hn} \end{aligned}$$

$$Z_{quay-nhân}^{\text{Fermi}} = Z_{quay-nhân}^{\text{Bose}} = \frac{1}{2} \cdot r_c(T) \cdot g_{hn} \quad (2.71)$$

Tổng kết lại, ta nhận được như sau:

Tổng thống kê đối với phân tử hai nguyên tử khác nhau:

$$Z = e^{-\frac{E_0}{kT}} \cdot \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \cdot \frac{T}{T_a} \cdot \frac{1}{1 - e^{-hv/kT}} (2s_a + 1) \cdot (2s_b + 1) \quad (2.72)$$

Tổng thống kê đối với phân tử hai nguyên tử cùng nhau:

$$Z = e^{-\frac{E_0}{kT}} \cdot \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \cdot \frac{T}{2T_a} \cdot \frac{1}{1 - e^{-hv/kT}} (2s_a + 1)^2 \quad (2.73)$$

### Vấn đề *ortho*-hiđro và *para*-hiđro

Phân tử hiđro là phân tử có các nhân giống nhau. Hạt nhân nguyên tử hiđro có spin  $s_H = 1/2$  (là hạt Fermi). Có hai cách sắp xếp tương đối các spin hạt nhân nguyên tử để cho ta hai cấu trúc phân tử hiđro khác nhau (với các tính chất vật lí khác nhau): Nếu các spin của hai nguyên tử song song với nhau thì ta nhận được phân tử *ortho*-hiđro; ngược lại, nếu các spin của hai nguyên tử ngược nhau thì ta nhận được phân tử *para*-hiđro.

Có thể định nghĩa một cách chặt chẽ như sau:

– *Ortho*-hiđro là các phân tử hiđro tồn tại ở ba trạng thái spin hạt nhân đối xứng với các spin hạt nhân song song.

$$\alpha(1)\alpha(2)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]$$

$$\beta(1)\beta(2).$$

Spin hạt nhân toàn phần của phân tử của ba trạng thái trên lần lượt bằng  $+1, 0, -1$ .

– *Para*-hiđro là phân tử hiđro tồn tại ở một trạng thái spin hạt nhân phản đối xứng với spin toàn phần của chúng bằng không.

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

ở đây  $\alpha(1)$  là trạng thái spin quay lên của hạt nhân nguyên tử thứ nhất.

$\beta(2)$  là trạng thái spin quay xuống của hạt nhân nguyên tử thứ hai. Rõ ràng thấy rằng ba trạng thái của *ortho*-hiđro và một trạng thái của *para*-hiđro nhận được là do các kết quả lập  $(2s_n + 1).(s_n + 1) = (2 \cdot \frac{1}{2} + 1) \cdot (\frac{1}{2} + 1) = 3$  hàm đối xứng đối với *ortho*-hiđro và lập  $(2s_n + 1).s_n = (2 \cdot \frac{1}{2} + 1) \cdot \frac{1}{2} = 1$  hàm phản xứng đối với *para*-hiđro.

Hoàn toàn tương tự, có thể định nghĩa *ortho*-đoteri và *para*-đoteri (spin hạt nhân đoteri  $s_D = 1$ ):

*ortho*-Đoteri là các phân tử đoteri tồn tại ở sáu trạng thái spin hạt nhân đối xứng.

*para*-Đoteri là các phân tử đoteri tồn tại ở ba trạng thái spin hạt nhân phản xứng.

Hiđro tự nhiên là hỗn hợp của các phân tử *ortho*-hiđro và *para*-hiđro. Bởi vì các trạng thái tịnh tiến, dao động, điện tử của hai phân tử này giống hệt nhau, chúng chỉ khác nhau ở trạng thái quay-nhân, nên tỉ số số phân tử *ortho*-hiđro/*para*-hiđro sẽ chỉ được biểu thị bằng tỉ số giữa các tổng thống kê quay-nhân của hai loại phân tử đó.

$$\frac{[Ortho - H_2]}{[Para - H_2]} = \frac{Z_{ortho}^{quay-nhân}}{Z_{para}^{quay-nhân}} = \frac{(2s_n + 1)(s_n + 1)}{(2s_n + 1)s_n} \frac{\sum_{J=1,3,5,7,\dots} (2J+1)e^{-\frac{T_q^{H_2}}{T} J(J+1)}}{\sum_{J=0,2,4,6,\dots} (2J+1)e^{-\frac{T_q^{H_2}}{T} J(J+1)}} \quad (2.74)$$

Tỉ số này là một hàm phụ thuộc nhiệt độ, nên ta có thể tính tỉ số phân tử  $[ortho\text{-}hiđro]/[para\text{-}hiđro]$  ở nhiệt độ bất kì, hoặc ngược lại, ta cũng có thể tính nhiệt độ để tỉ số  $[ortho\text{-}hiđro]/[para\text{-}hiđro]$  đạt giá trị xác định.

Tương tự như đối với khí hiđro, ta cũng có thể xác định được tỉ số giữa  $[ortho\text{-}đoteri]/[para\text{-}đoteri]$  bằng hệ thức:

$$\begin{aligned}
 [ortho - D_2] &= \frac{(2s_p + 1)(s_D + 1)}{(2s_D + 1)s_D} \sum_{J=0,2,4,6} (2J+1)e^{-\frac{T_q^{D_2}}{T} J(J+1)} \\
 [para - D_2] &= \sum_{J=1,3,5} (2J+1)e^{-\frac{T_q^{D_2}}{T} J(J+1)} \\
 &= \frac{6(1 + 5e^{-\frac{T_q^{D_2}}{T} 6} + \dots)}{3(3e^{-\frac{T_q^{D_2}}{T} 2} + 7e^{-\frac{T_q^{D_2}}{T} 12} + \dots)} \quad (2.75)
 \end{aligned}$$

(Vì hạt nhân đوتéri là hạt Bose nên ở đây có sự kết hợp tông thống kê spin hạt nhân đối xứng  $(2s + 1)(s + 1) = 6$  với tổng thống kê quay chẵn ( $J = 0, 2, 4, 6, \dots$ ) và tổng thống kê spin hạt nhân phản xứng  $(2s + 1)s = 3$  với tổng thống kê quay lẻ ( $J = 1, 3, 5, 7, \dots$ )).

Bây giờ ta hãy xét một vài ví dụ minh họa cho lí thuyết Cơ học thống kê của *ortho*, *para*-hiđrô.

*Ví dụ 1:* Hãy tính xem ở nhiệt độ nào tỉ số cân bằng giữa *ortho*-H<sub>2</sub> và *para*-H<sub>2</sub> bằng 1 : 1. Cho biết nhiệt độ đặc trưng quay của H<sub>2</sub> là 85.4K.

*Giai:*

Vì tỉ số số phân tử *ortho*-H<sub>2</sub> và *para*-H<sub>2</sub> được biểu thị bằng (2.74) nên ở đây ta phải giải phương trình sau:

$$\frac{[ortho - H_2]}{[para - H_2]} = \frac{3 \left\{ 3e^{-\frac{T_q}{T} 2} + 7e^{-\frac{T_q}{T} 12} + \dots \right\}}{1 \left\{ 1 + 5e^{-\frac{T_q}{T} 6} + \dots \right\}} = 1 \quad (V1.1)(^1)$$

hoặc viết cách khác:

$$\{1 + 5e^{-\frac{T_q}{T} 6} + \dots\} = 3\{3e^{-\frac{T_q}{T} 2} + 7e^{-\frac{T_q}{T} 12} + \dots\}$$

(1). Các phương trình trong các ví dụ của chương 2 được ký hiệu theo thứ tự các ví dụ. Đó là các phương trình mà người đọc còn cần đến trong quá trình theo dõi các ứng dụng của Cơ học thống kê vào các tính toán các thông số nhiệt động của hệ cân bằng ở nhiệt độ cao (chương 3).

Phương trình này có thể giải bằng hai cách.

*Cách 1:* Sử dụng phép gần đúng kế tiếp (không cần sử dụng máy tính và chương trình tính).

$$\left\{ 1 + 5e^{-\frac{T_q}{T}} + \dots \right\} = 9e^{-\frac{T_q}{T}} \left\{ 1 + \frac{7}{3} e^{-\frac{10}{T}} + \dots \right\} \quad (\text{V1.2})$$

trong đó mỗi vế của phương trình đều chứa chuỗi bát đầu từ số hạng có giá trị bằng 1.

Ở phép gần đúng đầu tiên, ta chỉ giữ lại số hạng đầu của mỗi vế trong (2.75a), tức là ta có:

$$1 = 9e^{-\frac{T_q}{T}} \rightarrow e^{-\frac{T_q}{T}} = \sqrt{\frac{1}{9}} = \frac{1}{3}$$

Chuyển sang phép gần đúng thứ hai, ta sử dụng hai số hạng trong mỗi chuỗi ở hai vế của (V1.2), tức là đặt đại lượng gần đúng  $e^{-\frac{T_q}{T}} = \frac{1}{3}$  vào phương trình với hai số hạng của các chuỗi luỹ thừa:

$$1 + 5\left(\frac{1}{3}\right)^6 = 9e^{-\frac{T_q}{T}} \left(1 + \frac{7}{3}\left(\frac{1}{3}\right)^{10}\right)$$

Từ đây nhận được phương trình để tính giá trị  $e^{-\frac{T_q}{T}}$  (ở phép gần đúng thứ hai).

$$1.0070 = 1.0000 \cdot 9e^{-\frac{T_q}{T}}$$

$$e^{-\frac{T_q}{T}} = \frac{1.0035}{3} = 0.335; \quad \frac{T_q}{T} = 1.09$$

Phép gần đúng thứ hai này đã đủ tốt, nên không cần phải chuyển sang phép gần đúng thứ ba nữa. Kết quả là:

$$T = \frac{T_q}{1.09} = \frac{85.4}{1.09} = 78.348(\text{K}).$$

**Cách 2:** Cách giải trực tiếp trên máy tính với sự trợ giúp của chương trình tính ứng dụng thuật toán bước lặp giảm dần.

Ở đây ta phải giải phương trình (V1.1). Phương trình này dễ tiện có thể viết ở dạng:

$$\left\{ 1 + 5e^{-\frac{6T_q}{T}} + 9e^{-\frac{20T_q}{T}} \right\} - 3 * \left\{ 3e^{-\frac{2T_q}{T}} + 7e^{-\frac{12T_q}{T}} \right\} = 0. \quad (\text{V1.3})$$

trong đó, chuỗi trong dấu mốc thứ nhất là  $Z_q$  (J chẵn) (kí hiệu ngắn gọn là  $Zq_c$ ) và chuỗi trong dấu mốc thứ hai chính là  $Z_q$  (J lẻ) (kí hiệu là  $Zq_l$ ). Chương trình tính để tìm nghiệm phương trình (V1.3) như sau:

```

PROGRAM Tinh_T;
{$N+,E+}
Const eps = 1E -8; Tq = 85.4;
Var T,a,b,delta: extended;
Function ham_a(x:extended):extended;
var Zq_c, Zq_l: extended;
begin
    Zq_c:=1+5*exp(-6*Tq/x) + 9*exp(-20*Tq/x);
    Zq_l:= 3*exp(-2*Tq/x) + 7*exp(-12*Tq/x);
    ham_a:= Zq_c - 3*Zq_l;
end;
BEGIN { chuong trinh chinh }
T:= 10; delta:= 5; a:= ham_a(T);
While abs(a) >= eps do
begin
    b:= a; T:= T + delta; a:= ham_a(T);
    if a*b < 0 then delta:= delta /(-2);
end;
Writeln(' o nhiet do T ='.T.' K ti so ortho/para la 1');
Readln;
END.

```

*Kết quả:* Ở nhiệt độ  $T = 77.98005K$ , tỉ số *ortho/para*  $H_2 = 1$

**Ví dụ 2:** Hãy tính tỉ số giữa *ortho*-D<sub>2</sub> và *para*-D<sub>2</sub> ở T = 78K biết nhiệt độ đặc trưng quay của D<sub>2</sub> T<sub>q</sub>(D<sub>2</sub>) = 42,7K.

*Giải:*

Tỉ số [*ortho*-D<sub>2</sub>]/[*para*-D<sub>2</sub>] được biểu thị bằng phương trình:

$$\frac{[\textit{ortho}-\text{D}_2]}{[\textit{para}-\text{D}_2]} = \frac{\frac{6Z_q(J-\text{chỗn})}{3Z_q(J-\text{lỗ})}}{= \frac{6 \left\{ 1 + 5e^{-\frac{6T_{q_2}}{T}} + 9e^{-\frac{20T_{q_2}}{T}} + \dots \right\}}{3 \cdot \left\{ 3e^{-\frac{2T_{q_2}}{T}} + 7e^{-\frac{12T_{q_2}}{T}} + \dots \right\}}}$$

Chương trình tính tỉ số này ở nhiệt độ cho trước như sau:

**PROGRAM Tinh\_TS;**

{\$N+,E+}

Const Tq2 = 42.7;

Var Ts,T: extended;

BEGIN

T:= 78;

TS:= 6\*(1+5\*exp(-6\*Tq2/T)+9\*exp(-20\*Tq2/T))/3/

(3\*exp(-2\*Tq2/T)+7\*exp(-12\*Tq2/T));

Writeln (' ti so ortho-D2/para-D2 o nhiet do ',T,' K la = ',TS);

Readln;

END.

### 3. Đối với phân tử nhiều nguyên tử (tử ba nguyên tử trở lên)

Đối với phân tử nhiều nguyên tử thì các tổng thống kê tịnh tiến, tổng thống kê dao động, tổng thống kê điện tử, tổng thống kê hạt nhân được tính tương tự như đối với trường hợp phân tử hai nguyên tử, còn tổng thống kê quay được tính như sau:

+ Với phân tử gồm n nguyên tử thẳng hàng:

$$Z_q = \frac{8\pi^2 I_q k T}{\sigma h^2} = \frac{T}{\sigma T_q} \quad (2.76)$$

+ Với phân tử gồm n nguyên tử không thẳng hàng:

$$\begin{aligned} Z_q &= \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left( \frac{8\pi^2 I_A k T}{h^2} \right)^{1/2} \left( \frac{8\pi^2 I_B k T}{h^2} \right)^{1/2} \left( \frac{8\pi^2 I_C k T}{h^2} \right)^{1/2} \\ &= \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left( \frac{8\pi^2 k T}{h^2} \right)^{3/2} (I_A \cdot I_B \cdot I_C)^{1/2} \end{aligned} \quad (2.77)$$

trong đó  $I_A, I_B, I_C$  là ba mômen quán tính chính của phân tử ứng với ba trục tọa độ để các;  $\sigma$  là số đôi xứng (là số cấu hình đồng nhất xuất hiện khi quay phân tử).

Vậy công thức tính tổng thống kê của phân tử nhiều nguyên tử thẳng là:

$$Z = e^{-\frac{E}{kT}} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \cdot \frac{T}{\sigma T_q} \prod_{i=1}^{(3n-6)} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}} \prod_{i=1}^n g_i^{h\nu_i} Z^{h\nu_i} \quad (2.78)$$

và của phân tử nhiều nguyên tử không thẳng là:

$$Z = e^{-\frac{E}{kT}} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left( \frac{T}{T_{qA}} \cdot \frac{T}{T_{qB}} \cdot \frac{T}{T_{qC}} \right)^{1/2} \prod_{i=1}^{(3n-6)} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}} \prod_{i=1}^n g_i^{h\nu_i} Z^{h\nu_i} \quad (2.79)$$

trong đó  $T_{qA}, T_{qB}, T_{qC}$  là nhiệt độ đặc trưng quay của ba bậc tự do quay ứng với ba trục tọa độ để các:

$$T_{qA} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_A k}, \quad T_{qB} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_B k}, \quad T_{qC} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_C k}$$

Trên đây là nội dung ngắn gọn của phương pháp Cơ học thống kê.

## II.4. ỨNG DỤNG: TÍNH HẰNG SỐ CÂN BẰNG CỦA CÁC PHẢN ỨNG GIỮA CÁC CHẤT KHÍ

Trong phần này, chúng ta hãy áp dụng những lí thuyết đã trình bày ở phần trên để tính hằng số cân bằng của các phản ứng thông thường hay gặp nhất. Các ứng dụng này có thể chia làm hai phần: 1) Tính hằng số cân bằng của phản ứng phân li ra nguyên tử. 2) Tính hằng số cân bằng của các phản ứng bất kì mà sản phẩm có thể là đơn chất, hợp chất, ...

### 1. Tính hằng số cân bằng của các phản ứng phân li ra nguyên tử

Các phản ứng loại này có tầm quan trọng đặc biệt vì ba lí do:

1) Việc tính hằng số cân bằng và các thông số nhiệt động học khác của các phản ứng phân li ra nguyên tử là đơn giản và thuận lợi nhất.

2) Người ta có thể coi các hằng số cân bằng và các thông số nhiệt động tính được đối với các hệ này như những dữ liệu cơ bản, từ đó tính ra hằng số cân bằng và các thông số nhiệt động của các hệ phức tạp khác.

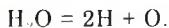
3) Chỉ có phương pháp Cơ học thống kê mới cho phép tính được các giá trị hằng số cân bằng của các phản ứng phân li ra nguyên tử (tức là các phản ứng có sự tham gia của nguyên tử và các gốc tự do). Phương pháp nhiệt động học thông thường không thể làm được việc đó, vì các dữ kiện nhiệt động học cơ sở của các loại hạt này không tồn tại.

Việc tính hằng số cân bằng cho phản ứng phân li ra nguyên tử có thể thực hiện một cách tuân tự.

Ta hãy lấy một phản ứng làm ví dụ.

Ví dụ 3:

Tính hằng số cân bằng  $K_p$  của phản ứng



*Giải*

a) Sử dụng biểu thức tính hằng số cân bằng (2.32) ta nhận được:

$$K_p = \frac{(Z_H)^2 \cdot Z_O}{Z_{H_2O}} \cdot \left( \frac{kT}{V} \right)^2 \quad (V3.1)$$

b) Viết các biểu thức của các tổng thống kê của các phân tử chất dầu và nguyên tử sản phẩm.

$$Z_{H_2O} = Z_{tt}^{H_2O} \cdot Z_q^{H_2O} \cdot Z_{dd}^{H_2O} Z_{dt}^{H_2O} Z_{hn}^{H_2O} e^{-\frac{\epsilon_a^{H_2O}}{kT}}$$

$$Z_H = Z_{tt}^H \cdot Z_{dt}^H \cdot Z_{hn}^H e^{-\frac{\epsilon_a^H}{kT}}$$

$$Z_O = Z_{tt}^O \cdot Z_{dt}^O \cdot Z_{hn}^O e^{-\frac{\epsilon_a^O}{kT}}$$

trong đó  $\epsilon_a^{H_2O}$ ,  $\epsilon_a^H$ ,  $\epsilon_a^O$  là năng lượng thấp nhất lần lượt của phân tử nước  $H_2O$ , của nguyên tử hiđro H và của nguyên tử oxi O tính từ gốc quy chiếu năng lượng chung của hệ phản ứng.

c) Đặt các biểu thức tổng thống kê của các hạt vào (V3.1), ta được

$$K_P = \frac{(Z_{tt}^H)^2 Z_{tt}^O}{Z_{tt}^{H_2O}} \cdot \frac{1}{Z_q^{H_2O}} \cdot \frac{1}{Z_{dd}^{H_2O}} \cdot \frac{(Z_{dt}^H)^2 Z_{dt}^O}{Z_{dt}^{H_2O}} \cdot \frac{(Z_{hn}^H)^2 Z_{hn}^O}{Z_{hn}^{H_2O}} e^{-\frac{(2\epsilon_a^H + \epsilon_a^O - \epsilon_a^{H_2O})}{kT}}$$

Có thể viết gọn lại như sau:

$$K_P = Q_{tt} \cdot Q_q \cdot Q_{dd} \cdot Q_{dt} \cdot Q_{hn} \cdot e^{-\frac{D_a}{RT}} \left( \frac{kT}{V} \right)^2 \quad (V3.2)$$

trong đó

$$Q_{tt} = \frac{(Z_{tt}^H)^2 Z_{tt}^O}{Z_{tt}^{H_2O}} = \left( \frac{M_H^2 \cdot M_O}{M_{H_2O}} \right)^{\frac{3}{2}} u^3 \cdot \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V^2 = 0,0303323 \cdot 10^{42} \cdot T^3 \cdot V^2$$

$$Q_q = \frac{1}{Z_q^{H_2O}} \frac{2h^3}{\sqrt{\pi} (8\pi^2 kT)^{\frac{3}{2}} (I_A \cdot I_B \cdot I_C)^{\frac{1}{2}}} = 121,0054 \cdot T^{\frac{3}{2}}$$

$$Q_{dd} = \frac{1}{Z_{dd}^{H_2O}} = \left( 1 - e^{-\frac{-2290}{T}} \right) \cdot \left( 1 - e^{-\frac{-5510}{T}} \right) \cdot \left( 1 - e^{-\frac{-5730}{T}} \right) \quad (V3.3)$$

$$Q_{dt} = \frac{(Z_{dt}^H)^2 Z_{dt}^O}{Z_{dt}^{H_2O}} = \frac{4 \left( 5 + 3 \exp\left(-158,5 \frac{hc}{kT}\right) + \exp\left(-226,5 \frac{hc}{kT}\right) \right)}{\left( 1 + 3 \exp\left(-30650 \frac{hc}{kT}\right) + 6 \exp\left(-33800 \frac{hc}{kT}\right) \right)}$$

$$Q_{hn} = \frac{(Z_{hn}^H)^2 Z_{hn}^O}{Z_{hn}^{H_2O}} = 1 \quad (V3.4)$$

( $Q_{hn}$  của phản ứng luôn luôn bằng 1 do định luật bảo toàn khối lượng, tức là bảo toàn số hạt nhân nguyên tử).

Đơn vị khối lượng nguyên tử  $u = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{g}$ .

$D_o = N_o (2\epsilon_o^H + \epsilon_o^O - \epsilon_o^{H_2O})$  – sự chênh lệch của năng lượng cực tiểu (tính từ gốc quy chiếu chung của hệ phản ứng) giữa các phân tử sản phẩm và chất ban đầu. Đó chính là năng lượng phân li của phân tử chất ban đầu tính cho một mol chất.

Phương trình (V3.2) rất tiện sử dụng để tính  $K_p$  của các phản ứng hóa học.

d) Phương trình tổng quát tính hằng số cân bằng  $K_p$  của phản ứng với các dữ kiện:

$$D_o(H_2O) = 219316 \text{ cal/mol};$$

$$\sigma = 2; \quad I = 1,784 \cdot 10^{-40} \quad (\text{xem [1, 2]})$$

như sau:

$$K_p(\text{atm}^2) = 0,06801 \cdot T^{7/2} \cdot Q_{dt} \cdot Q_{dd} \cdot e^{-\frac{219316}{1,987 \cdot T}} \quad (V3.5)$$

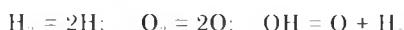
$$\lg K_p = -1,16743 + \frac{7}{4,606} \ln T + \frac{1}{2,303} \ln Q_{dt} + \frac{1}{2,303} \ln Q_{dd} - \frac{47926,64}{T} \quad (V3.6)$$

trong đó  $Q_{dt}$  được biểu thị bằng (V3.4);  $Q_{dd}$  được biểu thị bằng (V3.3).

Chương trình tính hằng số cân bằng của phản ứng  $H_2O = 2H + O$  như sau:

```
PROGRAM tinh_lgKp;
{$SN+,E+};
Var t,lgKh2o, Kph2o: extended;
    i: integer;
Function Qdto(t1:extended):extended;
begin Qdto:=5+3*exp((-1.439*158.5)/t1)+exp((-1.439*226.5)/t1);end;
Function Qdth2o(t1:extended):extended;
begin dth2o:=1+3*exp((-1.439*30650)/t1)+6*exp((-1.439*33800)/t1);end;
BEGIN
    Writeln('hang so can bang');
    Writeln(' | Kh2o | ');
    For i:= 1 to 26 do
        begin
            t:= 500+100*i;
            lgKh2o:= (-47936.6425/t)-1.16743+(1/2.303)*ln((1-exp(-2290/t))*(
                (1-exp(-5730/t))*(1-exp(-5510/t)))+(1/2.303)*
                ln(4*Qdto(t)/Qdth2o(t))+(7/4.606)*ln(t));
            Kph2o:=exp(lgkh2o*ln(10));
            Writeln(' | ',t:8:4,' | ',Kph2o,' | ');
            Readln;
        end;
END.
```

*Ví dụ 4:* Tính hằng số cân bằng của các phản ứng



*Giai:*

a) Tính hằng số cân bằng của phản ứng phản li  $H_2 = 2H$

Phương trình tổng quát tính hằng số cân bằng của phản ứng này với các dữ kiện

$$D_0(H_2) = 103300 \text{ cal/mol};$$

$$\sigma = 2; 1.10^{40} = 0.463; \theta = 6130 \text{ (xem Bảng 1.8 và Bảng 1.4)}$$

nhiều sau:

$$K_p = Q_{tt} \cdot Q_{qj} \cdot Q_{dd} \cdot Q_{dt} \cdot Q_{hn} \cdot e^{\frac{D_0}{RT}} \cdot \frac{kT}{V}$$

trong đó:

$$Q_{tt} = \frac{(Z_{tt}^H)^2}{Z_{tt}^{H_2}} = \left( \frac{M_{H_2}^2}{M_{H_2}} \cdot u \right)^{3/2} \cdot \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V = 6.7296 \cdot 10^{19} V \cdot T^{10/2}$$

$$Q_{qj} = \frac{1}{Z_{qj}^{H_2}} = \frac{\sigma \cdot h^2}{8\pi^2 k T} = \frac{173,8}{T}$$

$$Q_{dd} = \frac{(Z_{dd}^H)^2}{Z_{dd}^{H_2}} \approx 4$$

$$Q_{dt} = \frac{1}{Z_{dt}^{H_2}} = 1 \cdot e^{-\frac{6130}{T}}$$

$$Q_{hn} = 1$$

Thay các đại lượng trên vào biểu thức  $K_p$ , nhận được phương trình để tính hằng số cân bằng của phản ứng phân li  $H_2 = 2H$

$$K_p(\text{atm}) = 6.3718 \cdot T^{3/2} \cdot \left( 1 - e^{-\frac{6130}{T}} \right) \cdot e^{-\frac{103300}{1.987 T}} \quad (\text{V4.1})$$

$$\lg K_p = 0.80426 + \frac{3}{4.606} \ln T + \frac{1}{2.303} \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{6130}{T} \right) \right) - \frac{22573.999}{T} \quad (\text{V4.2})$$

b) Tính hằng số cân bằng của phản ứng  $O_2 = 2O$

Phương trình tổng quát tính hằng số cân bằng của phản ứng này với các dữ kiện:

$$D_0(O_2) = 117973 \text{ cal/mol}; \sigma = 2; I \cdot 10^{40} = 19,23 \text{ (xem [1, 2])}$$

nhiều sau:

$$K_p = Q_{tt} \cdot Q_q \cdot Q_{dd} \cdot Q_{dt} \cdot Q_{hn} \cdot e^{-\frac{D_0}{RT}} \frac{kT}{V},$$

trong đó:

$$Q_{tt} = \frac{(Z_{tt}^O)^2}{Z_{tt}^{O_2}} = \left( \frac{M_O^2}{M_{O_2}} \cdot u \right)^{3/2} \cdot \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V = 4,2558 \cdot 10^{21} \cdot T^{3/2} \cdot V$$

$$Q_q = \frac{1}{Z_q^{O_2}} = \frac{\sigma \cdot h^2}{8\pi^2 k I T} = \frac{4,2}{T}$$

$$Q_{dd} = 1 - e^{-\frac{2224}{T}}$$

$$Q_{dt} = \frac{(Z_{dt}^O)^2}{Z_{dt}^{O_2}} = \frac{\left( 5 + 3 \exp(-158,5 \frac{hc}{kT}) + \exp(-226,5 \frac{hc}{kT}) \right)^2}{3 + 2 \exp(-7917,46 \frac{hc}{kT}) + \exp(-13196,38 \frac{hc}{kT})} \quad (V4.3)$$

$$Q_{hn} = 1.$$

Thế các đại lượng trên vào biểu thức tính  $K_p$  ta có phương trình để tính hằng số cân bằng của phản ứng phân li  $O_2 = 2O$ :

$$K_p(\text{atm}) = 2,4344 \cdot T^{3/2} \cdot \left( 1 - e^{-\frac{2224}{T}} \right) \cdot Q_{dt} \cdot e^{-\frac{117973}{1,987 \cdot T}} \quad (V4.4)$$

$$\lg K_p = 0,38693 + \frac{3}{4,606} \ln T + \frac{1}{2,303} \ln \left( 1 - \exp(-2224/T) \right)$$

$$+ \frac{1}{2,303} \ln Q_{dt} - \frac{25780,46}{T} \quad (V4.5)$$

với  $Q_{dt}$  được biểu thị bằng (V4.3).

c) Tính hằng số cân bằng của phản ứng  $\text{OH} = \text{O} + \text{H}$

Phương trình tổng quát tính hằng số cân bằng của phản ứng này với các dữ kiện

$$D_0(\text{OH}) = 101360 \text{ cal/mol}; \sigma = 1; I \cdot 10^{40} = 1,50 \text{ (xem [1, 2])}$$

như sau:

$$K_p = Q_{tt} \cdot Q_q \cdot Q_{dd} \cdot Q_{dt} \cdot Q_{hn} \cdot e^{-\frac{D_0}{RT}} \frac{kT}{V}$$

trong đó:

$$\begin{aligned} Q_{tt} &= \frac{Z_{tt}^{\text{O}} Z_{tt}^{\text{H}}}{Z_{tt}^{\text{OH}}} = \left( \frac{M_{\text{O}} \cdot M_{\text{H}}}{M_{\text{OH}}} \cdot u \right)^{3/2} \cdot \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V = 0,1737 \cdot 10^{21} \cdot T^{3/2} \cdot V \\ Q_q &= \frac{1}{Z_q^{\text{OH}}} = \frac{\sigma \cdot h^2}{8\pi^2 kIT} = \frac{26,887}{T} \\ Q_{dd} &= \frac{1}{Z_{dd}^{\text{OH}}} = 1 - e^{-\frac{-5379}{T}} \\ Q_{dt} &= \frac{Z_{dt}^{\text{O}} \cdot Z_{dt}^{\text{H}}}{Z_q^{\text{OH}}} = \frac{\left( 5 + 3 \cdot e^{-158,5 \frac{hc}{kT}} + e^{-226,5 \frac{hc}{kT}} \right) \cdot 2}{4 + 2 \cdot e^{-32683,2 \frac{hc}{kT}} + 2 \cdot e^{-69775 \frac{hc}{kT}}} \end{aligned} \quad (\text{V4.6})$$

$$Q_{hn} = 1.$$

Thế các đại lượng trên vào biểu thức tính  $K_p$  ta có phương trình để tính hằng số cân bằng của phản ứng phân li  $\text{OH} = \text{O} + \text{H}$ :

$$K_p(\text{atm}) = 0,6387 \cdot T^{3/2} \cdot Q_{dt} \cdot \left( 1 - e^{-\frac{-5379}{T}} \right) \cdot e^{-\frac{101360}{1,987 T}} \quad (\text{V4.7})$$

$$\lg K_p = -0,194703 + \frac{3}{4,606} \ln T + \frac{1}{2,303} \ln \left( 1 - \exp(-5379/T) \right)$$

$$+ \frac{1}{2,303} \ln Q_{dt} - \frac{22150,05}{T} \quad (\text{V4.8})$$

với  $Q_{dt}$  được biểu thị bằng (V4.6).

Chương trình tính hằng số cân bằng của các phản ứng  $H_2 + 2H \rightleftharpoons O_2$  và  $OH = O + H$  như sau:

### PROGRAM VD4\_CHUONG2;

```

{$N+,E+}
Var t, Kh2, Ko2, Koh: extended;
    i: integer;
Function Qdto(t1:extended):extended;
begin Qdto:=5+3*exp((-1.439*158.5)/t1)+exp((-1.439*226.5)/t1);end;
Function Qdto2(t1:extended):extended;
begin Qdto2:=3+2*exp((-1.439*7917.46)/t1)+exp((-1.439*13196.38)/t1);end;
Function Qdtoh(t1:extended):extended;
begin Qdtoh:=4+2*exp((-1.439*32683.2)/t1)+2*exp((-1.439*69775)/t1);end;
BEGIN
    Writeln('hang so can bang');
    Writeln('| Kh2 | Ko2 | Koh |');
    For i:=1 to 26 do
    begin
        t:=500+100*i;
        Kh2:=exp(ln(10)*((-22573.999/t)+0.80426+(1/2.303)*ln(1-exp
            (-6130/t))+(3/4.606)*ln(t)));
        Ko2:=exp(ln(10)*((-25780.4693/t)+0.38693+(1/2.303)*ln(1-exp
            (-2224/t))+(1/2.303)*ln(sqrt(Qdto(t))/Qdto2(t))
            +(3/4.606)*ln(t)));
        Koh:=exp(ln(10)*(-101360/(2.303*t)*1.987)-0.1947+(1/2.303)*
            ln(1-exp(-5379/t))+(1/2.303)*ln(2*Qdto(t)/Qdtoh(t))
            +(3/4.606)*ln(t));
        Writeln('|',t:8:4,'|', Kh2,'|', Ko2,'|', Koh,'|');
        Readln;
    end;
END.

```

*Ví dụ 5:* Tính hằng số cân bằng của các phản ứng:



### *Giải*

a) Tính hằng số cân bằng của phản ứng  $\text{NH}_3 = \text{N} + 3\text{H}$

Phương trình tổng quát tính hằng số cân bằng của phản ứng này với các dữ kiện

$$D_0(\text{NH}_3) = 276806 \text{ cal/mol}; \sigma = 3; I \cdot 10^{40} = 3,22 \text{ (xem [1, 2] và Bảng 2.1)}$$

nhiều sau:

$$K_p = Q_{tt} \cdot Q_q \cdot Q_{dd} \cdot Q_{dt} \cdot Q_{hn} \cdot e^{-\frac{D_0}{RT}} \left( \frac{kT}{V} \right)^3$$

trong đó

$$Q_{tt} = \frac{Z_{tt}^N (Z_{tt}^H)^3}{Z_{tt}^{\text{NH}_3}} = \left( \frac{M_N \cdot M_H^3}{M_{\text{NH}_3}} \cdot u^3 \right)^{3/2} \cdot \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{9/2} \cdot V^3 = 5,1124 \cdot 10^{60} \cdot T^{9/2} \cdot V^3$$

$$Q_q = \frac{1}{Z_q^{\text{NH}_3}} = \frac{3h^3}{\sqrt{\pi} \left( 8\pi^2 kT \right)^{3/2} (I_A \cdot I_B \cdot I_C)^{1/2}} = 75.04 \cdot T^{-3/2}$$

$$Q_{dd} = \frac{1}{Z_{dd}^{\text{NH}_3}} = \prod_i \left( 1 - e^{-\frac{\theta_i^{\text{NH}_3}}{T}} \right)$$

(với  $\theta_1 = 1357, \theta_2 = \theta_5 = 2336, \theta_3 = 4176, \theta_4 = \theta_6 = 4776$  (xem Bảng 1.4))

$$Q_{dt} = \frac{Z_{dt}^N (Z_{dt}^H)^3}{Z_{dt}^{\text{NH}_3}} = \frac{4 + 6 \cdot e^{-\frac{19223 \text{ hc}}{kT}} + 4 \cdot e^{-\frac{19234 \text{ hc}}{kT}}}{1} \cdot 2^3 \quad (\text{V5.2})$$

$$Q_{hn} = 1$$

Thê các đại lượng trên vào biểu thức tính  $K_p$  ta có phương trình để tính hằng số cân bằng của phản ứng phân li  $\text{NH}_3 = \text{N} + 3\text{H}$ :

$$K_p(\text{atm}^3) = 0.0009154 \cdot T^6 \cdot Q_{dt} \cdot Q_{dd} \cdot e^{-\frac{276806}{1.987 T}} \quad (\text{V5.3})$$

$$\begin{aligned} \lg K_P = -3,038389 + \frac{6}{2,303} \ln T + \frac{1}{2,303} \ln Q_{dt} \\ + \frac{1}{2,303} \ln Q_{dd} - \frac{60490,015}{T} \end{aligned} \quad (V5.4)$$

với  $Q_{dt}$  được biểu thị bằng (V5.2) và  $Q_{dd}$  được biểu thị bằng (V5.1).

b) Tính hằng số cân bằng của phản ứng  $\text{NH}_2 = \text{N} + 2\text{H}$

Phương trình tổng quát tính hằng số cân bằng của phản ứng này với các dữ kiện

$$D_0(\text{NH}_2) = 172800 \text{ cal/mol}; \sigma = 2; I \cdot 10^{40} = 1,925 \text{ (xem [1, 2])}$$

như sau:

$$K_P = Q_{tt} \cdot Q_q \cdot Q_{dd} \cdot Q_{dt} \cdot Q_{hn} \cdot e^{-\frac{D_0}{RT}} \left( \frac{kT}{V} \right)^2$$

trong đó:

$$\begin{aligned} Q_{tt} &= \frac{Z_{tt}^N (Z_{tt}^H)^2}{Z_{tt}^{\text{NH}_2}} = \left( \frac{M_N \cdot M_H^2}{M_{\text{NH}_2}} u^2 \right)^{3/2} \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^3 \cdot V^2 \\ &= 2,94929 \cdot 10^{40} \cdot V^2 \cdot T^3 \\ Q_q &= \frac{1}{Z_q^{\text{NH}_2}} = \frac{2h^3}{\sqrt{\pi} (8\pi^2 kT)^{3/2} (I_A \cdot I_B \cdot I_C)^{1/2}} = 108 \cdot T^{-3/2} \\ Q_{dd} &= \frac{1}{Z_{dd}^{\text{NH}_2}} = \prod_i \left( 1 - e^{-\frac{\theta_i^{\text{NH}_2}}{T}} \right) \end{aligned} \quad (V5.5)$$

(với  $\theta_1 = 4863, \theta_2 = 2014, \theta_3 = 4949$ )

$$Q_{dt} = \frac{Z_{dt}^N (Z_{dt}^H)^2}{Z_{dt}^{\text{NH}_2}} = \frac{\left( 4 + 6 \cdot e^{-19223 \frac{hc}{kT}} + 4 \cdot e^{-19234 \frac{hc}{kT}} \right) \cdot 2^2}{2 + 2e^{-10242 \frac{hc}{kT}}} \quad (V5.6)$$

$$Q_{hn} = 1.$$

Thể các đại lượng trên vào biểu thức tính  $K_p$  ta có phương trình để tính hằng số cân bằng của phản ứng phân li  $\text{NH}_2 = \text{N} + 2\text{H}$ :

$$K_p (\text{atm}^2) = 0,06059 \cdot T^{7/2} \cdot Q_{dt} \cdot Q_{dd} e^{-\frac{172800}{1987 \cdot T}} \quad (\text{V5.7})$$

$$\begin{aligned} \lg K_p &= -1,217599 + \frac{7}{4,606} \ln T + \frac{1}{2,303} \ln Q_{dt} \\ &\quad + \frac{1}{2,303} \ln Q_{dd} - \frac{37761,734}{T} \end{aligned} \quad (\text{V5.8})$$

với  $Q_{dt}$  được biểu thị bằng (V5.6) và  $Q_{dd}$  được biểu thị bằng (V5.5).

c) Tính hằng số cân bằng của phản ứng  $\text{NH} = \text{N} + \text{H}$

Phương trình tổng quát tính hằng số cân bằng của phản ứng này với các dữ kiện

$$\begin{aligned} D_o(\text{NH}) &= 83000 \text{ cal/mol}; \quad \sigma = 1; \\ I \cdot 10^{40} &= 1,66 \quad (\text{xem [1, 2]}) \end{aligned}$$

như sau:

$$K_p = Q_{tt} \cdot Q_q \cdot Q_{dd} \cdot Q_{dt} \cdot Q_{hn} \cdot e^{-\frac{D_o}{RT} \frac{kT}{V}}$$

trong đó:

$$\begin{aligned} Q_{tt} &= \frac{Z_{tt}^N \cdot Z_{tt}^H}{Z_{tt}^{\text{NH}}} = \left( \frac{M_N \cdot M_H}{M_{\text{NH}}} u \right)^{3/2} \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V = 1,711543 \cdot 10^{20} \cdot V \cdot T^{3/2} \\ Q_q &= \frac{1}{Z_q^{\text{NH}}} = \frac{1 \cdot h^2}{8\pi^2 k T} = \frac{24,295}{T} \\ Q_{dd} &= \frac{1}{Z_{dd}^{\text{NH}}} = \left( 1 - e^{-\frac{4699,08}{T}} \right) \\ Q_{dt} &= \frac{Z_{dt}^N \cdot Z_{dt}^H}{Z_{dt}^{\text{NH}}} = \frac{\left( 4 + 6 \cdot e^{-\frac{19223 \cdot hc}{kT}} + 4 \cdot e^{-\frac{19234 \cdot hc}{kT}} \right) \cdot 2}{3 + 2 \cdot e^{-\frac{9000 \cdot hc}{kT}} + e^{-\frac{17000 \cdot hc}{kT}}} \end{aligned} \quad (\text{V5.9})$$

$$Q_{hn} = 1.$$

Thể các đại lượng trên vào biểu thức tính  $K_p$  ta có phương trình để tính hằng số cân bằng của phản ứng phân ly  $\text{NH}_3 = \text{N} + \text{H}$ :

$$K_p(\text{atm}) = 0.5738 \cdot T^{3/2} \cdot Q_{dh} \left( 1 - e^{-\frac{1699.08}{T}} \right) e^{\frac{-S_0 + \sigma}{R T}} \quad (\text{V5.10})$$

$$\lg K_p = -0.241239 + \frac{3}{4.606} \ln T + \frac{1}{2.303} \ln \left( 1 - \exp(-1699.08/T) \right)$$

$$+ \frac{1}{2.303} \ln Q_{dh} - \frac{18137.87}{T} \quad (\text{V5.11})$$

với  $Q_{dh}$  được biểu thị bằng (V5.9).

d) Tính hằng số cân bằng của phản ứng  $\text{N}_2\text{H}_4 = 2\text{N} + 4\text{H}$

Phương trình tổng quát tính hằng số cân bằng của phản ứng này với các dữ kiện

$$D_o = 405486 \text{ cal/mol}; \sigma = 2;$$

$$L \cdot 10^{40} = 1.460 \text{ (xem [1, 2])}$$

nhiều sau:

$$K_p = Q_{ii} \cdot Q_{ij} \cdot Q_{dd} \cdot Q_{dh} \cdot Q_{hs} \cdot e^{\frac{D}{RT}} \left( \frac{kT}{V} \right)^5$$

trong đó:

$$\begin{aligned} Q_{ii} &= \frac{(Z_{ii}^N)^2 (Z_{ii}^H)^4}{Z_{ii}^{N,H_4}} = \left( \frac{M_N^2 \cdot M_H^4}{M_{N_2H_4}} u^5 \right)^{3/2} \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{15/2} N^5 \\ &\approx 3.541 \cdot 10^{102} \cdot V^5 \cdot T^{15/2} \\ Q_{ij} &= \frac{1}{Z_{ij}^{N,H_4}} = \frac{2 \cdot h^3}{\sqrt{\pi} (8\pi^3 kT)^{1/2} (I_A \cdot I_B \cdot I_C)^{1/2}} \cdot 163.5235 \cdot T \\ Q_{dd} &= \frac{1}{Z_{dd}^{N,H_4}} = \prod_i \left( 1 - e^{-\frac{\theta_i^{N,H_4}}{T}} \right) \end{aligned} \quad (\text{V5.12})$$

(với  $\theta_1 = 1719, \theta_2 = 1783, \theta_3 = 2283, \theta_4 = 1579, \theta_5 = 1122, \theta_6 = 504.3, \theta_7 = 1819, \theta_{10} = 2342, \theta_{12} = 1366, \theta_8 = \theta_{11} = 1834, \theta_9 = 4768$  (xem [1, 2])).

$$Q_{dt} = \frac{(Z_{dt}^N)^2 \cdot (Z_{dt}^H)^4}{Z_{dt}^{NH_4}} = \frac{\left( 4 + 6 \cdot e^{-\frac{49223 \cdot hc}{kT}} + 4 \cdot e^{-\frac{49231 \cdot hc}{kT}} \right)^2 \cdot 2^4}{1} \quad (V5.13)$$

$$Q_{hn} = 1$$

Thê các đại lượng trên vào biểu thức tính  $K_p$  ta có phương trình để tính hằng số cân bằng của phản ứng phân li  $N_2H_4 = 2N + 4H$ :

$$K_p(\text{atm}^5) = 2.6999 \cdot 10^{-5} \cdot T^{11} \cdot Q_{dt} \cdot Q_{dd} \cdot e^{\frac{-105186}{1.987 \cdot T}} \quad (V5.14)$$

$$\begin{aligned} \ln K_p &= \frac{\ln(2.6999 \cdot 10^{-5})}{2.303} + \frac{11}{2.303} \ln T + \frac{1}{2.303} \ln Q_{dt} + \\ &+ \frac{1}{2.303} \ln Q_{dd} - \frac{88610.270}{T} \end{aligned} \quad (V5.15)$$

với  $Q_{dt}$  được biểu thị bằng (V5.13) và  $Q_{dd}$  được biểu thị bằng (V5.12).

e) Tính hằng số cân bằng của phản ứng  $N_2 = 2N$

Phương trình tổng quát tính hằng số cân bằng của phản ứng này với các dữ kiện

$$D_o = 225072 \text{ cal/mol}; \quad \sigma = 2;$$

$$1 \cdot 10^{-10} = 13.84 \text{ (xem [1, 2])}$$

nhiều sau:

$$K_p = Q_{tt} \cdot Q_{ti} \cdot Q_{dd} \cdot Q_{dt} \cdot Q_{hn} \cdot e^{\frac{D_o}{RT} \frac{kT}{V}}$$

trong đó:

$$Q_{tt} = \frac{(Z_{tt}^N)^2}{Z_{tt}^{N_2}} = \left( \frac{M_N}{2} \cdot u \right)^{3/2} \cdot \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V = 3.4792 \cdot 10^{41} \cdot T^{3/2} \cdot V$$

$$Q_{ti} = \frac{1}{Z_{ti}^{N_2}} = \frac{\sigma \cdot h^2}{8\pi^2 k T} = \frac{5.828}{T}$$

$$Q_{dt} = \frac{(Z_{dt}^N)^2}{Z_{dt}^{N_2}} = \frac{\left( 4 + 6.e^{-\frac{hc}{kT}} + 4.e^{-\frac{19234}{kT}} \right)^2}{1 + 3.e^{-\frac{50205.5}{kT}} + 6.e^{-\frac{59583}{kT}}} \quad (V5.16)$$

$$Q_{hn} = 1.$$

Thể các đại lượng trên vào biểu thức tính  $K_p$  ta có phương trình để tính hằng số cân bằng của phản ứng phân li  $N_2 = 2N$ :

$$K_p(\text{atm}) = 2,79817 \cdot T^{3/2} \cdot \left( 1 - e^{-\frac{-3350}{T}} \right) \cdot Q_{dt} \cdot e^{-\frac{225072}{1,987T}} \quad (V5.17)$$

$$\begin{aligned} \lg K_p &= \frac{\ln(2,7982)}{2,303} + \frac{3}{4,606} \ln T + \frac{1}{2,303} \ln \left( 1 - \exp(-3350/T) \right) \\ &\quad + \frac{1}{2,303} \ln Q_{dt} - \frac{49184,659}{T} \end{aligned} \quad (V5.18).$$

với  $Q_{dt}$  được biểu thị bằng (V5.16).

Chương trình tính hằng số cân bằng của các phản ứng  $N_2 = 2N$ ,  $NH = N + H$ ,  $NH_2 = N + 2H$ ,  $NH_3 = N + 3H$  và  $N_2H_4 = 2N + 4H$  như sau:

```

PROGRAM VD5_CHUONG2;
{$N+,E+}
Var t, Kpn2, Kpnh, Kpnh2, Kpnh3, Kpn2h4: extended;
  i: integer;
Function QddNH3(t:extended):extended;
  begin QddNH3:=(1-exp(-1375/t))*(1-exp(-4176/t))*(1-exp(-2336/t))* 
    (1-exp(-2336/t))*(1-exp(-4776/t))*(1-exp(-4776/t)):end;
Function QdtNH3(t:extended):extended;
  begin QdtNH3:=8*(4+6*exp(-27664.4/t)+4*exp(-27675.9/t) +
    6*exp(-41504.4/t)):end;
Function QddNH2(t:extended):extended;
  begin QddNH2:=(1-exp(-4863/t))*(1-exp(-2014/t))*(1-exp(-4949*t)):end;
Function QdtNH2(t:extended):extended;
```

```

begin QdtNH2:=4*(4+6*exp(-19223*1.4388/t)+4*exp(-19234*1.4388/t))
           /(2+2*exp(-10242*1.4388/t));end;
Function QdtNH(t:extended):extended;
begin QdtNH:=2*(4+6*exp(-19223*1.4388/t)+4*exp(-19234*1.4388/t))
           /(3+2*exp(-9000*1.4388/t)+1*exp(-17000*1.4388/t));end;
Function QddN2H4(t:extended):extended;
begin QddN2H4:=(1-exp(-4719/t))*(1-exp(-4783/t))*(1-exp(-2283/t))*
           (1-exp(-1579/t))*(1-exp(-1122/t))*(1-exp(-504.3/t))* 
           (1-exp(-4819/t))*(1-exp(-2342/t))*(1-exp(-1366/t))* 
           sqr(1-exp(-1834/t))*(1-exp(-4768/t));
end;
Function QdtN2H4(t:extended):extended;
begin QdtN2H4:=16*sqr(4+6*exp(-19223*1.4388/t) +
           4*exp(-19234*1.4388/t))/1; end;
Function QdtN2(t:extended):extended;
begin QdtN2:=sqr(4+6*exp(-27664.4/t)+4*exp(-27675.9/t)
           +6*exp(-41504.4/t))/(3*exp(-72251.5/t)+6*exp(-85747.7/t)
           +6*exp(-87067.4/t)+3*exp(-95371.1/t)+1);end;
{-----}
Function Lg_Kp_NH3(T:extended): extended;
begin
lg_Kp_NH3:= ln(QdtNH3(T))/2.303+ln(QddNH3(T))/2.303+2.60529*ln(T)
           -60494.357/T-3.02849; end;
Function Lg_Kp_NH2(T:extended): extended;
begin
lg_Kp_NH2:= ln(QdtNH2(T))/2.303+ln(QddNH2(T))/2.303+(7/4.606)*ln(T)
           -37761/T-1.217599; end;
Function Lg_Kp_NH (T:extended): extended;
begin lg_Kp_NH:=-0.241239+(3/4.606)*ln(T)+(1/2.303)
           *ln(1-exp(-4699.08/t)) + ln(QdtNH(T))/2.303-18137.87/T; end;
Function Lg_Kp_N2H4 (T:extended): extended;

```

```

begin lg_Kp_N2H4:=(1/2.303)*ln(2.6999e+07)+(11/2.303)
      *ln(T)+(1/2.303)*ln(QddN2H4(t)) +
      ln(QdtN2H4(T))/2.303-405486/1.987/T; end;
Function Lg_Kp_N2(T:extended): extended;
begin
lg_Kp_N2:= ln((3.4811e+21)*5.821*(1.38e-16)
/(1.01325e+6))/2.303+3*ln(T)/4.606+
ln(1-exp(-3350/T))/2.303-225072/1.987/T/2.303 +
ln(QdtN2(T))/2.303;
end;
BEGIN
  Writeln('hang so can bang');
  Writeln('      | Kpn2 | Kpnh | Kpnh2 | Kpnh3 | Kpn2h4 |');
  For i:= 1 to 26 do
    begin
      t:= 500+ 100*i;
      kpnh3:= exp(ln(10)*lg_kp_nh3(t));
      kpnh2:= exp(ln(10)*lg_kp_nh2(t));
      kpnh:= exp(ln(10)*lg_kp_nh(t));
      kpn2:= exp(ln(10)*lg_kp_n2(t));
      kpn2h4:= exp(ln(10)*lg_kp_n2h4(t));
      Writeln('|',t:4,'|', Kpn2:5.'|', Kpnh:5.'|',
      Kpnh2:5.'|',
      Kpnh3:5.'|', Kpn2h4:5.'|');
    end;
  Readln;
end;
END.

```

*Ví dụ 6:* Tính hằng số cân bằng cho các phản ứng:

$$HX = H + X ; X_2 = X + X$$

(với X là F, Cl, Br, I).

*Giai:*

a) Tính hằng số cân bằng của phản ứng HF = H + F

Phương trình tổng quát tính hằng số cân bằng của phản ứng này với các dữ kiện:

$$D_o(HF) = 134322 \text{ cal/mol}, \quad \sigma = 1, \quad I \cdot 10^{40} = 1.35 \text{ (xem [1, 2])}$$

nhiều sau:

$$K_p = Q_{tt} \cdot Q_q \cdot Q_{dd} \cdot Q_{dt} \cdot Q_{hn} \cdot e^{-\frac{D_o}{RT}} \frac{kT}{V},$$

trong đó:

$$\begin{aligned} Q_{tt} &= \frac{Z_{tt}^H \cdot Z_{tt}^F}{Z_{tt}^{HF}} = \left( \frac{M_H \cdot M_F}{M_{HF}} u \right)^{3/2} \cdot \left( \frac{2 \pi k T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V \\ &= 1,75918 \cdot 10^{20} \cdot T^{3/2} \cdot V \\ Q_q &= \frac{1}{Z_q^{HF}} = \frac{\sigma h^2}{8\pi^2 k IT} = 29,84 \cdot T^{-1} \\ Q_{dd} &= \frac{1}{Z_{dd}^{HF}} = \left( 1 - e^{-\frac{-5953,26}{T}} \right) \\ Q_{dt} &= \frac{Z_{dt}^H \cdot Z_{dt}^F}{Z_{dt}^{HF}} = \frac{2 \cdot \left( 4 + 2 \cdot e^{-\frac{-404}{kT}} \right)}{1} \quad (V6.1) \\ Q_{hn} &= 1. \end{aligned}$$

Thay các đại lượng trên vào biểu thức tính  $K_p$  ta có phương trình để tính hằng số cân bằng của phản ứng phân li HF = H + F:

$$K_p(\text{atm}) = 0.715023 T^3 Q_{dt} \cdot \left( 1 - e^{-\frac{-5953,26}{T}} \right) \cdot e^{-\frac{134322}{1.987 T}} \quad (V6.2)$$

$$\begin{aligned} \lg K_p &= -0,145679863 + \frac{3}{4,606} \ln T + \frac{1}{2,303} \ln \left( 1 - e^{-\frac{-5953,26}{T}} \right) \\ &\quad + \frac{1}{2,303} \ln Q_{dt} - \frac{29353,192}{T} \quad (V6.3) \end{aligned}$$

với  $Q_{dt}$  được biểu thị bằng (V6.1).

b) Phản ứng  $\text{HCl} = \text{H} + \text{Cl}$

Phương trình tổng quát tính hằng số cân bằng của phản ứng này với các dữ kiện

$$D_o(\text{HCl}) = 102204 \text{ cal/mol}; \sigma = 1;$$

$$L \cdot 10^{10} = 2,65, (\text{xem Bảng 2.1 và [2]})$$

nhiều sau:

$$K_p = Q_{tt} \cdot Q_q \cdot Q_{dd} \cdot Q_{dt} \cdot Q_{hn} \cdot e^{-\frac{D_o}{RT}} \cdot \frac{kT}{V}$$

trong đó:

$$\begin{aligned} Q_{tt} &= \frac{Z_{tt}^{\text{H}} \cdot Z_{tt}^{\text{Cl}}}{Z_{tt}^{\text{HCl}}} = \left( \frac{M_{\text{H}} \cdot M_{\text{Cl}}}{M_{\text{HCl}}} u \right)^{3/2} \cdot \left( \frac{2 \cdot \pi kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V \\ &= 1,8227374 \cdot 10^{20} \cdot T^{3/2} \cdot V, \end{aligned}$$

$$Q_q = \frac{1}{Z_q^{\text{HCl}}} = \frac{\sigma h^2}{8\pi^2 k T} = 15,203 \cdot T^{-1},$$

$$Q_{dt} = \frac{Z_{dt}^{\text{H}} \cdot Z_{dt}^{\text{Cl}}}{Z_{dt}^{\text{HCl}}} = \frac{2 \cdot \left( 4 + 2 \cdot e^{-\frac{881 \cdot hc}{kT}} \right)}{1}$$

(V6.4)

$$Q_{dd} = \frac{1}{Z_{dd}^{\text{HCl}}} = \left( 1 - e^{-\frac{-4300.74}{T}} \right)$$

$$Q_{hn} = 1.$$

Thay các đại lượng trên vào biểu thức tính  $K_p$  ta được phương trình để tính hằng số cân bằng của phản ứng phân ly  $\text{HCl} = \text{H} + \text{Cl}$ :

$$K_p(\text{atm}) = 0.377473 T^{\frac{1}{2}} Q_{dt} \cdot \left( 1 - e^{-\frac{-4300.74}{T}} \right) \cdot e^{-\frac{102204}{1.987 T}} \quad (\text{V6.5})$$

$$\begin{aligned} \lg K_p &= -0,423178 + \frac{3}{4,606} \ln T + \frac{1}{2,303} \ln \left( 1 - e^{-\frac{4300,71}{T}} \right) + \\ &+ \frac{1}{2,303} \ln Q_{dt} - \frac{22334,49}{T} \end{aligned} \quad (V6.6)$$

với  $Q_{dt}$  được biểu thị bằng (V6.4).



Phương trình tổng quát tính hằng số cân bằng của phản ứng này với các dữ kiện

$$D_o(HBr) = 86678 \text{ cal/mol}, \quad \sigma = 1, \quad I \cdot 10^{40} = 3,26,$$

như sau:

$$K_p = Q_{tt} \cdot Q_q \cdot Q_{dd} \cdot Q_{dt} \cdot Q_{hn} \cdot e^{-\frac{D_o}{RT} \frac{kT}{V}}$$

trong đó:

$$\begin{aligned} Q_{tt} &= \frac{Z_{tt}^H \cdot Z_{tt}^{Br}}{Z_{tt}^{HBr}} = \left( \frac{M_H \cdot M_{Br}}{M_{HBr}} u \right)^{3/2} \cdot \left( \frac{2 \cdot \pi k T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V \\ &= 1,865606 \cdot 10^{20} \cdot T^{3/2} \cdot V \\ Q_q &= \frac{1}{Z_q^{HBr}} = \frac{\sigma h^2}{8\pi^2 k I T} = 12,358 \cdot T^{-1} \\ Q_{dt} &= \frac{Z_{dt}^H \cdot Z_{dt}^{Br}}{Z_{dt}^{HBr}} = \frac{2 \cdot \left( 4 + 2 \cdot e^{-\frac{-3685}{kT}} \right)}{1} \\ Q_{dd} &= \frac{1}{Z_{dd}^{HBr}} = \left( 1 - e^{-\frac{-3811,07}{T}} \right) \\ Q_{hn} &= 1. \end{aligned} \quad (V6.7)$$

Thay các đại lượng trên vào biểu thức tính  $K_p$  ta được phương trình để tính hằng số cân bằng của phản ứng phân li  $HBr = H + Br$ .

$$K_p(\text{atm}) = 0.314012 T^2 Q_{dr} \left( 1 - e^{-\frac{2811.02}{T}} \right) e^{\frac{-64.678}{T}} \quad (\text{V6.8})$$

$$\lg K_p = -0.50305 + \frac{3}{4.606} \ln T + \frac{1}{2.303} \ln \left( 1 - e^{-\frac{2811.02}{T}} \right)$$

$$+ \frac{1}{2.303} \ln Q_{dr} - \frac{18941.618}{T} \quad (\text{V6.9})$$

với  $Q_{dr}$  được biểu thị bằng (V6.7).

d) Phản ứng  $\text{HI} \rightleftharpoons \text{H} + \text{I}$

Phương trình tổng quát tính hằng số cân bằng của phản ứng này với các dữ kiện

$D_o(\text{HI}) = 70407 \text{ cal/mol}$ ;  $\sigma = 1$ ;  $L \cdot 10^{40} = 4.31$  (xem [1, 2])  
như sau:

$$K_p = Q_u \cdot Q_I \cdot Q_{dd} \cdot Q_{dr} \cdot Q_{hi} e^{-\frac{D_o}{RT} \frac{kT}{V}}$$

trong đó:

$$Q_u = \frac{Z_u^{\text{II}} Z_u^{\text{I}}}{Z_u^{\text{III}}} \left( \frac{M_{\text{II}} M_{\text{I}}}{M_{\text{III}}} u \right)^{3/2} \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} V$$

$$= 1.878588 \cdot 10^{21} \cdot T^{5/2} \cdot V$$

$$Q_I = \frac{1}{Z_I^{\text{III}}} = \frac{\sigma h}{8\pi^2 k T} = 9.348 \cdot T^{-1}$$

$$Q_{dd} = \frac{Z_{dd}^{\text{II}} Z_{dd}^{\text{I}}}{Z_{dd}^{\text{III}}} = \frac{2 \cdot \left[ 4 + 2 \cdot e^{-\frac{1508 \text{ J}}{kT}} \right]}{1} \quad (\text{V6.10})$$

$$Q_{dr} = \frac{1}{Z_{dr}^{\text{III}}} = \left\{ 1 - e^{-\frac{(2811.02)}{T}} \right\}_s$$

$$Q_{hi} = 1$$

Thể các đại lượng trên vào biểu thức tính  $K_p$  ta được phương trình để tính hằng số cân bằng của phản ứng phân ly  $\text{HI} = \text{H} + \text{I}$ :

$$K_p(\text{atm}) = 0.239165 T^{\frac{1}{2}} Q_{\text{dt}} \left( 1 - e^{-\frac{-3322.26}{T}} \right) e^{\frac{-70.07}{1.987 T}} \quad (\text{V6.11})$$

$$\lg K_p = 0.621302 + \frac{3}{4.606} \ln T + \frac{1}{2.303} \ln \left( 1 - e^{-\frac{-3322.26}{T}} \right)$$

$$+ \frac{1}{2.303} \ln Q_{\text{dt}} - \frac{15385.94}{T} \quad (\text{V6.12})$$

với  $Q_{\text{dt}}$  được biểu thị bằng (V6.10).

e) Phản ứng  $\text{F}_2 = \text{F} + \text{F}$

Phương trình tổng quát tính hằng số cân bằng của phản ứng này với các dữ kiện

$$D_a(\text{F}_2) = 37000 \text{ cal/mol}; \sigma = 2;$$

$$L \cdot 10^{40} = 31.6957 \text{ (xem [1, 2])}$$

như sau:

$$K_p = Q_{\text{tt}} \cdot Q_{\text{q}} \cdot Q_{\text{dd}} \cdot Q_{\text{dt}} \cdot Q_{\text{hn}} \cdot e^{-\frac{D_a}{RT} \frac{kT}{V}}$$

trong đó

$$Q_u = \frac{Z_u^F Z_u^F}{Z_u^{F_2}} = \left( \frac{M_F}{2} u \right)^{3/2} \cdot \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V = 5.49893 \cdot 10^{21} \cdot T^{3/2} \cdot V$$

$$Q_q = \frac{1}{Z_q^{F_2}} = \frac{\sigma h^2}{8\pi^2 k T} = 2.54175 \cdot T^{-1}$$

$$Q_{\text{dt}} = \frac{Z_{\text{dt}}^F Z_{\text{dt}}^F}{Z_{\text{dt}}^{F_2}} = \frac{\left( 4 + 2 \cdot e^{-\frac{401 \cdot hc}{kT}} \right)^2}{1} \quad (\text{V6.13})$$

$$Q_{dd} = \frac{1}{Z_{dd}^F} = \left( 1 - e^{-\frac{-1329.4}{T}} \right)$$

$$Q_{hn} = 1.$$

Thay các đại lượng trên vào biểu thức tính  $K_p$  ta được phương trình để tính hằng số cân bằng của phản ứng phân ly  $F_2 = 2F$

$$K_p(\text{atm}) = 1.903589 \cdot T^{\frac{3}{2}} \cdot Q_{dt} \cdot \left( 1 - e^{-\frac{-1329.4}{T}} \right) \cdot e^{\frac{-37000}{1.987 T}} \quad (\text{V6.14})$$

$$\begin{aligned} \lg K_p &= \frac{\ln(1.903589)}{2.303} + \frac{3}{4.606} \ln T + \frac{1}{2.303} \ln \left( 1 - e^{-\frac{-1329.4}{T}} \right) \\ &\quad + \frac{1}{2.303} \ln Q_{dt} - \frac{8085.556}{T} \end{aligned} \quad (\text{V6.15})$$

với  $Q_{dt}$  được biểu thị bằng (V6.13).

f) Phản ứng  $\text{Cl}_2 = \text{Cl} + \text{Cl}$

Phương trình tổng quát tính hằng số cân bằng của phản ứng này với các dữ kiện

$$D_o(\text{Cl}_2) = 57100 \text{ cal/mol}; \quad \sigma = 2;$$

$$I \cdot 10^{40} = 113.9 \quad (\text{xem [1, 2]})$$

nhiều sau:

$$K_p = Q_{tt} \cdot Q_q \cdot Q_{dd} \cdot Q_{dt} \cdot Q_{hn} \cdot e^{-\frac{D_o}{RT} \frac{kT}{V}}$$

trong đó:

$$\begin{aligned} Q_{tt} &= \frac{Z_{tt}^{\text{Cl}} \cdot Z_{tt}^{\text{Cl}}}{Z_{tt}^{\text{Cl}_2}} = \left( \frac{M_{\text{Cl}}}{2} t_1 \right)^{3/2} \cdot \left( \frac{2 \pi k T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V \\ &= 14.01848 \cdot 10^{21} \cdot T^{3/2} \cdot V. \end{aligned}$$

$$Q_q = \frac{1}{Z_{q\text{Cl}_2}^{\text{Cl}_2}} = \frac{\sigma h^2}{8\pi^2 k T} = 0,7073 \cdot T^{-1}$$

$$Q_{dt} = \frac{(Z_{dt}^{\text{Cl}})^2}{Z_{dt}^{\text{Cl}_2}} = \frac{\left(4 + 2 \cdot e^{-\frac{-881 \cdot hc}{kT}}\right)^2}{\left(1 + 6 \cdot e^{-\frac{-17809,7 \cdot hc}{kT}}\right)} \quad (\text{V6.16})$$

$$Q_{dd} = \frac{1}{Z_{dd}^{\text{Cl}_2}} = \left(1 - e^{-\frac{-807,14}{T}}\right)$$

$$Q_{hn} = 1$$

Thế các đại lượng trên vào biểu thức tính  $K_p$  ta được phương trình để tính hằng số cân bằng của phản ứng phân li  $\text{Cl}_2 = 2\text{Cl}$ :

$$K_p(\text{atm}) = 1,35043 \cdot T^{\frac{3}{2}} \cdot Q_{dt} \cdot \left(1 - e^{-\frac{-801,14}{T}}\right) \cdot e^{\frac{-57100}{1,987 T}} \quad (\text{V6.17})$$

$$\begin{aligned} \lg K_p &= \frac{\ln(1,35043)}{2,303} + \frac{3}{4,606} \ln T + \frac{1}{2,303} \ln \left(1 - e^{-\frac{-801,14}{T}}\right) \\ &\quad + \frac{1}{2,303} \ln Q_{dt} - \frac{12477,98}{T} \end{aligned} \quad (\text{V6.18}),$$

với  $Q_{dt}$  được biểu thị bằng (V6.16).

g) Phản ứng  $\text{Br}_2 = \text{Br} + \text{Br}$

Phương trình tổng quát tính hằng số cân bằng của phản ứng này với các dữ kiện

$D_o(\text{Br}_2) = 45434 \text{ cal/mol}$ ;  $\sigma = 2$ ;  $I \cdot 10^{40} = 342,5$  (xem [1, 2] và *Bảng 2.1*)

như sau:

$$K_p = Q_{tt} \cdot Q_q \cdot Q_{dd} \cdot Q_{dt} \cdot Q_{hn} \cdot e^{-\frac{D_b}{RT} \frac{kT}{V}}$$

trong đó:

$$Q_{\text{th}} = \frac{Z_{\text{Br}_2}^{\text{Br}_2} Z_{\text{Br}_2}^{\text{Br}_2}}{Z_{\text{Br}_2}^{\text{Br}_2}} = \left( \frac{M_{\text{Br}_2}}{2} u \right)^{3/2} \cdot \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{1/2} \cdot V$$

$$= 47.4153 \cdot 10^{21} \cdot T^{3/2} \cdot V$$

$$Q_{\text{th}} = \frac{1}{Z_{\text{Br}_2}^{\text{Br}_2}} = \frac{\sigma h^2}{8\pi^2 k T} = 0.2352 \cdot T^{-1}$$

$$Q_{\text{th}} = \frac{(Z_{\text{Br}_2}^{\text{Br}_2})^2}{Z_{\text{Br}_2}^{\text{Br}_2}} = \frac{1}{\left( 1 + \frac{4 + 2e^{-\frac{1653.0}{kT}}}{1 + 6e^{-\frac{1381.1}{kT}} + 6e^{-\frac{1514.3}{kT}}} \right)^2} \quad (\text{V6.19})$$

$$Q_{\text{th}} = \frac{1}{Z_{\text{Br}_2}^{\text{Br}_2}} \left( 1 - e^{-\frac{1653.0}{kT}} \right)$$

$$Q_{\text{th}} = 1$$

Thay các đại lượng trên vào biểu thức tính  $K_p$  ta được phương trình để tính hằng số cân bằng của phản ứng phân li  $\text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{Br}$ :

$$K_p(\text{atm}) = 1.51989 \cdot T \cdot Q_{\text{th}} \cdot \left[ 1 - e^{-\frac{1653.0}{kT}} \right] \cdot e^{\frac{1514.3}{kT}} \quad (\text{V6.20})$$

$$\lg K_p = \frac{\ln(1.51989)}{2.303} + \frac{3}{4.606} \ln T + \frac{1}{2.303} \ln \left( 1 - e^{-\frac{1653.0}{kT}} \right)$$

$$+ \frac{1}{2.303} \ln Q_{\text{th}} - \frac{3928.626}{T} \quad (\text{V6.21})$$

với  $Q_{\text{th}}$  được biểu thị bằng (V6.19).

h) Phản ứng  $I_2 = I + I$

Phương trình tổng quát tính hằng số cân bằng của phản ứng này với các dữ kiện

$$D_o(I_2) = 35566 \text{ cal/mol}; \sigma = 2;$$

$$I \cdot 10^{10} = 741.5 \text{ (xem Bảng 2.1 và [1.2])}$$

nhiều sau:

$$K_p = Q_{tt} \cdot Q_q \cdot Q_{dd} \cdot Q_{dt} \cdot Q_{hn} \cdot e^{\frac{-D_o}{RT}} \cdot \frac{kT}{V}$$

trong đó

$$Q_{tt} = \frac{Z_{tt}^1 \cdot Z_{tt}^1}{Z_{tt}^{I_2}} = \left( \frac{M_1}{2} u \right)^{3/2} \cdot \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{1/2} \cdot V = 94,92743 \cdot 10^{21} \cdot T^{3/2} \cdot V$$

$$Q_q = \frac{1}{Z_q^{I_2}} = \frac{\sigma h^3}{8\pi^2 k T} = 0,108648 \cdot T^{-1}$$

$$Q_{dt} = \frac{(Z_{dt}^1)^2}{Z_{dt}^{I_2}} = \frac{\left( 4 + 2 \cdot e^{-\frac{75941 h}{kT}} \right)^2}{\left( 1 + 6 \cdot e^{-\frac{118883 h}{kT}} + 6 \cdot e^{-\frac{15611 h}{kT}} + 3 \cdot e^{-\frac{39281 h}{kT}} \right)} \quad (V6.22)$$

$$Q_{dd} = \frac{1}{Z_{dd}^{I_2}} = \left( 1 - e^{-\frac{308,7}{T}} \right)$$

$$Q_{hn} = 1.$$

Thay các đại lượng trên vào biểu thức tính  $K_p$  ta được phương trình để tính hằng số cân bằng của phản ứng phân ly  $I_2 = 2I$ :

$$K_p(\text{atm}) = 1,404675 \cdot T^3 \cdot Q_{dt} \cdot \left( 1 - e^{-\frac{308,7}{T}} \right) \cdot e^{1,087 \cdot T} \quad (V6.23)$$

$$\begin{aligned} \lg K_p &= \frac{\ln(1,404675)}{2,303} + \frac{3}{4,606} \ln T + \frac{1}{2,303} \ln \left( 1 - e^{-\frac{308,7}{T}} \right) \\ &\quad + \frac{1}{2,303} \ln Q_{dt} - \frac{7772,186}{T} \end{aligned} \quad (V6.24)$$

với  $Q_{dt}$  được biểu thị bằng (V6.22).

Chương trình tính hằng số cân bằng của các phản ứng  $HX = H + X$   
và  $X_2 = 2X$  ( $X$  là F, Cl, Br, I) như sau:

```
PROGRAM VD6_CHUONG2;
{$N+,E+}
Var t, kphf, kphcl, kphbr, kphi, kpif2, kpcl2, kpbr2, kpi2: extended;
    i: integer;
Function QdtHF(t:extended):extended;
begin QdtHF:=2*(4+2*exp(-404*1.4388/t))/1; end;
Function QdtHCl(t:extended):extended;
begin QdtHCl:=2*(4+2*exp(-881*1.4388/t))/1; end;
Function QdtHBr(t:extended):extended;
begin QdtHBr:=2*(4+2*exp(-3685*1.4388/t))/1; end;
Function QdtHI(t:extended):extended;
begin QdtHI:=2*(4+2*exp(-7598*1.4388/t))/1; end;
Function QdtF2(t:extended):extended;
begin QdtF2:=sqr(4+2*exp(-404*1.4388/t))/1; end;
Function QdtCl2(t:extended):extended;
begin QdtCl2:=sqr(4+2*exp(-881*1.4388/t))
/(1+6*exp(-17809.7*1.4388/t)); end;
Function QdtBr2(t:extended):extended;
begin QdtBr2:=sqr(4+2*exp(-3685*1.4388/t))
/(1+6*exp(-13814*1.4388/t)+6*exp(-1589.3*1.4388/t)); end;
Function QdtI2(t:extended):extended;
begin QdtI2:=sqr(4+2*exp(-7598*1.4388/t))
/(1+6*exp(-11888.3*1.4388/t)+6*exp(-15641*1.4388/t)
+3*exp(-39293*1.4388/t));
end;
Function Lg_Kp_HF(T:extended): extended;
begin lg_Kp_HF:=-0.145680+(3/4.606)*ln(T)+(1/2.303)
```

```

*ln(1-exp(-5953.26/t))+(1/2.303)*ln(QdtHF(T))-29358.482/T;
end;

Function Lg_Kp_HCl(T:extended): extended;
begin lg_Kp_HCl:=-0.423178+(3/4.606)*ln(T)+(1/2.303)
*ln(1-exp(-4300.74/t))+(1/2.303)*ln(QdtHCl(T))-22338.517/T;
end;

Function Lg_Kp_HBr(T:extended): extended;
begin lg_Kp_HBr:=-0.50305+(3/4.606)*ln(T)+(1/2.303)
*ln(1-exp(-3811.07/t))+(1/2.303)*ln(QdtHBr(T))-18945.031/T;
end;

Function Lg_Kp_HI(T:extended): extended;
begin lg_Kp_HI:=-0.621302+(3/4.606)*ln(T)+(1/2.303)*
ln(1-exp(-3322.26/t))+(1/2.303)*ln(QdtHI(T))-15338.712/T;
end;

Function Lg_Kp_F2(T:extended): extended;
begin lg_Kp_F2:=ln(1.903589)/2.303+(3/4.606)
*ln(T)+(1/2.303)*ln(1-exp(-1329.4/t))+

(1/2.303)*ln(QdtF2(t))-8085.556/t;
end;

Function Lg_Kp_Cl2(T:extended): extended;
begin lg_Kp_Cl2:=ln(1.32246*t*sqrt(t))*Qdtcl2(t)
*(1-exp(-801.14/t))*exp(-57100/1.987/t))/2.303;
end;

Function Lg_Kp_Br2(T:extended): extended;
begin lg_Kp_Br2:=ln(1.51898*t*sqrt(t))*Qdtcl2(t)
*(1-exp(-465/t))*exp(-45434/1.987/t))/2.303;
end;

Function Lg_Kp_I2(T:extended): extended;
begin lg_Kp_I2:=ln(1.404675*t*sqrt(t))*QdtI2(t)
*(1-exp(-308.2/t))*exp(-35566/1.987/t))/2.303;

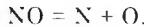
```

```

end;
BEGIN
  Writeln('      hang so can bang');
  Writeln(' | Kphf | Kphcl | Kphbr | Kphi | Kpf2 | Kpcl2 | Kpbr2 | Kpi2 |');
  For i:= 1 to 26 do
    begin
      t:= 500+100*i;
      kphf:= exp(ln(10)*lg_kp_hf(t));
      kphcl:= exp(ln(10)*lg_kp_hcl(t));
      kphbr:= exp(ln(10)*lg_kp_hbr(t));
      kphi:= exp(ln(10)*lg_kp_hi(t));
      kpf2:= exp(ln(10)*lg_kp_f2(t));
      kpcl2:= exp(ln(10)*lg_kp_el2(t));
      kpbr2:= exp(ln(10)*lg_kp_br2(t));
      kpi2:= exp(ln(10)*lg_kp_i2(t));
      Writeln(' |t:4:0|', Kphf:4,'|', Kphcl:4,'|', Kphbr:4,'|', Kphi:4,'|',
              Kpf2:4,'|', Kpcl2:4,'|', Kpbr2:4,'|', Kpi2:4,'|');
    Readln;
  end;
END.

```

*Ví dụ 7:* Tính hằng số cân bằng của các phản ứng:



*Giải*

a) Tính hằng số cân bằng của phản ứng  $\text{NO}_2 = \text{N} + 2\text{O}$

Phương trình tổng quát tính hằng số cân bằng của phản ứng này với các dữ kiện

$$D_0(\text{NO}_2) = 221843 \text{ cal/mol};$$

$$\sigma = 3; r_{\text{N-O}} = 1.197 \cdot 10^{-8} \text{ cm}; \widehat{\text{ONO}} = 134.25^\circ \text{ (xem [2], trang 368)}$$

như sau:

$$K_p = Q_{tt} \cdot Q_{qq} \cdot Q_{dd} \cdot Q_{dt} \cdot Q_{hn} \cdot e^{-\frac{D_0}{RT}} \left( \frac{kT}{V} \right)^{\frac{D_0}{2}}$$

trong đó:

$$\begin{aligned} Q_{tt} &= \frac{Z_N^N (Z_{tt}^O)^2}{Z_{NO_2}^{NO_2}} = \left( \frac{M_N \cdot M_O^2}{M_{NO_2}} \right)^{3/2} \cdot u^3 \cdot \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^3 \cdot V^2 \\ &= 2,426945 \cdot 10^{43} \cdot T^3 \cdot V^2. \end{aligned}$$

Từ dữ liệu về cấu trúc của phân tử NO<sub>2</sub> ta tính được các mômen quán tính của phân tử

$$\begin{aligned} I_A \cdot I_B \cdot I_C &= \frac{2 \cdot M_N \cdot M_O^3}{M_{NO_2}^2} [M_N + M_O(1 - \cos \alpha)] \cdot \sin^2 \alpha \cdot r_{NO}^6 \cdot u^3 \\ &= 1.54095 \cdot 10^{-116} \end{aligned}$$

và sau đó tính được tổng thống kê quay của phân tử NO<sub>2</sub>

$$\begin{aligned} Q_{qq} &= \frac{1}{Z_{qq}^{NO_2}} = \frac{2h^3}{\sqrt{\pi} (8\pi^3 kT)^{3/2} (I_A \cdot I_B \cdot I_C)^{1/2}} = 2.32388 \cdot T^{-3/2} \\ Q_{dd} &= \frac{1}{Z_{dd}^{NO_2}} = \prod_i \left( 1 - e^{-\frac{\theta_i^{NO_2}}{T}} \right) \quad (V7.1) \end{aligned}$$

(với  $\theta_1 = 1319.7$ ;  $\theta_2 = 749.8$ ;  $\theta_3 = 1617.75$ )

$$\begin{aligned} Q_{dt} &= \frac{Z_{dt}^N (Z_{dt}^O)^2}{Z_{dd}^{NO_2}} \\ &= \frac{(4 + 6 \cdot e^{-\frac{19223}{kT}} + 4 \cdot e^{-\frac{19234}{kT}}) \cdot (5 + 3 \cdot e^{-\frac{1585}{kT}} + 1 \cdot e^{-\frac{2295}{kT}})^2}{\left( 2 + 2 \cdot e^{-\frac{11000}{kT}} + 4 \cdot e^{-\frac{16000}{kT}} \right)} \\ Q_{hn} &= 1. \quad (V7.2) \end{aligned}$$

Thê các đại lượng trên vào biểu thức tính  $K_p$  ta có phương trình để tính hằng số cân bằng của phản ứng phân li  $\text{NO}_2 = \text{N} + 2\text{O}$ :

$$K_p(\text{atm}^2) = 1.046163 \cdot T^{\frac{7}{2}} \cdot Q_{dt} \cdot Q_{dd} \cdot e^{-\frac{221843}{1.987T}} \quad (\text{V7.3})$$

$$\begin{aligned} \lg K_p &= +0,0196 + \frac{7}{4.606} \ln T + \frac{1}{2.303} \ln Q_{dt} \\ &\quad + \frac{1}{2.303} \ln Q_{dd} - \frac{48479.027}{T} \end{aligned} \quad (\text{V7.4})$$

với  $Q_{dt}$  được biểu thị bằng (V7.2) và  $Q_{dd}$  được biểu thị bằng (V7.1).

b) Tính hằng số cân bằng của phản ứng  $\text{NO} = \text{N} + \text{O}$ .

Phương trình tổng quát tính hằng số cân bằng của phản ứng này với các dữ kiện

$$D_0(\text{NO}) = 150043 \text{ cal/mol}; \sigma = 1;$$

$$I \cdot 10^{40} = 16,51 \text{ (xem Bảng 2.1)}$$

như sau:

$$K_p = Q_{tt} \cdot Q_q \cdot Q_{dd} \cdot Q_{dt} \cdot Q_{hn} \cdot e^{\frac{D_0}{RT}} \cdot \frac{kT}{V}$$

trong đó:

$$Q_{tt} = \frac{Z_{tt}^N Z_{tt}^O}{Z_{tt}^{\text{NO}}} = \left( \frac{M_N \cdot M_O}{M_{\text{NO}}} \cdot u \right)^{3/2} \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V$$

$$= 2.12971 \cdot 10^{21} \cdot V \cdot T^{\frac{3}{2}}$$

$$Q_q = \frac{1}{Z_q^{\text{NO}}} = \frac{1 \cdot h^2}{8\pi^2 k I T} = \frac{2.43981}{T}$$

$$Q_{dd} = \frac{1}{Z_{dd}^{\text{NO}}} = \left( 1 - e^{-\frac{2705}{T}} \right)$$

$$Q_{dt} = \frac{Z_{dt}^N Z_{dt}^O}{Z_{dt}^{NO}} = \frac{\left( 4 + 6.e^{-19223 \frac{hc}{kT}} + 4.e^{-19234 \frac{hc}{kT}} \right) \cdot \left( 5 + 3.e^{-158.5 \frac{hc}{kT}} + 1.e^{-226.5 \frac{hc}{kT}} \right)}{4} \quad (V7.5)$$

$$Q_{hn} = 1.$$

Thể các đại lượng trên vào biểu thức tính  $K_p$  ta có phương trình để tính hằng số cân bằng của phản ứng phân li  $NO = N + O$ :

$$K_p(\text{atm}) = 0.707683.T^{3/2}.Q_{dt} \cdot \left( 1 - e^{-\frac{2705}{T}} \right) \cdot e^{-\frac{150043}{1.987T}} \quad (V7.6)$$

$$\begin{aligned} \lg K_p &= \frac{\ln(0.707683)}{2,303} + \frac{3}{4,606} \ln T + \frac{1}{2,303} \ln \left( 1 - e^{-\frac{2705}{T}} \right) \\ &\quad + \frac{1}{2,303} \ln Q_{dt} - \frac{32788,680}{T} \end{aligned} \quad (V7.7)$$

với  $Q_{dt}$  được biểu thị bằng (V7.5).

Chương trình tính hằng số cân bằng của các phản ứng  $NO_2 = N + 2O$  và  $NO = N + O$  như sau:

```

PROGRAM VD7_CHUONG2;
{$N+,E+}
Var t, kpno2.kpno: extended;
i: integer;
Function QdtNO(t:extended):extended;
begin QdtNO:=(4+6*exp(-19223*1.4388*t)+4*exp(-19234*1.4388*t))*  

(5+3*exp((-1.4388*158.5)/t)+exp((-1.4388*226.5)/t))/4;  

end;
Function QdtNO2(t:extended):extended;
begin QdtNO2:=(4+6*exp(-19223*1.4388*t)+4*exp(-19234*1.4388*t))*  

sqr(5+3*exp((-1.4388*158.5)/t)+exp((-1.4388*226.5)/t))/  

(2+2*exp(-11000*1.4388/t)+4*exp(-16000*1.4388/t));

```

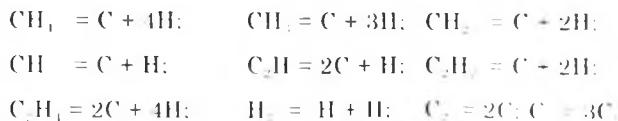
```

end;
Function QddNO2(t:extended):extended;
begin QddNO2:=(1-exp(-1319.7/t))*(1-exp(-749.8/t))
  *(1-exp(-1617.75/t)); end;

Function Kp_NO(T:extended): extended;
begin Kp_NO:=0.707683*T*sqrt(T)*QdtNO(T)*
  (1-exp(-2705/T))*exp(-150043/1.987/T);
end;
Function Kp_NO2(T:extended): extended;
begin Kp_NO2:=1.046163*sqr(T)*T*sqrt(T)*QdtNO2(T)*
  *QddNO2(T)*exp(-221843/1.987/T);
end;
BEGIN
  Writeln('      hang so can bang');
  Writeln(' |      Kno2      |      Kno      |');
  For i:= 1 to 26 do
    begin
      t:= 500+100*i;
      KpNO2:=Kp_NO2(T);
      KpNO:=Kp_NO(T);
      Writeln(' |.t:4:0.|'.Kpno2.'|'.Kpno.'|');
      Readln;
    end;
END.

```

*Ví dụ 8:* Tính hằng số cân bằng của các phản ứng:



### *Giải*

a) Tính hằng số cân bằng của phản ứng  $\text{CH}_4 = \text{C} + 4\text{H}$

Phương trình tổng quát tính hằng số cân bằng của phản ứng này với các dữ kiện

$$D_0(\text{CH}_4) = 392118 \text{ cal/mol}; \sigma = 12;$$

$$1.10^{40} = 5.30 \text{ (xem Bảng 2.1 và [1, 2])}$$

như sau:

$$K_p = Q_{tt} \cdot Q_{qq} \cdot Q_{dd} \cdot Q_{dt} \cdot Q_{hn} \cdot e^{-\frac{D_0}{RT}} \left( \frac{kT}{V} \right)^{\sigma}$$

trong đó:

$$\begin{aligned} Q_{tt} &= \frac{Z_{\text{t}}^{\text{C}} (Z_{\text{t}}^{\text{H}})^4}{Z_{\text{t}}^{\text{CH}_4}} = \left( \frac{M_{\text{C}} \cdot M_{\text{H}}^4}{M_{\text{CH}_4}} \cdot u^4 \right)^{3/2} \cdot \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^6 \cdot V^4 \\ &= 8.48687 \cdot 10^{80} \cdot T^6 \cdot V^4 \end{aligned}$$

$$Q_{qq} = \frac{1}{Z_{\text{q}}^{\text{CH}_4}} = \frac{12h^3}{\sqrt{\pi} (8\pi^3 kT)^{3/2} (I_A \cdot I_B \cdot I_C)^{1/2}} = 140.2525 \cdot T^{-3/2}$$

$$Q_{dd} = \frac{1}{Z_{\text{dd}}^{\text{CH}_4}} = \prod_i \left( 1 - e^{-\frac{\theta_i^{\text{CH}_4}}{T}} \right) \quad (\text{V8.1})$$

(với  $\theta_1 = 4196.3$ ;  $\theta_2 = 2206.5(2)$ ;  $\theta_3 = 4343.6(3)$ ;  $\theta_4 = 1878.9(3)$ )

$$Q_{dt} = \frac{Z_{\text{dt}}^{\text{C}} (Z_{\text{dt}}^{\text{H}})^4}{Z_{\text{dt}}^{\text{CH}_4}} = \frac{\left( 1 + 3 \cdot e^{-\frac{16.4 \text{ he}}{kT}} + 5 \cdot e^{-\frac{13.5 \text{ he}}{kT}} \right) \cdot 2^4}{1} \quad (\text{V8.2})$$

$$Q_{hn} = 1$$

Thể các đại lượng trên vào biểu thức tính  $K_p$  ta có phương trình để tính hằng số cân bằng của phản ứng phân li  $\text{CH}_4 = \text{C} + 4\text{H}$ :

$$K_p(\text{atm}^4) = 4,0955 \cdot 10^{-5} \cdot T^{\frac{17}{2}} \cdot Q_{dt} \cdot Q_{dd} \cdot e^{-\frac{392114}{1.987T}} \quad (\text{V8.3})$$

$$\begin{aligned} \ln K_p &= \frac{\ln(4.0955 \cdot 10^{-5})}{2,303} + \frac{17}{4.606} \ln T + \frac{1}{2,303} \ln Q_{dt} \\ &\quad + \frac{1}{2,303} \ln Q_{dd} - \frac{85688,98}{T} \end{aligned} \quad (\text{V8.4})$$

với  $Q_{dt}$  được biểu thị bằng (V8.2) và  $Q_{dd}$  được biểu thị bằng (V8.1).

b) Tính hằng số cân bằng của phản ứng  $\text{CH}_3 = \text{C} + 3\text{H}$

Phương trình tổng quát tính hằng số cân bằng của phản ứng này với các dữ kiện

$$D_0(\text{CH}_3) = 290581 \text{ cal/mol}; \sigma = 3;$$

$$I_A \cdot I_B \cdot I_C = 53,34 \cdot 10^{120} \text{ (g/cm}^2)^3 \text{ (xem [1, 2])}$$

như sau:

$$K_p = Q_{tt} \cdot Q_q \cdot Q_{dd} \cdot Q_{dt} \cdot Q_{hn} \cdot e^{-\frac{D_0}{RT}} \left( \frac{kT}{V} \right)^3$$

trong đó:

$$\begin{aligned} Q_{tt} &= \frac{Z_{tt}^C \left( Z_{tt}^H \right)^3}{Z_{tt}^{\text{CH}_3}} = \left( \frac{M_C \cdot M_H^3}{M_{\text{CH}_3}} \cdot u^3 \right)^{3/2} \cdot \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{9/2} \cdot V^3 \\ &= 4,91693 \cdot 10^{60} \cdot T^{\frac{9}{2}} \cdot V^3 \end{aligned}$$

$$Q_q = \frac{1}{Z_q^{\text{CH}_3}} = \frac{3h^3}{\sqrt{\pi} \left( 8\pi^2 kT \right)^{3/2} \left( I_A \cdot I_B \cdot I_C \right)^{1/2}} = 59,2481 \cdot T^{-3/2}$$

$$Q_{dd} = \frac{1}{Z_{dd}^{\text{CH}_3}} = \prod_i \left( 1 - e^{-\frac{q_i^{\text{CH}_3}}{T}} \right) \quad (\text{V8.5})$$

(với  $\theta_1 = 4316,4$ ;  $\theta_2 = 1438,8$ ;  $\theta_3 = 4460,3$  (2);  $\theta_4 = 2374$  (2))

$$Q_{dt} = \frac{Z_{dt}^C \cdot (Z_{dt}^H)^3}{Z_q^{CH_3}} = \frac{\left( 1 + 3 \cdot e^{-16,4 \frac{hc}{kT}} + 5 \cdot e^{-43,5 \frac{hc}{kT}} \right) \cdot 2^3}{2} \quad (V8.6)$$

$$Q_{hn} = 1.$$

Thết các đại lượng trên vào biểu thức tính  $K_p$  ta có phương trình để tính hằng số cân bằng của phản ứng phân li  $CH_3 = C + 3H$ :

$$K_p(\text{atm}^3) = 7,3637 \cdot 10^4 \cdot T^6 \cdot Q_{dt} \cdot Q_{dd} \cdot e^{\frac{-290581}{1987T}} \quad (V8.7)$$

$$\begin{aligned} \ln K_p &= \frac{\ln(7,3637 \cdot 10^4)}{2,303} + \frac{6}{2,303} \ln T + \frac{1}{2,303} \ln Q_{dt} \\ &\quad + \frac{1}{2,303} \ln Q_{dd} - \frac{63500,243}{T} \end{aligned} \quad (V8.8)$$

với  $Q_{dt}$  được biểu thị bằng (V8.6) và  $Q_{dd}$  được biểu thị bằng (V8.5).

c) Tính hằng số cân bằng của phản ứng  $CH_2 = C + 2H$

Phương trình tổng quát tính hằng số cân bằng của phản ứng này với các dữ kiện

$$D_o(CH_2) = 206849 \text{ cal/mol}; \sigma = 2;$$

$$I = 3,55 \cdot 10^{-39} \text{ (g/cm}^2\text{)}, \text{ (xem [1, 2])}$$

nhiều sau:

$$K_p = Q_{tt} \cdot Q_q \cdot Q_{dd} \cdot Q_{dt} \cdot Q_{hn} \cdot e^{-\frac{D_o}{RT}} \left( \frac{kT}{V} \right)^2$$

trong đó:

$$\begin{aligned} Q_{tt} &= \frac{Z_{tt}^C (Z_{tt}^H)^2}{Z_{tt}^{CH_2}} = \left( \frac{M_C \cdot M_H^2}{M_{CH_2}} u^2 \right)^{3/2} \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^3 \cdot V^2 \\ &= 2,86213 \cdot 10^{40} \cdot V^2 \cdot T^3 \end{aligned}$$

$$Q_q = \frac{1}{Z_{q_1}^{CH_2}} = \frac{2\hbar^3}{\sqrt{\pi}(8\pi^2 kT)^{3/2} V^2} = 1,36385 \cdot T^{-3/2}$$

$$Q_{dd} = \frac{1}{Z_{dd}^{CH_2}} = \prod_i \left( 1 - e^{-\frac{E_i^{(H)}}{kT}} \right) \quad (V8.9)$$

(với  $\theta_1 = 4316,4$ ;  $\theta_2 = 1582,7$  (2);  $\theta_3 = 4604,2$ )

$$Q_{dh} = \frac{Z_{dh}^C (Z_{dh}^H)^2}{Z_{q_1}^{CH_2}} = \frac{\left( 1 + 3 \cdot e^{-\frac{16,1 \cdot hc}{kT}} + 5 \cdot e^{-\frac{43,5 \cdot hc}{kT}} \right) \cdot 2^2}{3} \quad (V8.10)$$

$$Q_{hn} = 1.$$

Thay các đại lượng trên vào biểu thức tính  $K_p$  ta có phương trình để tính hằng số cân bằng của phản ứng phân li  $CH_2 = C + 2H$ :

$$K_p \left( atm^2 \right) = 7.24071 \cdot 10^{-1} \cdot T^{7/2} \cdot Q_{dh} \cdot Q_{dd} e^{\frac{-20088 \cdot 9}{2.303 \cdot T}} \quad (V8.11)$$

$$\begin{aligned} \lg K_p &= \frac{\ln(7.24071 \cdot 10^{-1})}{2.303} + \frac{7}{4.606} \ln T + \frac{1}{2.303} \ln Q_{dh} \\ &\quad + \frac{1}{2.303} \ln Q_{dd} - \frac{45202.413}{T} \end{aligned} \quad (V8.12)$$

với  $Q_{dh}$  được biểu thị bằng (V8.10) và  $Q_{dd}$  được biểu thị bằng (V8.9).

d) Tính hằng số cân bằng của phản ứng  $CH = C + H$

Phương trình tổng quát tính hằng số cân bằng của phản ứng này với các dữ kiện

$$D_0(CH) = 80000 \text{ cal/mol}; \quad \sigma = 1;$$

$$1.10^{10} = 1.72866 \quad (\text{xem [1, 2]})$$

như sau:

$$K_p = Q_{dh} \cdot Q_{dh} \cdot Q_{dd} \cdot Q_{dh} \cdot Q_{hn} \cdot e^{\frac{D_0}{RT} - \frac{kT}{V}}$$

trong đó:

$$Q_{dt} = \frac{Z_{dt}^C \cdot Z_{dt}^H}{Z_{dt}^{CH}} = \left( \frac{M_C \cdot M_H}{M_{CH}} u \right)^{3/2} \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V = 1,68417 \cdot 10^{20} \cdot V \cdot T^{3/2}$$

$$Q_{dt} = \frac{1}{Z_{dt}^{CH}} = \frac{1 \cdot h^2}{8\pi^2 k T} = \frac{23,302}{T}$$

$$Q_{dh} = \frac{1}{Z_{dh}^{CH}} = \left( 1 - e^{-\frac{4127,2}{T}} \right)$$

$$Q_{dh} = \frac{Z_{dh}^C \cdot Z_{dh}^H}{Z_{dh}^{CH}} = \frac{\left( 1 + 3 \cdot e^{-\frac{16,4}{kT}} + 5 \cdot e^{-\frac{13,5}{kT}} \right) \cdot 2}{2} \quad (V8.13)$$

$$Q_{hn} = 1.$$

Thể các đại lượng trên vào biểu thức tính  $K_p$  ta có phương trình để tính hằng số cân bằng của phản ứng phân ly CH = C + H:

$$K_p(\text{atm}) = 0,53449 \cdot T^{3/2} \cdot Q_{dh} \cdot \left( 1 - e^{-\frac{4127,2}{T}} \right) \cdot e^{-\frac{80000}{1,987 \cdot T}} \quad (V8.14)$$

$$\ln K_p = \frac{\ln(0,5345)}{2,303} + \frac{3}{4,606} \ln T + \frac{1}{2,303} \ln \left( 1 - e^{-\frac{4127,2}{T}} \right)$$

$$+ \frac{1}{2,303} \ln Q_{dh} - \frac{17482,284}{T} \quad (V8.15)$$

với  $Q_{dh}$  được biểu thị bằng (V8.13).

e) Tính hằng số cân bằng của phản ứng  $C_2H = 2C + H$

Phương trình tổng quát tính hằng số cân bằng của phản ứng này với các dữ kiện

$$D_0(\text{CH}_2) = 274802 \text{ cal/mol; } \sigma = 1;$$

$$I = 1,90 \cdot 10^{-39} (\text{g/cm}^2)^3 \text{ (xem [1, 2])}$$

nhusau:

$$K_p = Q_{tt} \cdot Q_q \cdot Q_{dd} \cdot Q_{dt} \cdot Q_{hn} \cdot e^{-\frac{D_0}{RT}} \left( \frac{kT}{V} \right)^2$$

trong đó

$$Q_{tt} = \frac{(Z_{tt}^C)^2 Z_{tt}^H}{Z_{tt}^{C_2H}} = \left( \frac{M_C^2 M_H}{M_{C_2H}} u^2 \right)^{3/2} \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^3 \cdot V^2$$

$$= 4,93882 \cdot 10^{41} \cdot V^2 \cdot T^3$$

$$Q_q = \frac{1}{Z_q^{C_2H}} = \frac{h^2}{8\pi^2 l kT} = 2,12006 \cdot T^{-1}$$

$$Q_{dd} = \frac{1}{Z_{dd}^{C_2H}} = \prod_i \left( 1 - e^{-\frac{\theta_i^{C_2H}}{T}} \right) \quad (\text{V8.16})$$

(với  $\theta_1 = 4748,04$ ;  $\theta_2 = 863,28$ ;  $\theta_3 = 2920,76$ )

$$Q_{dt} = \frac{(Z_{dt}^C)^2 Z_{dt}^H}{Z_q^{C_2H}} = \frac{\left( 1 + 3 \cdot e^{-\frac{16,4 h^2}{kT}} + 5 \cdot e^{-\frac{43,5 h^2}{kT}} \right)^2}{2} \quad (\text{V8.17})$$

$$Q_{hn} = 1.$$

Thay các đại lượng trên vào biểu thức tính  $K_p$  ta có phương trình để tính hằng số cân bằng của phản ứng phân li  $C_2H = 2C + H$ :

$$K_p (\text{atm}^2) = 1,94221 \cdot 10^{-2} \cdot T^4 \cdot Q_{dt} \cdot Q_{dd} e^{-\frac{274802}{1,987 T}} \quad (\text{V8.18})$$

$$\begin{aligned} \lg K_p &= \frac{\ln(0,01942)}{2,303} + \frac{4}{2,303} \ln T + \frac{1}{2,303} \ln Q_{dd} \\ &\quad + \frac{1}{2,303} \ln Q_{dt} - \frac{60052,079}{T} \end{aligned} \quad (V8.19)$$

với  $Q_{dt}$  được biểu thị bằng (V8.17) và  $Q_{dd}$  được biểu thị bằng (V8.18).

f. Tính hằng số cân bằng của phản ứng  $C_2H_2 = 2C + 2H$

Phương trình tổng quát tính hằng số cân bằng của phản ứng này với các dữ kiện

$$D_0(C_2H_2) = 388140 \text{ cal/mol}; \sigma = 2;$$

$$I = 23,51 \cdot 10^{-40} (\text{g/cm}^2)^3 \text{ (xem Bảng 2.1 và [1, 2])}$$

như sau:

$$K_p = Q_{tt} \cdot Q_q \cdot Q_{dd} \cdot Q_{dt} \cdot Q_{bn} \cdot e^{-\frac{D_0}{RT}} \left( \frac{kT}{V} \right)^3$$

trong đó:

$$\begin{aligned} Q_{tt} &= \frac{(Z_{tt}^C)^2 (Z_{tt}^H)^2}{Z_{tt}^{C_2H_2}} = \left( \frac{M_C^2 \cdot M_H^2}{M_{C_2H_2}} u^3 \right)^{3/2} \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{\frac{9}{2}} \cdot V^3 \\ &= 8,8739 \cdot 10^{61} \cdot V^3 \cdot T^{\frac{9}{2}} \end{aligned}$$

$$Q_q = \frac{1}{Z_{q}^{C_2H_2}} = \frac{\sigma h^2}{8\pi^2 I k T} = 3,4267 \cdot T^{-1}$$

$$Q_{dd} = \frac{1}{Z_{dd}^{C_2H_2}} = \prod_i \left( 1 - e^{-\frac{\theta_i^{C_2H_2}}{T}} \right) \quad (V8.20)$$

(với  $\theta_1 = 859(2)$ ;  $\theta_2 = 1044(2)$ ;  $\theta_3 = 2838$ ;  $\theta_4 = 4693$ ;  $\theta_5 = 4826$ )

$$Q_{dt} = \frac{(Z_n^C)^2 \cdot (Z_n^H)^2}{Z_n^{C,H}} \cdot \frac{\left(1 + 3 \cdot e^{-\frac{16.4 \cdot hc}{kT}} + 5 \cdot e^{-\frac{43.5 \cdot hc}{kT}}\right)^{-2}}{1} \quad (V8.21)$$

$$Q_{hn} = 1.$$

Thay các đại lượng trên vào biểu thức tính  $K_p$  ta có phương trình để tính hằng số cân bằng của phản ứng phân li  $C_2H_6 = 2C + 2H$ :

$$K_p (\text{atm}^2) = 7.682 \cdot 10^{-1} T^{\frac{188.14}{2.303}} \cdot Q_{dt} \cdot Q_{dh} e^{\frac{1.987 \cdot T}{2.303}} \quad (V8.22)$$

$$\begin{aligned} \lg K_p &= \frac{\ln(7.682 \cdot 10^{-1})}{2.303} + \frac{1}{2.303} \ln T + \frac{1}{2.303} \ln Q_{dt} \\ &\quad + \frac{1}{2.303} \ln Q_{dh} - \frac{84819.67}{T} \end{aligned} \quad (V8.23)$$

với  $Q_{dt}$  được biểu thị bằng (V8.21) và  $Q_{dh}$  được biểu thị bằng (V8.20).

g) Tính hằng số cân bằng của phản ứng  $C_2H_6 = 2C + 4H$

Phương trình tổng quát tính hằng số cân bằng của phản ứng này với các dữ kiện

$$D_o = 531208 \text{ cal/mol}; \quad \sigma = 4;$$

$$1.10^{10} = 17.33 \text{ (xem Bảng 2.1)}$$

nhiều sau:

$$K_p = Q_{dt} \cdot Q_{dh} \cdot Q_{dh} \cdot Q_{hn} \cdot e^{\frac{D}{RT} \left( \frac{kT}{V} \right)^5}$$

trong đó

$$Q_{dt} = \frac{(Z_n^C)^2 (Z_n^H)^2}{Z_n^{C,H}} \cdot \frac{\left( M_C^2 \cdot M_H^4 \cdot u^5 \right)^{1/2}}{M_{C_2H_6}} \cdot \frac{2\pi kT^{15/2}}{h^5} \cdot V^5$$

$$= 2.872 \cdot 10^{10} \cdot V^5 \cdot T^{15/2}$$

$$Q_q = \frac{1}{Z_{q}^{C_2H_4}} = \frac{\sigma \cdot h^3}{\sqrt{\pi} \cdot 8\pi^2 k T I} = 7,7959 \cdot T^{-\frac{3}{2}}$$

$$Q_{dd} = \frac{1}{Z_{dd}^{C_2H_4}} = \prod_i \left( 1 - e^{-\frac{\theta_i^{C_2H_4}}{T}} \right) \quad (V8.24)$$

(với  $\theta_1 = 4354,4$ ;  $\theta_2 = 2334,6$ ;  $\theta_3 = 1931,1$ ;  $\theta_4 = 1478$ ;  $\theta_5 = 4463,8$ ;  $\theta_6 = 1778$ ;  $\theta_7 = 1365,7$ ;  $\theta_8 = 1357$ ;  $\theta_9 = 4468,2$ ;  $\theta_{10} = 1165,9$ ;  $\theta_{11} = 4301,3$ ;  $\theta_8 = 2076,9$ )

$$Q_{dt} = \frac{(Z_{dt}^C)^2 \cdot (Z_{dt}^H)^4}{Z_{dt}^{C_2H_4}} = \frac{\left( 1 + 3 \cdot e^{-16,4 \frac{hc}{kT}} + 5 \cdot e^{-43,5 \frac{hc}{kT}} \right)^2 \cdot 2^4}{1} \quad (V8.25)$$

$$Q_{hn} = 1.$$

Thể các đại lượng trên vào biểu thức tính  $K_p$  ta có phương trình để tính hằng số cân bằng của phản ứng phân li  $C_2H_4 = 2C + 4H$ :

$$K_p (\text{atm}^5) = 1,0492 \cdot 10^{-6} \cdot T^{11} \cdot Q_{dt} \cdot Q_{dd} \cdot e^{\frac{531208}{1.987 T}} \quad (V8.26)$$

$$\begin{aligned} \lg K_p &= \frac{\ln(1,0492 \cdot 10^{-6})}{2,303} + \frac{11}{2,303} \ln T + \frac{1}{2,303} \ln Q_{dt} \\ &\quad + \frac{1}{2,303} \ln Q_{dd} - \frac{116084,117}{T} \end{aligned} \quad (V8.27)$$

với  $Q_{dt}$  được biểu thị bằng (V8.25) và  $Q_{dd}$  được biểu thị bằng (V8.24).

h) Tính hằng số cân bằng của phản ứng  $C_2 = 2C$

Phương trình tổng quát tính hằng số cân bằng của phản ứng này với các dữ kiện

$$D_o = 143170 \text{ cal/mol};$$

$$\sigma = 2; \quad 1 \cdot 10^{10} = 15,39 \text{ (xem [1, 2])}$$

như sau:

$$K_P = Q_{tt} \cdot Q_q \cdot Q_{dd} \cdot Q_{dt} \cdot Q_{hn} \cdot e^{-\frac{D_0}{RT}} \cdot \frac{kT}{V}$$

trong đó:

$$\begin{aligned} Q_{tt} &= \frac{(Z_{tt}^C)^2}{Z_{tt}^{C_2}} = \left( \frac{M_C}{2} \cdot u \right)^{3/2} \cdot \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V \\ &= 2,76386 \cdot 10^{21} \cdot T^{3/2} \cdot V \\ Q_q &= \frac{1}{Z_q^{C_2}} = \frac{\sigma \cdot h^2}{8\pi^2 k T} = \frac{5,23473}{T} \\ Q_{dt} &= \frac{(Z_{dt}^C)^2}{Z_{dt}^{C_2}} = \frac{\left( 1 + 3e^{-16,4 \frac{hc}{kT}} + 5e^{-43,5 \frac{hc}{kT}} \right)^2}{1 + 3e^{-717 \frac{hc}{kT}} + 3e^{-6243,5 \frac{hc}{kT}} + 1e^{-8391,6 \frac{hc}{kT}} + 1e^{-10000 \frac{hc}{kT}}} \end{aligned} \quad (V8.28)$$

$$Q_{hn} = 1.$$

Thê các đại lượng trên vào biểu thức tính  $K_P$  ta có phương trình để tính hằng số cân bằng của phản ứng phân li  $C_2 = 2C$ :

$$K_P(\text{atm}) = 1,97048 \cdot T^{3/2} \cdot \left( 1 - e^{-\frac{2669,2}{T}} \right) \cdot Q_{dt} \cdot e^{-\frac{143170}{1,987 T}} \quad (V8.29)$$

$$\begin{aligned} \lg K_P &= \frac{\ln(1,404675)}{2,303} + \frac{3}{4,606} \ln T + \frac{1}{2,303} \ln \left( 1 - e^{-\frac{2669,2}{T}} \right) \\ &\quad + \frac{1}{2,303} \ln Q_{dt} - \frac{31286,732}{T} \end{aligned} \quad (V8.30)$$

với  $Q_{dt}$  được biểu thị bằng (V8.28).

i) Tính hằng số cân bằng của phản ứng  $C_3 = 3C$

Phương trình tổng quát tính hằng số cân bằng của phản ứng này với các dữ kiện

$$D_o = 320755 \text{ cal/mol}; \quad \sigma = 2; \\ 1.10^{40} = 65,333 \quad (\text{xem [1, 2]})$$

như sau:

$$K_p = Q_{tt} \cdot Q_q \cdot Q_{dd} \cdot Q_{dt} \cdot Q_{hn} \cdot e^{-\frac{D_o}{RT}} \left( \frac{kT}{V} \right)^2$$

trong đó:

$$Q_{tt} = \frac{(Z_{tt}^C)^3}{Z_{tt}^{C_3}} = \left( \frac{M_C^3}{M_{C_3}} \cdot u^2 \right)^{3/2} \cdot \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^3 \cdot V^2 \\ = 1,17609 \cdot 10^{43} \cdot T^3 \cdot V^2$$

$$Q_q = \frac{1}{Z_q^{C_3}} = \frac{\sigma \cdot h^2}{8\pi^2 k T} = \frac{1,2331}{T}$$

$$Q_{dd} = \frac{1}{Z_{dd}^{C_3}} = \prod_i \left( 1 - e^{-\frac{\theta_i^{C_3}}{T}} \right) \quad (\text{V8.31})$$

(với  $\theta_1 = 1726,6$ ;  $\theta_2 = 719,4$ ;  $\theta_3 = 2834,4$ )

$$Q_{dt} = \frac{(Z_{dt}^C)^3}{Z_{dt}^{C_3}} = \frac{\left( 1 + 3 \cdot e^{-16,4 \frac{hc}{kT}} + 5 \cdot e^{-43,5 \frac{hc}{kT}} \right)^3}{5 + 1 \cdot e^{-2500 \frac{hc}{kT}}} \quad (\text{V8.32})$$

$$Q_{hn} = 1.$$

Thế các đại lượng trên vào biểu thức tính  $K_p$  ta có phương trình để tính hằng số cân bằng của phản ứng phân li  $C_3 = 3C$ :

$$K_p(\text{atm}) = 0,2690 \cdot T^4 \cdot Q_{dd} \cdot Q_{dt} \cdot e^{-\frac{320755}{1,987 T}} \quad (\text{V8.33})$$

$$\lg K_p = \frac{\ln(0,2690)}{2,303} + \frac{2}{2,303} \ln T + \frac{1}{2,303} \ln Q_{dd} + \frac{1}{2,303} \ln Q_{dt} \\ - \frac{70094,1268}{T} \quad (\text{V8.34})$$

với  $Q_{dt}$  được biểu thị bằng (V8.32) và  $Q_{dd}$  được biểu thị bằng (V8.31).

```

PROGRAM VD8_CHUONG2;
{$N+,E+}

Var Kch4, Kch3, Kch2, Kch, Kc2h, Kc2h2, Kc2h4, Kc2, Kc3: extended;
t, i: integer;

Function QddCH4(t:extended):extended;
begin QddCH4:=(1-exp(-4196.3/t))*sqr(1-exp(-2206.5/t))
          *sqr(1-exp(-4343.6/t))*(1-exp(-4343.6/t))
          *sqr(1-exp(-1878.9/t))*(1-exp(-1878.9/t));
end;
{-----}

Function QdtCH4(t:extended):extended;
begin QdtCH4:=16*(1+3*exp(-16.4*1.4388/t)
          +5*exp(-43.5*1.4388/t))/1; end;
{-----}

Function QddCH3(t:extended):extended;
begin QddCH3:=(1-exp(-4316.4/t))*(1-exp(-1438.8/t))
          *sqr(1-exp(-4460.3/t))*sqr(1-exp(-2374/t));end;
{-----}

Function QdtCH3(t:extended):extended;
begin QdtCH3:=8*(1+3*exp(-16.4*1.4388/t) +
          5*exp(-43.5*1.4388/t))/2; end;
{-----}

Function QddCH2(t:extended):extended;
begin QddCH2:=(1-exp(-4316.4/t))*(1-exp(-1582.7/t))
          *sqr(1-exp(-4604.2/t)); end;
{-----}

Function QdtCH2(t:extended):extended;
begin QdtCH2:=4*(1+3*exp(-16.4*1.4388/t)

```

```

+5*exp(-43.5*1.4388/t))/3; end;
{-----}
Function QddCH(t:extended):extended;
begin QddCH:=(1-exp(-4127.2/t)); end;
{-----}
Function QdtCH(t:extended):extended;
begin QdtCH:=2*(1+3*exp(-16.4*1.4388/t)
+5*exp(-43.5*1.4388/t))/2; end;
{-----}
Function QddC2H(t:extended):extended;
begin QddC2H:=(1-exp(-4748.04/t))*(1-exp(-863.28/t))
*(1-exp(-2920.76/t)); end;
{-----}
Function QdtC2H(t:extended):extended;
begin QdtC2H:=2*sqr(1+3*exp(-16.4*1.4388/t)+5
*exp(-43.5*1.4388/t))/2; end;
{-----}
Function QddC2H2(t:extended):extended;
begin QddC2H2:=sqr(1-exp(-859/t))
*sqr(1-exp(-1044/t))*(1-exp(-2838/t))*
(1-exp(-4693/t))*(1-exp(-4826/t)); end;
{-----}
Function QdtC2H2(t:extended):extended;
begin QdtC2H2:=4*sqr(1+3*exp(-16.4*1.4388/t)
+5*exp(-43.5*1.4388/t))/1; end;
{-----}
Function QddC2H4(t:extended):extended;
begin QddC2H4:=(1-exp(-4345.4/t))
*(1-exp(-2334.6/t))*(1-exp(-1931.1/t))
*(1-exp(-1478/t))*(1-exp(-4463.8/t))*(1-exp(-1778/t))

```

```

*(1-exp(-1365.7/t))*(1-exp(-1357/t))*(1-exp(-4468.2/t))
* (1-exp(-1165.9/t))*(1-exp(-4301.3/t))
* (1-exp(-2076.9/t));end;
{-----}

Function QdtC2H4(t:extended):extended;
begin QdtC2H4:=16*sqr(1+3*exp(-16.4*1.4388/t)
+5*exp(-43.5*1.4388/t))/1; end;
{-----}

Function QddC2(t:extended):extended;
begin QddC2:=(1-exp(-2669.2/t));end;
{-----}

Function QdtC2(t:extended):extended;
begin QdtC2:=sqr(1+3*exp(-16.4*1.4388/t)
+5*exp(-43.5*1.4388/t))/(1+3*exp(-717*1.4388/t)
+3*exp(-6243.5*1.4388/t)+1*exp(-8391.66*1.4388/t)
+1*exp(-10000*1.4388/t));
end;
{-----}

Function QddC3(t:extended):extended;
begin QddC3:=(1-exp(-1726.6/t))*(1-exp(-719.4/t))
*(1-exp(-2834/t));end;
{-----}

Function QdtC3(t:extended):extended;
begin QdtC3:=sqr(1+3*exp(-16.4*1.4388/t) +
5*exp(-43.5*1.4388/t))*(1+3*exp(-16.4*1.4388/t) +
5*exp(-43.5*1.4388/t))/(1+1*exp(-2500*1.4388/t)); end;
{-----}

Function Kp_CH4(T:extended): extended;
begin Kp_CH4:=4.095e-05*sqr(T)*sqr(T)*sqr(T)

```

```

*sqr(T)*sqrt(T) *QdtCH4(T)*QddCH4(T)
*exp(-392118/1.987/T);
end;
{-----}
Function Kp_CH3(T:extended): extended;
begin Kp_CH3:=7.3637e-4*sqr(T)*sqr(T)*sqr(T)
    *QdtCH3(T)*QddCH3(T)*exp(-290581/1.987/T);
end;
{-----}
Function Kp_CH2(T:extended): extended;
begin Kp_CH2:=7.24071e-04*sqr(T)*T*sqrt(T)
    *QdtCH2(T)*QddCH2(T)*exp(-206849/1.987/T);end;
{-----}
Function Kp_CH(T:extended): extended;
begin Kp_CH:=0.53449*T*sqrt(T)*QdtCH(T)*
    (1-exp(-4127.2/T))*exp(-80000/1.987/T); end;
{-----}
Function Kp_C2H(T:extended): extended;
begin Kp_C2H:=0.019422*sqr(T)*sqr(T)*QdtC2H(T)
    *QddC2H(T)*exp(-274802/1.987/T);end;
{-----}
Function Kp_C2H2(T:extended): extended;
begin Kp_C2H2:=7.682e-04*sqr(T)*sqr(T)*sqr(T)
    *sqrt(T)*QdtC2H2(T)*QddC2H2(T)*
    exp(-388140/1.987/T);
end;
{-----}
Function Kp_C2H4(T:extended): extended;
begin Kp_C2H4:=1.0492e-06*sqr(T)*sqr(T)*sqr(T)
    *sqr(T)*sqr(T)*T*QdtC2H4(T)*

```

```

QddC2H4(T)*exp(-531208/1.987/T);
end;
{-----}
Function Kp_C2(T:extended): extended;
begin Kp_C2:=1.97048*T*sqrt(T)*QdtC2(T)
  *(1-exp(-2669.2/T))*exp(-143170/1.987/T); end;
{-----}

Function Kp_C3(T:extended): extended;
begin Kp_C3:=0.2690*sqr(T)*sqr(T)*QdtC3(T)
  *QddC3(T)*exp(-320755/1.987/T); end;
{-----}

BEGIN
  Writeln(' hang so can bang');
  Writeln(' | Kch4 | Kch3 | Kch2 | Kch | Kc2h | Kc2h2 | Kc2h4 | Kc2 | Kc3 | ');
  For i:= 1 to 26 do
    begin
      t:= 500+ 100*i;
      kch4:=Kp_CH4(T);
      kch3:=Kp_CH3(T);
      kch2:= Kp_CH2(T);
      kch:=kp_CH(T);
      kc2h:= Kp_C2H(T);
      kc2h2:= Kp_C2H2(T);
      kc2h4:= Kp_C2H4(T);
      kc2:= Kp_C2(T);
      kc3:=Kp_C3(T);
      Writeln(' | ',t:4:0,' | ',Kch4:4,' | ',Kch3:4,' | ', Kch2:4,' | ',Kch:4,' | ',
              Kc2h:4,' | ',Kc2h2:4,' | ', Kc2h4:4,' | ', Kc2:4,' | ', Kc3:4,' | ');
      Readln;
    end;
END.

```

**2. Tính hằng số cân bằng của phản ứng không phân li ra nguyên tử (sản phẩm có thể là đơn chất, hợp chất)**

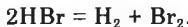
Các bài toán này có thể giải bằng hai phương pháp.

*Phương pháp 1:* Giải trực tiếp sử dụng công thức tính hằng số cân bằng  $K_p$  của Cơ học thống kê (2.32).

*Phương pháp 2:* Coi phản ứng đã cho là tổ hợp của các phản ứng phân li ra nguyên tử của các chất có mặt trong phản ứng.

*Phương pháp 1:* Việc tính  $K_p$  theo phương pháp này được tiến hành tuân tự giống như việc giải bài toán  $H_2O = 2H + O$  của Ví dụ 3 (phần II.4, mục 1). Có một vài khác biệt nhỏ trong việc tính các tổng thống kê của phản ứng và tính giá trị  $\Delta E$  – hiệu các năng lượng cực tiểu  $\epsilon_i^0$  của các phân tử các chất ban đầu và sản phẩm (trong trường hợp này  $\Delta E$  là năng lượng (hay nhiệt) phản ứng). Ta hãy lấy một ví dụ để minh họa.

*Ví dụ 9:* Hãy tính hằng số cân bằng  $K_p$  của phản ứng



biết  $T_q(H_2) = 85,4K; T_q(Br_2) = 0,1176K; T_q(HBr) = 12,3561K;$

$\theta_{dd}(H_2) = 6130K; \theta_{dd}(Br_2) = 461; \theta_{dd}(HBr) = 4200K.$

$$\Delta H_{SN}^0 (HBr) = -8670 \text{ cal/mol.}$$

*Giải:*

$$K_p = Q_{tt} \cdot Q_{qj} \cdot Q_{dd} \cdot Q_{dt} \cdot Q_{hh} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

$$Q_{tt} = \left[ \frac{M_{H_{22}} \cdot M_{Br_2}}{M_{HBr}} \right]^{3/2} = \left[ \frac{2,016 \cdot 159,18}{80,908^2} \right]^{3/2} = 0,0109$$

$$Q_q = \frac{\frac{T}{2 \cdot T_q(H_2)} \cdot \frac{T}{2 \cdot T_q(Br_2)}}{\left[ \frac{T}{T_q(HBr)} \right]^2} = \frac{(12,3561)^2}{4,85,4,0,1176} = 3,8005$$

$$Q_{dd} = \frac{\left[ 1 - e^{-\frac{\theta(HBr)}{T}} \right]^2}{(1 - e^{-\frac{\theta(H_2)}{T}})(1 - e^{-\frac{\theta(Br_2)}{T}})} \quad (V9.1)$$

với  $\theta(HBr) = 4200$ ,  $\theta(H_2) = 6130$ ,  $\theta(Br_2) = 461$ ,

$$Q_{dt} = 1, \quad Q_{hn} = 1.$$

$$\Delta E = \frac{\Delta H_0^0}{N_a}; \quad \frac{\Delta E}{k} = \frac{\Delta H_0^0}{R};$$

$$\Delta H_0^0 = \Delta H_{298}^0 - \Delta \left( \frac{5+m}{2} R \right) 298,16 - R \left( \frac{6130}{e^{298}-1} + \frac{641}{e^{298}-1} + 2 \frac{4200}{e^{298}-1} \right)$$

$$= 17340 - 248 = 17092 \text{ (cal/mol).}$$

Đây là biểu thức tính  $\Delta H_0^0$  từ nhiệt phản ứng ở điều kiện tiêu chuẩn nhờ sử dụng phương trình Kirchoff (xem phương pháp Nernst tính hằng số cân bằng).

Kết quả ta nhận được biểu thức tính hằng số cân bằng  $K_p$ :

$$K_p(\text{atm}^0) = 0,041425 \cdot Q_{dd} \cdot e^{-\frac{17092}{1,987 T}} \quad (V9.2)$$

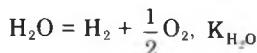
với  $Q_{dd}$  được biểu thị bằng (V7.1).

Chú ý hằng số  $K_p$  trong trường hợp này không có thứ nguyên ( $\text{atm}^0$ ).

### **Phương pháp 2:**

Theo phương pháp này, hằng số cân bằng của phản ứng bất kì có thể tính thông qua hằng số cân bằng của phản ứng phân li ra nguyên tử của các chất tham gia phản ứng.

*Ví dụ 10:* Tính hằng số cân bằng của phản ứng



biết các hằng số cân bằng của các phản ứng phân li ra nguyên tử của các chất tham gia vào phản ứng này:

$$\begin{array}{ll}
 \text{H}_2\text{O} = 2\text{H} + \text{O} & K_{1(\text{H}_2\text{O})} \\
 \text{H}_2 = 2\text{H} & K_{\text{H}_2} \\
 \text{O}_2 = 2\text{O} & K_{\text{O}_2}
 \end{array}$$

*Giải:*

Ta có thể phân tích phản ứng cần xác định hằng số cân bằng thành các giai đoạn trung gian (là sự tạo thành các nguyên tử):

$$\begin{array}{ll}
 \text{H}_2\text{O} = 2\text{H} + \text{O} & K_{1(\text{H}_2\text{O})} \\
 2\text{H} = \text{H}_2 & (K_{\text{H}_2})^{-1} \\
 \text{O} = \frac{1}{2}\text{O}_2 & (K_{\text{O}_2})^{-\frac{1}{2}} \\
 \hline
 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 & K_{\text{H}_2\text{O}}
 \end{array}$$

Phản ứng hợp thành sẽ có hằng số cân bằng là tích số của hằng số của các giai đoạn trung gian, nên ta có:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = K_{1(\text{H}_2\text{O})} \cdot (K_{\text{H}_2})^{-1} \cdot (K_{\text{O}_2})^{-\frac{1}{2}} = \frac{K_1^{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{H}_2} \cdot \sqrt{K_{\text{O}_2}}} \quad (\text{V10.1})$$

hay:

$$\lg K_{\text{H}_2\text{O}} = \lg K_{1(\text{H}_2\text{O})} - \lg K_{\text{H}_2} - \frac{1}{2} \lg K_{\text{O}_2}. \quad (\text{V10.2})$$

Ngoài ra, ta còn có thể tính hằng số  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  ở nhiệt độ bất kỳ bởi vì ta đã biết hằng số  $K_{\text{H}_2}$  và  $K_{\text{O}_2}$  như các hàm số của nhiệt độ.

Sau đây là chương trình tính hằng số cân bằng của các quá trình phân li ra nguyên tử và của phản ứng đang xét.

PROGRAM V10\_CHUONG2;

{\$N+,E+}

Var t, lgKh2, lgKo2, lgKoh, lgKh2o, lgK1h2o: extended;

i: integer;

Function Qdto(t1:extended):extended;

begin Qdto:=5+3\*exp((-1.439\*158.5)/t1)+exp((-1.439\*226.5)/t1);end;

```

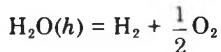
Function Qdto2(t1:extended):extended;
begin Qdto2:=3+2*exp((-1.439*7917.46)/t1)
      +exp((-1.439*13196.38)/t1); end;
Function Qdth2o(t1:extended):extended;
begin Qdth2o:=1+3*exp((-1.439*30650)/t1)+6*exp((-1.439*33800)/t1); end;
Function Qdthoh(t1:extended):extended;
begin Qdthoh:=4+2*exp((-1.439*32683.2)/t1)
      +2*exp((-1.439*69775)/t1); end;
BEGIN
  Writeln(' loga hang so can bang');
  Writeln('      | lgKh2 | lgKo2 | lgK1h2o | lgKoh | lgKH2O');
  For i:= 1 to 26 do
    begin
      t:= 500+ 100*i;
      lgkh2:=(-22573.999/t)+0.80426+(1/2.303)
      *ln(1-exp(-6130/t))+(3/4.606)*ln(t);
      lgKo2:=(-25780.4693/t)+0.38693+(1/2.303)
      *ln(1-exp(-2224/t))+(1/2.303)*
      ln(sqr(Qdto(t))/qdto2(t))+(3/4.606)*ln(t);
      lgK1h2o:=(-47936.6425/t)-1.16743+(1/2.303)
      *ln((1-exp(-2290/t))*(1-exp(-5730/t))*(1-exp(-5510/t)))+(1/2.303)
      *ln(4*Qdto(t)/Qdth2o(t))+(7/4.606)*ln(t);
      lgKoh:=(-101360/(2.303*t*1.987))-0.1947+(1/2.303)
      *ln(1-exp(-5379/t))+(1/2.303)*ln(2*Qdto(t)/Qdthoh(t))+(3/4.606)*ln(t);
      lgKh2o:= lgK1h2o - lgKh2 - 0.5*lgKo2;
      writeln(' | ',t:8:4,' | ',lgKh2:8:4,' | ',lgKo2:8:4,' | ',lgK1h2o:8:4,' |
      lgKoh:8:4,' | ',lgKh2o:8:4,' | ');
      readln;
    end;
END.

```

*Kết quả: Loga hằng số cân bằng (in từ máy vi tính)*

t	lgKh2	lgKo2	lgkoh	lgK1h2o	lgKh2o
600,0000	-32,6395	-37,1369	41,4700	-69,8653	18,6573
700,0000	-27,1663	-30,8878	36,3055	-58,2156	-15,6054
800,0000	-23,0498	-26,1924	32,4438	-49,4542	-13,3082
900,0000	-19,8391	-22,5343	29,4492	-42,6216	-11,5153
1000,0000	-17,2636	-19,6034	27,0604	-37,1414	-10,0760
1100,0000	-15,1508	-17,2019	25,1114	-32,6461	-8,8944
1200,0000	-13,3855	-15,1981	23,4916	-28,8907	-7,9061
1300,0000	-11,8881	-13,5004	22,1246	-25,7051	-7,0668
1400,0000	-10,6015	-12,0435	20,9558	-22,9679	-6,3446
1500,0000	-9,4839	-10,7795	19,9453	-20,5898	-5,7162
1600,0000	-8,5038	-9,6722	19,0631	-18,5038	-5,1639
1700,0000	-7,6371	-8,6942	18,2865	-16,6586	-4,6744
1800,0000	-6,8651	-7,8240	17,5976	-15,0143	-4,2372
1900,0000	-6,1730	-7,0447	16,9825	-13,5394	-3,8440
2000,0000	-5,5489	-6,3427	16,4301	-12,2085	-3,4883
2100,0000	-4,9832	-5,7069	15,9312	-11,0013	-3,1647
2200,0000	-4,4680	-5,1285	15,4785	-9,9010	-2,8688
2300,0000	-3,9967	-4,6000	15,0660	-8,8937	-2,5969
2400,0000	-3,5640	-4,1152	14,6885	-7,9679	-2,3462
2500,0000	-3,1653	-3,6688	14,3418	-7,1138	-2,1141
2600,0000	-2,7967	-3,2565	14,0223	-6,3233	-1,8984
2700,0000	-2,4548	-2,8745	13,7270	-5,5893	-1,6973
2800,0000	-2,1368	-2,5195	13,4532	-4,9059	-1,5093
2900,0000	-1,8404	-2,1889	13,1987	-4,2678	-1,3329
3000,0000	-1,5633	-1,8801	12,9616	-3,6706	-1,1672
3100,0000	-1,3037	-1,5911	12,7401	-3,1103	-1,0110

**Ví dụ 11:** Tính nhiệt độ tại đó hằng số cân bằng của phản ứng



có giá trị  $K_p = 10^{-10}$ .

*Giải:*

Ta cũng thiết lập biểu thức tính  $\lg K_p$  như ở Ví dụ 10. sau đó sử dụng một trong các thuật toán tìm nghiệm như thuật toán bước lặp giảm dần, chẳng hạn, để giải bài toán.

Chương trình:

```
PROGRAM VD11_CHUONG2;
{$N+ E+}
Var T,lgkH2,lgkO2,lgk_NUOC,lgkH2O,tg1,tg2,del_T:extended;
    i:integer;
Function Qdt_O(t:extended):extended;
begin Qdt_O:=5+3*exp((-1.439*158.5)/t)+exp((-1.439*226.5)/t); end;
Function Qdt_O2(t:extended):extended;
begin Qdt_O2:=3+2*exp((-1.439*7917.46)/t)
    +exp((-1.439*13196.38)/t); end;
Function Qdt_H2O (t:extended):extended;
begin Qdt_H2O:=1+3*exp((-1.439*30650)/t)
    +6*exp((-1.439*33800)/t); end;
Function Qdt_OH(t:extended):extended;
begin Qdt_OH:=4+2*exp((-1.439*32683.2)/t)
    +2*exp((-1.439*69775)/t); end;
Function lgkp(t:extended):extended;
begin lgkh2:=(-22573.999/t)+0.80426
    +(1/2.303)*ln(1-exp(-6130/t))+(3/4.606)*ln(t);
    lgKo2:=(-25780.4693/t)+0.38693+(1/2.303)
```

```

*ln(1-exp(-2224/t))+(1/2.303)*
ln(sqr(Qdt_o(t))/qdt_o2(t))+(3/4.606)*ln(t);
lgKh2o:=(-47936.6425/t)-1.16743+(1/2.303)
*ln((1-exp(-2290/t))*(1-exp(-5730/t))*(
(1-exp(-5510/t)))+(1/2.303)
*ln(4*Qdt_o(t)/Qdt_h2o(t))+(7/4.606)*ln(t);
lgKp:= lgKh2o - lgKh2 - 0.5*lgKo2;
end;
BEGIN           { Chuong trinh chinh }
T:=100;del_t:=100; tg1:=lgkp(T)+10;
While abs(tg1)>=(1.E-8) do
begin
tg2:=tg1; T:=T+del_T; tg1:=lgkp(T)+10;
if tg1/tg2 <0 then   del_T:=-del_T/2;
end;
Writeln (' gia tri cua T de lgKp=-10 la: ',T:8:4,'K');
Readln;
END.

```

*Kết quả:* Giá trị của T tại đó  $\lg K_p = -10$  là:  $T = 1005,5004\text{K}$ .

**Bảng 2.1. Số đối xứng và momen quán tính của một vài khí<sup>1)</sup>**

Khí	$\sigma^*$	$I \cdot 10^{40}$	Khí	$\sigma^*$	$I \cdot 10^{40}$
$\text{Br}_2$	2	342,5	$\text{CO}_2$	2	70,2
$\text{Cl}_2$	2	113,9	$\text{COS}$	1	13,7
$\text{F}_2$	2	27,8	$\text{CS}_2$	2	24,7
$\text{H}_2$	2	0,463	$\text{HCN}$	1	18,7
$\text{I}_2$	2	741,5	$\text{H}_2\text{O}$	2	1,784
$\text{N}_2$	2	13,84	$\text{H}_2\text{S}$	2	3,63
$\text{O}_2$	2	19,23	$\text{N}_2\text{O}$	1	66,1

1, 2. Các bảng này chúng tôi đã lấy từ tài liệu [4].

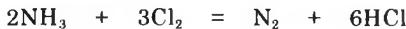
Khi	$\sigma^*$	$I \cdot 10^{40}$	Khi	$\sigma^*$	$I \cdot 10^{40}$
CO	1	14,43	SO <sub>2</sub>	2	42.5
CN	1	14,62	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2	23,51
HBr	1	3,26	NH <sub>3</sub>	3	3,22
HCl	1	2,65	PH <sub>3</sub>	3	7,97
HF	1	1,35	CCl <sub>4</sub>	12	—
HI	1	4,31	CH <sub>4</sub>	12	5,30
NO	1	16,51	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4	17,33
OH	1	1,50	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	18	14,7

Bảng 2.2. Những giá trị  $Q_q$  đối với những kiểu phân tử khác nhau<sup>(2)</sup>

Kiểu phân tử	Ví dụ	$Q_q$
Phân tử hai nguyên tử đối xứng	Cl <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	$\frac{1}{2} \frac{8\pi^2 kT}{h^2} I$
Phân tử nhiều nguyên tử thẳng (đối xứng trực) $I_A = I_B = I_C$	CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , HCN	$\frac{1}{s} \frac{8p^2 kT}{h^2} I$
Phân tử nhiều nguyên tử không thẳng a) không đối xứng $I_A \neq I_B \neq I_C$	CH <sub>3</sub> OH, H <sub>2</sub> O	$\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma^*} \left( \frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{3/2} (I_A I_B I_C)^{1/2}$
b) dạng hình tháp $I_A = I_B > I_C$	CHCl <sub>3</sub> , NH <sub>3</sub>	$\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma^*} \left( \frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{3/2} I_A I_C^{-1/2}$
c) hình tứ diện đều $I_A = I_B = I_C$	CCl <sub>4</sub> , CH <sub>4</sub>	$\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma^*} \left( \frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{3/2} I^{1/2}$
Phân tử dạng tháp đối với sự quay tự do xung quanh trục C-C $I_A = I_B, I_C = I_D$	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma^*} \left( \frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right) I_A I_C$

## Các bài tập chương 2

**Bài tập 1:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Cơ học thống kê để tính hằng số cân bằng của phản ứng



ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

Kết quả:  $\lg K_p(1000\text{K}) = 38,0232;$

$\lg K_p(2000\text{K}) = 26,0841;$

$\lg K_p(3000\text{K}) = 22,0096.$

**Bài tập 2:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Cơ học thống kê để tính hằng số cân bằng của phản ứng



ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

Kết quả:  $\lg K_p(1000\text{K}) = 14,2673;$

$\lg K_p(2000\text{K}) = 8,2805;$

$\lg K_p(3000\text{K}) = 6,2112.$

**Bài tập 3:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Cơ học thống kê để tính hằng số cân bằng của phản ứng



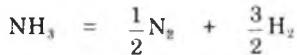
ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

Kết quả:  $\lg K_p(1000\text{K}) = -10,2274;$

$\lg K_p(2000\text{K}) = -2,8972;$

$\lg K_p(3000\text{K}) = -0,4998.$

**Bài tập 4:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Cơ học thống kê để tính hằng số cân bằng của phản ứng



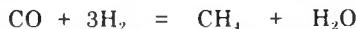
ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

*Kết quả:*  $\lg K_p(1000\text{K}) = 3.1854$ ;

$\lg K_p(2000\text{K}) = 4.6367$ ;

$\lg K_p(3000\text{K}) = 5.0837$ .

**Bài tập 5:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Cơ học thống kê để tính hằng số cân bằng của phản ứng



ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

*Kết quả:*  $\lg K_p(1000\text{K}) = -1.3575$ ;

$\lg K_p(2000\text{K}) = -7.2698$ ;

$\lg K_p(3000\text{K}) = -9.1781$ .

**Bài tập 6:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Cơ học thống kê để tính hằng số cân bằng của phản ứng



ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

*Kết quả:*  $\lg K_p(1000\text{K}) = 41.7974$ ;

$\lg K_p(2000\text{K}) = 20.8085$ ;

$\lg K_p(3000\text{K}) = 13.7256$ .

**Bài tập 7:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Cơ học thống kê để tính hằng số cân bằng của phản ứng



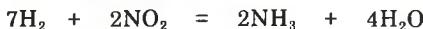
ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

*Kết quả:*  $\lg K_p(1000\text{K}) = 18.2916$

$\lg K_p(2000\text{K}) = 9.9575$ ;

$\lg K_p(3000\text{K}) = 7.1075$ .

**Bài tập 8:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Cơ học thống kê để tính hằng số cân bằng của phản ứng



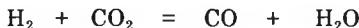
ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

Kết quả:  $\lg K_p(1000\text{K}) = 43,4742;$

$\lg K_p(2000\text{K}) = 12,5227;$

$\lg K_p(3000\text{K}) = 2,1358.$

**Bài tập 9:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Cơ học thống kê để tính hằng số cân bằng của phản ứng



ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

Kết quả:  $\lg K_p(1000\text{K}) = -0,1565;$

$\lg K_p(2000\text{K}) = 0,6500;$

$\lg K_p(3000\text{K}) = 0,8494.$

**Bài tập 10:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Cơ học thống kê để tính hằng số cân bằng của phản ứng



ở các nhiệt độ 400K, 500K, 600K,..., 3000K.

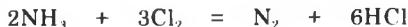
Kết quả:  $\lg K_p(1000\text{K}) = -0,9600;$

$\lg K_p(2000\text{K}) = -4,1127;$

$\lg K_p(3000\text{K}) = -5,1963.$

## CÁC BÀI TOÁN TÍNH NGƯỢC

**Bài tập 11:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Cơ học thống kê để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 10^{40}$ .

*Kết quả:*  $K_p = 10^{40} \rightarrow T = 923.15\text{K}$ .

**Bài tập 12:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Cơ học thống kê để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 10^{14}$ .

*Kết quả:*  $K_p = 10^{14} \rightarrow T = 1023.10\text{K}$ .

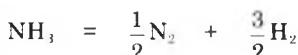
**Bài tập 13:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Cơ học thống kê để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 10^{-10}$ .

*Kết quả:*  $K_p = 10^{-10} \rightarrow T = 1015.65\text{K}$ .

**Bài tập 14:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Cơ học thống kê để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 1$ .

*Kết quả:*  $K_p = 1 \rightarrow T = 462.47\text{K}$ .

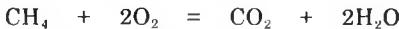
**Bài tập 15:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Cơ học thống kê để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 10$ .

Kết quả:  $K_p = 10 \rightarrow T = 832,60\text{K}$ .

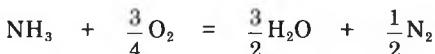
**Bài tập 16:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Cơ học thống kê để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 10^{40}$ .

Kết quả:  $K_p = 10^{40} \rightarrow T = 1044,90\text{K}$ .

**Bài tập 17:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Cơ học thống kê để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 10^{20}$ .

Kết quả:  $K_p = 10^{20} \rightarrow T = 906,26\text{K}$ .

**Bài tập 18:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Cơ học thống kê để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 10^{40}$ .

Kết quả:  $K_p = 10^{40} \rightarrow T = 1059,96\text{K}$ .

**Bài tập 19:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal, sử dụng phương pháp Cơ học thống kê để tính nhiệt độ tại đó phản ứng

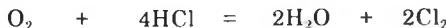


có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 1$ .

Kết quả:  $K_p = 1 \rightarrow T = 1096,56\text{K}$ .

**Bài tập 20:** Hãy viết chương trình trên ngôn ngữ lập trình Pascal,

sử dụng phương pháp Cơ học thống kê để tính nhiệt độ tại đó phản ứng



có giá trị hằng số cân bằng  $K_p = 10^{-1}$ .

*Kết quả:*  $K_p = 10^{-1} \rightarrow T = 1006.49\text{K}$ .

### CÁC BÀI TOÁN LOẠI KHÁC

**Bài tập 21:** Hãy tính nhiệt độ tại đó tỉ số [*ortho*-đoteri] : [*para*-đoteri] = 3 : 1. Ở nhiệt độ đó, tỉ số [*ortho*-hidro] : [*para*-hidro] bằng bao nhiêu? Biết nhiệt độ đặc trưng quay của hidro  $T_q(\text{H}_2) = 85.4\text{K}$  (từ đây có thể suy đoán giá trị của  $T_q(\text{D}_2)$ ).

*Kết quả:* Ở nhiệt độ  $T = 59.2339\text{K}$  thì tỉ số trên bằng 3 : 1.

**Bài tập 22:** Tính nhiệt độ tại đó tỉ số của số phân tử [*ortho*-hidro] : [*para*-hidro] = 1 : 1. Tại nhiệt độ đó, tỉ số của số phân tử [*ortho*-đoteri] : [*para*-đoteri], bằng bao nhiêu? Biết nhiệt độ đặc trưng quay của phân tử hidro  $T_q(\text{H}_2) = 85.4\text{K}$ .

*Kết quả:* Khi  $T = 77.98065$ , tỉ số [*ortho*-hidro] : [*para*-hidro] = 1 : 1.

Tại nhiệt độ đó tỉ số [*ortho*-đoteri] : [*para*-đoteri] = 2.34344.

## *Tài liệu tham khảo chương 2*

- [1] Г. ГЕРЦБЕРТ. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ИСТРОЕНИЕ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ, "МИР", МОСКВА, 1969.
- [2] В. П. ГЛУШКО, Л. В. ГУРВИЧ, Г. А. ХАЧКУРУЗОВ, И. В. ВЕЙЦ В. А. МЕДВЕДЕВ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ, СПРАВОЧНИК В ДВУХ ТОМАХ. "АКАДЕМИЯ НАУК СССР", МОСКВА, 1962.
- [3] Р. КУБО. СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА, "МИР", МОСКВА, 1967.
- [4] М. Х. КАРАПЕТЬЯНЦ. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА. "ХИМИЯ", МОСКВА, 1975.
- [5] Я. П. ТЕРЛЕЦКИЙ, СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА. "ВЫСШАЯ ШКОЛА", МОСКВА, 1979.



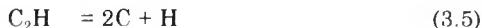
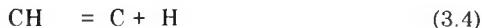
## **Chương 3**

# **NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT HÓA LÍ HỆ PHẢN ỨNG CÂN BẰNG Ở NHIỆT ĐỘ CAO**

### **III.1. LÍ THUYẾT HỆ CÂN BẰNG**

#### **1. Ba định luật chi phối hệ phản ứng cân bằng**

Xét hệ phản ứng trong đó ban đầu chỉ có  $\text{CH}_4$ , sau đó nó phân li ra nguyên tử rồi các nguyên tử lại tổ hợp thành các chất khác nhau. Cụ thể như sau:



Như vậy hệ nghiên cứu có 12 cấu tử đó là  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{H}$ . Để xác định mọi tính chất nhiệt động của hệ, trước hết phải xác định nồng độ của các cấu tử đó (nồng độ phân mol hoặc áp suất riêng phần). Để xác định nồng độ 12 cấu tử trong hệ  $\text{CH}_4$  phải có ít nhất 12 phương trình. Việc thiết lập các phương trình này phải dựa vào 3 định luật cơ bản sau:

### 1.1. Định luật tác dụng khói lượng

Áp dụng định luật tác dụng khói lượng cho 10 cân bằng trên (3.1)–(3.10), có thể rút ra được 10 phương trình sau:

$$P_{CH_4} = \frac{P_C \cdot P_H^4}{K_{CH_4}} \quad (3.11)$$

$$P_{CH_3} = \frac{P_C \cdot P_H^3}{K_{CH_3}} \quad (3.12)$$

$$P_{CH_2} = \frac{P_C \cdot P_H^2}{K_{CH_2}} \quad (3.13)$$

$$P_{CH} = \frac{P_C \cdot P_H}{K_{CH}} \quad (3.14)$$

$$P_{C_2H} = \frac{P_C^2 \cdot P_H}{K_{C_2H}} \quad (3.15)$$

$$P_{C_2H_2} = \frac{P_C^2 \cdot P_H^2}{K_{C_2H_2}} \quad (3.16)$$

$$P_{C_2H_4} = \frac{P_C^2 \cdot P_H^4}{K_{C_2H_4}} \quad (3.17)$$

$$P_{C_2} = \frac{P_C^2}{K_{C_2}} \quad (3.18)$$

$$P_{C_3} = \frac{P_C^3}{K_{C_3}} \quad (3.19)$$

$$P_{H_2} = \frac{P_H^2}{K_{H_2}} \quad (3.20)$$

trong đó  $P_i$  là áp suất riêng phần của cấu tử  $i$ .

## 1.2. Định luật bảo toàn khối lượng

Tổng áp suất riêng phần của các cấu tử bằng áp suất chung của toàn hệ

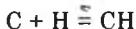
$$\begin{aligned} P_0 &= P_{\text{CH}_4} + P_{\text{CH}_3} + P_{\text{CH}_2} + P_{\text{CH}} + P_{\text{C}_2\text{H}} + P_{\text{C}_2\text{H}_2} \\ &\quad + P_{\text{C}_2\text{H}_4} + P_{\text{C}_2} + P_{\text{C}_3} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{C}} + P_{\text{H}} \end{aligned} \quad (3.21)$$

## 1.3. Định luật thăng bằng số hạt

Số nguyên tử H đi vào các chất phải bằng 4 lần số nguyên tử C có mặt trong các chất (chất ban đầu là  $\text{CH}_4$  nên ta có tỉ lệ C/H = 1/4).

$$4S_C = S_H \quad (3.22)$$

Số nguyên tử C do phản ứng phân li  $\text{CH}_4$  sinh ra sẽ được tính bằng tổng số nguyên tử C đi vào các phân tử  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$  theo các phản ứng sau:



Nếu gọi  $N_{\text{CH}_4}$  là số phân tử  $\text{CH}_4$  trong hệ thì số nguyên tử C có trong  $\text{CH}_4$  là  $N_{\text{CH}_4}$ ;  $N_{\text{C}_2\text{H}_2}$  là số phân tử  $\text{C}_2\text{H}_2$  trong hệ thì số nguyên tử C có trong  $\text{C}_2\text{H}_2$  là  $2N_{\text{C}_2\text{H}_2}$ . Do vậy, tổng số nguyên tử C do chất ban đầu (là  $\text{CH}_4$ ) sinh ra và đi vào tất cả các chất trong hệ sẽ là:

$$S_C = N_{\text{CH}_4} + N_{\text{CH}_3} + N_{\text{CH}_2} + N_{\text{CH}} + 2N_{\text{C}_2\text{H}} + 2N_{\text{C}_2\text{H}_2} + 2N_{\text{C}_2\text{H}_4} + 2N_{\text{C}_2} + 3N_{\text{C}_3} + N_{\text{C}} \quad (3.23)$$

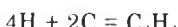
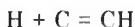
Do giữa số phân tử mỗi chất  $N_i$  và áp suất riêng phần có mối liên hệ ràng buộc

$$P_i = N_i \frac{kT}{V}$$

nên ta có thể viết lại (3.23) như sau:

$$S_C \cdot \frac{kT}{V} = P_{CH_4} + P_{CH_3} + P_{CH_2} + P_{CH} + 2P_{C_2H} + 2P_{C_2H_2} + 2P_{C_2H_3} + 2P_{C_2H_4} + P_C - P_H \quad (3.23')$$

Mặt khác, số nguyên tử H do  $CH_i$  phân li ra và sau đó đi vào các phân tử  $CH_4$ ,  $CH_3$ ,  $CH_2$ ,  $CH$ ,  $C_2H$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_3$ ,  $C_2H_4$ ,  $H_2$  theo các phản ứng:



Tương tự như lí do đã nêu ở trên, có thể được biểu thị bằng phương trình:

$$S_H \cdot \frac{kT}{V} = 4P_{CH_4} + 3P_{CH_3} + 2P_{CH_2} + P_{CH} + P_{C_2H} + 2P_{C_2H_2} + 4P_{C_2H_3} + 2P_{C_2H_4} - P_H \quad (3.24)$$

Đặt biểu thức (3.23') và (3.24) vào (3.22) và thực hiện phép biến đổi đơn giản ta có:

$$P_{CH_3} + 2P_{CH_2} + 3P_{CH} + 7P_{C_2H} + 6P_{C_2H_2} + 4P_{C_2H_3} + 8P_{C_2H_4} + 12P_{C_2H_5} + 4P_C - 2P_H - P_H = 0$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{4}P_H + \frac{1}{2}P_{H_2} - \frac{1}{4}P_{CH_3} - \frac{1}{2}P_{CH_2} - \frac{3}{4}P_{CH} - \frac{7}{4}P_{C_2H} - \frac{6}{4}P_{C_2H_2} - P_{C_3H_2} \\ - 2P_{C_2} - 3P_{C_3} - P_C = 0 \quad (3.25) \end{aligned}$$

Như vậy để xác định 12 ẩn số, ta đã có hệ 12 phương trình. Ở đây do tất cả các chất ở nhiệt độ cao đều phân li ra C và H nên có thể quy 12 phương trình trên (3.11) – (3.20), (3.21), (3.22) về hai phương trình chứa hai ẩn là  $P_C$  và  $P_H$  bằng cách đặt các biểu thức (3.11) – (3.20) vào (3.21) và (3.25). Kết quả thu được hệ phương trình sau:

$$\begin{aligned} P_C - \frac{P_C \cdot P_H^4}{K_{CH_4}} - \frac{P_C \cdot P_H^3}{K_{CH_3}} - \frac{P_C \cdot P_H^2}{K_{CH_2}} - \frac{P_C \cdot P_H}{K_{CH}} - \frac{P_C^2 \cdot P_H}{K_{C_2H}} - \frac{P_C^2 \cdot P_H^2}{K_{C_3H}} \\ - \frac{P_C^2 \cdot P_H^4}{K_{C_2H_4}} - \frac{P_C^2}{K_{C_2}} - \frac{P_C^3}{K_{C_3}} - \frac{P_H^2}{K_{H_2}} - P_C - P_H = 0 \quad (3.26) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{4}P_H + \frac{1}{2} \cdot \frac{P_H^2}{K_{H_2}} - \frac{1}{4} \cdot \frac{P_C \cdot P_H^3}{K_{CH_3}} - \frac{1}{2} \cdot \frac{P_C \cdot P_H^2}{K_{CH_2}} - \frac{3}{4} \cdot \frac{P_C \cdot P_H}{K_{CH}} - \frac{7}{4} \cdot \frac{P_C^2 \cdot P_H}{K_{C_2H}} \\ - \frac{3}{2} \cdot \frac{P_C^2 \cdot P_H^2}{K_{C_2H_2}} - \frac{P_C^2 \cdot P_H^4}{K_{C_2H_4}} - 2 \cdot \frac{P_C^2}{K_{C_2}} - 3 \cdot \frac{P_C^3}{K_{C_3}} - P_C = 0 \quad (3.27) \end{aligned}$$

## 2. Nhận xét

Việc tính các tính chất nhiệt động của hỗn hợp các chất thực chất là giải hệ phương trình đại số phi tuyến để tính nồng độ các cấu tử. Nói chung đây là hệ phương trình đại số bậc cao chứa các biến  $P_1, P_2, \dots, P_m$ . Có trường hợp có thể quy về một phương trình bậc cao, có trường hợp không thể quy về một phương trình mà tồn tại ở dạng hệ phương trình.

$$\left. \begin{array}{l} F_1(P_1, P_2, P_3, \dots, P_m) = 0 \\ F_2(P_1, P_2, P_3, \dots, P_m) = 0 \\ \dots \dots \dots \\ F_k(P_1, P_2, P_3, \dots, P_m) = 0 \\ \dots \dots \dots \\ F_m(P_1, P_2, P_3, \dots, P_m) = 0 \end{array} \right\} \quad (3.28)$$

Để giải hệ phương trình này phải dùng những phương pháp đặc biệt, chẳng hạn như phương pháp Newton, phương pháp Newton cải tiến.

### III.2. PHƯƠNG PHÁP NEWTON

Nội dung của phương pháp này là mọi phương trình của hệ được khai triển thành chuỗi Taylor theo luỹ thừa các biến số (là áp suất riêng phần) ở lân cận của các giá trị gần đúng tương ứng.

### 1. Khai triển Taylor

### 1.1. Đối với hàm một biến: $f(x) = 0$

$$f(x) = f(x_0) + \frac{f'(x_0)}{1!}(x - x_0) + \frac{f''(x_0)}{2!}(x - x_0)^2 + \dots = 0$$

Do giá trị của hàm giao thừa ở mẫu số của mỗi số hạng tăng nhanh, các số hạng sau giảm mạnh, nên ta có thể bỏ các số hạng bậc cao từ số hạng luỹ thừa 2 trở lên.

### 1.2. Đối với hàm nhiều biến

Xét phương trình thứ k của hệ:  $F_k(P_1, P_2, P_3, \dots, P_m) = 0$ .

$$F_k(P_1, P_2, P_3, \dots, P_m) = F_k(P_1^{(0)}, P_2^{(0)}, P_3^{(0)}, \dots, P_{in}^{(0)}) + \sum_{n=1}^m \frac{\partial F_k}{\partial P_n} (P_n - P_n^{(0)}) \\ + \frac{1}{2!} \sum_{r=1}^m \sum_{q=1}^m \frac{\partial^2 F_k}{\partial P_r \partial P_q} (P_r - P_r^{(0)})(P_q - P_q^{(0)}) + \dots = 0$$

Sau khi bỏ qua các số hạng khai triển bậc hai và những bậc cao hơn (vì các số hạng này rất nhỏ), ta đi đến hệ phương trình sau:

$$\left\{ \begin{array}{l} F_1(P_1, P_2, P_3, \dots, P_m) = F_1(P_1^{(0)}, P_2^{(0)}, P_3^{(0)}, \dots, P_m^{(0)}) + \sum_{n=1}^m \frac{\partial F_1}{\partial P_n} (P_n - P_n^{(0)}) = 0 \\ \dots \\ F_k(P_1, P_2, P_3, \dots, P_m) = F_k(P_1^{(0)}, P_2^{(0)}, P_3^{(0)}, \dots, P_m^{(0)}) + \sum_{n=1}^m \frac{\partial F_k}{\partial P_n} (P_n - P_n^{(0)}) = 0 \\ \dots \\ F_m(P_1, P_2, P_3, \dots, P_m) = F_m(P_1^{(0)}, P_2^{(0)}, P_3^{(0)}, \dots, P_m^{(0)}) + \sum_{n=1}^m \frac{\partial F_m}{\partial P_n} (P_n - P_n^{(0)}) = 0 \end{array} \right. \quad (3.29)$$

Giả sử phải tìm các đại lượng  $P_1, P_2, \dots, P_m$  thoả mãn hệ phương trình (3.28). Tiến hành cụ thể như sau:

**Bước 0:** Coi  $(P_1^{(0)}, P_2^{(0)}, P_3^{(0)}, \dots, P_m^{(0)})$  là nghiệm gần đúng bậc 0, thay các giá trị này vào hệ phương trình (3.29) ta được:

$$\left\{ \begin{array}{l} F_1(P_1^{(0)}, P_2^{(0)}, P_3^{(0)}, \dots, P_m^{(0)}) + \sum_{n=1}^m \frac{\partial F_1}{\partial P_n} (P_n - P_n^{(0)}) = 0 \\ \dots \\ F_k(P_1^{(0)}, P_2^{(0)}, P_3^{(0)}, \dots, P_m^{(0)}) + \sum_{n=1}^m \frac{\partial F_k}{\partial P_n} (P_n - P_n^{(0)}) = 0 \\ \dots \\ F_m(P_1^{(0)}, P_2^{(0)}, P_3^{(0)}, \dots, P_m^{(0)}) + \sum_{n=1}^m \frac{\partial F_m}{\partial P_n} (P_n - P_n^{(0)}) = 0 \end{array} \right.$$

Giải hệ này tìm được:

$$\Delta P_1^{(0)} = P_1 - P_1^{(0)}; \quad \Delta P_2^{(0)} = P_2 - P_2^{(0)}; \quad \dots; \quad \Delta P_m^{(0)} = P_m - P_m^{(0)};$$

từ đây có thể tính được  $P_1, P_2, \dots, P_m$ .

**Bước 1:** Coi  $P_1, P_2, \dots, P_m$  mới tìm được là nghiệm gần đúng bậc 1, kí hiệu là:  $P_1^{(1)}, P_2^{(1)}, \dots, P_m^{(1)}$ . Rồi lại đặt các nghiệm này vào hệ phương trình (3.29), ta có:

$$\left\{ \begin{array}{l} F_1(P_1^{(1)}, P_2^{(1)}, P_3^{(1)}, \dots, P_m^{(1)}) + \sum_{n=1}^m \frac{\partial F_1}{\partial P_n} (P_n - P_n^{(1)}) = 0 \\ \dots \\ F_k(P_1^{(1)}, P_2^{(1)}, P_3^{(1)}, \dots, P_m^{(1)}) + \sum_{n=1}^m \frac{\partial F_k}{\partial P_n} (P_n - P_n^{(1)}) = 0 \\ \dots \\ F_m(P_1^{(1)}, P_2^{(1)}, P_3^{(1)}, \dots, P_m^{(1)}) + \sum_{n=1}^m \frac{\partial F_m}{\partial P_n} (P_n - P_n^{(1)}) = 0 \end{array} \right.$$

Giải hệ phương trình này tìm được:  $\Delta P_1^1 = P_1 - P_1^{(1)}$ ;  $\Delta P_2^1 = P_2 - P_2^{(1)}$ ; ...;  $\Delta P_m^1 = P_m - P_m^{(1)}$  và từ đó tính được:  $P_1, P_2, \dots, P_m$ .

**Bước 2:** Ta lại coi  $P_1, P_2, \dots, P_m$  mới tìm được là nghiệm gần đúng bậc 2 kí hiệu là  $P_1^{(2)}, P_2^{(2)}, \dots, P_m^{(2)}$ . Làm tương tự như vậy ta lại tìm được  $P_1^{(3)}, P_2^{(3)}, \dots, P_m^{(3)}$ .

Cứ tiếp tục làm như vậy cho tới khi giữa hai lần kế tiếp nhau ta nhận được các nghiệm trùng nhau.

Nói chung hàm  $F_k$  ở phép gần đúng thứ  $i+1$  có thể khai triển tại lân cận của các nghiệm ở phép gần đúng thứ  $i$ :

$$F_k(P_1, P_2, \dots, P_m)^{i+1} = [F_k(P_1, P_2, \dots, P_m)]^i + \Delta F_k^i = 0 \quad (3.30)$$

trong đó

$$\Delta F_k^i = \sum_{n=1}^m \left( \frac{\partial F_k}{\partial P_n} \right)_i (P_n^{(i+1)} - P_n^{(i)}) \quad (3.31)$$

Việc giải hệ phương trình phi tuyến (3.28) chính là xác định các số giả

$$\Delta P_n = P_n^{(i+1)} - P_n^{(i)} \quad (3.32)$$

nhờ việc giải phương trình (3.30).

$$\text{Việc tính toán sẽ kết thúc nếu } \left| \frac{\Delta P_n}{P_n} \right| < \Delta$$

( $\varepsilon$  là độ chính xác của phép toán).

## 2. Giải bài toán nghiên cứu hệ cân bằng ở nhiệt độ cao

Khi nghiên cứu hệ phản ứng hóa học cân bằng ở nhiệt độ cao, ví dụ hệ  $\text{CH}_4$  (hệ có 12 cấu tử  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{H}$ ), để viết được các phương trình liên hệ giữa nồng độ các cấu tử phức hợp (phân tử của nó gồm nhiều nguyên tử) với nồng độ các cấu tử đơn giản (do chúng phân li ra), người ta phải sử dụng định luật tác dụng khôi lượng (xem các phương trình (3.11)–(3.13)). Trong các phương trình này, giá trị hằng số cân bằng của các quá trình phân li ra nguyên tử của các phân tử các cấu tử phức hợp, chẳng hạn  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$  của hệ  $\text{CH}_4$  nói trên, là đại lượng vô cùng quan trọng. Các hằng số này thường không thể tính được bằng các phương pháp nhiệt động học cổ điển (cân bằng) vì các cấu tử ở nhiệt độ cao thường là các gốc tự do mà các dữ liệu nhiệt động cân bằng cơ sở của chúng thường không có sẵn và rất khó xác định được. Tuy vậy, phương pháp Cơ học thống kê lại có thể dễ dàng cho ta những giá trị hằng số cân bằng rất đáng tin cậy. Từ các ví dụ của Chương 2 ta có thể lấy ra các phương trình biểu thị hằng số cân bằng của các phản ứng phân li ra nguyên tử của các chất như những hàm của nhiệt độ, nghĩa là từ đó có thể tính được giá trị hằng số cân bằng của phản ứng phân li của các chất ở nhiệt độ nghiên cứu. Nhờ vậy, có thể nói rằng để nghiên cứu các hệ phản ứng cân bằng ở nhiệt độ cao, các phương pháp Cơ học thống kê (của chương 2) có một lợi thế lớn, nhờ chúng mà vấn đề quan trọng nhất của bài toán nghiên cứu hệ phản ứng hóa học cân bằng ở nhiệt độ cao được giải quyết trọn vẹn.

Ta hãy xét các bước cụ thể giải bài toán sau đây:

**Ví dụ 1:** Áp dụng phương pháp (thuật toán) Newton để tính nồng độ các cấu tử và các thông số nhiệt động của hệ  $\text{CH}_4$  ở nhiệt độ 2600K và 2000000Pa.

Giá trị hằng số cân bằng của các quá trình phân li ra nguyên tử

của các phân tử cấu tử ở nhiệt độ 2600K có thể tính bằng phương pháp Cơ học thống kê theo các phương trình (V8.3), (V8.7), (V8.11), (V8.14), (V8.18), (V8.22), (V8.26), (V8.29), (V8.33) của ví dụ 8 chương 2 và (V4.4) của ví dụ 4 chương 2. Giá trị của các hằng số đó tính được ở 2600K bằng:  
 $K_{CH_4} = 1,3692 \cdot 10^{12}$ ;  $K_{CH_3} = 2,6194 \cdot 10^8$ ;  $K_{CH_2} = 3,5626 \cdot 10^4$ ;  $K_{CH} = 3,9193 \cdot 10^3$ ;  
 $K_{C_2H} = 2,5913 \cdot 10^1$ ;  $K_{C_2H_2} = 2,9128 \cdot 10^1$ ;  $K_{C_2H_3} = 1,1299 \cdot 10^{12}$ ;  $K_{C_1} = 1,8172 \cdot 10^{-3}$ ;  
 $K_{C_2} = 1,8917 \cdot 10^{-1}$ ;  $K_{C_2H_2} = 1,6020 \cdot 10^2$ .

### Các bước giải bài toán như sau:

1. Khai triển hai phương trình (3.26) và (3.27) thành chuỗi Taylor của luỹ thừa các biến số (là áp suất riêng phần) tại lân cận các giá trị gần đúng tương ứng của nó. Cụ thể ta đi đến hai phương trình sau:

$$\left( P_0 - \frac{P_C \cdot P_H^4}{K_{CH_4}} - \frac{P_C \cdot P_H^3}{K_{CH_3}} - \frac{P_C \cdot P_H^2}{K_{CH_2}} - \frac{P_C \cdot P_H}{K_{CH}} - \frac{P_C^2 \cdot P_H}{K_{C_2H}} - \frac{P_C^2 \cdot P_H^2}{K_{C_2H_2}} - \frac{P_C^2 \cdot P_H^4}{K_{C_2H_3}} - \frac{P_C^2}{K_{C_2}} \right. \\ \left. - \frac{P_C^3}{K_{C_3}} - \frac{P_H^2}{K_{H_2}} - P_C - P_H \right) - \Delta P_C \left( \frac{P_H^4}{K_{CH_4}} + \frac{P_H^3}{K_{CH_3}} + \frac{P_H^2}{K_{CH_2}} + \frac{P_H}{K_{CH}} + 2 \cdot \frac{P_C \cdot P_H}{K_{C_2H}} + \right. \\ \left. + 2 \cdot \frac{P_C \cdot P_H^2}{K_{C_2H_2}} + 2 \cdot \frac{P_C \cdot P_H^4}{K_{C_2H_3}} + 2 \cdot \frac{P_C}{K_{C_2}} + 3 \cdot \frac{P_C^3}{K_{C_3}} + 1 \right) - \Delta P_H \left( 4 \cdot \frac{P_C \cdot P_H^3}{K_{CH_4}} + 3 \cdot \frac{P_C \cdot P_H^2}{K_{CH_3}} \right. \\ \left. + 2 \cdot \frac{P_C \cdot P_H}{K_{CH_2}} + \frac{P_C}{K_{CH}} + \frac{P_C^2}{K_{C_2H}} + 2 \cdot \frac{P_C^2 \cdot P_H}{K_{C_2H_2}} + 4 \cdot \frac{P_C^2 \cdot P_H^3}{K_{C_2H_3}} + 2 \cdot \frac{P_H}{K_{H_2}} + 1 \right) = 0 \quad (3.33)$$

$$\left( \frac{1}{4} P_H + \frac{1}{2} \cdot \frac{P_H^2}{K_{H_2}} - \frac{1}{4} \cdot \frac{P_C \cdot P_H^3}{K_{CH_3}} - \frac{1}{2} \cdot \frac{P_C \cdot P_H^2}{K_{CH_2}} - \frac{3}{4} \cdot \frac{P_C \cdot P_H}{K_{CH}} - \frac{7}{4} \cdot \frac{P_C^2 \cdot P_H}{K_{C_2H}} - \frac{3}{2} \cdot \frac{P_C^2 \cdot P_H^2}{K_{C_2H_2}} \right. \\ \left. - \frac{P_C^2 \cdot P_H^4}{K_{C_2H_3}} - 2 \cdot \frac{P_C^2}{K_{C_2}} - 3 \cdot \frac{P_C^3}{K_{C_3}} - P_C \right) - \Delta P_C \left( \frac{1}{4} \frac{P_H^3}{K_{CH_3}} + \frac{1}{2} \cdot \frac{P_H^2}{K_{CH_2}} + \frac{3}{4} \cdot \frac{P_H}{K_{CH}} + \frac{7}{2} \cdot \frac{P_C \cdot P_H}{K_{C_2H}} \right. \\ \left. + 3 \cdot \frac{P_C \cdot P_H^2}{K_{C_2H_2}} + 2 \cdot \frac{P_C \cdot P_H^4}{K_{C_2H_3}} + 4 \cdot \frac{P_C}{K_{C_2}} + 9 \cdot \frac{P_C^2}{K_{C_3}} + 1 \right) + \Delta P_H \left( \frac{1}{4} + \frac{P_H}{K_{H_2}} - \frac{3}{4} \cdot \frac{P_C \cdot P_H^2}{K_{CH_3}} \right. \\ \left. - \frac{P_C \cdot P_H}{K_{CH_2}} - \frac{3}{4} \cdot \frac{P_C}{K_{CH}} - \frac{7}{4} \cdot \frac{P_C^2}{K_{C_2H}} - 3 \cdot \frac{P_C^2 \cdot P_H}{K_{C_2H_2}} - 4 \cdot \frac{P_C^2 \cdot P_H^3}{K_{C_2H_3}} \right) \quad (3.34)$$

Hệ 2 phương trình (3.33) và (3.34) có thể viết dưới dạng:

$$\begin{cases} A - \Delta P_C \cdot B - \Delta P_H \cdot C = 0 \\ D - \Delta P_C \cdot E + \Delta P_H \cdot F = 0 \end{cases}$$

hay:

$$\begin{cases} \Delta P_C \cdot B + \Delta P_H \cdot C = A \\ \Delta P_C \cdot E - \Delta P_H \cdot F = D \end{cases} \quad (3.35)$$

trong đó hàm A, B, C, D, E, F được biểu thị như sau:

$$\begin{aligned} A &= P_0 - \frac{P_C \cdot P_H^4}{K_{CH_4}} - \frac{P_C \cdot P_H^3}{K_{CH_3}} - \frac{P_C \cdot P_H^2}{K_{CH_2}} - \frac{P_C \cdot P_H}{K_{CH}} - \frac{P_C^2 \cdot P_H}{K_{C_2H}} - \frac{P_C^2 \cdot P_H^2}{K_{C_2H_2}} \\ &\quad - \frac{P_C^2 \cdot P_H^4}{K_{C_2H_4}} - \frac{P_C^2}{K_{C_2}} - \frac{P_C^3}{K_{C_3}} - \frac{P_H^2}{K_{H_2}} - P_C - P_H \\ B &= \frac{P_H^4}{K_{CH_4}} + \frac{P_H^3}{K_{CH_3}} + \frac{P_H^2}{K_{CH_2}} + \frac{P_H}{K_{CH}} + 2 \frac{P_C \cdot P_H}{K_{C_2H}} \\ &\quad + 2 \frac{P_C \cdot P_H^2}{K_{C_2H_2}} + 2 \frac{P_C \cdot P_H^4}{K_{C_2H_4}} + 2 \frac{P_C}{K_{C_2}} + 3 \frac{P_C^2}{K_{C_3}} + 1 \\ C &= 4 \frac{P_C \cdot P_H^3}{K_{CH_4}} + 3 \frac{P_C \cdot P_H^2}{K_{CH_3}} + 2 \frac{P_C \cdot P_H}{K_{CH_2}} + \frac{P_C}{K_{CH}} \\ &\quad + \frac{P_C^2}{K_{C_2H}} + 2 \frac{P_C^2 \cdot P_H}{K_{C_2H_2}} + 4 \frac{P_C^2 \cdot P_H^3}{K_{C_2H_4}} + 2 \frac{P_H}{K_{H_2}} + 1 \\ D &= \frac{1}{4} P_H + \frac{1}{2} \frac{P_H^2}{K_{H_2}} - \frac{1}{4} \frac{P_C \cdot P_H^3}{K_{CH_3}} - \frac{1}{2} \frac{P_C \cdot P_H^2}{K_{CH_2}} - \frac{3}{4} \frac{P_C \cdot P_H}{K_{CH}} \\ &\quad - \frac{7}{4} \frac{P_C^2 \cdot P_H}{K_{C_2H}} - \frac{3}{2} \frac{P_C^2 \cdot P_H^2}{K_{C_2H_2}} - \frac{P_C^2 \cdot P_H^4}{K_{C_2H_4}} - 2 \frac{P_C^2}{K_{C_2}} - 3 \frac{P_C^3}{K_{C_3}} - P_C \end{aligned}$$

$$E = \frac{1}{4} \cdot \frac{P_H^3}{K_{CH_3}} + \frac{1}{2} \cdot \frac{P_H^2}{K_{CH_2}} + \frac{3}{4} \cdot \frac{P_H}{K_{CH}} + \frac{7}{2} \cdot \frac{P_C \cdot P_H}{K_{C_2H}}$$

$$+ 3 \cdot \frac{P_C \cdot P_H^2}{K_{C_2H_2}} + 2 \cdot \frac{P_C \cdot P_H^4}{K_{C_2H_4}} + 4 \cdot \frac{P_C}{K_{C_2}} + 9 \cdot \frac{P_C^2}{K_{C_3}} + 1$$

$$F = \frac{1}{4} \cdot \frac{P_H}{K_{H_2}} - \frac{3}{4} \cdot \frac{P_C \cdot P_H^2}{K_{CH_3}} - \frac{P_C \cdot P_H}{K_{CH_2}} - \frac{3}{4} \cdot \frac{P_C}{K_{CH}}$$

$$- \frac{7}{4} \cdot \frac{P_C^2}{K_{C_2H}} - 3 \cdot \frac{P_C^2 \cdot P_H}{K_{C_2H_2}} - 4 \cdot \frac{P_C^2 \cdot P_H^3}{K_{C_2H_4}}$$

Từ (3.35) rút ra:

$$\Delta P_H = \frac{A \cdot E - D \cdot B}{C \cdot E + B \cdot F} ; \quad \Delta P_C = \frac{A - \Delta P_H \cdot C}{B}$$

2. Từ hệ 2 phương trình (3.33) và (3.34), chúng ta có thể lập chương trình tính bằng ngôn ngữ Pascal để tìm ra hai giá trị  $P_C$  và  $P_H$ .

Sau đó thay các giá trị  $P_C$ ,  $P_H$  tìm được vào các biểu thức (3.11) – (3.20), ta sẽ nhận được các giá trị của 10 biến còn lại.

3. Chương trình tính:

```
PROGRAM tinh_pH{o 2600 do};
{$N+}
{$E+}
Uses crt;
const
  kch4=1.3692E+12;kch3=2.6194e+08;kch2=3.5626e+04:
  kch=3.9193e+03;kc2h=2.5913e-01;kc2h2=2.9128e+01;
  kc2h4=1.12999e+12;kc3=1.8172e-03;kh2=1.60203e+02:
  kc2=1.8917e-01;eps=1e-10;p=2000000;t=2600;
var
  ph0,pc0,A,B,C,D,E,F,del_ph,del_pc,H,G,ph1,pc1,xh,xc,xch4;
```

```

xch3,xch2,xch, xc2h,xc2h2,xc2h4,xc2,xc3,xh2,M,r0,N,R,
delta,Cv,Cp,Ks,Z:extended;
k:integer;

Function Q1(t1,t:extended):extended;
begin
  Q1:=4*8.314+(exp(t1/t)*sqr(t1/t))/(sqr(exp(t1/t)-1));
end;

Function Q2(t1,t:extended):extended;
begin
  Q2:=8.314+(exp(t1/t)*sqr(t1/t))/(sqr(exp(t1/t)-1));
end;

Function Ham_A(ph,pc:extended):extended;
begin
  Ham_A:=sqr(ph)*sqr(ph)*pc/kch4+sqr(ph)*ph*pc/kch3+
    sqr(ph)*pc/kch2+ph*pc/kch+ph*sqr(pc)/kc2h+sqr(ph)*
    *sqr(pc)/kc2h2+sqr(ph)*sqr(ph)*sqr(pc)/kc2h4+
    sqr(pc)*pc/kc3+sqr(pc)/kc2+sqr(ph)/kh2+pc+ph-p;
end;

Function Ham_B(ph,pc:extended):extended;
begin
  Ham_B:=sqr(ph)*sqr(ph)/kch4+sqr(ph)*ph/kch3+sqr(ph)/kch2
    +ph/kch+2*ph*pc/kc2h+2*sqr(ph)*pc/kc2h2+2*sqr(ph)*
    sqr(ph)*pc/kc2h4+3*sqr(pc)/kc3+2*pc/kc2+1;
end;

Function Ham_C(ph,pc:extended):extended;
begin
  Ham_C:=4*sqr(ph)*ph*pc/kch4+3*sqr(ph)*pc/kch3+2*ph*pc/
    kch2+pc/kch+sqr(pc)/kc2h+2*ph*sqr(pc)/kc2h2+4*
    sqr(ph)*ph*sqr(pc)/kc2h4+2*ph/kh2+1;
end;

Function Ham_D(ph,pc:extended):extended;

```

```

begin
Ham_D:=0.25*ph+(1/2)*sqr(ph)/kh2-(1/4)*ph*ph*ph*pc/kch3
(1/2)*ph*ph*pc/kch2-(3/4)*ph*pc/kch -(7/4)*ph*pc*
pc/kc2h-(3/2)*ph*ph*pc*pc/kc2h2-sqr(ph)*sqr(ph)*
sqr(pc)/kc2h4-3*sqr(pc)*pc/kc3-2*sqr(pc)/kc2-pe;
end;

Function Ham_E(ph,pc:extended):extended;
begin
Ham_E:=(1/4)*sqr(ph)*ph/kch3+(1/2)*sqr(ph)/kch2+(3/4)*
ph/kch+(7/2)*ph*pc/kc2h+3*sqr(ph)*pc/kc2h2+2*
sqr(ph)*sqr(ph)*pc/kc2h4+4*pc/kc2+9*sqr(pc)/kc3+1;
end;

Function Ham_F(ph,pc:extended):extended;
begin
Ham_F:=1/4+ph/kh2-(3/4)*sqr(ph)*pc/kch3-pe*ph/kch2-
(3/4)*pc/kch-(7/4)*sqr(pc)/kc2h-3*ph*sqr(pc)-
kc2h2-4*sqr(ph)*ph*sqr(pc)/kc2h4;
end;

BEGIN
ph0:=20; pc0:=3e-02; k:=0;
Repeat
k:=k+1;
a:=ham_a(ph0,pc0);b:=ham_b(ph0,pc0);c:=ham_c(ph0,pc0);
d:=ham_d(ph0,pc0);e:=ham_e(ph0,pc0);f:=ham_f(ph0,pc0);
del_ph:=-(a*e+d*b)/(f*b+c*e);
del_pc:=-(a+c*del_ph)/b;
ph1:=del_ph+ph0;
pc1:=del_pc+pc0;
h:=abs(del_ph/ph0);
g:=abs(del_pc/pc0);
if ph1<0 then ph0:=0.001

```

```

else
begin
if ph1<p then ph0:=ph1
else ph0:=p;
end;
if pc1<0 then pc0:=0.01
else
begin
if pc1<p then pc0:=pc1
else pc0:=p;
end;
Until (H+G)<eps;
Writeln('k=',k);
xh:=ph0/p;
xc:=pc0/p;
xch4:=xh*xh*xh*xh*xc*p*p*p*p/kch4;
xch3:=xh*xh*xh*xc*p*p*p/kch3;
xch2:=xh*xh*xc*p*p/kch2;
xch:=xh*xc*p/kch;
xc2h:=xh*xc*xc*p*p/kc2h;
xc2h2:=xh*xh*xc*xc*p*p*p*p/kc2h2;
xc2h4:=xh*xh*xh*xh*xc*xc*p*p*p*p*p*p/kc2h4;
xc2:=xc*xc*p/kc2;
xc3:=xc*xc*xc*p*p/kc3;
xh2:=xh*xh*p/kh2;
M:=16.043*xch4+15.035*xch3+14.027*xch2+13.019*xch+
25.03*xc2h+26.038*xc2h2+28.054*xc2h4+24.022*xc2
+36.033*xc3+2.016*xh2+1.008*xh+12.011*xc;
r0:=(M*273.15*p)/(1000*101300*0.0224*T);
n:=1/(0.25*xh+0.75*xch3+0.5*xch2+0.25*xch+0.25*xc2h
+0.5*xc2h2+xc2h4+0.5*xh2+xch4);

```

```

R:=8.314/M;
delta:=1-(xch4*n);
cp:=(xch4*(Q1(4196.2,t)+3*Q1(4343.6,t)+2*Q1(2206.5,t)+  

      3*Q1(1878.9,t)+xch3*(Q1(4316.4,t)+Q1(1438.8,t)+2*  

      Q1(4460.3,t)+2*Q1(2374,t))+xch2*(Q1(4136.4,t)+  

      Q1(1582.7,t)+Q1(46004.1,t)));
Writeln('nong do phan mol luc can bang cua cac cau tu ');
Writeln('xch4=',xch4);
Writeln('xch3=',xch3);
Writeln('xch2=',xch2);
Writeln('xch=',xch);
Writeln('xc2h=',xc2h);
Writeln('xc2h2=',xc2h2);
Writeln('xc2h4=',xc2h4);
Writeln('xc2=',xc2);
Writeln('xc3=',xc3);
Writeln('xh2=',xh2);
Writeln('xc=',xc);
Writeln('xh=',xh);
Writeln('cp=',cp);
Writeln('klpt tb',m);
Readln;
END.
```

*Kết quả:* Nồng độ cân bằng của các cấu tử trong hệ CH, tính bằng phương pháp Newton với trạng thái của hệ ở 2600K và 2000000Pa (Pa – Pascal là đơn vị của áp suất trong hệ đơn vị SI: Pa = 1N/M<sup>2</sup> (Newton/Met<sup>2</sup>) = 0,98692.10<sup>-5</sup>atm = 10<sup>-5</sup> barr; 1atm = 1,0132533.10<sup>5</sup> Pa):

xch4 = 5.01898931619698E-3	xch3 = 1.70647949020595E-3
xch2 = 8.16122905479213E-4	xch = 4.82540597401549E-7
xc2h = 1.79562963842355E-5	xc2h2= 2.45586256891308E-1
xc2h4= 1.49623791857877E-3	xc2 = 1.59993349607567E-7

$xc3 = 4.09773209888513E-6 \quad xh2 = 7.37666210916698E-1$   
 $xc = 1.23016141106083E-7 \quad xh = 7.68688298296155E-3$   
 $klpttb = 8.09989270402584E+0 \quad cp = 1.97441153367950E+0.$

### III.3. PHƯƠNG PHÁP NEWTON CẢI TIẾN

#### 1. Thiết lập hệ phương trình xác định nồng độ các cấu tử

Nghiên cứu hệ HBr ở nhiệt độ cao, ta thấy tồn tại các cân bằng phân li sau:



Như vậy, hệ nghiên cứu có 5 cấu tử: HBr,  $H_2$ ,  $Br_2$ , H, Br.

Việc xác định nồng độ của từng cấu tử, phải dựa vào 3 định luật cơ bản sau:

##### 1.1. Định luật tác dụng khói lượng

Áp dụng định luật tác dụng khói lượng cho cân bằng trên, ta có thể thiết lập được 3 phương trình sau:

$$x_{HBr} = P \cdot \frac{x_H \cdot x_{Br}}{K_{HBr}} \quad (3.39)$$

$$x_{H_2} = P \cdot \frac{x_H^2}{K_{H_2}} \quad (3.40)$$

$$x_{Br_2} = P \cdot \frac{x_{Br}^2}{K_{Br_2}} \quad (3.41)$$

trong đó  $x_i$  là nồng độ phần mol của cấu tử i; nó liên hệ với áp suất riêng phần qua biểu thức:

$$P_i = x_i \cdot P$$

##### 1.2. Định luật bảo toàn khói lượng

Tổng nồng độ phần mol của tất cả các cấu tử trong hệ luôn bằng 1:

$$x_H + x_{H_2} + x_{HBr} + x_{Br_2} + x_{Br} = 1. \quad (3.42)$$

### 1.3. Định luật thăng bằng số hạt ( $H/Br = 1/1$ )

$$x_H + 2x_{H_2} = x_{Br} + 2x_{Br_2} \quad (3.43)$$

Như vậy, để xác định 5 ẩn số ta đã có 5 phương trình (3.39), (3.40), (3.41), (3.42), (3.43). Để đơn giản, ta quy 5 phương trình trên về hai phương trình chứa hai ẩn số là  $x_H$  và  $x_{Br}$  bằng cách đặt các phương trình (3.39), (3.40), (3.41) vào phương trình (3.42) và (3.43).

Kết quả nhận được 2 phương trình:

$$x_H + x_{Br} + P \cdot \frac{x_H^2}{K_{H_2}} + P \cdot \frac{x_{Br} \cdot x_H}{K_{HBr}} + P \cdot \frac{x_{Br}^2}{K_{Br_2}} = 1 \quad (3.44)$$

$$x_H + 2P \cdot \frac{x_H^2}{K_{H_2}} = x_{Br} + 2P \cdot \frac{x_{Br}^2}{K_{Br_2}} \quad (3.45)$$

Để giải hệ phương trình đại số trên, ta có thể sử dụng phương pháp Newton thông thường như đã trình bày ở trên. Tuy vậy, ở đây ta có thể dùng một phương pháp khác, đó là *phương pháp Newton cải tiến*.

Phương pháp (thuật toán) này có nhiều ưu điểm vượt trội hơn thuật toán Newton thông thường như:

- Có tính hội tụ nhanh.
- Cho phép giải mọi bài toán phương trình đại số phi tuyến (cụ thể là hệ phương trình của bài toán cân bằng nhiệt động) với mọi giá trị của hằng số cân bằng.

## 2. Nội dung của phương pháp Newton cải tiến

**Bước 1:** Logarit hóa hai phương trình hai ẩn số (3.44) và (3.45)

$$\ln \left( x_H + x_{Br} + P \cdot \frac{x_H^2}{K_{H_2}} + P \cdot \frac{x_{Br} \cdot x_H}{K_{HBr}} + P \cdot \frac{x_{Br}^2}{K_{Br_2}} \right) = 0 \quad (3.46)$$

$$\ln \left( x_{Br} + 2P \cdot \frac{x_H^2}{K_{H_2}} \right) = \ln \left( x_H + 2P \cdot \frac{x_H^2}{K_{H_2}} \right) \quad (3.47)$$

Trong bước này, chú ý để biểu thức dưới dấu loga không âm hoặc

bằng không, nếu không rất dễ bị lỗi tràn ô dấu phẩy động. Ví dụ biểu thức (3.45) không nên viết thành:

$$x_{Br} + 2P \cdot \frac{x_{Br}^2}{K_{Br_2}} - 2P \cdot \frac{x_H^2}{K_{H_2}} = x_H.$$

**Bước 2:** Khai triển phương trình (3.46) và (3.47) thành chuỗi Taylor của luỹ thừa các biến số (biến số là logarit của các nồng độ phân mol) tại lân cận của giá trị gần đúng tương ứng của chúng, cụ thể như sau:

Khai triển biểu thức (3.46) ta có:

$$\begin{aligned} & \ln \left( x_H + x_{Br} + P \frac{x_H^2}{K_{H_2}} + P \frac{x_{Br} \cdot x_H}{K_{HBr}} + P \frac{x_{Br}^2}{K_{Br_2}} \right) \\ & + \underbrace{\left( 1 + 2P \frac{x_H}{K_{H_2}} + P \frac{x_{Br}}{K_{HBr}} \right)}_{x_H + x_{Br} + P \frac{x_H^2}{K_{H_2}} + P \frac{x_{Br} \cdot x_H}{K_{HBr}} + P \frac{x_{Br}^2}{K_{Br_2}}} \Delta x_H + \underbrace{\left( 1 + 2P \frac{x_{Br}}{K_{Br_2}} + P \frac{x_H}{K_{HBr}} \right)}_{x_H + x_{Br} + P \frac{x_H^2}{K_{H_2}} + P \frac{x_{Br} \cdot x_H}{K_{HBr}} + P \frac{x_{Br}^2}{K_{Br_2}}} \Delta x_{Br} = 0 \end{aligned}$$

hay:

$$\begin{aligned} & \ln \left( x_H + x_{Br} + P \frac{x_H^2}{K_{H_2}} + P \frac{x_{Br} \cdot x_H}{K_{HBr}} + P \frac{x_{Br}^2}{K_{Br_2}} \right) \\ & + \underbrace{\left( x_H + 2P \frac{x_H^2}{K_{H_2}} + P \frac{x_{Br} \cdot x_H}{K_{HBr}} \right)}_{x_H + x_{Br} + P \frac{x_H^2}{K_{H_2}} + P \frac{x_{Br} \cdot x_H}{K_{HBr}} + P \frac{x_{Br}^2}{K_{Br_2}}} \Delta x_H + \underbrace{\left( x_{Br} + 2P \frac{x_{Br}^2}{K_{Br_2}} + P \frac{x_{Br} \cdot x_H}{K_{HBr}} \right)}_{x_H + x_{Br} + P \frac{x_H^2}{K_{H_2}} + P \frac{x_{Br} \cdot x_H}{K_{HBr}} + P \frac{x_{Br}^2}{K_{Br_2}}} \Delta x_{Br} = 0 \end{aligned} \quad (3.46')$$

Chú ý rằng

$$\frac{\Delta x_{Br}}{x_{Br}} \equiv \frac{dx_{Br}}{x_{Br}} = d\ln x_{Br} \equiv \Delta \ln x_{Br}$$

$$\frac{\Delta x_H}{x_H} \equiv \frac{dx_H}{x_H} = d\ln x_H \equiv \Delta \ln x_H$$

Do đó biểu thức (3.46) có thể được viết lại như sau:

$$\begin{aligned} & \ln \left( x_H + x_{Br} + P \frac{x_H^2}{K_{H_2}} + P \frac{x_{Br} \cdot x_H}{K_{HBr}} + P \frac{x_{Br}^2}{K_{Br_2}} \right) \\ & + \frac{\left( x_H + 2P \frac{x_H^2}{K_{H_2}} + P \frac{x_{Br} \cdot x_H}{K_{HBr}} \right) \Delta \ln x_H + \left( x_{Br} + 2P \frac{x_{Br}^2}{K_{Br_2}} + P \frac{x_{Br} \cdot x_H}{K_{HBr}} \right) \Delta \ln x_{Br}}{x_H + x_{Br} + P \frac{x_H^2}{K_{H_2}} + P \frac{x_{Br} \cdot x_H}{K_{HBr}} + P \frac{x_{Br}^2}{K_{Br_2}}} = 0 \end{aligned} \quad (3.48)$$

Tương tự, ta có khai triển đối với phương trình (3.47) như sau:

$$\begin{aligned} & \ln \left( x_{Br} + 2P \frac{x_{Br}^2}{K_{Br_2}} \right) - \ln \left( x_H + 2P \frac{x_H^2}{K_{H_2}} \right) + \Delta \ln x_{Br} \frac{x_{Br} + 4P \frac{x_{Br}^2}{K_{Br_2}}}{x_{Br} + 2P \frac{x_{Br}^2}{K_{Br_2}}} \\ & - \Delta \ln x_H \frac{x_H + 4P \frac{x_H^2}{K_{H_2}}}{x_H + 2P \frac{x_H^2}{K_{H_2}}} = 0 \end{aligned} \quad (3.49)$$

**Bước 3:** Ta đặt

$$A = x_H + x_{Br} + P \frac{x_H^2}{K_{H_2}} + P \frac{x_{Br} \cdot x_H}{K_{HBr}} + P \frac{x_{Br}^2}{K_{Br_2}}$$

$$B = x_H + 2P \frac{x_H^2}{K_{H_2}} + P \frac{x_{Br} \cdot x_H}{K_{HBr}}$$

$$C = x_{Br} + 2P \frac{x_{Br}^2}{K_{Br_2}} + P \frac{x_{Br} \cdot x_H}{K_{HBr}}$$

$$D = x_{Br} + 2P \frac{x_{Br}^2}{K_{Br_2}}$$

$$E = x_{Br} + 4P \frac{x_{Br}^2}{K_{Br_2}}$$

$$F = x_H + 2P \frac{x_H^2}{K_{H_2}}$$

$$G = x_H + 4P \frac{x_H^2}{K_{H_2}}$$

thì phương trình (3.48) và (3.49) có thể biểu thị như sau:

$$\ln A + \frac{B \cdot \Delta \ln x_H + C \cdot \Delta \ln x_{Br}}{A} = 0 \quad (3.48')$$

$$\ln D - \ln F + \frac{E}{D} \cdot \Delta \ln x_{Br} - \frac{G}{F} \Delta \ln x_H = 0 \quad (3.49')$$

Hệ hai phương trình (3.48') và (3.49') dẫn tới biểu thức sau:

$$\Delta \ln x_{Br} = \frac{-A \cdot D \cdot G \cdot \ln A + D \cdot B \cdot F (\ln F - \ln D)}{C \cdot D \cdot G + B \cdot E \cdot F}$$

$$\Delta \ln x_H = \frac{-A \ln A - C \cdot \Delta \ln x_{Br}}{B}$$

Để tiện cho quá trình tính toán, ta đặt:

$$z_1 = \Delta \ln x_H \cdot B + \Delta \ln x_{Br} \cdot C$$

$$z_2 = -D \cdot G \Delta \ln x_H + E \cdot F \Delta \ln x_{Br}$$

#### Bước 4: Thực hiện lặp

Ban đầu cho  $x_{Br} = x_{Br}^{(0)}$ ,  $x_H = x_H^{(0)}$ . Thay các giá trị này vào hệ hai phương trình (3.48) và (3.49) để tính  $\Delta \ln x_H$  và  $\Delta \ln x_{Br}$ , từ đây tính được  $\ln x_H^{(1)}$  và  $\ln x_{Br}^{(1)}$  ( $\Delta \ln x_H = \ln x_H^{(1)} - \ln x_H^{(0)}$ ;  $\Delta \ln x_{Br} = \ln x_{Br}^{(1)} - \ln x_{Br}^{(0)}$ ). Rồi lại đặt  $\ln x_H^{(1)}$  và  $\ln x_{Br}^{(1)}$  vào hệ hai phương trình đó, lại tính được  $\ln x_H^{(2)}$ ,  $\ln x_{Br}^{(2)}$  thông qua  $\Delta \ln x_H$ ,  $\Delta \ln x_{Br}$ . Cứ làm tiếp tục như thế cho đến khi số giá  $|Z_1| + |Z_2| < \varepsilon$  thì dừng lại.

### 3. Bài toán cụ thể và chương trình giải theo phương pháp Newton cải tiến

**Ví dụ 2:** Hãy tính nồng độ phần mol  $x_i$  của các cấu tử và các thông số nhiệt động cân bằng của hệ HBr ở các nhiệt độ 2400, 2600,..., 6000K.

*Cho biết:* Hệ các phương trình xác định nồng độ đã quy về hệ hai phương trình (3.48) và (3.49). Hàng số cân bằng của các quá trình phân li ra nguyên tử của các chất HBr, Br<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> lần lượt được biểu thị bằng các phương trình (V6.8), (V6.20) của Ví dụ 6 chương 2 và (V4.1) của Ví dụ 4 chương 2.

#### PROGRAM HBr\_NEWTON CAITIEN;

```

{$E+}{$n+}
Const esp=1e-10;p=10000;
Var xH,xBr,xH1,xBr1,xHBr,xBr2,xH2,A,B,C,D,E,F,G,d_lnxH,
d_lnxBr,Z1,Z2,N,M,cp,H,KH2,KBr2,KHBr: extended;
kq:text;
k,s,t: integer;
Function l(t1,t: extended):extended;
begin l:= 3.4*8.314*(t- 298.15)+8.314*((t1/(exp(t1/t)- 1))
-(t1/exp(t1/298.15)- 1));
end;
Function cl(t1,t:extended):extended;
begin
cl:=3.5*8.314+(8.314*exp(t1/t)*sqr(t1/t))/(sqr(exp(t1/t)- 1));
end;
BEGIN
Assign(kq,'c:\kqhbr.doc');
Rewrite(kq);
For s:= 12 to 30 do
begin
t:= s*200;
writeln(' Xac dinh thanh phan he HBr khi P=0KPa');
KHBr:= exp(-43622.54655/t)*2.5131868*sqrt(t)*t*
(1-exp(-4200/t))*101325;
KH2:= exp(-51987.92149/t)*6.36186*(1-exp(-6130/t))*
sqrt(t)*t*101325;

```

```

KBr2:= exp(-22865.62657/t)*24.32675*(1-exp(-461/t))*  

sqrt(t)*t*101325;  

xH:= 1e- 05; xBr:= 1E-02; k:= 0;  

Repeat  

A:=xBr+xH+p*sqr(xH)/KH2+p*xH*xBr/KHBr+p*sqr(xBr)/KBr2;  

B:=xH+2*p*sqr(xH)/KH2+p*xH*xBr/KHBr;  

C:=xBr+p*xH*xBr/KHBr+2*p*sqr(xBr)/KBr2;  

D:= xBr+2*p*sqr(xBr)/KBr2;  

E:= xBr+4*p*sqr(xBr)/KBr2;  

F:=xH+2*p*sqr(xH)/KH2;  

G:=xH+4*p*sqr(xH)/KH2;  

d_lnxBr:=(- A*D*G*Ln(A)+D*B*F*(Ln(F)-ln(D)))/(C*D*G+B*E*F);  

d_LnxH:= (-A*LN(A)-d_LnxBr*C)/B;  

xH1:=exp(ln(xH)+d_lnxH);  

xBr1:=exp(ln(xBr)+d_lnxBr);  

Z1:=d_LnxH*B+d_LnxBr*C;  

Z2:=-d_LnxH*D*G+d_LnxBr*E*F;  

if xH1<0 then xH:=1e-05  

else  

if xH1>=1 then xH1:=1  

else xH:= xH1;  

if xBr1<0 then xBr1:=e-05  

else  

if xBr=1 then xBr:=1  

else xBr:= xBr1;  

Until (abs(Z1)+abs(Z2))<esp;  

xH2:= sqr(xH)*p/KH2;  

xHBr:=xH*xBr*p/KHBr;  

xBr2:=sqr(xBr)*p/KBr2;

```

```

N:=1/(xBr+xHBr+2*xBr2);
M:=(1.008*xH+2.016*xH2+79.916*xBr+159.832*xBr2+
80.924*xHBr);
Cp:=((xHBr*Cl(4200,t))+(xH2*Cl(6130,t))+(xBr2*Cl(461,t))
+(xH+xBr)*8.314*2.5)/M;
Writeln(kq,' Nhiet do T=',t);
Writeln(kq,'KHBr=',KHBr);
Writeln(kq,'KH2 =',Kh2);
Writeln(kq,'KBr2=',KBr2);
Writeln(kq,'xH =',xH);
Writeln(kq,'xBr=',xBr);
Writeln(kq,'xH2=',xH2);
Writeln(kq,'xBr2=',xBr2);
Writeln(kq,'xHBr=',xHBr);
Writeln(kq,'kltb=',m);
Writeln(kq,'Cp=',cp);
end;
Readln;
Close(kq);
END.

```

Kết quả tính nồng độ cân bằng của các cấu tử trong hệ HBr bằng phương pháp Newton cải tiến ở nhiệt độ  $T = 2400\text{K}$ , áp suất  $P = 10\text{KPa}$  (do máy tính in ra ở dạng số thực, dấu phẩy động)

$$K_{\text{HBr}} = 3.15932358745736E + 0002$$

$$K_{\text{H}_2} = 2.73485845354591E + 0001$$

$$K_{\text{Br}_2} = 3.68885201651908E + 0006$$

$$x_{\text{H}} = 2.38248443916033E - 0002$$

$$x_{\text{Br}} = 4.37887690677337E - 0001$$

$$x_{\text{H}_2} = 2.07551220630139E - 0001$$

$$x_{Br_{2+}} = 5.19797565172237E - 0004$$

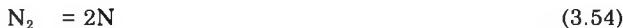
$$x_{HBr} = 3.30216446735748E - 0001$$

$$kltb = 6.22421874121875E + 0001$$

$$Cp = 4.56829622186501E - 0001.$$

#### 4. Bài toán cụ thể giải bằng cả hai phương pháp Newton và Newton cải tiến để so sánh

Bây giờ, chúng ta hãy áp dụng lí thuyết về hệ phản ứng hoá học cân bằng (với ba định luật chi phối) và phương pháp tính thành phần của hệ theo thuật toán Newton và Newton cải tiến để nghiên cứu hệ  $NH_3$  ở nhiệt độ cao. Cũng giống như hệ  $CH_4$  và hệ  $HBr$ , ở đây với chất ban đầu đưa vào là  $NH_3$ , trong bình phản ứng sẽ có các quá trình phân li ra nguyên tử và tổ hợp sau đây:



Hàng số cân bằng của các phản ứng này trong phần phương pháp Cơ học thống kê tính hằng số cân bằng (Ví dụ 5, phần 4, chương 2) đã được xác định như những hàm của nhiệt độ. Kết quả là trong hệ  $NH_3$  đang nghiên cứu sẽ tồn tại 8 cấu tử  $NH_3$ ,  $NH_2$ ,  $NH$ ,  $N_2H_4$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $N$ ,  $H$ . Nồng độ của 8 cấu tử này sẽ được xác định khi ta thiết lập được 8 phương trình:

- 6 phương trình của định luật tác dụng khối lượng:

$$P_{NH_3} = \frac{P_N \cdot P_H^3}{K_{NH_3}} \quad (3.56)$$

$$P_{NH_2} = \frac{P_N \cdot P_H^2}{K_{NH_2}} \quad (3.57)$$

$$P_{NH} = \frac{P_N \cdot P_H}{K_{NH}} \quad (3.58)$$

$$P_{N_2H_4} = \frac{P_N^2 \cdot P_H^4}{K_{N_2H_4}} \quad (3.59)$$

$$P_{N_2} = \frac{P_N^2}{K_{N_2}} \quad (3.60)$$

$$P_{H_2} = \frac{P_H^2}{K_{H_2}} \quad (3.61)$$

- 1 phương trình của định luật bảo toàn khối lượng:

$$P_N + P_H + P_{H_2} + P_{N_2} + P_{N_2H_4} + P_{NH} + P_{NH_2} + P_{NH_3} = P \quad (3.62)$$

- 1 phương trình của định luật thăng bằng số hạt:

$$\begin{aligned} & 3(P_{NH_3} + P_{NH_2} + P_{NH} + 2P_{N_2H_4} + 2P_{N_2} + P_N) \\ &= 3P_{NH_3} + 2P_{NH_2} + P_{NH} + 4P_{N_2H_4} + 2P_{H_2} + P_H \end{aligned} \quad (3.63)$$

hay

$$3P_N - P_H - 2P_{H_2} + 6P_{N_2} + 2P_{NH} + P_{NH_2} + 2P_{N_2H_4} = 0$$

Đặt các phương trình (3.56) – (3.61) vào phương trình (3.62) và (3.63), ta nhận được hai phương trình của hai biến số  $x_N$  và  $x_H$  sau:

$$P_N + P_H + \frac{P_H^2}{K_{H_2}} + \frac{P_N^2}{K_{N_2}} + \frac{P_N \cdot P_H}{K_{NH}} + \frac{P_N \cdot P_H^2}{K_{NH_2}} + \frac{P_N \cdot P_H^4}{K_{NH_3}} - P = 0 \quad (3.64)$$

$$3P_N - P_H - 2\frac{P_H^2}{K_{H_2}} + 6\frac{P_N^2}{K_{N_2}} + 2\frac{P_N \cdot P_H}{K_{NH}} + \frac{P_N \cdot P_H^2}{K_{NH_2}} + 2\frac{P_N \cdot P_H^4}{K_{NH_3}} = 0 \quad (3.65)$$

Giải hệ hai phương trình này sẽ nhận được hai nghiệm  $P_N$  và  $P_H$ , rồi từ đó tìm được nồng độ của tất cả các cấu tử khác.

Chương trình giải hệ phương trình này trên máy tính theo thuật toán Newton và Newton cải tiến được đưa ra trong Ví dụ 3 dưới đây.

*Ví dụ 3:* Sử dụng phương pháp Newton và Newton cải tiến, xác định nồng độ của các cấu tử trong hệ NH<sub>3</sub> ở nhiệt độ cao (các hằng số cần bằng của các phản ứng phân li ra nguyên tử của các cấu tử trong hệ NH<sub>3</sub> có thể xem ở phần 2 chương 2).

*Giải:*

*Chương trình sử dụng thuật toán Newton:*

PROGRAM Newton\_NH3;

```
 {$N+} {$E+}
Const R=8.314;fname='akq_nt.pas';P=1; eps=1e-10;
      h=6.6256e-34;v=3e10;k=1.38e-23;
Var PH,PN,PH1,PN1,dPH,dPN,A,B,C,D,E,F,G,L,n,xH,xN,
     xH2,xN2,xNH,xNH2,xNH3,xN2H4,kH2,kN2,kNH,
     kNH2,kNH3,kN2H4,M,Rs,Ro,Cp,Cv,Ks,Am,delta,T:extended;
     s:integer; outf:text;
Function Cdd(Td,T:extended):extended;
begin Cdd:=R*sqr(Td/T)*exp(Td/T)/sqr(exp(Td/T)-1); end;
Function QddH2(T:extended):extended;
begin QddH2:=1-exp(-6130/T); end;
Function QdtN(T:extended):extended;
begin
  QdtN:=4+6*exp(-19223*h*v/(k*T))+4*exp(-19231*h*v/(k*T));
end;
Function QdtN2(T:extended):extended;
begin
  QdtN2:=1+3*exp(-50205*h*v/(k*T))+6*exp(-59583*h*v/(k*T));
end;
Function QddN2(T:extended):extended;
begin QddN2:=1-exp(-3355.5/T); end;
Function QdtNH(T:extended):extended;
begin
```

```

QdtNH:=3+2*exp(-9000*h*v/(k*T))+exp(-17500*h*v/(k*T));
end;
Function QddNH(T:extended):extended;
begin QddNH:=1-exp(-4704/T); end;
Function QdtNH2(T:extended):extended;
begin QdtNH2:=2+2*exp(-10250*h*v/(k*T)); end;
Function QddNH2(T:extended):extended;
begin
  QddNH2:=(1-exp(-4868/T))*(1-exp(-2016/T))*(1-exp(-4955/T));
end;
Function QddN2H4(T:extended):extended;
begin
  QddN2H4:=(1-exp(-4724/T))*(1-exp(-4789/T))*(1-exp(-2286/T))
    *sqr(1-exp(-1836.5/T))*(1-exp(-1581.5/T))* 
    (1-exp(-1123.5/T))*(1-exp(-542.5/T))* 
    (1-exp(-4773/T))*(1-exp(-4825/T))* 
    (1-exp(-1368/T))*(1-exp(-2345/T));
end;
Function QddNH3(T:extended):extended;
begin QddNH3:=(1-exp(-4806/T))*(1-exp(-1369/T))
  *sqr(1-exp(-4960/T))*sqr(1-exp(-2343/T));
end;
BEGIN
  Assign(outf, fname);
  Rewrite(outf);
  Writeln(outf,'KET QUA TINH THEO PP NEWTON THUONG');
  For s:=30 to 60 do
    begin
      T:=100*s;
      PH:=0.001; PN:=0.001;

```

```

kH2:=6.369583221*exp(-51969.80372/T)*T*sqrt(T)*QddH2(T);
kN2:=2.726107783*exp(-113272.2698/T)*T*sqrt(T)*
    QddN2(T)*sqr(QdtN(T))/QdtN2(T);
kNH:=0.558579635*exp(-41771.51458/T)*T*sqrt(T)*QddNH(T)*
    *QdtN(T)*2/QdtNH(T);
kNH2:=0.054173046*exp(-86965.27428/T)*sqr(T)*T*sqrt(T)*
    QddNH2(T)*QdtN(T)*4/QdtNH2(T);
kN2H4:=5.886560757e-7*exp(-204069.4514/T)*exp(11*ln(T))*  

    *QddN2H4(T)*sqr(QdtN(T))*16;
kNH3:=9.352647931e-4*exp(-139308.5053/T)*exp(6*ln(T))*  

    QddNH3(T)*QdtN(T)*8;
repeat
A:=PN+PH+sqr(PH)/kH2+sqr(PN)/kN2+PN*PH/kNH  

    +PN*sqr(PH)/kNH2+sqr(PN)*sqr(sqr(PH))/kN2H4+PN*PH*  

    sqr(PH)/kNH3-P;
B:=1+2*PN/kN2+PH/kNH+sqr(PH)/kNH2+2*PN*sqr(sqr(PH))  

    /kN2H4+PH*sqr(PH)/kNH3;
C:=1+2*PH/kH2+PN/kNH+2*PN*PH/kNH2+4  

    *sqr(PN)*PH*sqr(PH)/kN2H4+3*PN*sqr(PH)/kNH3;
D:=3*PN-PH-2*sqr(PH)/kH2  

    +6*sqr(PN)/kN2+2*PN*PH/kNH+PN*  

    sqr(PH)/kNH2+2*sqr(PN)*sqr(sqr(PH))/kN2H4;
E:=3+12*PN/kN2+2*PH/kNH+sqr(PH)/kNH2  

    +4*PN*sqr(sqr(PH))/kN2H4;
F:=-1-4*PH/kH2+2*PN/kNH+2*PN*PH/kNH2  

    +8*sqr(PN)*PH*sqr(PH)/kN2H4;
dPH:=(B*D-A*E)/(E*C-B*F);
dPN:=(-A-C*dPH)/B;
PH1:=PH+dPH;
PN1:=PN+dPN;
if PH1<0 then PH:=0.001 else

```

```

begin if PH1<P then PH:=PH1 else PH:=P; end;
if PN1<0 then PN:=0.001 else
begin if PN1<P then PN:=PN1 else PN:=P; end;
PH:=PH1;
PN:=PN1;
until (abs(dPH/PH)+abs(dPN/PN))<eps;
xN:=PN/P;
xH:=PH/P;
xN2:=sqr(PN)/(kN2*P);
xH2:=sqr(PH)/(kH2*P);
xNH:=PN*PH/(kNH*P);
xNH2:=PN*sqr(PH)/(kNH2*P);
xNH3:=PN*sqr(PH)*PH/(kNH3*P);
xN2H4:=sqr(PN)*sqr(sqr(PH))/(kN2H4*P);
M:=1.008*xH+14.008*xN+2.016*xH2+28.016*xN2
+15.016*xNH+16.024*xNH2+17.032*xNH3+32.048*xN2H4;
Rs:=8.314/M;
Ro:=273.15*P*M/(1013.25*0.0224*T);
Cp:=((4*R+Cdd(4806.T)+Cdd(1369.T)+2*Cdd(4960.T)+2*
Cdd(2343.T))*xNH3+(4*R+Cdd(4724.T)+Cdd(4789.T)+
Cdd(2286.T)+2*Cdd(1836.5.T)+Cdd(1581.5.T)+
Cdd(1123.5.T)+Cdd(4773.T)+Cdd(4825.T)+Cdd(2345.T)+
Cdd(1368.T))*xN2H4+(4*R+Cdd(4868.T)+Cdd(2016.T)+
Cdd(4955.T))*xNH2+(3.5*R+Cdd(4704.T))*xNH+
(3.5*R+Cdd(3355.5.T))*xN2+(3.5*R+Cdd(6130.T))*xH2
+2.5*R*(xN+xH))/M;
Cv:=Cp-Rs;
Ks:=Cp/Cv;
Am:=sqrt(1000*Ks*Rs*T);
n:=1/(xNH3+4/3*xN2H4+2/3*xNH2+1/3*xNH+2/3*xH2+1/3*xH);
delta:=1-(xNH3*n);

```

```

writeln(outf,' NHIET DO T = ',T:6);
writeln(outf,'xN = ',xN,'xH = ',xH);
writeln(outf,'kN2=',kN2,'xN2 = ',xN2);
writeln(outf,'kH2=',kH2,'xH2 = ',xH2);
writeln(outf,'kNH3=',kNH3,'xNH3 = ',xNH3);
writeln(outf,'kN2H4=',kN2H4,'xN2H4 = ',xN2H4);
writeln(outf,'kNH2=',kNH2,'xNH2 = ',xNH2);
writeln(outf,'kNH=',kNH,'xNH = ',xNH);
writeln(outf,'M=',M,'Rs = ',Rs);
writeln(outf,'delta=',delta,'Ro = ',Ro);
writeln(outf,'Ks=',Ks,'Cp = ',Cp);
writeln(outf,'Am=',Am,'Cv = ',Cv);
readln;
end;
Close(outf);
END.

```

*Kết quả* tính nồng độ phần mol của các cấu tử theo phương pháp Newton thường:

Nhiệt độ T = 1000K

xN	= 1.45976393147762E-0022
xH	= 2.01357358129132E-0009
kN2	= 8.52544840055541E-0044
xN2	= 2.49947056802805E-0001
kH2	= 5.40711651042288E-0018
xH2	= 7.49841169403113E-0001
kNH3	= 5.62752016978184E-0045
xNH3	= 2.11771777541066E-0004
kN2H4	= 3.30798890304938E-0061
xN2H4	= 1.05893970228752E-0018
kNH2	= 1.99450818526344E-0028

xNH2	= 2.96743909961666E-0012
kNH	= 3.37258325743311E-0014
xNH	= 8.71540259493089E-0018
M	= 8.51780343989638E+0000
Rs	= 9.76073239851745E-0001
Delta	= 9.99576546120073E-0001
Ro	= 1.02509517183378E-0001
Ks	= 1.37485540729897E+0000
Cp	= 3.57993921282748E+0000
Am	= 1.15842978713861E+0003
Cv	= 2.60386597297573E+0000

Nhiệt độ T = 2000K

xN	= 4.47853175319305E-0010
xH	= 1.45232697448520E-0003
kN2	= 8.02878684258352E-0019
xN2	= 2.49816654217019E-0001
kH2	= 2.81713163042893E-0006
xH2	= 7.48723850186647E-0001
kNH3	= 1.93943174557959E-0013
xNH3	= 7.07382593236171E-0006
kN2H4	= 4.79200343913983E-0015
xN2H4	= 1.86213777096495E-0016
kNH2	= 1.07352286792000E-0008
xNH2	= 8.79940212567733E-0008
kNH	= 1.02364635106860E-0004
xNH	= 6.35404255039918E-0009
M	= 8.50987660521587E+0000
Rs	= 9.76982438841027E-0001
Delta	= 9.99985842168004E-0001
Ro	= 5.12070599096506E-0002

Ks	= 1.32698314392090E+0000
Cp	= 3.96485033663505E+0000
Am	= 1.61024173852796E+0003
Cv	= 2.98786789779403E+0000

*Chương trình sử dụng thuật toán Newton cải tiến:*

```

PROGRAM NTCT_NH3;
{$N+}{$E+}
Const fname='akq_ct.pas';
R=8.314;k=1.38e-23;h=6.6256e-34;v=3e10; P=1;eps=1e-10;
Var PH,PN,PH1,PN1,dlnPH,dlnPN,Z1,Z2, A,B,C,D,E,
F,G,L,n,xH,xN,xH2,xN2,xNH,xNH2,xNH3,xN2H4,kH2,kN2,
kNH,kNH2,kN2H4,kNH3,M,Rs,Ro,Cp,Cv,Ks,Am,delta,T:extended;
s:integer; outf:text;
Function Cdd(Td,T:extended):extended;
begin Cdd:=R*sqr(Td/T)*exp(Td/T)/sqr(exp(Td/T)-1);end;
Function QddH2(T:extended):extended;
begin QddH2:=1-exp(-6130/T); end;
Function QdtN(T:extended):extended;
begin
QdtN:=4+6*exp(-19223*h*v/(k*T))+4*exp(-19231*h*v/(k*T));
end;
Function QdtN2(T:extended):extended;
begin
QdtN2:=1+3*exp(-50205*h*v/(k*T))+6*exp(-59583*h*v/(k*T));
end;
Function QddN2(T:extended):extended;
begin QddN2:=1-exp(-3355.5/T); end;
Function QdtNH(T:extended):extended;
begin

```

```

QdtNH:=3+2*exp(-9000*h*v/(k*T))+exp(-17500*h*v/(k*T));
end;
Function QddNH(T:extended):extended;
begin QddNH:=1-exp(-4704/T); end;
Function QdtNH2(T:extended):extended;
begin QdtNH2:=2+2*exp(-10250*h*v/(k*T)); end;
Function QddNH2(T:extended):extended;
begin
  QddNH2:=(1-exp(-4868/T))*(1-exp(-2016/T))*  

    (1-exp(-4955/T));
end;
Function QddN2H4(T:extended):extended;
begin
  QddN2H4:=(1-exp(-4724/T))*(1-exp(-4789/T))*(1-exp(-2286/T))*
    *sqr(1-exp(-1836.5/T))*(1-exp(-1581.5/T))*  

    (1-exp(-1123.5/T))*(1-exp(-542.5/T))*(1-exp(-4773/T))*
    *(1-exp(-4825/T))*(1-exp(-1368/T))*(1-exp(-2345/T));
end;
Function QddNH3(T:extended):extended;
begin
  QddNH3:=(1-exp(-4806/T))*(1-exp(-1369/T))*  

    sqr(1-exp(-4960/T))*sqr(1-exp(-2343/T));
end;
BEGIN
  Assign(outf.fname);
  Rewrite(outf);
  Writeln(outf,'KET QUA TINH THEO PP NEWTON CAI TIEN');
  For s:=10 to 60 do
    begin
      T:=100*s; PH:=1; PN:=1e-4;

```

```

kH2:=6.369583221*exp(-51969.80372/T)*T*sqrt(T)*QddH2(T);
kN2:=2.726107783*exp(-113272.2698/T)*T*sqrt(T)*QddN2(T)
    *sqr(QdtN(T))/QdtN2(T);
kNH:=0.558579635*exp(-41771.51458/T)*T*sqrt(T)*QddNH(T)
    *QdtN(T)*2/QdtNH(T);
kNH2:=0.054173046*exp(-86965.27428/T)*sqr(T)*T*sqrt(T)*
    QddNH2(T)*QdtN(T)*4/QdtNH2(T);
kN2H4:=5.886560757e-7*exp(-204069.4514/T)*exp(11*ln(T))
    *QddN2H4(T)*sqr(QdtN(T))*16;
kNH3:=9.352647931e-4*exp(-139308.5053/T)*exp(6*ln(T))* 
    QddNH3(T)*QdtN(T)*8;
repeat
A:=PN+PH+sqr(PH)/kH2+sqr(PN)/kN2+PN*PH/kNH+PN*sqr(PH)/
    kNH2+sqr(PN)*sqr(sqr(PH))/kN2H4+PN*PH*sqr(PH)/kNH3;
B:=PN+2*sqr(PN)/kN2+PN*PH/kNH+PN*sqr(PH)/kNH2+2*
    sqr(PN)*sqr(sqr(PH))/kN2H4+PN*PH*sqr(PH)/kNH3;
C:=PH+2*sqr(PH)/kH2+PN*PH/kNH+2*PN*sqr(PH)/kNH2+4*
    sqr(PN)*sqr(sqr(PH))/kN2H4+3*PN*PH*sqr(PH)/kNH3;
D:=3*PN+6*sqr(PN)/kN2+2*PN*PH/kNH+PN*sqr(PH)/kNH2+
    2*sqr(PN)*sqr(sqr(PH))/kN2H4;
E:=3*PN+12*sqr(PN)/kN2+2*PN*PH/kNH+PN*sqr(PH)/kNH2+
    4*sqr(PN)*sqr(sqr(PH))/kN2H4;
F:=2*PN*PH/kNH+2*PN*sqr(PH)/kNH2+8*sqr(PN)*
    sqr(sqr(PH))/kN2H4;
G:=PH+2*sqr(PH)/kH2;
L:=PH+4*sqr(PH)/kH2;
dlnPH:=(A*E*G*ln(P/A)+B*D*G*ln(D/G))/(C*E*G-B*F*G+B*L*D);
dlnPN:=(A*ln(P/A)-C*dlnPH)/B;
Z1:=B*dlnPN+C*dlnPH;
Z2:=E*G*dlnPN+(F*G-L*D)*dlnPH;
PH1:=exp(ln(PH)+dlnPH);

```

```

PN1:=exp(ln(PN)+dlnPN);
if PH1<0 then PH:=0.001 else
begin if PH1<P then PH:=PH1 else PH:=P; end;
if PN1<0 then PN:=0.001 else
begin If PN1<P then PN:=PN1 else PN:=P; end;
PH:=PH1;PN:=PN1;
until abs(Z1)+abs(Z2)<eps;
xN:=PN/P;xH:=PH/P;
xN2:=sqr(PN)/(kN2*P);
xH2:=sqr(PH)/(kH2*P);
xNH:=PN*PH/(kNH*P);
xNH2:=PN*sqr(PH)/(kNH2*P);
xNH3:=PN*sqr(PH)*PH/(kNH3*P);
xN2H4:=sqr(PN)*sqr(sqr(PH))/(kN2H4*P);
M:=1.008*xH+14.008*xN+2.016*xH2+28.016*xN2+
15.016*xNH+ 16.024*xNH2+17.032*xNH3+32.048*xN2H4;
Rs:=8.314/M;
Ro:=273.15*P*M/(1013.25*0.0224*T);
Cp:=((4*R+Cdd(4806,T)+Cdd(1369,T)+2*Cdd(4960,T)+2*
Cdd(2343,T))*xNH3+(4*R+Cdd(4724,T)+Cdd(4789,T)+
Cdd(2286,T)+2*Cdd(1836.5,T)+Cdd(1581.5,T) +Cdd(1123.5,T)
+Cdd(4773,T)+Cdd(4825,T)+Cdd(2345,T)+Cdd(1368,T))*
*xN2H4+(4*R+Cdd(4868,T)+Cdd(2016,T)+Cdd(4955,T))*xNH2+(3.5*R+Cdd(4704,T))*xNH+(3.5*R+Cdd(3355.5,T))*
*xN2+(3.5*R+Cdd(6130,T))*xH2+2.5*R*(xN+xH))/M;
Cv:=Cp-Rs;
Ks:=Cp/Cv;
Am:=sqrt(1000*Ks*Rs*T);
n:=1/(xNH3+4/3*xN2H4+2/3*xNH2+1/3*xNH+2/3*xH2+1/3*xH);
delta:=1-(xNH3*n);

```

```

writeln(outf,'-----*-----');
writeln(outf,'      NHIET DO T = ',T:6:0);
writeln(outf,'      xN = ',xN, '      xH = ',xH);
writeln(outf,'      xkN2 = ',kN2, '      xN2 = ',xN2);
writeln(outf,'      kH2 = ',kH2, '      xH2 = ',xH2);
writeln(outf,'      kNH3 = ',kNH3, '      xNH3 = ',xNH3);
writeln(outf,'      kN2H4 = ',kN2H4, '      xN2H4 = ',xN2H4);
writeln(outf,'      kNH2 = ',kNH2, '      xNH2 = ',xNH2);
writeln(outf,'      kNH = ',kNH, '      xNH = ',xNH);
writeln(outf,'      M = ',M, '      Rs = ',Rs);
writeln(outf,'      delta = ',delta, '      Ro = ',Ro);
writeln(outf,'      Ks = ',Ks, '      Cp = ',Cp);
writeln(outf,'      Am = ',Am, '      Cv = ',Cv);
readln;
end;
Close(outf);
END.

```

*Kết quả* tính nồng độ phân mol của các cấu tử theo phương pháp Newton cải tiến:

Nhiệt độ T = 1000K

xN	= 1.45976393147762E-0022
xH	= 2.01357358129132E-0009
kN2	= 8.52544840055541E-0044
xN2	= 2.49947056802805E-0001
kH2	= 5.40711651042288E-0018
xH2	= 7.49841169403113E-0001
kNH3	= 5.62752016978184E-0045
xNH3	= 2.11771777541066E-0004

kN2H4	= 3.30798890304938E-0061
xN2H4	= 1.05893970228752E-0018
kNH2	= 1.99450818526344E-0028
xNH2	= 2.96743909961666E 0012
kNH	= 3.37258325743311E-0014
xNH	= 8.71540259493089E-0018
M	= 8.51780343989638E+0000
Rs	= 9.76073239851745E-0001
Delta	= 9.99576546120073E -0001
Ro	= 1.02509517183378E-0001
Ks	= 1.37485540729897E+0000
Cp	= 3.57993921282748E+0000
Am	= 1.15842978713861E+0003
Cv	= 2.60386597297573E+0000

Nhiệt độ T = 2000K

xN	= 4.47853175319305E-0010
xH	= 1.45232697448520E-0003
xkN2	= 8.02878684258352E-0019
xN2	= 2.49816654217019E-0001
kH2	= 2.81713163042893E- 0006
xH2	= 7.48723850186647E-0001
kNH3	= 1.93943174557959E-0013
xNH3	= 7.07382593236171E -0006
kN2H4	= 4.79200343913983E 0015
xN2H4	= 1.86213777096495E-0016
kNH2	= 1.07352286792000E- 0008
xNH2	= 8.79940212567733E-0008
kNH	= 1.02364635106860E- 0004
xNH	= 6.35404255039918E-0009

M	= 8.50987660521587E+0000
Rs	= 9.76982438841027E-0001
Delta	= 9.99985842168004E-0001
Ro	= 5.12070599096506E-0002
Ks	= 1.32698314392090E+0000
Cp	= 3.96485033663505E+0000
Am	= 1.61024173852796E+0003
Cv	= 2.98786789779403E+0000.

### III.4. CÂN BẰNG ION TRONG DUNG DỊCH

Nghiên cứu hệ cân bằng của các ion trong dung dịch là bài toán quan trọng bậc nhất của hoá học phân tích, điện hoá học, hoá học vô cơ,...

Để thiết lập được nồng độ cân bằng của các ion, ta cũng phải sử dụng các định luật chi phối các hệ cân bằng, đó là: 1) Định luật tác dụng khối lượng; 2) Định luật bảo toàn khối lượng; 3) Định luật trung hoà điện tích của các ion trong dung dịch. Như vậy chỉ có định luật thứ ba là khác với định luật thăng bằng số hạt của trường hợp nghiên cứu hệ cân bằng ở nhiệt độ cao.

Sau đây ta đưa ra một ví dụ và cách giải cùng với chương trình máy tính để minh họa cho nghiên cứu hệ thuộc loại này.

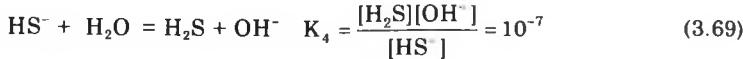
**Ví dụ 4:** Tính nồng độ cân bằng của các ion trong dung dịch của hệ gồm  $(\text{CN}^-) = 0,1\text{M}$ ;  $(\text{NH}_3) = 0,1\text{M}$ ;  $(\text{HS}^-) = 0,1\text{M}$ .

*Giải*

$$\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^- \quad K_1 = \frac{[\text{HCN}].[\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = 10^{-4.65} \quad (3.66)$$

$$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \quad K_2 = \frac{[\text{NH}_4^+].[\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 10^{-4.76} \quad (3.67)$$

$$\text{CN}^- + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{S}^{2-} \quad K_3 = \frac{[\text{HCN}].[\text{S}^{2-}]}{[\text{CN}^-].[\text{HS}^-]} = 10^{-4.53} \quad (3.68)$$



Theo định luật bảo toàn khối lượng:

$$[\text{CN}^-] + [\text{HCN}] = 0,1 \quad (3.71)$$

$$[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = 0,1 \quad (3.72)$$

$$[\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] + [\text{H}_2\text{S}] = 0,1 \quad (3.73)$$

Theo định luật trung hòa điện tích:

$$[\text{CN}^-] + [\text{HS}^-] + [\text{OH}^-] + 2[\text{S}^{2-}] - [\text{H}^+] - [\text{NH}_4^+] = 0 \quad (3.74)$$

Từ (3.66), sau khi đặt  $[\text{OH}^-] = x$  ta có:

$$[\text{HCN}] = \frac{K_1[\text{CN}^-]}{x} \quad (3.75)$$

và

$$\frac{[\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]} = \frac{K_1}{x} \quad (3.76)$$

Đặt (3.75) vào (3.71) ta có

$$[\text{CN}^-] + \frac{K_1[\text{CN}^-]}{x} = 0,1$$

$$[\text{CN}^-] = \frac{0,1}{1 + \frac{K_1}{x}} = \frac{0,1 \cdot x}{x + K_1} \quad (3.77)$$

Đặt (3.77) vào (3.75) ta có

$$[\text{HCN}] = \frac{K_1}{x} \cdot \frac{0,1 \cdot x}{x + K_1} = \frac{0,1 \cdot K_1}{x + K_1} \quad (3.78)$$

Từ (3.67) ta có:

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{K_2[\text{NH}_3]}{x} \quad (3.79)$$

Đặt (3.79) vào (3.72) ta có

$$[\text{NH}_3] + \frac{K_2[\text{NH}_3]}{x} = 0,1$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{0,1}{1 + \frac{K_2}{x}} = \frac{0,1 \cdot x}{x + K_2} \quad (3.80)$$

Đặt (3.80) vào (3.79) ta có

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{K_2}{x} \cdot \frac{0,1 \cdot x}{x + K_2} = \frac{0,1 \cdot K_2}{x + K_2} \quad (3.81)$$

Đặt (3.76) vào (3.68) ta có

$$\frac{K_1}{x} \cdot \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = K_3$$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{x \cdot K_3 [\text{HS}^-]}{K_1} \quad (3.82)$$

Từ (3.69) ta có

$$[\text{H}_2\text{S}] = \frac{K_4 \cdot [\text{HS}^-]}{x} \quad (3.83)$$

Đặt (3.82) và (3.83) vào (3.73) ta có

$$[\text{HS}^-] + \frac{x \cdot K_3 \cdot [\text{HS}^-]}{K_1} + \frac{K_4 [\text{HS}^-]}{x} = 0,1$$

$$[\text{HS}^-] = \frac{0,1}{1 + \frac{x \cdot K_3}{K_1} + \frac{K_4}{x}} = \frac{0,1 \cdot K_1 \cdot x}{K_1 \cdot x + x^2 \cdot K_3 + K_4 \cdot K_1} \quad (3.84)$$

Đặt (3.84) vào (3.82) ta có

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{x \cdot K_3 \cdot 0,1 \cdot K_1 \cdot x}{K_1 (K_1 \cdot x + x^2 \cdot K_3 + K_4 \cdot K_1)} = \frac{0,1 \cdot x^2 \cdot K_3}{K_1 \cdot x + x^2 \cdot K_3 + K_4 \cdot K_1} \quad (3.85)$$

Đặt (3.84) vào (3.83) ta có

$$[\text{H}_2\text{S}] = \frac{K_4}{x} \cdot \frac{0.1 \cdot K_1 \cdot x}{K_1 \cdot x + x^2 \cdot K_3 + K_4 \cdot K_1} = \frac{0.1 \cdot K_4 \cdot K_1}{K_1 \cdot x + x^2 \cdot K_3 + K_4 \cdot K_1} \quad (3.86)$$

Từ (3.70) ta có

$$[\text{H}^+] = \frac{W}{[\text{OH}^-]} = \frac{W}{x} \quad (3.87)$$

Đặt (3.77), (3.84), (3.85), (3.87), (3.81) vào (3.74) ta có phương trình:

$$\frac{0.1 \cdot x}{x + K_1} + \frac{0.1 \cdot K_1 \cdot x}{K_1 \cdot x + x^2 \cdot K_3 + K_4 \cdot K_1} + x + 2 \cdot \frac{0.1 \cdot x^2 \cdot K_3}{K_1 \cdot x + x^2 \cdot K_3 + K_4 \cdot K_1} - \frac{W}{x} - \frac{0.1 \cdot K_2}{x + K_2} = 0 \quad (3.88)$$

(3.88) là phương trình chứa một nghiệm duy nhất  $x$ . Giải phương trình này ta sẽ tìm được  $x$  (nồng độ ion  $\text{OH}^-$ ), từ đó tính được nồng độ của các ion khác. Sau đây là chương trình giải phương trình (3.88) bằng thuật toán bước lặp giảm dần (xem tiết 0.2, chương Mở đầu) và kết quả tính nồng độ của các ion trong hệ. Bạn đọc có thể sử dụng thuật toán tìm nghiệm bất kì (như phương pháp dây cung, phương pháp Newton, phương pháp chia đôi khoảng chứa nghiệm) để giải bài toán này.

PROGRAM TND;

```

{$N+ E+}

Const eps=1E-12; del = 0.1; K1=2.238E-05; K2=1.739E-05;
      K3=2.95E-05; K4=9.55E-08; W=1E-14;

Var a,b,c,d,x,k,m,n,xoh,xh,xnh4,xnh3,xcn,xhen,xhs,
    xh2s,xs:REAL;
    l:integer;kq:text;

Function G(x:real):real;
begin
  a:= 0.1*x/(x+K1);
  b:= 0.1*x*K1/(x*x*K3+x*K1+K4*K1);
  c:= 0.1*x*x*K3/(x*x*K3+x*K1+K4*K1);
  d:= 0.1*K2/(x+K2);
  G:= a+b+c-d-W;
end;

```

```

G:= x+a+b+2*c-d-W/x;
end;
BEGIN
Assign(kq,'c:\dd.doc');
Rewrite(kq);
x:= 1E-7; k:= 1; m:=G(x); l:=1;
Repeat
l:=l+1;
n:= m; x:= x+del/k; m:= G(x);
if m*n <0 then k:= k*(-2);
Until abs(m)< eps;
xoh:= x; xh:= 1E-14/x;
xcn:=0.1*x/(x+K1); xhcн:= xcn*K1/x;
xnh4:=0.1*K2/(x+K2); xnh3:=0.1*x/(x+K2);
xhs:= 0.1*K1*x/(x*K1+x*x*K3+K4*K1);
xh2s:= K4*xhs/x;
xs:= x*K3*Xhs/K1;
Writeln (kq, l);
Writeln (kq,'xoh=',xoh,'xh=',xh);
Writeln (kq,'xcn=',xcn,'xhcн=',xhcн);
Writeln (kq,'xnh4=',xnh4,'xnh3=',xnh3);
Writeln (kq,'xh2s=',xh2s,'xhs=',xhs);
Writeln (kq,'xs=',xs);
Writeln (' ');
Writeln (kq,'thu lai');
Writeln (kq,'K1=', xoh*xhcн/xcn);
Writeln (kq,'K2=', xoh*xnh4/xnh3);
Writeln (kq,'K3=', xs*xhcн/(xcn*xhs));
Writeln (kq,'K4=', xoh*xh2s/xhs);
Writeln (kq,'K5=', xoh*xh);
Weadln;
Close(kq);
END.

```

Kết quả tính nồng độ các ion trong dung dịch bằng phương pháp bước lặp giảm dần:

xoh = 9.43438301171176E-0007  
xh= 1.05995272691193E-0008  
xcn = 4.04502238901472E-0003  
xhcn = 9.59549776108588E-0002  
xnh4 = 9.48540023662190E-0002  
xnh3 = 5.14599763378953E-0003  
xh2s = 9.19206578936382E-0003  
xhs = 9.08078212834198E-0002  
xs = 1.12927234629926E-0007  
l = 74

Thứ lại:

K1 = 2.23799999999895E-0005  
K2 = 1.73900000000141E-0005  
K3 = 2.94999999999807E-0005  
K4 = 9.55000000000496E-0008  
K5 = 9.9999999999551E-0015

Để tổng kết lại về ý nghĩa và tầm quan trọng của chương 3, ta có thể nêu lên một số ứng dụng thực tế của nó trong công nghệ cũng như trong nghiên cứu. Trong thực tế hàng ngày ta gặp rất nhiều hệ là hệ cân bằng ở nhiệt độ cao, ví dụ lò cao luyện kim, buồng đốt nhiên liệu trong ôtô, xe máy, các bình phản ứng hoá học.... buồng xử lí khí thiên nhiên, môi trường plasma.... Tất cả các đối tượng đó đều bị chi phối bởi ba định luật của hệ phản ứng cân bằng, do vậy đều có thể nghiên cứu bằng phương pháp đã trình bày ở phần đầu của chương.

Việc nghiên cứu kĩ càng cơ sở toán học của phương pháp đã được tiến hành bởi [1-4], mà một phần nội dung của nó đã được trình bày trong chương này. Đặc biệt phương pháp nghiên cứu hệ cân bằng ở nhiệt độ cao đã được áp dụng cho quá trình xử lí khí thiên nhiên trong bình phản ứng plasma hoá học [5] và đã nhận được các kết quả rất phong phú.

Đối với hệ là các dung dịch ion, phức chất..., phương pháp nghiên cứu hệ cân bằng nói trên có hiệu quả rất cao như Ví dụ 4 của Chương này phần nào nói lên được điều đó. Người đọc có thể tìm các ví dụ về cân bằng ion trong dung dịch của hoá phân tích, hoá vô cơ và tự giải theo các bước mà các ví dụ của Chương này đã đưa ra.

### **Định nghĩa các thông số nhiệt động của hỗn hợp khí và các chỉ số kĩ thuật cơ bản của các quá trình cân bằng**

1. Khối lượng phân tử của hỗn hợp khí (kg/kmol):

$$M_{hh} = \sum_j \frac{M_j n_j}{N}$$

trong đó  $M_j$  và  $n_j$  là khối lượng phân tử và số mol của cấu tử tương ứng.

2. Tỉ trọng của hỗn hợp khí ( $\text{kg/m}^3$ ):

$$\rho = \frac{\sum_j M_j n_j + \sum_i M_{is} n_{is}}{\frac{NTV_0}{273,15.P} + \sum_i \frac{M_{is} n_{is}}{\rho_{ki}}}$$

( $\rho_{ki}$  là tỉ trọng chất ngưng tụ tương ứng,  $V_0$  là thể tích mol khí ở điều kiện tiêu chuẩn)

3. Nhiệt dung ( $\text{kJ/kg.K}$ ):

$$C_p = \frac{\sum_j M_j n_j C_{pj} + \sum_i M_{is} n_{is} C_{pis}}{(N + \sum_i n_{is}) \cdot M_{hh}^{dt}}$$

( $C_{pj}$ ,  $C_{pis}$  là nhiệt dung của các cấu tử khí và ngưng tụ tương ứng)

4. Hằng số khí của sản phẩm cân bằng ( $\text{KJ/(kg.K)}$ ):

$$R_* = \frac{R}{M_{hh}}$$

5. Nhiệt dung  $C_v$  ( $\text{KJ/(kg.K)}$ ):

$$C_v = C_p - R_*$$

6. Chỉ số đoạn nhiệt:

$$K = \frac{C_p}{C_v}$$

7. Tốc độ truyền âm (m/s):

$$a = \sqrt{\frac{1000 \cdot K \cdot R \cdot T}{1 + \left( \frac{\partial \ln M_{hk}}{\partial \ln P} \right)_T}}$$

8. Hệ số thay đổi số mol (là tỉ số giữa số mol của hệ khí với tổng số mol của hệ ban đầu):

$$\beta = \frac{N}{\sum_k n_k^0}$$

( $n_k^0$  là số mol của cấu tử tương ứng trong nguyên liệu ban đầu)

9. Mức độ chuyển hóa của nguyên liệu ban đầu:

$$\Delta = 1 - \frac{n_{A_r B_q} + (n_{A_r B_q})_s}{n_{A_r B_q}^0}$$

trong đó  $n_{A_r B_q}^0$ ,  $n_{A_r B_q}$  là số mol của cấu tử  $A_r B_q$  ở trong nguyên liệu ban đầu và trong sản phẩm cuối cùng.

### CÁC BÀI TẬP ỨNG DỤNG CỦA CHƯƠNG 3

**Bài tập 1:** Hãy áp dụng thuật toán Newton cải tiến để tính nồng độ cân bằng của các cấu tử và các thông số nhiệt động của hệ  $\text{CH}_4$  (có 12 cấu tử) ở nhiệt độ 2000K và áp suất  $P = 100000\text{Pa}$ .

**Gợi ý:** Hằng số cân bằng của các quá trình phân li ra nguyên tử của các cấu tử trong hệ này ở nhiệt độ bất kì có thể tính ra từ các phương trình ở Ví dụ 1, chương 2.

**Kết quả:** Khối lượng phân tử của hỗn hợp khí  $\mu_{\text{CM}}^r = 8,055$

Cấu tử	$\text{CH}_4$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}$	$\text{C}_2\text{H}$	$\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_2$	$\text{C}_3$	$\text{H}_2$	C	H
Nồng độ cân bằng	0,0039	0,0003	–	–	0,0003	0,2477	0,0010	–	–	0,7454	–	0,0014

**Bài tập 2:** Hãy áp dụng thuật toán Newton và Newton cải tiến để tính nồng độ cân bằng của các cấu tử và các thông số nhiệt động của hệ  $\text{C}_2\text{H}_6$  (bình phản ứng ban đầu chỉ có  $\text{C}_2\text{H}_6$ ) ở nhiệt độ 3600K và áp suất  $P = 2000.000\text{Pa}$ .

**Gợi ý:**  $\text{C}_2\text{H}_6$  (ở điều kiện bài toán) phân huỷ hết để cho 12 cấu tử như ở Ví dụ 1, chương 2. Phương trình thăng bằng số hạt được viết từ tỉ lệ  $\text{C}/\text{H} = 0,3333$ . Khối lượng phân tử của hỗn hợp khí  $\mu_{\text{CM}}^r = \frac{1}{N} \sum_j M_j n_j$ ,

trong đó  $N$ ,  $M_j$ ,  $n_j$  lần lượt là tổng số mol, khối lượng phân tử, số mol các cấu tử tương ứng của hỗn hợp khí.

**Kết quả:** Khối lượng phân tử của hỗn hợp khí  $\mu_{\text{CM}}^r = 9,124$

Cấu tử	$\text{CH}_4$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}$	$\text{C}_2\text{H}$	$\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_2$	$\text{C}_3$	$\text{H}_2$	C	H
Nồng độ cân bằng	0,0002	0,0014	0,0050	0,0002	0,0517	0,2449	–	0,0004	0,0018	0,5659	0,003	0,1244

**Bài tập 3:** Hãy sử dụng thuật toán Newton và Newton cải tiến để tính nồng độ cân bằng của các cấu tử và các thông số nhiệt động ở nhiệt độ 4000K và  $P = 10000\text{Pa}$  của hệ HF.

**Kết quả:** Khối lượng phân tử của hỗn hợp khí  $\mu_{C_M}^r = 12.25$

Cấu tử	HF	H <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	H	F
Nồng độ cân bằng	0,2188	0,0057	-	0,3820	0,3835

**Bài tập 4:** Hãy sử dụng thuật toán Newton và Newton cải tiến để tính nồng độ cân bằng của các cấu tử và các thông số nhiệt động (ở nhiệt độ 4000K và P = 100.000Pa) của hệ HCl.

**Kết quả:** Khối lượng phân tử của hỗn hợp khí  $\mu_{C_M}^r = 21.12$

Cấu tử	HCl	H <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	H	Cl
Nồng độ cân bằng	0,1503	0,0531	0,0002	0,3678	0,4736

**Bài tập 5:** Hãy sử dụng thuật toán Newton và Newton cải tiến để tính nồng độ cân bằng của các cấu tử và các thông số nhiệt động (ở nhiệt độ 2000K và P = 100.000Pa) của hệ HBr.

**Kết quả:** Khối lượng phân tử của hỗn hợp khí  $\mu_{C_M}^r = 75.90$

Cấu tử	HBr	H <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	H	Br
Nồng độ cân bằng	0,8080	0,0647	0,0031	0,0004	0,1238

**Bài tập 6:** Hãy sử dụng thuật toán Newton và Newton cải tiến để tính nồng độ cân bằng của các cấu tử và các thông số nhiệt động (ở nhiệt độ 2000K và P = 100.000Pa) của hệ HI.

**Kết quả:** Khối lượng phân tử của hỗn hợp khí  $\mu_{C_M}^r = 93,27$

Cấu tử	HI	H <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	H	I
Nồng độ cân bằng	0,1715	0,2784	0,0084	0,0009	0,5409

**Bài tập 7:** Hãy sử dụng thuật toán Newton và Newton cải tiến để tính nồng độ cân bằng của các cấu tử H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, OH, H, O và khối lượng phân tử của hỗn hợp khí  $\mu_{C_M}^r$  (ở nhiệt độ 4000K và P = 1013,25Pa) của hệ H<sub>2</sub>O.

**Kết quả:** Khối lượng phân tử của hỗn hợp khí  $\mu_{C_M}^r = 11.58$

Cấu tử	H <sub>2</sub> O	OH	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H	O
Nồng độ cân bằng	0,2559	0,1708	0,1916	0,0538	0,2195	0,1084

**Bài tập 8:** Hãy sử dụng thuật toán Newton và Newton cải tiến để tính nồng độ cân bằng của các cấu tử và khối lượng phân tử của hỗn hợp khí (ở nhiệt độ 6000K và P = 2000000Pa) của hệ NH<sub>3</sub>.

**Kết quả:** Khối lượng phân tử của hỗn hợp khí  $\mu_{C_M}^r = 6,602$

Cấu tử	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	NH <sub>2</sub>	NH	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N	H
Nồng độ cân bằng	-	-	-	0,0012	0,1937	0,0410	0,0233	0,7407

## **Tài liệu tham khảo chương 3**

- [1] А. Л. СУРИС. ТЕРМОДИНАМИКА ВЫСОКО - ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОЦЕССОВ - СПАВОЧНИК. "МЕТАЛЛУРГИЯ", МОСКВА, 1985.
- [2] И. В. РОЖДЕСТВЕНСКИЙ, К. К. ОЛЕВИНСКИЙ, В. П. ШЕВЕЛЕВ. СОСТАВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РЕАГИРУЮЩЕЙ ГАЗОВОЙ ИЛИ ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЫ. ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР, 1969, т.7, № 1, (СТР 42-48).
- [3] А. Л. СУРИС, П. С. АСЛАНЯН, С. Н. ШОРИН. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАЗМО-ОБРАЗУЮЩИХ ГАЗОВ-ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ. 1974, т.8, №.5, (СТР 392-394).
- [4] А. Л. СУРИС. МЕТОД РЕШЕНИЯ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ, 1972, т.6, №.5, (СТР 784-786).
- [5] С. Ш. ГЕРШУНИ, А. Л. СУРИС, С. Н. ШОРИН. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕСС ПИРОЛИЗА ПРИРОДНОГО ГАЗА В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ С ДВУХ СТУПЕНЧАТОЙ-ЗАКАЛКОЙ. ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 1975, Т.9, №.6, (СТР 528-534).

## **Chương 4**

# **LÍ THUYẾT HỒI QUY**

### **IV.1. NỘI DUNG CỦA PHƯƠNG PHÁP**

#### **1. Nguyên lí tổng bình phương độ lệch cực tiểu**

Thông thường một đại lượng vật lí thường được xác định trong n lần thí nghiệm, mỗi lần thí nghiệm được thực hiện tại một giá trị thông số nào đó (chẳng hạn nhiệt độ  $T$ ). Đại lượng vật lí cần xác định sẽ có n giá trị khác nhau ở n lần thí nghiệm. Nó là hàm của các thông số đo đạc.

Mặt khác, đại lượng vật lí ( $\ln K$  chẳng hạn) còn phụ thuộc vào các thông số khác đóng vai trò như các hệ số của phương trình biểu thị sự phụ thuộc của đại lượng vật lí vào các thông số đo đạc nêu trên. Người ta có thể thay đổi các hệ số của phương trình để cho đại lượng vật lí đó "khớp" tốt nhất với các dữ liệu thực nghiệm. Tiêu chuẩn "khớp tốt nhất" có thể xác định từ nguyên lí sau:

Phương trình biểu thị sự phụ thuộc của đại lượng vật lí cần xác định sẽ là tốt nhất ("khớp tốt nhất" với các dữ liệu thực nghiệm) khi tổng bình phương độ lệch của nó (ở từng giá trị thông số đo đạc) so với các giá trị thực nghiệm phải là cực tiểu [14]. Đây là *nguyên lí tổng độ lệch bình phương cực tiểu*.

#### **2. Phương pháp xác định hệ số của phương trình**

Việc áp dụng nguyên lí trên vào các trường hợp cụ thể có thể minh họa bằng các ví dụ xác định các hệ số của phương trình biểu thị sự phụ thuộc của hằng số cân bằng của phản ứng hoá học vào nhiệt độ.

Giả sử người ta thực hiện đo hằng số cân bằng trong n thí nghiệm ở các nhiệt độ  $T_1, T_2, \dots, T_n$  và nhận được các giá trị tương ứng của nó là:  $(\lg K)_1, (\lg K)_2, \dots, (\lg K)_n$ .

Giả sử phương trình biểu thị sự phụ thuộc của hằng số cân bằng vào nhiệt độ có dạng:

$$F(T) = -\frac{1}{4,576T}(\Delta H_0^0 - \Delta a \cdot T \ln T - \frac{1}{2} \Delta b \cdot T^2 - \frac{1}{6} \Delta c \cdot T^3 + I \cdot T) \quad (4.1)$$

Như vậy hàm số này còn phụ thuộc vào các hệ số  $\Delta H_0^0$ ,  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$ ,  $I$  (dạng của phương trình (4.1) và ý nghĩa của các hệ số có thể nhận được bằng cách tích phân phương trình Gibbs-Helmholtz, với nhiệt dung của các chất phản ứng có dạng  $C_p = a + bT + cT^2$ ) mà sự thay đổi các hệ số này có thể làm cho hàm  $F(T)$  khớp tốt nhất với các dữ liệu thực nghiệm.

Độ lệch của giá trị lí thuyết so với thực nghiệm ở từng lần thí nghiệm sẽ là:

$$\begin{aligned} \Delta_i &= (\lg K)_i - F(T_i) \\ &= \left[ (\lg K)_i - \frac{1}{4,576T_i} \left( -\Delta H_0^0 + \Delta a T_i \ln T_i + \frac{1}{2} \Delta b T_i^2 + \frac{1}{6} \Delta c T_i^3 - I T_i \right) \right] \end{aligned} \quad (4.2)$$

Tổng độ lệch bình phương của n lần thực nghiệm sẽ là:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n (\Delta_i)^2 &= \sum_{i=1}^n \left[ (\lg K)_i - \frac{1}{4,576T_i} \left( -\Delta H_0^0 + \Delta a T_i \ln T_i + \frac{1}{2} \Delta b T_i^2 + \frac{1}{6} \Delta c T_i^3 - I T_i \right) \right]^2 \\ &= \varphi(\Delta H_0^0, \Delta a, \Delta b, \Delta c, I) \end{aligned} \quad (4.3)$$

Như vậy tổng độ lệch bình phương  $\varphi$  sẽ là hàm của 5 "biến số"  $\Delta H_0^0$ ,  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$ ,  $I$ .

Bây giờ, ta tìm hàm số mô tả hằng số cân bằng hóa học tốt nhất (tức là tìm phương trình  $F(T)$  khớp tốt nhất với thực nghiệm theo nguyên lý tổng bình phương độ lệch cực tiểu) bằng cách thay đổi giá trị 5 hệ số  $\Delta H_0^0$ ,  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$ ,  $I$  ở trên.

Kết quả ta nhận được hàm  $F(T)$  mô tả hằng số cân bằng sẽ tốt nhất ở các giá trị  $\Delta H_0^0$ ,  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$ ,  $I$  thoả mãn các phương trình

$$\frac{\partial \varphi}{\partial (\Delta H_0^0)} = 0; \frac{\partial \varphi}{\partial (\Delta a)} = 0; \frac{\partial \varphi}{\partial (\Delta b)} = 0; \frac{\partial \varphi}{\partial (\Delta c)} = 0; \frac{\partial \varphi}{\partial (I)} = 0 \quad (4.4)$$

Từ mỗi phương trình này rút ra:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial (\Delta H_0^0)} = \sum_i \frac{\partial}{\partial (\Delta H_0^0)} (\Delta_i)^2 = 2 \sum_i \Delta_i \left( \frac{1}{4,576 T_i} \right) = 0 \quad (4.5)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial (\Delta a)} = \sum_i \frac{\partial}{\partial (\Delta a)} (\Delta_i)^2 = 2 \sum_i \Delta_i \left( \frac{\ln T_i}{4,576} \right) = 0 \quad (4.6)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial (\Delta b)} = \sum_i \frac{\partial}{\partial (\Delta b)} (\Delta_i)^2 = 2 \sum_i \Delta_i \left( \frac{T_i}{2,4,576} \right) = 0 \quad (4.7)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial (\Delta c)} = \sum_i \frac{\partial}{\partial (\Delta c)} (\Delta_i)^2 = 2 \sum_i \Delta_i \left( \frac{T_i^2}{6,4,576} \right) = 0 \quad (4.8)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial I} = \sum_i \frac{\partial}{\partial I} (\Delta_i)^2 = 2 \sum_i \Delta_i \left( \frac{1}{4,576} \right) = 0 \quad (4.9)$$

Từ các phương trình (4.5) – (4.9) ta viết được hệ phương trình sau:

$$\begin{aligned} \Delta H_0^0 \cdot \sum_{i=1}^n \frac{1}{4,576 \cdot T_i^2} - \Delta a \cdot \sum_{i=1}^n \frac{\ln T_i}{4,576 \cdot T_i} - \Delta b \cdot \frac{n}{2,4,576} \\ - \Delta c \cdot \sum_{i=1}^n \frac{T_i}{6,4,576} + I \cdot \sum_{i=1}^n \frac{1}{4,576 \cdot T_i} = - \sum_{i=1}^n \frac{(\lg K)_i}{T_i} \end{aligned} \quad (4.10a)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_0^0 \cdot \sum_{i=1}^n \frac{\ln T_i}{4,576 \cdot T_i} - \Delta a \cdot \sum_{i=1}^n \frac{(\ln T_i)^2}{4,576} - \Delta b \cdot \sum_{i=1}^n \frac{T_i \cdot \ln T_i}{2,4,576} \\ - \Delta c \cdot \sum_{i=1}^n \frac{(T_i)^2 \ln T_i}{6,4,576} + I \cdot \sum_{i=1}^n \frac{\ln T_i}{4,576} = - \sum_{i=1}^n (\lg K)_i \cdot \ln T_i \end{aligned} \quad (4.10b)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_0^0 \cdot \frac{n}{4,576} - \Delta a \cdot \sum_{i=1}^n \frac{T_i \cdot \ln T_i}{4,576} - \Delta b \cdot \frac{T_i^2}{2,4,576} \\ - \Delta c \cdot \sum_{i=1}^n \frac{(T_i)^3}{6,4,576} + I \cdot \sum_{i=1}^n \frac{T_i}{4,576} = - \sum_{i=1}^n (\lg K)_i \cdot T_i \end{aligned} \quad (4.10c)$$

$$\Delta H_0^0 \cdot \sum_{i=1}^n \frac{T_i}{4,576} - \Delta a \cdot \sum_{i=1}^n \frac{\ln T_i \cdot (T_i)^2}{4,576} - \Delta b \cdot \sum_{i=1}^n \frac{T_i^3}{2,4,576}$$

$$-\Delta c \cdot \sum_{i=1}^n \frac{(T_i)^4}{6,4576} + I \cdot \sum_{i=1}^n \frac{(T_i)^2}{4,576} = -\sum_{i=1}^n (\lg K)_i \cdot (T_i)^2 \quad (4.10d)$$

$$\Delta H_0^0 \cdot \sum_{i=1}^n \frac{1}{4,576 \cdot T_i} - \Delta a \cdot \sum_{i=1}^n \frac{\ln T_i}{4,576} - \Delta b \cdot \sum_{i=1}^n \frac{T_i}{2,4576}$$

$$-\Delta c \cdot \sum_{i=1}^n \frac{(T_i)^2}{6,4576} + I \cdot \frac{n}{4,576} = -\sum_{i=1}^n (\lg K)_i \quad (4.10e)$$

Đây là hệ phương trình tuyến tính 5 ẩn số  $\Delta H_0^0$ ,  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$ ,  $I$ . Giải hệ 5 phương trình này sẽ tìm được các hệ số mà việc đặt chúng vào phương trình  $F(T)$  cho phương trình tốt nhất mô tả sự phụ thuộc của hàng số cân bằng vào nhiệt độ. Sử dụng phương trình  $F(T) = \lg K(T)$  với các hệ số vừa tìm được, ta có thể xác định hàng số cân bằng ở nhiệt độ bất kì.

#### IV.2. PHÉP KHỦ GAUSS

**1. Phương pháp tổng quát nhất để giải hệ phương trình đại số tuyến tính** là sử dụng một thuật toán để loại dần các ẩn số. Phương pháp này được gọi là phép khử Gauss. Có nhiều sơ đồ tính toán để thực hiện phương pháp này. Ta hãy xét một sơ đồ trong số đó – sơ đồ phép chia duy nhất.

Để đơn giản, ta lấy hệ bốn phương trình bốn ẩn làm ví dụ:

$$\left. \begin{array}{l} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 + a_{14}x_4 = a_{15} \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 + a_{24}x_4 = a_{25} \\ a_{31}x_1 + a_{32}x_2 + a_{33}x_3 + a_{34}x_4 = a_{35} \\ a_{41}x_1 + a_{42}x_2 + a_{43}x_3 + a_{44}x_4 = a_{45} \end{array} \right\} \quad (4.11)$$

Giả sử  $a_{11} \neq 0$  (phần tử đầu). Chia phương trình thứ nhất của hệ (4.11) cho  $a_{11}$  ta được

$$x_1 + b_{12}x_2 + b_{13}x_3 + b_{14}x_4 = b_{15} \quad (4.12)$$

trong đó

$$b_{1j} = \frac{a_{1j}}{a_{11}} \quad (j = 2, 3, 4, 5)$$

Sử dụng phương trình (4.12) dễ dàng khử được ẩn số  $x_1$  từ các phương trình thứ hai, thứ ba và thứ tư của hệ phương trình (4.11). Để thực hiện việc đó, ta lần lượt nhân phương trình (4.12) với  $a_{21}$ ,  $a_{31}$  và  $a_{41}$  và trừ các kết quả vừa nhận được khỏi các phương trình thứ hai, thứ ba và thứ tư của hệ phương trình. Cuối cùng ta nhận được hệ gồm ba phương trình

$$\left. \begin{aligned} a_{22}^{(1)}x_2 + a_{23}^{(1)}x_3 + a_{24}^{(1)}x_4 &= a_{25}^{(1)} \\ a_{32}^{(1)}x_2 + a_{33}^{(1)}x_3 + a_{34}^{(1)}x_4 &= a_{35}^{(1)} \\ a_{42}^{(1)}x_2 + a_{43}^{(1)}x_3 + a_{44}^{(1)}x_4 &= a_{45}^{(1)} \end{aligned} \right\} \quad (4.13)$$

trong đó các số hạng chứa  $x_1$  mất đi và các hệ số  $a_{ij}^{(1)}$  được tính bởi công thức

$$a_{ij}^{(1)} = a_{ij} - a_{11} \cdot b_{1j} \quad (i = 2, 3, 4; \quad j = 2, 3, 4, 5) \quad (4.14)$$

Bây giờ, ta lại chia phương trình thứ nhất của hệ (4.13) cho phần tử đầu  $a_{22}^{(1)}$  ta nhận được phương trình

$$x_2 + b_{23}^{(1)}x_3 + b_{24}^{(1)}x_4 = b_{25}^{(1)} \quad (4.15)$$

trong đó

$$b_{2j}^{(1)} = \frac{a_{2j}^{(1)}}{a_{22}^{(1)}} \quad (j = 3, 4, 5)$$

Sau khi khử  $x_2$  cũng bằng phương pháp như đã dùng để khử  $x_1$ , ta đi đến hệ phương trình sau:

$$\left. \begin{aligned} a_{33}^{(2)}x_3 + a_{34}^{(2)}x_4 &= a_{35}^{(2)} \\ a_{43}^{(2)}x_3 + a_{44}^{(2)}x_4 &= a_{45}^{(2)} \end{aligned} \right\} \quad (4.16)$$

trong đó:

$$a_{ij}^{(2)} = a_{ij}^{(1)} - a_{j2}^{(1)}b_{2j}^{(1)} \quad (i = 3, 4; \quad j = 3, 4, 5) \quad (4.17)$$

Lại chia phương trình thứ nhất của (4.16) cho phần tử đầu  $a_{33}^{(2)}$ , ta nhận được phương trình:

$$x_3 + b_{34}^{(2)}x_4 = b_{35}^{(2)} \quad (4.18)$$

trong đó:

$$b_{3j}^{(2)} = \frac{a_{3j}^{(2)}}{a_{33}^{(2)}} \quad (j = 4, 5)$$

Tiếp theo, nhờ phương trình này khử  $x_3$  khỏi phương trình thứ hai của (4.16), ta nhận được phương trình:

$$a_{44}^{(3)}x_4 = a_{45}^{(3)}$$

trong đó

$$a_{4j}^{(3)} = a_{4j}^{(2)} - a_{43}^{(2)}b_{3j}^{(2)} \quad (j = 4, 5) \quad (4.19)$$

Như vậy, ta đã chuyển hệ (4.11) tới một hệ phương trình tương đương có dạng ma trận tam giác.

$$\left. \begin{array}{l} x_1 + b_{12}x_2 + b_{13}x_3 + b_{14}x_4 = b_{15}, \\ x_2 + b_{23}^{(1)}x_3 + b_{24}^{(1)}x_4 = b_{25}^{(1)}, \\ x_3 + b_{34}^{(2)}x_4 = b_{35}^{(2)}, \\ a_{44}^{(3)}x_4 = a_{45}^{(3)}, \end{array} \right\} \quad (4.20)$$

mà từ hệ phương trình này sẽ lần lượt tìm được:

$$\left. \begin{array}{l} x_4 = \frac{a_{45}^{(3)}}{a_{44}^{(3)}}, \\ x_3 = b_{35}^{(2)} - b_{34}^{(2)}x_4 \\ x_2 = b_{25}^{(1)} - b_{24}^{(1)}x_4 - b_{23}^{(1)}x_3, \\ x_1 = b_{15} - b_{14}x_4 - b_{13}x_3 - b_{12}x_2 \end{array} \right\} \quad (4.21)$$

Như vậy, quá trình giải gồm hai bước:

- (1) **giai đoạn xuôi:** chuyển hệ (4.11) thành hệ tam giác (4.20);
  - (2) **giai đoạn ngược:** tìm giá trị của các ẩn số bằng công thức (4.21).
- Chú ý rằng phương pháp xét ở trên chỉ có thể sử dụng được nếu tất cả

các phần tử đầu khác không. Nếu một trong chúng bằng không thì cần đổi chỗ các phương trình trong hệ phương trình tương ứng để làm cho phần tử đầu khác không.

## 2. Sơ đồ Gauss bó gọn

Để có thể theo dõi một cách liên tục các bước thực hiện phép khử Gauss, ta có thể minh họa chúng trong một sơ đồ gọi là **Sơ đồ Gauss bó gọn**:

	i	$a_{11}$	$a_{12}$	$a_{13}$	$a_{14}$	$a_{15}$	
I	1	$a_{11}$	$a_{12}$	$a_{13}$	$a_{14}$	$a_{15}$	
	2	$a_{21}$	$a_{22}$	$a_{23}$	$a_{24}$	$a_{25}$	
	3	$a_{31}$	$a_{32}$	$a_{33}$	$a_{34}$	$a_{35}$	
	4	$a_{41}$	$a_{42}$	$a_{43}$	$a_{44}$	$a_{45}$	
		1	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{14}$	$b_{15}$	$b_{1j} = \frac{a_{1j}}{a_{11}}$
II	2		$a_{22}^{(1)}$	$a_{23}^{(1)}$	$a_{24}^{(1)}$	$a_{25}^{(1)}$	
	3		$a_{32}^{(1)}$	$a_{33}^{(1)}$	$a_{34}^{(1)}$	$a_{35}^{(1)}$	$a_{ij}^{(1)} = a_{ij} - a_{i1}b_{1j}$
	4		$a_{42}^{(1)}$	$a_{43}^{(1)}$	$a_{44}^{(1)}$	$a_{45}^{(1)}$	
			1	$b_{23}^{(1)}$	$b_{24}^{(1)}$	$b_{25}^{(1)}$	$b_{2j}^{(1)} = \frac{a_{2j}^{(1)}}{a_{22}^{(1)}}$
III	3			$a_{33}^{(2)}$	$a_{34}^{(2)}$	$a_{35}^{(2)}$	$a_{ij}^{(2)} = a_{ij}^{(1)} - a_{i2}^{(1)}b_{2j}^{(1)}$
	4			$a_{43}^{(2)}$	$a_{44}^{(2)}$	$a_{45}^{(2)}$	
				1	$b_{34}^{(2)}$	$b_{35}^{(2)}$	$b_{3j}^{(2)} = \frac{a_{3j}^{(2)}}{a_{33}^{(2)}}$
	4				$a_{44}^{(3)}$	$a_{45}^{(3)}$	$a_{ij}^{(3)} = a_{ij}^{(2)} - a_{i3}^{(2)}b_{3j}^{(2)}$
V				1	1	$x_4$	
						$x_3$	
				1		$x_2$	

Bảng được điền theo thứ tự sau:

**Giai đoạn xuôi:**

(1) Viết các hệ số của hệ phương trình đã cho vào bốn dòng và năm cột của Phần I của bảng.

(2) Chia tất cả các số của dòng thứ nhất cho  $a_{11}$  và ghi các kết quả  $b_{1j} = \frac{a_{1j}}{a_{11}}$  vào dòng thứ năm của Phần I.

(3) Sử dụng công thức (4.14) để tính các hệ số  $a_{ij}^{(1)}$  ( $i = 2, 3, 4; j = 2, 3, 4, 5, 6$ ).

Các kết quả được ghi xuống ba dòng đầu của Phần II của bảng.

(4) Chia tất cả các phần tử của dòng đầu của Phần II cho  $a_{12}^{(1)}$  và viết các kết quả xuống dòng thứ tư của Phần II.

(5) Tính  $a_{ij}^{(2)}$  ( $i = 3, 4; j = 3, 4, 5$ ) bằng công thức (4.17). Nhập các kết quả vào hai dòng đầu của Phần III của bảng.

(6) Chia tất cả các phần tử của dòng đầu của Phần III cho  $a_{13}^{(2)}$  và tìm các số  $b_{3j}^{(2)} = a_{3j}^{(2)} / a_{13}^{(2)}$ . Viết các kết quả xuống dòng thứ ba của Phần III.

(7) Tính  $a_{4j}^{(3)} = a_{4j}^{(2)} - a_{43}^{(2)}b_{3j}^{(2)}$  và ghi các kết quả vào Phần IV.

**Giai đoạn ngược:**

(1) Viết các số một vào Phần V như chỉ ra ở bảng.

(2) Tính  $x_4 = \frac{a_{45}^{(3)}}{a_{44}^{(3)}}$

(3) Để tính các giá trị  $x_3, x_2, x_1$  chỉ sử dụng các dòng chứa các số một của các Phần I, II, III bắt đầu từ dòng cuối cùng. Như vậy, để tính  $x_3$  phải nhân  $x_4$  với  $b_{34}^{(2)}$  và lấy  $b_{35}^{(2)}$  trừ đi kết quả vừa nhận được. Các số một đặt ở Phần V giúp ta tìm được các hệ số tương ứng cho  $x_i$  ( $i = 3, 2, 1$ ) trong các dòng được đánh dấu bởi số một của các Phần I, II, III, IV.

Từ đó:  $x_3 = b_{35}^{(2)} - b_{34}^{(2)}x_4$

(4) Tính  $x_2$ : sử dụng các phần tử của dòng được đánh dấu của Phần II:

$$x_2 = b_{25}^{(1)} - b_{24}^{(1)}x_4 - b_{23}^{(1)}x_3.$$

(5) Tính  $x_1$ : sử dụng các phần tử của dòng được đánh dấu của Phần I:

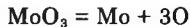
$$x_1 = b_{15} - b_{14}x_4 - b_{13}x_3 - b_{12}x_2.$$

#### IV.3. CÁC BÀI TOÁN HÓA HỌC SỬ DỤNG LÍ THUYẾT HỒI QUY

##### 1. Tính các hệ số của phương trình $\lg K_p = F(T)$ xuất phát từ các dữ liệu thực nghiệm

Ví dụ 1:

Giả sử, có phản ứng



ta cần xác định hằng số cân bằng của các quá trình phân li này ở các nhiệt độ khác nhau. Biết rằng phương trình biểu thị sự phụ thuộc  $\lg K_p$  của nó vào nhiệt độ có dạng

$$\lg K_p = -\frac{1}{4,576.T}(\Delta H_0^0 - \Delta a.T \ln T - \frac{1}{2}\Delta b.T^2 - \frac{1}{6}\Delta c.T^3 + I.T)$$

trong đó các đại lượng  $\Delta H_0^0$ ,  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$ ,  $I$  vì điều kiện nào đó chưa được biết hoặc không trực tiếp xác định được. Tuy vậy, người ta có thể xác định giá trị  $\lg K_p$  bằng thực nghiệm ở nhiều giá trị nhiệt độ khác nhau.

T	1000	1075	1500	1873	2000	2500	2896	4000
$\lg K_p$ ( $\text{MoO}_3$ )	-71,721	-65,244	-40,767	-28,431	-25,28	-15,983	-10,894	-1,999

Hãy sử dụng lí thuyết hồi quy để xác định giá trị của 5 hệ số  $\Delta H_0^0$ ,  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$ ,  $I$  nói trên của phương trình biểu thị  $\lg K_p$  như một hàm của nhiệt độ.

Giải:

Sau đây là chương trình giải bài toán nói trên (và các bài toán tương tự đối với  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}$ ) theo lí thuyết hồi quy và phép khử Gauss.

Ngoài ra, Ví dụ 2 và Ví dụ 3 ở phía dưới được giải theo lí thuyết hồi quy nhưng không sử dụng phép khử Gauss mà được tính trực tiếp từ các định thức của các ma trận của hệ phương trình đại số tuyến tính đã nhận được.

## 2. Chương trình

```
Program he_pt;
uses crt;
const n=5;m=8;
t:array[1..m]of real=(1000,1075,1500,1873,2000,2500,2896,4000);
{MoO} {lgk:array[1..m] of real=(-23.421,-21.413,-13.767,-
9.908,-8.921,-6.003,-4.401,-1.5800);}
{MoO2} {lgk:array[1..m] of real=(-48.771,-44.47,-28.204,-19.995,
-17.896,-11.699,-8.302,-2.354);}
{MoO3} lgk:array[1..m]of real=(-71.721,-65.244,-40.767,-28.431,
-25.28,-15.983,-10.894,-1.999);
var
i,j,k,l:integer;
a:array[1..n,1..n+1] of real;
x:array[1..n] of real;
st,slk,st2,st3,st4,st_1,st_2,slt,stlt,st2lt,slt2,slt lk,
slkt_1,slt_t_1, slkt,slkt2,lk,kk,ak,tt,lgkp:real;
BEGIN
st:=0;slk:=0;st2:=0;st3:=0;st4:=0;st_1:=0;st_2:=0;slt:=0;
sltlt:=0; st2lt:=0;slt2:=0;slt lk:=0;slkt_1:=0;slt_t_1:=0;
slkt:=0;slkt2:=0;
for i:=1 to m do
begin
st:=st+t[i];
slk:=slk+lgk[i];
st2:=st2+t[i]*t[i];
st3:=st3+t[i]*t[i]*t[i];
st4:=st4+t[i]*t[i]*t[i]*t[i];
st_1:=st_1+1/t[i];
st_2:=st_2+1/(t[i]*t[i]);
end;
```

```

slt:=slt+ln(t[i]);
stlt:=stlt+t[i]*ln(t[i]);
st2lt:=st2lt+t[i]*t[i]*ln(t[i]);
slt2:=slt2+ln(t[i])*ln(t[i]);
slt lk:=slt lk+lgk[i]*ln(t[i]);
slkt_1:=slkt_1+lgk[i]/t[i];
sltt_1:=sltt_1+ln(t[i])/t[i];
slkt:=slkt+lgk[i]*t[i];
slkt2:=slkt2+lgk[i]*t[i]*t[i];
end;
a[1,1]:=st_2/4.576;a[1,2]:=-sltt_1/4.576;a[1,3]:=-
m/2/4.576;
a[1,4]:=-st_6/4.576;a[1,5]:=st_1/4.576;a[1,6]:=-slkt_1;
a[2,1]:=sltt_1/4.576;a[2,2]:=-slt2/4.576;a[2,3]:=
-slt2/2/4.576;
a[2,4]:=-st2lt/6/4.576;a[2,5]:=slt/4.576;a[2,6]:=-slt lk;
a[3,1]:=m/4.576;a[3,2]:=-stlt/4.576;a[3,3]:=-st2/2/4.576;
a[3,4]:=-st3/6/4.576;a[3,5]:=st/4.576;a[3,6]:=-slkt;
a[4,1]:=st/4.576;a[4,2]:=-st2lt/4.576;a[4,3]:=-
st3/2/4.576;
a[4,4]:=-st4/6/4.576;a[4,5]:=st2/4.576;a[4,6]:=-slkt2;
a[5,1]:=st_1/4.576;a[5,2]:=-slt/4.576;a[5,3]:=-st/2/4.576;
a[5,4]:=-st2/6/4.576;a[5,5]:=m/4.576;a[5,6]:=-slk;
for i:=1 to n do
begin
kk:=a[i,i];
for j:=i to n+1 do
a[i,j]:=a[i,j]/kk;
if i<n then
begin
for k:=i+1 to n do

```

```

        for j:=i+1 to n+1 do
            a[k,j]:=a[k,j]-a[k,i]*a[i,j];
        end;
    end;
    x[n]:=a[n,n+1];
    writeln('x[',n,']=',x[n]);
    for i:=(n-1) downto 1 do
    begin
        ak:=0;
        for j:=i+1 to n do
            ak:=ak+x[j]*a[i,j];
        x[i]:=a[i,n+1]-ak;
        writeln('x[',i,']=',x[i]);
    end;
    readln;
    writeln('hang so can bang cua phan ung MoO3=Mo+3O');
    for l:=1 to 55 do
    begin
        tt:=500+l*100;
        lgkp:=-(1/(4.576*tt))*(x[1]-x[2]*tt*ln(tt)-
            0.5*x[3]*tt*tt-(1/6)*x[4]*tt*tt*tt+x[5]*tt);
        writeln('t=',tt:4:0,' lgk=',lgkp);
        readln;
    end;
END.

```

### 3. Các ứng dụng khác của lí thuyết hồi quy

#### 3.1. Ví dụ 2:

Sự phụ thuộc của nhiệt dung phân tử của axetilen vào nhiệt độ được biểu thị bằng các số liệu thực nghiệm sau đây:

T	300	400	500	600	700	800	900	1000
C <sub>p</sub>	9,91	11,07	12,13	13,04	13,82	14,51	15,10	15,63

Hãy tìm bằng phương pháp bình phương tối thiểu phương trình

$$C_p = \varphi(T) \text{ (dạng } C_p = a + bT + cT^2) \quad (4.22)$$

*Giải:* Việc tính toán quy về việc xác định các hệ số a, b, c của phương trình (4.22) bằng cách giải hệ phương trình:

$$\begin{cases} \sum_i y_i = na + b \sum_i x_i + c \sum_i x_i^2 \\ \sum_i x_i y_i = a \sum_i x_i + b \sum_i x_i^2 + c \sum_i x_i^3 \\ \sum_i x_i^2 y_i = a \sum_i x_i^2 + b \sum_i x_i^3 + c \sum_i x_i^4 \end{cases} \quad (4.23)$$

trong đó để không phải sử dụng các số quá lớn, người ta đưa vào biến mới

$$x_i = \frac{T_i - 300}{100}$$

Các đại lượng cần cho việc tính toán  $y_i (= C_{pi})$ ,  $x_i$ ,  $x_i^2$ ,  $x_i^3$ ,  $x_i^4$ ,  $x_i y_i$ ,  $x_i^2 y_i$  được đưa ra ở bảng sau:

T <sub>i</sub>	y <sub>i</sub> = C <sub>pi</sub>	x <sub>i</sub>	x <sub>i</sub> <sup>2</sup>	x <sub>i</sub> <sup>3</sup>	x <sub>i</sub> <sup>4</sup>	x <sub>i</sub> y <sub>i</sub>	x <sub>i</sub> <sup>2</sup> y <sub>i</sub>
300	9,91	0	0	0	0	0	0
400	11,07	1	1	1	1	11,07	11,07
500	12,13	2	4	8	16	24,26	48,52
600	13,04	3	9	27	81	39,12	117,36
700	13,82	4	16	64	256	55,28	221,12
800	14,51	5	25	125	625	72,55	362,75
900	15,10	6	36	216	1296	90,60	543,60
1000	15,63	7	49	343	2401	109,41	765,87
Tổng	105,21	28	140	784	4676	420,29	2070,29

Sau đó ta thiết lập được hệ phương trình 3 ẩn số:

$$\begin{cases} 105,21 = 8a + 28b + 140c \\ 420,29 = 28a + 140b + 784c \\ 2070,29 = 140a + 784b + 4676c \end{cases} \quad (4.24)$$

Để giải hệ phương trình 3 ẩn số này có thể sử dụng phép khử Gauss. Tuy vậy ta có thể áp dụng công thức sau:

$$a = \frac{\det A}{\det D}; \quad b = \frac{\det B}{\det D}; \quad c = \frac{\det C}{\det D};$$

trong đó  $\det D$ ,  $\det B$ ,  $\det C$ ,  $\det A$  là định thức của các ma trận  $D$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $A$ :

$$D = \begin{pmatrix} 8 & 28 & 140 \\ 28 & 140 & 784 \\ 140 & 784 & 4676 \end{pmatrix}; \quad A = \begin{pmatrix} 105,21 & 28 & 140 \\ 402,29 & 140 & 784 \\ 2070,29 & 784 & 4676 \end{pmatrix};$$

$$B = \begin{pmatrix} 8 & 105,21 & 140 \\ 28 & 402,29 & 784 \\ 140 & 2070,29 & 4676 \end{pmatrix}; \quad C = \begin{pmatrix} 8 & 28 & 105,21 \\ 28 & 140 & 402,29 \\ 140 & 784 & 2070,29 \end{pmatrix}$$

Các ma trận  $A$ , ( $B$ ,  $C$ ) nhận được từ ma trận  $D$  bằng cách thay cột các hệ số trước  $a$ , ( $b$ ,  $c$ ) trong hệ phương trình bằng cột các hệ số tự do. Với ma trận  $D$ :

$$D = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} \end{pmatrix}$$

thì công thức tính định thức của nó như sau:

$$\det D = d_{11}d_{22}d_{33} + d_{12}d_{23}d_{31} + d_{13}d_{21}d_{32} - d_{13}d_{22}d_{31} - d_{12}d_{21}d_{33} - d_{11}d_{23}d_{32}$$

*Chú ý:*

– Cột các giá trị của 7 đại lượng  $y_i$ ,  $x_i$ ,  $x_i^2$ ,  $x_i^3$ ,  $x_i^4$ ,  $x_iy_i$ ,  $x_i^2y_i$  khai báo như các mảng một chiều.

– Các ma trận  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  khai báo hoặc truy nhập như các mảng hai chiều.

Cụ thể các đại lượng  $T$  và  $C_p$  khai báo ở phần const (chỉ cần hai cột  $x$ ,  $y$ ):

`x: array [1..8] of integer = (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7)`

y: array [1..8] of real = (9.91, 11.07, 12.13, 13.04, 13.82, 14.51, 15.10, 15.63).

- Có thể tính tổng các cột (các đại lượng) trong chương trình như sau:

Sx:=0; Sy:=0; Sx2:=0; Sx3:=0; ...; Sxy:=0;...

For i:=1 to 8 do

begin

Sx:=Sx + x[i]; Sy:=Sy + y[i];..., Sxy:=Sxy + x[i]\*y[i];...

end;

PROGRAM Tinh\_Cp\_axetilen;

const

Cp:array[1..8] of real=(9.91,11.07,12.13,13.04,13.82,14.51,15.10,  
15.63);

Var

i,j:integer; kq:text

x:array[1..8] of real;

D,A,B,C:array[1..3,1..3] of real;

det\_D,det\_A,det\_B,det\_C,HS\_A,HS\_B,HS\_C,HS1,HS2,HS3,

sx,sy,sx2,sx3, sx4,sxy,sx2y:real;

T,ND:real;

BEGIN

assign(kq,'kq1.doc'); rewrite(kq);

sx:=0;sy:=0;sx2:=0;sx3:=0;sx4:=0;sxy:=0;sx2y:=0;

For i:=1 to 8 do

begin

x[i]:=i-1;

sy:=sy+cp[i];

sx:=sx+x[i];

sx2:=sx2+x[i]\*x[i];

sx3:=sx3+x[i]\*x[i]\*x[i];

sx4:=sx4+x[i]\*x[i]\*x[i]\*x[i];

```

sxy:=sxy+x[i]*cp[i];
sx2y:=sx2y+x[i]*x[i]*cp[i];
end;
D[1,1]:=8;D[1,2]:=sx;D[1,3]:=sx2;
D[2,1]:=sx;D[2,2]:=sx2;D[2,3]:=sx3;
D[3,1]:=sx2;D[3,2]:=sx3;D[3,3]:=sx4;
A[1,1]:=sy;A[1,2]:=sx;A[1,3]:=sx2;
A[2,1]:=sxy;A[2,2]:=sx2;A[2,3]:=sx3;
A[3,1]:=sx2y;A[3,2]:=sx3;A[3,3]:=sx4;
B[1,1]:=8;B[1,2]:=sy;B[1,3]:=sx2;
B[2,1]:=sx;B[2,2]:=sxy;B[2,3]:=sx3;
B[3,1]:=sx2;B[3,2]:=sx2y;B[3,3]:=sx4;
C[1,1]:=8;C[1,2]:=sx;C[1,3]:=sy;
C[2,1]:=sx;C[2,2]:=sx2;C[2,3]:=sxy;
C[3,1]:=sx2;C[3,2]:=sx3;C[3,3]:=sx2y;
det_D:=D[1,1]*D[2,2]*D[3,3]+D[1,2]*D[2,3]*D[3,1]+D[1,3]*
      D[2,1]*D[3,2]-D[1,2]*D[2,1]*D[3,3]-D[1,1]*D[2,3]*
      D[3,2]-D[1,3]*D[2,2]*D[3,1];
det_A:=A[1,1]*A[2,2]*A[3,3]+A[1,2]*A[2,3]*A[3,1]+A[1,3]*
      A[2,1]*A[3,2]-A[1,2]*A[2,1]*A[3,3]-A[1,1]*A[2,3]*
      A[3,2]-A[1,3]*A[2,2]*A[3,1];
det_B:=B[1,1]*B[2,2]*B[3,3]+B[1,2]*B[2,3]*B[3,1]+B[1,3]*
      B[2,1]*B[3,2]-B[1,2]*B[2,1]*B[3,3]-B[1,1]*B[2,3]*
      B[3,2]-B[1,3]*B[2,2]*B[3,1];
det_C:=C[1,1]*C[2,2]*C[3,3]+C[1,2]*C[2,3]*C[3,1]+C[1,3]*
      C[2,1]*C[3,2]-C[1,2]*C[2,1]*C[3,3]-C[1,1]*C[2,3]*
      C[3,2]-C[1,3]*C[2,2]*C[3,1];
HS_A:=det_A/det_D;HS_B:=det_B/det_D;HS_C:=det_C/det_D;
HS1:=HS_A-3*HS_B+9*HS_C;
HS2:=HS_B*1E-02-HS_C*6E-02;
HS3:=HS_C*1E-04;

```

```

writeln(kq,'BIEU THUC Cp CUA AXETILEN PHU
THUOC VAO NHIET DO LA');
writeln(kq,'Cp=(,HS1,) + (,HS2,)*T + (,HS3,)*T*T');
writeln(kq,'gia tri nhiet dung tai cac nhiet do khac nhau la');
for j:=0 to 7 do
begin
  T:=300+j*100;
  ND:=HS1+HS2*T+HS3*T*T;
  writeln(kq,'      T=',T:5:0,'  NHIET DUNG=',ND:10:4);
end;
close(kq);
readln;
END.

```

BIEU THUC Cp CUA AXETILEN PHU THUOC VAO NHIET DO  
 $C_p = (5.8392261883E+00) + (1.5281547622E-02)*T$

$$+ (-5.5178571416E-06)*T*T$$

gia tri nhiet dung tai cac nhiet do khac nhau la

$$T= 300 \quad NHIET DUNG= 9.9271$$

$$T= 400 \quad NHIET DUNG= 11.0690$$

$$T= 500 \quad NHIET DUNG= 12.1005$$

$$T= 600 \quad NHIET DUNG= 13.0217$$

$$T= 700 \quad NHIET DUNG= 13.8326$$

$$T= 800 \quad NHIET DUNG= 14.5330$$

$$T= 900 \quad NHIET DUNG= 15.123$$

*Kết quả:*

$$C_p = 9.928 + 1,197\left(\frac{T - 300}{100}\right) - 0.052\left(\frac{T - 300}{100}\right)^2$$

$$C_p = 5,84 + 15,28 \cdot 10^{-3}T - 5,52 \cdot 10^{-6}T^2$$

### 3.2. Ví dụ 3:

Sử dụng chương trình vừa nói để xác định các hệ số  $a$ ,  $b$ ,  $c'$  của phương trình biểu thị nhiệt dung phụ thuộc nhiệt độ của graphit biết các giá trị thực nghiệm ( $C_p$ ), ứng với các nhiệt độ  $T$ , sau đây:

$T_i$	400	500	600	700	800	900	1000
$(C_p)_i$	2,9	3,5	4,0	4,47	4,75	4,96	5,14
$T_i$	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700
$(C_p)_i$	5,29	5,4	5,54	5,66	5,70	5,83	5,89
$T_i$	1800	1900	2000	2100	2200	2300	
$(C_p)_i$	5,95	6,00	6,05	6,09	6,13	6,17	

*Giải:*

Độ lệch của lí thuyết so với thực nghiệm ở từng giá trị thông số nhiệt độ là:

$$\Delta_i = \left[ (C_p)_i - \left( a + bT_i + \frac{c'}{T_i^2} \right) \right] \quad (4.25)$$

Tổng độ lệch bình phương bằng:

$$\Phi(a, b, c') = \sum_i \Delta_i^2 = \sum_{i=1}^{20} \left[ (C_p)_i - \left( a + bT_i + \frac{c'}{T_i^2} \right) \right]^2 \quad (4.26)$$

Từ nguyên lí *tổng độ lệch bình phương cực tiểu dẫn đến*:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \Phi}{\partial a} = \sum_i 2\Delta_i \frac{\partial \Phi}{\partial a} = -2 \sum_i \left[ (C_p)_i - \left( a + bT_i + \frac{c'}{T_i^2} \right) \right] = 0 \end{array} \right. \quad (4.27)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \Phi}{\partial b} = \sum_i 2\Delta_i \frac{\partial \Phi}{\partial b} = -2 \sum_i \left[ (C_p)_i - \left( a + bT_i + \frac{c'}{T_i^2} \right) \right] T_i = 0 \end{array} \right. \quad (4.28)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \Phi}{\partial c'} = \sum_i 2\Delta_i \frac{\partial \Phi}{\partial c'} = -2 \sum_i \left[ (C_p)_i - \left( a + bT_i + \frac{c'}{T_i^2} \right) \right] \frac{1}{T_i^2} = 0 \end{array} \right. \quad (4.29)$$

Từ các phương trình trên (4.28) – (4.30) dẫn đến hệ phương trình đại số tuyến tính sau:

$$\begin{cases} na + b \sum_i T_i + c' \sum_i \frac{1}{T_i^2} = \sum_i (C_p)_i \\ a \sum_i T_i + b \sum_i T_i^2 + c' \sum_i \frac{1}{T_i} = \sum_i (C_p)_i T_i \\ a \sum_i \frac{1}{T_i^2} + b \sum_i \frac{1}{T_i} + c' \sum_i \frac{1}{T_i^4} = \sum_i \frac{(C_p)_i}{T_i^2} \end{cases}$$

Chương trình tính các hệ số và giải hệ phương trình này được đưa ra dưới đây.

```

PROGRAM Tinh2_Cp_graphit;
const
  Cp:array[1..20] of real=(2.9,3.5,4.0,4.47,4.75,4.96,5.14,
  5.29,5.4,5.54,5.66,5.70,5.83,5.89,5.95,6.00,6.05,6.09,
  6.13,6.17);
Var
  i:integer; kq:text;
  x:array[1..20] of real;
  D,A,B,C:array[1..3,1..3] of real;
  det_D,det_A,det_B,det_C,HS_A,HS_B,HS_C,
  sx,sy,sx2,sx_4,sx_1,sx_2,sxy,sx_2y:real;
  ND:real;
BEGIN
  assign(kq,'kq.doc');rewrite(kq);
  sx:=0;sy:=0;sx2:=0;sx_4:=0;sx_1:=0;sx_2:=0;sxy:=0;sx_2y:=0;
  For i:=1 to 20 do
    begin
      x[i]:=300+i*100;
      sy:=sy+cp[i];
    end;
  end.

```

```

sx:=sx+x[i];
sx2:=sx2+x[i]*x[i];
sx_1:=sx_1+1/x[i];
sx_2:=sx_2+1/(x[i]*x[i]);
sx_4:=sx_4+1/(x[i]*x[i]*x[i]*x[i]);
sxy:=sxy+x[i]*cp[i];
sx_2y:=sx_2y+cp[i]/(x[i]*x[i]);
end;
D[1,1]:=20;D[1,2]:=sx;D[1,3]:=sx_2;
D[2,1]:=sx;D[2,2]:=sx2;D[2,3]:=sx_1;
D[3,1]:=sx_2;D[3,2]:=sx_1;D[3,3]:=sx_4;
A[1,1]:=sy;A[1,2]:=sx;A[1,3]:=sx_2;
A[2,1]:=sxy;A[2,2]:=sx2;A[2,3]:=sx_1;
A[3,1]:=sx_2y;A[3,2]:=sx_1;A[3,3]:=sx_4;
B[1,1]:=20;B[1,2]:=sy;B[1,3]:=sx_2;
B[2,1]:=sx;B[2,2]:=sxy;B[2,3]:=sx_1;
B[3,1]:=sx_2;B[3,2]:=sx_2y;B[3,3]:=sx_4;
C[1,1]:=20;C[1,2]:=sx;C[1,3]:=sy;
C[2,1]:=sx;C[2,2]:=sx2;C[2,3]:=sxy;
C[3,1]:=sx_2;C[3,2]:=sx_1;C[3,3]:=sx_2y;
det_D:=D[1,1]*D[2,2]*D[3,3]+D[1,2]*D[2,3]*D[3,1]+D[1,3]*
      D[2,1]*D[3,2]-D[1,2]*D[2,1]*D[3,3]-D[1,1]*D[2,3]*
      D[3,2]-D[1,3]*D[2,2]*D[3,1];
det_A:=A[1,1]*A[2,2]*A[3,3]+A[1,2]*A[2,3]*A[3,1]+A[1,3]*
      A[2,1]*A[3,2]-A[1,2]*A[2,1]*A[3,3]-A[1,1]*A[2,3]*
      A[3,2]-A[1,3]*A[2,2]*A[3,1];
det_B:=B[1,1]*B[2,2]*B[3,3]+B[1,2]*B[2,3]*B[3,1]+B[1,3]*
      B[2,1]*B[3,2]-B[1,2]*B[2,1]*B[3,3]-B[1,1]*B[2,3]*
      B[3,2]-B[1,3]*B[2,2]*B[3,1];
det_C:=C[1,1]*C[2,2]*C[3,3]+C[1,2]*C[2,3]*C[3,1]+C[1,3]*
      C[2,1]*C[3,2]-C[1,2]*C[2,1]*C[3,3]-C[1,1]*C[2,3]*
      C[3,2]-C[1,3]*C[2,2]*C[3,1];

```

```

HS_A:=det_A/det_D;HS_B:=det_B/det_D;HS_C:=det_C/det_D;
writeln(kq,'BIEU THUC Cp CUA GRAPHIT PHU THUOC
VAO NHIET DO');
writeln(kq,'Cp=(,HS_A:12:6,) + (,HS_B:12:6,)*T + (,
HS_C:12:6,)*T*T);
writeln(kq,'-----');
writeln(kq,'Gia tri nhiet dung tai cac nhiet do khac nhau la');
for i:=1 to 20 do
begin
  ND:=HS_A+HS_B*x[i]+HS_C*1/(x[i]*x[i]);
  writeln(kq,'          T=',x[i]:5:0,'  THI Cp=',ND:10:4);
end;
close(kq);
readln;
END.

```

BIEU THUC Cp CUA GRAPHIT PHU THUOC VAO NHIET DO  
 $Cp = (4.846640) + (0.000655)*T + (-380801.837570)*T*T$

---

Gia tri nhiet dung tai cac nhiet do khac nhau la:

T= 400	THI Cp = 2.7285	T= 1400	THI Cp = 5.5688
T= 500	THI Cp = 3.6507	T= 1500	THI Cp = 5.6593
T= 600	THI Cp = 4.1816	T= 1600	THI Cp = 5.7453
T= 700	THI Cp = 4.5277	T= 1700	THI Cp = 5.8277
T= 800	THI Cp = 4.7753	T= 1800	THI Cp = 5.9074
T= 900	THI Cp = 4.9657	T= 1900	THI Cp = 5.9850
T= 1000	THI Cp = 5.1205	T= 2000	THI Cp = 6.0607
T= 1100	THI Cp = 5.2520	T= 2100	THI Cp = 6.1350
T= 1200	THI Cp = 5.3678	T= 2200	THI Cp = 6.2082
T= 1300	THI Cp = 5.4723	T= 2300	THI Cp = 6.2803.

## **Tài liệu tham khảo chương 4**

- [1] P. E. Danko, A. G. Popov, T. Ia. Cozneprnicova. *Bài tập hóa học cao cấp Phần I.* Nhà xuất bản "Đại học và Trung học chuyên nghiệp Hà Nội". Nhà xuất bản "Mir", Maxcova, 1983.
- [2] M. X. КАРАПЕТЬЯНЦ. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА, "ХИМИЯ", МОСКВА, 1975.

## **Chương 5**

# **PHƯƠNG PHÁP GIẢI HỆ PHƯƠNG TRÌNH VI PHÂN ĐỘNG HOÁ HỌC XÁC ĐỊNH CƠ CHẾ PHẢN ỨNG HOÁ HỌC**

Nhiệm vụ cơ bản của động hoá học là nghiên cứu tốc độ phản ứng, các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng hoá học (nhiệt độ, nồng độ, chất xúc tác, v.v...) và cơ chế của phản ứng.

Cơ chế của phản ứng hoá học phức tạp, gồm nhiều giai đoạn cơ bản, mà trong chúng có sự tham gia của nhiều cấu tử, hoàn toàn có thể được mô tả bằng một hệ phương trình vi phân, nói chung là phi tuyến. Ta gọi nó là *hệ phương trình vi phân động hoá học*.

Các phương trình động hoá đối với phản ứng đẳng nhiệt đồng thời trong hệ kín có thể được viết như sau: [1]:

$$\dot{C}_j = \sum_{m=1}^n \sum_{p \leq m} \alpha_{jmp} C_m C_p + \sum_{p=1}^n \beta_{jp} C_p \quad (5.1)$$

$$(\text{với } t > t_0, j = 1, 2, 3 \dots n; \dot{C}_j = \frac{\partial C_j}{\partial t})$$

trong đó  $C_j$  là nồng độ không thứ nguyên liên hệ với các hằng số thứ nguyên  $C_0 = \frac{T_0}{V_0 T}$  ( $T_0 = 273K$ ,  $V_0 = 22,4l/mol$ ) và luôn thoả mãn điều kiện  $0 \leq C_j \leq 1$ ;

Các hệ số  $\alpha_{jmp} \neq 0$  và  $\beta_{jp} \neq 0$  là các hằng số tốc độ bậc 2 và bậc 1;  $t_0$  là thời điểm ban đầu của phản ứng.

### **V.1. PHƯƠNG PHÁP TÍCH PHÂN SỐ HỆ PHƯƠNG TRÌNH VI PHÂN MÔ TẢ CƠ CHẾ PHẢN ỨNG HOÁ HỌC PHÚC TẠP**

Nhóm trong mỗi phương trình của hệ (5.1) các số hạng chứa  $C_j$ , chúng ta có thể viết (5.1) ở dạng sau:

$$\overset{*}{C}_j = -b_j(t) \cdot C_j + a_j(t). \quad (5.2)$$

trong đó:

$$a_j(t) = \sum_{m=1}^n \sum_{p \leq m} \alpha_{jmp} C_m C_p + \sum_{p=1}^n \beta_{jp} C_p \quad (m \neq j, p \neq j)$$

$$b_j(t) = \sum_{p=1}^n |\alpha_{j jp}| C_p + |\beta_{jj}| \quad (m = j, p = j)$$

Rõ ràng là khác với  $a_j(t)$ ,  $b_j(t)$  có thể phụ thuộc tuyến tính vào  $C_j(t)$ . Do  $a_j(t)$  và  $b_j(t)$  là tổng các thành phần không âm nên:  $a_j(t) \geq A_j \geq 0$ ,  $b_j(t) \geq B_j \geq 0$ , ở đây  $A_j$ ,  $B_j$  là các hằng số, và là cận dưới của các hàm  $a_j(t)$ ,  $b_j(t)$  khi  $t > t_0$ .

Việc giải hệ phương trình vi phân (5.2) đối với một phản ứng hóa học phức tạp sẽ gặp khó khăn rất lớn bởi vì khi có sự tham gia của các chất (cấu tử) mà khả năng phản ứng của chúng khác biệt đáng kể (hàng số tốc độ phản ứng quy về cùng một thứ nguyên vượt trội nhau 10 lần hoặc cao hơn) thì một vài phương trình (chẳng hạn các phương trình mô tả động học của gốc tự do) nào đó trong quá trình tích phân trở nên không ổn định. Trong quá trình tích phân số bằng các phương pháp thông thường sẽ xuất hiện sự dao động nghiệm phương trình đang khảo sát với biên độ phụ thuộc vào bước tích phân. Kết quả là việc tích phân số hệ các phương trình vi phân động hóa tương tự nhờ các phương pháp giải tích số kinh điển thực tế là không thể làm được.

Công trình nghiên cứu của R.H. Snow [2] đã khẳng định rằng: "Trong hệ có một vài phương trình mà nồng độ của chúng được giả thiết là nhỏ sau một thời gian phản ứng, đạo hàm của chúng bắt đầu từ một thời điểm nào đó sẽ đủ nhỏ, do đó, trong quá trình tính trên máy tính điện tử, sau thời điểm chỉ ra ở trên thì vẽ phác của phương trình tương ứng được đặt bằng 0". Như vậy R.H. Snow đã đưa ra các khả năng sơ bộ để loại bỏ các phương trình mà trong quá trình tích phân số làm cho hệ trở nên không ổn định. Tuy nhiên tác giả này vẫn chưa đưa ra được sự đánh giá độ chính xác của phương pháp tính cũng như miễn áp dụng của phương pháp. Từ đó, việc áp dụng phương pháp này dẫn đến một số sai số đáng kể.

Khắc phục những thiếu sót của các công trình trên, L.C. Polak [1] đã đề xuất một phương pháp tích phân, trong đó đã xác định kĩ các miền thỏa mãn điều kiện chuẩn dừng, là các miền mà các cầu tử có khả năng phản ứng mạnh sẽ di vào sau một thời gian. Sau đây chúng ta sẽ vận dụng phương pháp này để tích phân hệ phương trình vi phân động hoá (5.1).

### 1. Nội dung phương pháp

Để đơn giản, ta xét trường hợp chỉ một trong các cầu tử của hệ có khả năng phản ứng mạnh, đó là cầu tử thứ  $k$ .

Giả sử, tất cả các nồng độ  $C_j(t)$  ( $j = 1, 2, \dots, n$ ) khi  $t > 0$ , đã được xác định từ trước. Khi đó phương trình thứ  $k$  trong hệ (5.1) theo (5.2) được viết như sau:

$$\dot{C}_k(t) = -b_k(t).C_k + a_k(t) \quad (5.3)$$

Nhờ (5.3) chỉ cần nghiên cứu định tính, người ta cũng sẽ nhận được sự đánh giá đối với dáng điệu của  $C_k(t)$ . Khi chọn  $C_k(t)$  theo cách trên có thể xảy ra 2 trường hợp:

a) Trong toàn bộ thời gian phản ứng  $\tau_0$ , các điều kiện sau đây được thực hiện:

$$b_k(t) \gg b_j(t) \quad (j = 1, 2, \dots, k-1, k+1, \dots, n) \quad (5.4)$$

$$B_k \geq \frac{|\ln \epsilon|}{\epsilon_0}, \quad b_k(t) \gg a_j(t) \quad (5.5)$$

$\epsilon$  là độ chính xác đã cho. Từ việc khảo sát hệ (5.2) cùng với các điều kiện (5.4) và (5.5) dẫn ra rằng đây là trường hợp mà các cầu tử tham gia vào các phản ứng bậc 1 với các hằng số tốc độ  $|\beta_{kk}|$  tương đối lớn.

b) Không thể khẳng định trước rằng các điều kiện (5.4), (5.5) được thực hiện trong suốt thời gian phản ứng, nhưng chúng tồn tại ít nhất ở một vài khoảng thời gian nào đó. Trong trường hợp này, khả năng phản ứng cao của các cầu tử có thể biểu hiện ở các phản ứng bậc 2, khi đó sự thực hiện các điều kiện (5.4) và (5.5) phụ thuộc vào các hằng số tốc độ trong biểu thức của hàm  $b_k(t)$ .

Trong trường hợp đơn giản nhất khi

$$b_k(t) = B_k >> a_k(t) = A_k \geq 0$$

nghiệm của (5.3) có dạng sau:

$$C_k(t) = C_k(0) \exp(-B_k t) + \frac{A_k}{B_k} [1 - \exp(-B_k t)].$$

Bởi vì  $0 \leq C_k(0) \leq 1$  nên khi các điều kiện (5.4), (5.5) được thoả mãn, số hạng thứ nhất biểu thị ảnh hưởng của các điều kiện ban đầu được loại bỏ khi  $t \geq t_0 = \frac{|\ln \epsilon|}{B_k}$  nghĩa là khi  $\exp(-B_k t) \leq \epsilon$ . Từ đó suy ra, khi  $t > t_0$  trong các giới hạn của độ chính xác ta có:

$$C_k(t) \approx C'_k(t) = \frac{A_k}{B_k}; \quad \frac{dC'_k}{dt} = 0$$

Nồng độ  $C'_k$  nhận được trong trường hợp riêng đang khảo sát được gọi là *nồng độ chuẩn dừng*.

Sự phân tích đáng diệu của  $C_k(t)$  trong trường hợp tổng quát khi  $a_k(t) = A_k$ ,  $b_k(t) = B_k$  được xác định bởi nghiệm của toàn hệ phương trình động hoá học là khó khăn đáng kể. Tuy nhiên, đối với các cấu tử mà phương trình của chúng thoả mãn các điều kiện (5.4) và (5.5) thì cả trong trường hợp tổng quát của hệ (5.1) cũng tồn tại các nồng độ chuẩn dừng như thế. Đương nhiên là các nồng độ này sẽ khác cơ bản với các nồng độ đã xét trong trường hợp riêng ở trên. Thật vậy, từ (5.3), vì  $a_k(t)$  và  $b_k(t)$  được giả thiết là các hàm đã biết của thời gian nên

$$C_k(t) = \exp\left[-\int_0^t b_k(s) ds\right] \left\{ C_k(0) + \int_0^t a_k(s) \exp\left[\int_0^s b_k(r) dr\right] ds \right\} \quad (5.6)$$

Tương tự như trường hợp riêng đã xét ở trên, số hạng thứ nhất biểu thị ảnh hưởng trực tiếp của các điều kiện ban đầu sẽ trở nên không đáng kể khi

$$t \geq t_0 = \frac{|\ln \epsilon|}{B_k}$$

Từ tính bị chặn đối với  $a_k(t)$  và  $b_k(t)$  suy rằng ta luôn có thể chọn được  $d_i = \text{const}$  và  $g_i = \text{const}$  ( $i = 1, 2$ ) sao cho  $d_1 \leq a_k(t) < d_2$ ,  $g_1 \leq b_k(t) < g_2$ , thêm vào đó  $d_i \geq 0$ ,  $g_i > 0$  và theo (5.5) thì  $g_1 \geq B_k$  lúc đó

$$\alpha_1 [1 - \exp(-g_1 t)] < \exp \left[ - \int_0^t b_k(s) ds \right] \int_0^t a_k(s) \exp \left[ \int_0^r b_k(r) dr \right] ds < \alpha_2 [1 - \exp(-g_2 t)]$$

trong đó:

$$\alpha_1 = \frac{d_1}{g_2}, \quad \alpha_2 = \frac{d_2}{g_1}$$

Từ phương trình (5.6) và các tính toán ở trên, khi  $t > t_0$  ta có:

$$\alpha_1 < C_k(t) < \alpha_2$$

Từ điều kiện (5.5) và  $\alpha_i \ll 1$  ( $i = 1, 2$ ), ta nhận thấy rằng, nồng độ của các cấu tử có khả năng phản ứng cao sẽ rất nhỏ so với 1. Do vậy sự biến thiên của  $a_k(t)$  và  $b_k(t)$  khi  $t > t_0$  được xác định chủ yếu nhờ nồng độ của các chất có khả năng phản ứng nhỏ so với  $C_k(t)$ . Khi đó từ tính liên tục của nghiệm phương trình (5.3) chắc chắn tìm được  $\delta > 0$  trong miền  $t \in (t, t + \delta)$  sao cho:

$$|\alpha_i - C'_k(t)| < \varepsilon \quad (i = 1, 2)$$

trong đó  $C'_k(t) = \frac{a_k(t)}{b_k(t)}$  được gọi là *nồng độ chuẩn dừng*.

Như vậy nếu trong hệ (5.1) tồn tại một phương trình mà đối với nó các điều kiện (5.4) và (5.5) được thỏa mãn suốt cả thời gian phản ứng, thì ở mọi thời điểm  $\frac{|\ln \varepsilon|}{g_1}$ , sai số do thay nồng độ  $C_k(t)$  bằng  $C'_k(t)$  sẽ nhỏ hơn

sai số cho trước, còn  $C_k(t)$  sẽ tiến gần tới 0.

Trường hợp khi có một vài cấu tử hoạt động hoá học mà hằng số tốc độ của chúng vượt trội hẳn các hằng số tốc độ còn lại, thì việc xem xét được tiến hành tương tự. Các giá trị chuẩn dừng lúc này được xác định từ nghiệm của phương trình đại số nhận được bằng cách đặt về phải của các phương trình vi phân tương ứng trong hệ (5.1) bằng 0.

Từ phương trình (5.3) suy ra: Khi các điều kiện (5.4) và (5.5) được thực hiện, các nồng độ  $C_k(t)$  sau khi đạt giá trị chuẩn dừng của mình ở

$t_k = \frac{|\ln \epsilon|}{B_k}$ , sẽ vẫn nằm lại chế độ chuẩn dừng cả khi  $t > t_k$ . Tuy vậy, việc

tích phân số hệ các phương trình vi phân phi tuyến đang xét chứa trong hệ một hoặc vài phương trình thoả mãn các điều kiện (5.4) và (5.5) với bước tích phân bất kì khi  $t > t_k$  sẽ dẫn đến sự dao động của nghiệm xung quanh giá trị chuẩn dừng của mình, điều này bắt nguồn từ tính gián đoạn của sự tính toán trong phép tích phân số [4], vì việc tính các vế phải của hệ (5.1) được tiến hành ở những điểm cố định của bước tích phân. Để giải thích điều đó, ta đưa vào kí hiệu *độ lệch nghiệm*  $Z_k(t)$ :

$$Z_k(t) = C_k(t) - C'_k(t)$$

Lúc đó phương trình xác định  $C'_k(t)$  là:

$$0 = -b_k(t)C'_k(t) + a_k(t) \quad (5.3a)$$

Lấy (5.3) đổi với  $C_k(t)$  trừ đi (5.3a) ta có:

$$\dot{C}_k(t) = -b_k(t, C_k) \cdot C_k + b_k(t, C'_k) \cdot C'_k \quad (5.3b)$$

Áp dụng định lí Lagrange với hàm  $\frac{d[b_k(t, C_k)]}{dC_k}$  ta có

$$\left. \frac{d[b_k(t, C_k)]}{dC_k} \right|_{\xi} = \frac{b_k(t, C_k) - b_k(t, C'_k)}{C_k - C'_k}$$

với  $\xi \in [C'_k, C_k]$  hay

$$b_k(t, C'_k) = b_k(t, C_k) - (C_k(t) - C'_k(t)) \left. \frac{db_k}{dC_k} \right|_{\xi}$$

Đặt  $b_k(t, C'_k)$  vào (5.3b) ta có:

$$\dot{C}_k(t) = - \left( b_k(t, C_k) + C_k \left. \frac{db_k}{dC_k} \right|_{\xi} \right) (C_k(t) - C'_k(t))$$

$$\dot{C}_k(t) = -M_k(t) \cdot Z_k(t) \quad (5.7)$$

với  $M_k(t) = b_k(t, C_k) + C'_k \left. \frac{db_k}{dC_k} \right|_{\xi} \geq b_k(t, C_k)$

$$\xi \in (C_k(t), C'_k(t)) \text{ nếu } C_k(t) < C'_k(t)$$

$$\xi \in (C'_k(t), C_k(t)) \text{ nếu } C'_k(t) < C_k(t)$$

Khi các điều kiện (5.4) và (5.5) được thoả mãn thì từ (5.7) ta rút ra kết luận: Một sự tăng nhỏ của độ lệch  $|Z_k(t)|$  dẫn đến sự thay đổi đáng kể của  $\hat{C}_k(t)$ , nghĩa là  $C_k(t)$  giảm và kết quả là  $|Z_k(t)|$  giảm. Từ đó suy ra hàm  $Z_k(t)$  theo thời gian sẽ tiến tới 0. Tuy nhiên, khi tích phân số với bước  $\Delta t \geq \frac{1}{B_k}$  (bước tích phân này trong các điều kiện (5.4) và (5.5) là đủ nhỏ),  $Z_k(t)$  và cả  $C_k(t)$  trong giới hạn của bước tích phân này sẽ cùng đổi dấu. Kết quả là: Việc tích phân số các phương trình (5.2) thoả mãn điều kiện (5.4), (5.5) dẫn tới sự dao động của nghiệm  $C_k(t)$  quanh  $C'_k(t)$ . Sự giảm bước tích phân sẽ dẫn đến sự giảm biên độ dao động. Nhưng khi  $C_k(t)$  bước vào chế độ chuẩn dừng, tức là  $Z_k(t)$  nằm trong giới hạn của độ chính xác của phép tính, việc tích phân thậm chí với bước rất thấp vẫn dẫn đến sự dao động mà biên độ của nó tăng theo thời gian [1]. Vì thế việc tích phân số hệ phương trình vi phân (5.1) với một vài phương trình thoả mãn điều kiện (5.4), (5.5) phải tiến hành với bước tích phân cực nhỏ, thì thời gian tính sẽ dài và, đương nhiên, sẽ mắc phải sai số tích luỹ. Nếu việc tích phân được tiến hành với bước tích phân không đổi thì lúc đó độ chính xác của phép tính sẽ giảm nhanh, sự dao động của nghiệm sẽ diễn ra theo chiều hướng tăng đáng kể của biên độ. Điều đó dẫn đến sự tràn ô nhớ của máy tính.

Trên cơ sở của lí thuyết đã được trình bày ở trên, ta thấy bài toán tích phân số hệ (5.1) được chia làm 2 giai đoạn:

Trong **giai đoạn 1**, độ lớn của các nồng độ phụ thuộc thật sự vào trạng thái đầu đã chọn, hệ phương trình được tích phân (như bài toán Cauchy) bằng một trong các phương pháp số (Euler, Runge – Kutta, Adams v.v...). Thời gian của giai đoạn 1 được xác định bởi độ lớn của đại lượng  $b_k(t)$  tương ứng có giá trị bằng  $t_0 = \frac{|\ln \epsilon|}{B_k}$  (với  $\epsilon \cong 10^{-5}$  thì  $t_0 \cong 10/\min B_k$ ).

**Giai đoạn 2:** Lúc này phép tích phân phải tiến hành với sự lựa chọn bước tích phân một cách tự động, còn giá trị ban đầu của bước tích phân phải chấp nhận bé hơn  $1/\max B_k$ .

Mục đích của bài toán ở giai đoạn 1 là chuyển các cấu tử có khả năng hoạt hoá cao vào chế độ chuẩn dừng. Trong giai đoạn này, sau mỗi bước tích phân lại phải tiến hành so sánh  $C_k(t)$  và  $C'_k(t)$ . Nếu hiệu giữa nghiệm của phương trình đặc trưng nêu trên và giá trị chuẩn dừng của nó tại một thời điểm bất kì nào mà lọt vào giới hạn độ chính xác, thì phải chuyển sang giai đoạn 2 của phép tích phân. Lúc này bậc của hệ phương trình giảm, còn phương trình vi phân nói trên được thay thế bằng phương trình đại số (có vẽ phải được đặt bằng 0).

Trong trường hợp chung, khi có vài cấu tử có khả năng hoạt động hoá học mạnh thì do kết quả của sự thay thế, ta nhận được một hệ các phương trình đại số phi tuyến. Hệ phương trình đại số phi tuyến nhận được ở giai đoạn 2 cần phải được giải bằng một trong các phương pháp lặp để tìm nghiệm.

## 2. Đánh giá độ chính xác của phương pháp giải

Phương pháp giải đề xuất ở trên, với sự thay thế tuân tự các phương trình vi phân của các cấu tử có khả năng hoạt hoá cao thoả mãn các điều kiện (5.4) và (5.5) ở  $t_k = \frac{|\ln \epsilon|}{B_k}$  bằng các phương trình đại số

tương ứng, đảm bảo cho ta nhận được nghiệm của hệ (5.1) với độ chính xác cho trước. Để đánh giá độ chính xác của phương pháp trên ta xét sự biến thiên của độ lệch  $Z_k(t) = C_k(t) - C'_k(t)$  khi  $t > t_k$ .

Từ  $Z_k(t) = C_k(t) - C'_k(t)$  suy ra  $\dot{Z}_k(t) = \dot{C}_k(t) - \dot{C}'_k(t)$ .

Thay  $C_k(t)$  từ (5.7) vào ta có:

$$\dot{Z}_k(t) = -M_k(t)Z_k(t) - \dot{C}'_k(t)$$

$$\left| \dot{Z}_k(t) + M_k(t)Z_k(t) \right| = \left| \frac{dC'_k(t)}{dt} \right|$$

mà theo (5.3a) ta có thể viết:

$$C'_k(t) = \frac{a_k(t)}{b_k(t)} \Rightarrow \frac{dC'_k(t)}{dt} = \dot{a}_k(t) \frac{1}{b_k(t)} - \frac{\dot{b}_k(t)}{b_k^2(t)} \cdot a_k(t) = \frac{\dot{a}_k(t)}{b_k(t)} - C'_k(t) \cdot \frac{\dot{b}_k(t)}{b_k(t)}$$

hay ta có:

$$\left| \dot{Z}_k(t) + M_k(t)Z_k(t) \right| = \left| \frac{dC_k}{dt} \right| = \left| \frac{\dot{a}_k(t)}{b_k(t)} - C_k(t) \frac{\dot{b}_k(t)}{b_k(t)} \right|$$

ngoài ra  $M_k \geq b_k(t, C_k)$ . Từ (5.1), (5.2) suy ra rằng khi (5.4) được thoả mãn  $\left| \dot{a}_k(t) \right|$  có bậc  $a_k b_k$ , trong khi đó  $\left| \dot{b}_k(t) \right|$  có bậc  $b_k^2$ . Từ đó:

$$| \dot{Z}_k(t) + M_k(t)Z_k(t) | \leq N_k \quad (5.8)$$

trong đó  $N_k$  là giới hạn của biểu thức nằm trong vế trái của (5.8); trong điều kiện (5.5) thì  $N_k << B_k$ .

$$R_k = \frac{N_k}{B_k}$$

Nếu  $|Z_k(t^*)| \leq R_k$  thì đường cong tích phân (5.8) khi  $t > t^*$  bị chặn bởi các đường  $Z_k = \pm R_k$ . Từ đó suy ra:

$$\text{Min} \{ -Z_k(t^*); -R_k \} < Z_k(t) < \text{Max} \{ Z_k(t^*); R_k \}.$$

Khi các cầu tử có khả năng phản ứng cao đạt tới giá trị chuẩn dừng (với độ chính xác  $\epsilon$ ) thì độ chính xác của phép giải được đánh giá như sau:

$$\text{Min} \{ -\epsilon; -R_k \} < Z_k(t) < \text{Max} \{ \epsilon; R_k \}$$

với  $\epsilon$  là độ chính xác cho trước.

Bởi vì theo điều kiện (5.5)  $R_k$  đủ nhỏ nên khi  $t > t_k$  ta thấy độ lệch giữa nghiệm chuẩn dừng với giá trị thực sẽ nhỏ hơn độ chính xác tính toán. Như vậy thuật toán đã đưa ra ở trên để giải hệ phương trình vi phân mô tả động học của các phản ứng hoá học phức tạp mà trong đó có mặt các cầu tử hoạt động mạnh thoả mãn các điều kiện (5.4), (5.5) đảm bảo cho ta nhận được nghiệm với độ chính xác tốt.

## V.2. TÍNH TOÁN ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH CLO HOÁ ETILEN VÀ PHÂN TÍCH ĐỘ CHÍNH XÁC CỦA THUẬT TOÁN

### 1. Hệ phản ứng hoá học và cơ chế

Phản ứng clo hoá etilen là một phản ứng phức tạp gồm nhiều giai đoạn, dưới đây ta sẽ xét sự phụ thuộc  $C_j = C_j(t)$  đối với các nồng độ của các sản phẩm trung gian và sản phẩm cuối cùng của phản ứng này theo cơ chế kết hợp ở nhiệt độ 1200K và theo tỉ lệ  $\text{Cl}_2 : \text{C}_2\text{H}_4$  ban đầu là 0.3: 0.7 phần thể tích.

Trên cơ sở các dữ kiện đã có, ta biết rằng quá trình thế dần clo có thể diễn ra theo 2 cách [1]:



hoặc

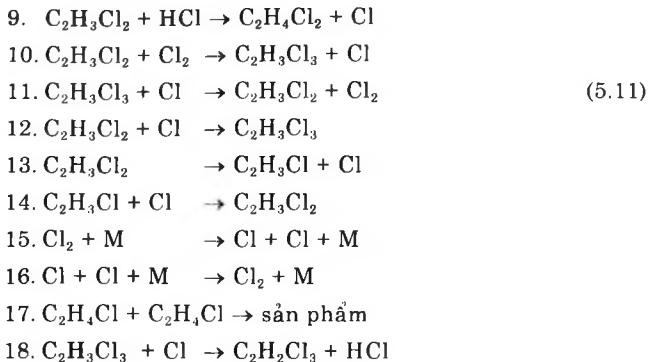


Ở trường hợp thứ nhất, vinylclorua ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ ) được tạo thành qua các sản phẩm kết hợp ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ). Còn trong trường hợp thứ hai thì diễn ra sự thay thế trực tiếp nguyên tử hiđro bằng nguyên tử clo.

Theo các tính toán hiện nay thì cơ chế thứ nhất (5.9), dùng để thiết lập sơ đồ phản ứng, được coi là mô hình khả dĩ đối với quá trình clo hoá etilen.

Sử dụng cơ chế (5.9) và các giai đoạn cơ bản của quá trình clo hoá etilen đã biết [1], chúng ta thiết lập được sơ đồ phản ứng clo hoá etilen như sau:

1.  $\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$
2.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} \rightarrow \text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_4$
3.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} + \text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$
4.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} + \text{HCl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{Cl}$
5.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} + \text{HCl}$
6.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 + \text{Cl}$
7.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} + \text{Cl}_2$
8.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2 + \text{HCl}$



Vì việc khảo sát quá trình clo hoá một cách kĩ càng hơn là không cần thiết, do vậy, chúng tôi chỉ giới hạn trong phạm vi các phản ứng đã đưa ra ở sơ đồ (5.11) trên.

## 2. Hệ phương trình vi phân mô tả cơ chế phản ứng clo hoá etilen

Dùng định luật tác dụng khối lượng (Guldberg-Waage) cho các phương trình có trong (5.11) để thiết lập phương trình vi phân cho các cấu tử tham gia phản ứng ta có:

Với nồng độ  $Cl_2$  đặt bằng  $C_1$ , ta viết các biểu thức của định luật tác dụng khối lượng cho các giai đoạn cơ bản của cơ chế (5.11) như sau:

$$\text{Từ phương trình 6 ta có: } -\frac{dC_1}{dt} = k_6 C_4 C_1$$

$$\text{Từ phương trình 7 ta có: } +\frac{dC_1}{dt} = k_7 C_5 C_2$$

$$\text{Từ phương trình 10 ta có: } -\frac{dC_1}{dt} = k_{10} C_8 C_1$$

$$\text{Từ phương trình 11 ta có: } +\frac{dC_1}{dt} = k_{11} C_9 C_2$$

$$\text{Từ phương trình 15 ta có: } -\frac{dC_1}{dt} = k_{15} C_1 C_0$$

$$\text{Từ phương trình 16 ta có: } +\frac{dC_1}{dt} = k_{16} C_2^2 C_0$$

Kết hợp các phương trình trên lại ta có phương trình đôi với  $C_1$  như sau:

$$\frac{dC_1}{dt} = -k_6 C_4 C_1 + k_7 C_5 C_2 - k_{10} C_8 C_1 + k_{11} C_9 C_2 - k_{15} C_1 C_0 + k_{16} C_2^2 C_0$$

Hoàn toàn tương tự, có thể tiến hành với các cấu tử khác. Tương ứng với sơ đồ (5.11), chúng ta xây dựng được một hệ gồm 12 phương trình vi phân phi tuyến như sau:

$$\dot{C}_1 = \frac{dC_1}{dt} = -k_6 C_4 C_1 + k_7 C_5 C_2 - k_{10} C_8 C_1 + k_{11} C_9 C_2 - k_{15} C_1 C_0 + k_{16} C_2^2 C_0$$

$$\begin{aligned}\dot{C}_2 = \frac{dC_2}{dt} &= -k_1 C_2 C_3 + k_2 C_4 - k_3 C_4 C_2 + k_4 C_4 C_6 - k_5 C_7 C_2 + k_6 C_4 C_1 \\ &\quad - k_7 C_5 C_2 - k_8 C_5 C_2 + k_9 C_8 C_6 + k_{10} C_8 C_1 - k_{11} C_9 C_2 - k_{12} C_8 C_2 \\ &\quad + k_{13} C_8 - k_{14} C_{10} C_2 + 2k_{15} C_1 C_0 - 2k_{16} C_2^2 C_0 - k_{18} C_2 C_9\end{aligned}$$

$$\dot{C}_3 = \frac{dC_3}{dt} = -k_1 C_2 C_3 + k_2 C_4$$

$$\begin{aligned}\dot{C}_4 = \frac{dC_4}{dt} &= k_1 C_2 C_3 - k_2 C_4 - k_3 C_4 C_2 - k_4 C_4 C_6 + k_5 C_7 C_2 - k_6 C_4 C_1 \\ &\quad + k_7 C_5 C_2 - 2k_{17} C_4^2\end{aligned}$$

$$\dot{C}_5 = \frac{dC_5}{dt} = k_3 C_4 C_2 + k_6 C_4 C_1 - k_7 C_5 C_2 - k_8 C_5 C_2 + k_9 C_8 C_6$$

$$\dot{C}_6 = \frac{dC_6}{dt} = -k_4 C_4 C_6 + k_5 C_7 C_2 + k_8 C_5 C_2 - k_9 C_8 C_6 + k_{18} C_2 C_9$$

$$\dot{C}_7 = \frac{dC_7}{dt} = k_4 C_4 C_6 - k_5 C_7 C_2$$

$$\begin{aligned}\dot{C}_8 = \frac{dC_8}{dt} &= k_8 C_5 C_2 - k_9 C_8 C_6 - k_{10} C_8 C_1 + k_{11} C_9 C_2 - k_{12} C_8 C_2 \\ &\quad - k_{13} C_8 + k_{14} C_{10} C_2\end{aligned}$$

$$\dot{C}_9 = \frac{dC_9}{dt} = k_{10} C_8 C_1 - k_{11} C_9 C_2 + k_{12} C_8 C_2 - k_{18} C_2 C_9$$

$$\dot{C}_{10} = \frac{dC_{10}}{dt} = k_{13} C_8 - k_{14} C_{10} C_2$$

$$\dot{C}_{11} = \frac{dC_{11}}{dt} = k_{17} C_4^2$$

$$\dot{C}_{12} = \frac{dC_{12}}{dt} = k_{18} C_2 C_9$$

Trong hệ phương trình (5.12), để cho tiện chúng tôi đã sử dụng các kí hiệu  $C_j$  ( $j = 1, 2, \dots, 12$ ) để chỉ nồng độ các cấu tử tham gia trong hệ phản ứng (5.11) như sau:

**Bảng 5.1: Kí hiệu nồng độ các chất tham gia phản ứng**

Chất	Nồng độ	Chất	Nồng độ
$\text{Cl}_2$	$C_1$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	$C_7$
Cl	$C_2$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2$	$C_8$
$\text{C}_2\text{H}_4$	$C_3$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	$C_9$
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$	$C_4$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	$C_{10}$
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	$C_5$	Sản phẩm phản ứng (17)	$C_{11}$
HCl	$C_6$	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_3$	$C_{12}$

Ở đây các nồng độ ban đầu của etilen, clo phân tử và clo nguyên tử chính là các điều kiện biên của hệ phương trình (5.12). Nồng độ ban đầu của etilen là 0,7 phần thể tích, còn nồng độ ban đầu của clo nguyên tử thì được tính theo năng suất phân li cân bằng của clo phân tử tại thời điểm  $t = 0$ . Cụ thể ta tính được:

$$C_1(0) = 0.29869 \text{ và } C_2(0) = 0.00131$$

Điều cần thiết đối với việc tích phân số hệ phương trình (5.12) là phải tính được các hằng số tốc độ phản ứng  $k_i$ . Đối với các hằng số tốc độ phản ứng thông thường (trừ  $k_{15}$  và  $k_{16}$  đối với sự phân li và tái hợp clo) được tính theo công thức sau:

$$k_i = k_{oi} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (i = 1, 2, \dots, 18 \text{ trừ } i = 15, 16) \quad (5.13)$$

Ở đây các hằng số  $k_{oi}$  và năng lượng hoạt hóa  $E_i$  được lấy từ [1]. Các dữ liệu được thống kê trong bảng 5.2 sau đây:

**Bảng 5.2: Các giá trị  $k_{\alpha}$  và  $E_i$  của các giai đoạn cơ bản  
của phản ứng clo hoá etilen**

i	$k_{\alpha} (1/s)$	$E_i (\text{kcal/mol})$
1	$1,6 \cdot 10^{10} \cdot C_0$	0
2	$7,9 \cdot 10^{13} C_0$	23,6
3	$2,0 \cdot 10^{11} \cdot C_0$	0
4	$10^9 \cdot C_0$	9,1
5	$3,2 \cdot 10^{10} \cdot C_0$	1,5
6	$2,5 \cdot 10^9 \cdot C_0$	1
7	$2,0 \cdot 10^{11} \cdot C_0$	21,3
8	$2,5 \cdot 10^{10} \cdot C_0$	3
9	$7,9 \cdot 10^8 \cdot C_0$	10,2
10	$6,3 \cdot 10^8 \cdot C_0$	1
11	$2,0 \cdot 10^{11} \cdot C_0$	20,6
12	$2,0 \cdot 10^{11} \cdot C_0$	0
13	$6,3 \cdot 10^{13} C_0$	23,8
14	$1,6 \cdot 10^{10} \cdot C_0$	0
17	$1,3 \cdot 10^{10} \cdot C_0$	0
18	$3,2 \cdot 10^{10} \cdot C_0$	3,5

$$\text{trong đó: } C_0 = \frac{T_0}{T \cdot V_0} = \frac{273}{1200 \cdot 22,4} = 1,0156 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Từ Bảng 5.2 thay,  $k_{\alpha}$  và  $E_i$  vào (5.13) ta dễ dàng tính được các  $k_{\alpha}$ , còn các hằng số tốc độ phân li và tái hợp Cl (các phản ứng 15, 16) được tính bởi công thức sau:

$$k_{15} = 1,1 \cdot 10^9 \cdot T^2 \left( \frac{D_0}{RT} \right)^2 \exp \left[ - \frac{D_0}{RT} \right] \quad (5.14)$$

$$k_{16} = \frac{3,6 \cdot 10^6 \left( \frac{D_0}{RT} \right)^2}{1 - \exp(-813/T)} \quad (5.15)$$

Tóm lại, ta tính được tất cả các hằng số tốc độ phản ứng của các quá trình đổi với phản ứng clo hoá etilen, kết quả thể hiện ở Bảng 5.3.

**Bảng 5.3: Hằng số tốc độ phản ứng  $k_i$**

i	$k_i$	i	$k_i$
1	$1.625 \cdot 10^8$	10	$4.206 \cdot 10^6$
2	$3.973 \cdot 10^9$	11	$3.595 \cdot 10^5$
3	$2.031 \cdot 10^9$	12	$2.031 \cdot 10^9$
4	$2.235 \cdot 10^5$	13	$2.913 \cdot 10^9$
5	$1.733 \cdot 10^8$	14	$1.625 \cdot 10^8$
6	$1.669 \cdot 10^7$	15	$8.692 \cdot 10^2$
7	$2.680 \cdot 10^5$	16	$4.145 \cdot 10^9$
8	$7.215 \cdot 10^7$	17	$1.320 \cdot 10^8$
9	$1.113 \cdot 10^5$	18	$7.488 \cdot 10^7$

### 3. Phương pháp giải hệ phương trình vi phân mô tả cơ chế phản ứng clo hoá etilen

Từ hệ phương trình (5.12), tính toán các hệ số theo Bảng 5.3, chúng ta nhận thấy các cấu tử, mà phương trình biểu thị sự biến thiên nồng độ của chúng thỏa mãn các điều kiện (5.4) và (5.5) là  $C_2H_2Cl$ ,  $C_2H_3Cl_2$  và  $Cl$  (kí hiệu của chúng là  $C_4$ ,  $C_8$  và  $C_2$ ).

Ở nhiệt độ 1200K, các nồng độ  $C_4(t)$  và  $C_8(t)$  đạt giá trị chuẩn dừng:

$$C_k(t) = \frac{a(t)}{b_k(t)} \quad (k = 4, 8) \text{ tại thời điểm } t = 2.8 \cdot 10^{-7} \text{ s kể từ khi phản ứng xảy}$$

ra, và như đã nói ở phần phương pháp chung, các nồng độ này sau thời điểm đó vẫn ở trong chế độ chuẩn dừng.

Việc tích phân hệ (5.12) như đã chỉ ra ở trên cần phải được tiến hành qua 2 giai đoạn. Bước tích phân phải được chọn tự động và giá trị ban đầu của

nó phải nhỏ hơn  $1/\min b_k(0)$  ( $k = 2, 4, 8$ ) tức là  $\min \left\{ \frac{1}{k_1 C_3(0)}, \frac{1}{k_2}, \frac{1}{k_{13}} \right\}$ . Tuy

nhiên trong trường hợp đang khảo sát,  $C_2(t)$ ,  $C_4(t)$  và  $C_8(t)$  không cùng bước vào chế độ chuẩn dừng, chỉ có  $C_4(t)$  và  $C_8(t)$  là đồng thời ở trong chế độ

chuẩn dừng vì  $b_4(t)$  và  $b_8(t)$  (mức đánh giá thấp nhất của chúng tương ứng bằng  $k_2$  và  $k_{13}$ ) gần với nhau. Riêng với  $b_2(t)$  (mức đánh giá thấp nhất là  $k_1 C_3(0)$ ) bé hơn  $b_4(t)$  và  $b_8(t)$  cỡ 10 lần (với  $\varepsilon \approx 10^{-5}$  thì  $t_0 \approx 10/\min B_k$ ). Do vậy  $C_2(t)$  sẽ bước vào chế độ chuẩn dừng sau.

Như vậy ở giai đoạn 1 của quá trình tích phân số hệ (5.12) (giai đoạn mà khi kết thúc nó thì tất cả các cấu tử có khả năng phản ứng cao được chuyển vào chế độ chuẩn dừng), tiến hành 2 bước nhỏ sau đây:

– Bước nhỏ thứ nhất là đưa  $C_4(t)$  và  $C_8(t)$  vào chế độ chuẩn dừng, bước tích phân ban đầu được chọn là  $h = 1/K_1(C_3(0))$ . Sau đó thì nó được chọn tự động theo từng lượt tính:  $h = 1/\max b_k(t)$  ( $k = 4, 8$ ). Trong quá trình tích phân, thường xuyên phải so sánh giữa sai số tương đối  $\frac{C_k(t) - \bar{C}_k(t)}{C_k(t)}$  ( $k = 4, 8$ ) với độ chính xác cho trước. Nếu sai số tương đối nằm

trong độ chính xác cho trước thì  $C_4(t)$  và  $C_8(t)$  đã ở trong chế độ chuẩn dừng.

– Bước nhỏ thứ hai là đưa cấu tử có khả năng hoạt động mạnh còn lại  $C_2$  vào chế độ chuẩn dừng. Lúc này các phương trình vi phân  $\frac{dC_4}{dt}$  và  $\frac{dC_8}{dt}$  trong hệ (5.12) được thay thế bằng các phương trình đại số tương ứng, đồng thời điều kiện  $\dot{C}_4(t) = \dot{C}_8(t) = 0$  cho phép đưa phương trình đối với  $\dot{C}_2(t)$  tới dạng thuận lợi hơn để tích phân là:

$$\dot{C}_2(t) = 2(k_{15}C_1C_0 - k_3C'_4C_2 - k_{17}C'^2_4 - k_{12}C'_8C_2 - k_{16}C_0C'^2_2) - k_{18}C_2C_9$$

Ở bước nhỏ thứ 2 này, bước tích phân được chọn bằng  $1/\max b_k(t)$  ( $k = 2, 4, 8$ ), sai số tương đối ở đây là  $\frac{C_2(t) - \bar{C}_2(t)}{C_2(t)}$ .

Trong quá trình tích phân, nếu sai số tương đối này nằm trong phạm vi độ chính xác cho trước thì  $C_2(t)$  đã ở trong chế độ chuẩn dừng. Chúng ta chuyển sang giai đoạn 2 của việc tích phân.

Trong giai đoạn 2 của quá trình tích phân, cả 3 phương trình vi phân mô tả sự biến thiên nồng độ theo thời gian của ba cấu tử  $\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2$  đều được thay thế bằng ba phương trình đại số. Các

nồng độ  $C_2(t)$ ,  $C_4(t)$ ,  $C_8(t)$  được xác định một cách độc lập với nhau từ 3 phương trình đại số tương ứng đó. Hệ 12 phương trình vi phân ban đầu, lúc này còn lại 9 phương trình vi phân và 3 phương trình đại số. Hệ phương trình vi phân này sẽ được giải gần đúng bằng phương pháp số trên máy tính điện tử.

#### 4. Đánh giá độ chính xác của kết quả tích phân số hệ phương trình (5.12)

Để đánh giá độ chính xác của các kết quả tích phân số hệ (5.12), ta bắt đầu từ việc đánh giá độ lớn của nồng độ Cl nguyên tử ( $C_2$ ), coi chúng như là hàm của thời gian ở nhiệt độ đang xét. Muốn thế, ta khảo sát phương trình đối với Clo nguyên tử ở dạng sau:

$$\begin{aligned} C_2 = f(C_1, C_2, \dots, C_{12}) &= -C_2(k_1 C_3 + k_3 C_4 + k_5 C_7 + k_7 C_5 + k_8 C_5 + k_{11} C_9 + \\ &+ k_{12} C_8 + k_{14} C_{10} + 2k_{16} C_2 C_0 + k_{18} C_9) + C_4(k_2 + k_4 C_6 + k_6 C_1) \\ &+ C_8(k_9 C_6 + k_{10} C_1 + k_{13}) + 2k_{15} C_1 C_0 \end{aligned} \quad (5.16)$$

Bây giờ cần tìm một  $C_2^0$ , sao cho khi  $C_2(t) \geq C_2^0$  thì:

$$f(C_1, C_2, \dots, C_{12}) < 0.$$

Điều đó có nghĩa là trong phản ứng đang khảo sát, sự tăng nồng độ clo nguyên tử chỉ xảy ra khi  $C_2(t) < C_2^0$ . Từ (5.16) suy ra các số hạng dương (3 số cuối) không phụ thuộc tường minh vào  $C_5$ ,  $C_7$ ,  $C_9$ ,  $C_{10}$ . Cố định các giá trị nồng độ còn lại và viết phương trình thăng bằng theo clo ở dạng sau:

$$2C_5 + C_7 + 3C_9 + C_{10} = \alpha - 2C_1 - C_2 - C_4 - C_6 - 2C_8 - 2C_{11} - 3C_{12} \quad (5.17)$$

với  $\alpha = 2C_1(0) + C_2(0)$ .

Rõ ràng hàm  $f$  sẽ nhận giá trị lớn nhất nếu các thành phần âm trong (5.16) là bé nhất. Điều này sẽ được thực hiện nếu biểu thức nhận được từ (5.16) có tính đến (5.17) ở dạng

$$R_1 = k_5 C_7 + \frac{1}{2}(k_7 + k_8)2C_5 + k_{14} C_{10} + \frac{1}{3}(k_{18} + k_{11})3C_9$$

phải có giá trị cực tiểu.

Theo bảng 5.2, bất đẳng thức sau đây được thực hiện mà không phụ thuộc vào nhiệt độ:

$$\frac{1}{3}(k_{18} + k_{11}) < \min \left\{ k_5, \frac{1}{2}(k_7 + k_8), k_{14} \right\}$$

nên xuất phát từ (5.17). R<sub>1</sub> sẽ đạt giá trị cực tiểu nếu:

$$C_7 = C_3 = C_{10} = 0$$

Như vậy (5.18) là điều kiện cần thiết để hàm f đạt giá trị cực đại. khi đó biểu thức (5.16) sẽ có dạng:

$$\begin{aligned} f = & -C_2(k_1C_3 + k_3C_4 + (k_{18} + k_{11})C_9 + k_{12}C_8 + 2k_{16}C_2C_6) + C_4(k_2 + k_4C_6 + k_6C_4) \\ & + C_8(k_{13} + k_9C_6 + k_{10}C_4) + 2k_{15}C_6C_4 \end{aligned} \quad (5.19)$$

Ta tiếp tục đi tìm cận trên của  $\dot{C}_2(t) = f(C_1, C_2, \dots, C_{12})$  bằng cách lấy biến phán các nồng độ C<sub>1</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub> mà trước đây đã đặt cố định. Khảo sát các số hạng chứa C<sub>1</sub> và C<sub>6</sub> trong (5.19). từ (5.17) có tính đến (5.18) ta được:

$$2C_1 + C_6 = \alpha - 3C_9 - C_2 - C_4 - 2C_8 - 2C_{11} - 3C_{12} \quad (5.20)$$

Do vậy, biểu thức về phải của (5.19) có tính đến (5.20) được viết ở dạng:

$$R_2 = C_6(k_1C_4 + k_4C_8) + C_4(k_6C_4 + k_{10}C_8 + 2k_{15}C_6)$$

sẽ đạt giá trị cực đại khi C<sub>6</sub> = 0 bởi vì k<sub>6</sub> >> 2k<sub>1</sub>, k<sub>10</sub> >> 2k<sub>4</sub>. đồng thời theo (5.14) k<sub>15</sub> > 0 nên

$$\frac{1}{2}(k_6C_4 - k_{10}C_8 - 2k_{15}C_6) > k_4C_4 + k_6C_8.$$

Từ đó suy ra, điều kiện

$$C_6 = 0 \quad (5.21)$$

dẫn tới  $\dot{C}_2(t)$  có giá trị cực đại. Kết quả là từ (5.19) chúng ta nhận được:

$$\begin{aligned} \dot{C}_2(t) \leq & C_4(k_2 + k_4C_6 - k_6C_4) + C_8(k_{13} + k_9C_6 - k_{10}C_4) + 2k_{15}C_6C_4 \\ & - 2k_{15}C_6C_4 = (k_{18} + k_{11})C_9C_4 - k_9C_6C_4 \end{aligned} \quad (5.22)$$

Rõ ràng khi C<sub>2</sub>(t) ≥ C<sub>2</sub>(0) (tức là tốc độ kết hợp clo nguyên tử lớn hơn tốc độ phân li clo phân tử) thì xảy ra:

$$k_{18}C_9C_4 - k_9C_6C_4 \leq 0, t > 0 \quad (5.23)$$

Còn nếu:  $C_2(t) = C_2(0)$  thì (5.23) trở thành đẳng thức, lúc đó vế phải của (5.22) chỉ có  $R_3 = K_2 + K_6C_1 - K_3C_2$  và  $R_4 = \frac{1}{2}(K_{13} + K_{10}C_1 - K_{12}C_2)$  là dương.

Theo Bảng 5.2,  $k_2 > k_{13}$ ,  $k_6 > k_{10}$ ,  $k_3 = k_{12}$  không phụ thuộc vào nhiệt độ. Từ đó nếu  $R_3 \leq 0$  thì  $R_4 < 0$ , dẫn đến  $f(C_1, C_2^0, \dots, C_{12}) < 0$ .

Như vậy, giá trị cực đại của  $f$  có thể có được khi  $R_3 > 0$ . Lúc đó  $R_3 > R_4$  và từ (5.22) thì  $C_4R_3 + 2C_8R_4$  sẽ là lớn nhất, nếu kể đến (5.17) (5.18) và (5.21) ta chấp nhận

$$C_8 = 0 \quad (5.24)$$

Từ biểu thức (5.22) sau khi chú ý đến (5.24) chúng ta nhận được:

$$\begin{aligned} f(C_1, C_2^0, \dots, C_{12}) &\leq C_4(k_2 + k_6C_1 - k_3C_2^0) + 2(k_{15}C_1 - k_{16}C_2^0)C_0 \\ &\quad - (k_{18} + k_{11})C_9C_2 - k_1C_2C_3. \end{aligned} \quad (5.25)$$

Bằng cách bỏ qua các số hạng cuối của (5.25) ta có

$$f(C_1, C_2^0, \dots, C_{12}) \leq 0$$

khi  $C_2^0 = \max \{C_2(0), \bar{C}_2\}$  với  $\bar{C}_2 = (k_2 + k_6C_1)/k_3$

$$\text{Khi dư etilen } \alpha = 2C_1(0) + C_2(0) \leq 1 \text{ và } C_1(t) < C_1(0) < \frac{\alpha}{2}$$

thì  $\bar{C}_2 < 2,6 \cdot 10^{-3}$  trong khoảng nhiệt độ  $600 - 1000\text{K}$  mà nồng suất phân li ở đây là  $1,3 \cdot 10^{-3}$ , nên  $\bar{C}_2 > C_2(0)$ .

Vậy ta nhận được đánh giá sai số đối với  $C_2(t)$  (clo nguyên tử) ở dạng sau:

$$C_2(0) \leq C_2(t) < 2,6 \cdot 10^{-3} \quad (5.26)$$

Từ đánh giá ở trên đối với  $C_2(t)$  (công thức 5.26). cho phép chúng ta tính đến sai số các nồng độ chuẩn dùng  $C_4(t)$  và  $C_8(t)$  trong quá trình phản ứng. Từ hệ phương trình (5.12) ta thấy  $a_k(t)$  ( $k = 4, 8$ ) tỉ lệ với  $C_2$ :

$$a_4(t) = (k_1C_3 + k_5C_7 + k_7C_5)C_2$$

$$a_8(t) = (k_8C_5 + k_{11}C_9 + k_{14}C_{10})C_2$$

Tuân theo **Bảng 5.3**, ở nhiệt độ 1200K giá trị của  $a_k(t)$  không vượt quá  $5 \cdot 10^6$ , lúc này  $b_k(t)$  ( $k = 4, 8$ ) không vượt quá  $4 \cdot 10^9$ . Kết quả là ở nhiệt độ đang khảo sát, sự đánh giá đối với giá trị chuẩn dừng là:

$$C'_k(t) = \frac{a_k(t)}{b_k(t)} < 10^{-3}, \quad t > 0 \quad (k = 4, 8) \quad (5.27)$$

Rõ ràng là các đánh giá (5.26) và (5.27) rất tốt cho nhiệt độ đang khảo sát.

Bây giờ chúng ta đánh giá độ lớn của  $N_k(t)$  (5.8) là giới hạn trên của  $|Z_k + M_k(t) Z_k|$ .

Từ hệ phương trình (5.12) cho thấy số hạng duy nhất không chứa  $C_k(t)$  ( $k = 2, 4, 8$ ) là  $k_{15} C_1 C_0$ , số hạng này đặc trưng cho sự phân li của clo phân tử, còn các số hạng bậc nhất (6 số) còn lại chỉ chứa các nồng độ  $C_1$  và  $C_8$ . Đối với các số hạng bậc 2, cùng lầm có một nồng độ trùng với  $C_2$ ,  $C_4$ ,  $C_8$ . Như vậy  $C_j$  ( $j = 1, 2, \dots, 12$ ) theo các đánh giá (5.26) và (5.27) cùng lầm là nhỏ hơn 3 bậc so với giá trị lớn nhất của hàm số tốc độ có mặt trong các số hạng dương ở về phải của các phương trình tương ứng. Lúc này đạo hàm nồng độ của các cấu tử có khả năng hoạt hoá cao sau khi đi vào chế độ chuẩn dừng chắc chắn là nhỏ. Điều này cho phép ta nhận được các đánh giá đối với các đại lượng  $a_k(t)$ ,  $b_k(t)$  ( $k = 4, 8$ ), đồng thời cả  $a_2(t)$ ,  $b_2(t)$  khi dư thừa etilen và  $t > t_0$ .

Thật vậy,  $a_k(t)$  ( $k = 2, 4, 8$ ) là tổng các số hạng dạng  $k_i C_i$  và số hạng  $k_i (C_m C_n + C_m \bar{C}_n)$  nhận được bằng cách lấy vi phân lần lượt các thành phần bậc 1 và bậc 2. Rõ ràng là các số hạng dạng thứ nhất là nhỏ có thể bỏ qua vì các cấu tử này có khả năng phản ứng cao, còn các số hạng thứ hai khi T bằng 1200K có dạng:

$$k_i (C_m C_n + C_m \bar{C}_n) < 10^{-6} k_i k_r$$

trong đó,  $k_r$  là giá trị cực đại trong các hằng số tốc độ có mặt ở về phải của  $C_n(t)$ . Nếu cả  $C_n$  và  $C_m$  đều có khả năng phản ứng cao thì:

$$\overset{*}{a_k}(t) < 10^{12}$$

Tương tự, vì  $\overset{*}{b_k}(t)$  là tổng các số hạng dạng  $k_i C_p(t)$  trong đó  $C_p$  có thể là kém phản ứng nên:

$$\overset{*}{b_k}(t) \approx 10^{-3} k_r k_r < 10^{15}$$

Do đó khi  $T = 1200K$ , chúng ta nhận được đánh giá  $N_k(t)$

$$|N_k(t)| = \left| \frac{\overset{*}{a_k}}{\overset{*}{b_k}} - C_k \frac{\overset{*}{b_k}}{\overset{*}{b_k}} \right| < 10^3$$

bởi vì ở  $T = 1200K$  có  $b_k(t) \geq 10^9$ .

Khi  $t > t_0$ , sai số khi thay thế nồng độ các cấu tử đã cho bằng các giá trị chuẩn dùng của chúng thỏa mãn điều kiện:

$$Z_k(t) < \text{Max } \{\epsilon, R_k\}$$

với

$$R_k = \frac{N_k}{B_k} \leq \frac{10^3}{10^9} = 10^{-6}$$

Vậy độ lệch  $Z_k(t) < \text{Max.}\{5 \cdot 10^{-5}, 10^{-6}\}$

Như vậy, phương pháp giải hệ phương trình vi phân (5.12) mô tả động học của quá trình clo hoá etilen cho phép nhận được nghiệm với độ chính xác đủ tốt so với độ chính xác đã chọn.

## 5. Giải gần đúng phương trình vi phân thường

### 5.1. Bài toán Cauchy

Xét phương trình vi phân cấp một:

$$y' = f(x, y) \quad (5.28)$$

Bài toán tìm nghiệm của phương trình đó đi qua một điểm cho trước  $(x_0, y_0)$  được gọi là bài toán Cauchy đối với phương trình (5.28).

Với phương trình cấp n:

$$y^{(n)} = f(x, y, y', \dots, y^{(n-1)}) \quad (5.29)$$

bài toán Cauchy là bài toán tìm nghiệm của (5.29) thỏa mãn các điều kiện ban đầu:

$$y(x_0) = y_0, y'(x_0) = y'_0, \dots, y^{(n-1)}(x_0) = y_0^{(n-1)}.$$

trong đó  $x_0, y_0, y'_0, \dots, y_0^{(n-1)}$ , là các số cho trước.

Tương tự, với hệ phương trình vi phân:

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y) \quad (5.30)$$

trong đó  $\bar{y} = (y_1, y_2, \dots, y_n)$ .

$$\frac{d\bar{y}}{dx} = \left( \frac{dy_1}{dx}, \frac{dy_2}{dx}, \dots, \frac{dy_n}{dx} \right)$$

$$\bar{f} = (f_1, f_2, \dots, f_n).$$

$$f_i = f_i(x, \bar{y}) = f_i(x, y_1, y_2, \dots, y_n).$$

bài toán Cauchy sẽ là tìm nghiệm  $\bar{y}(x)$  thỏa mãn (5.30) và điều kiện ban đầu:

$$\bar{y}(x_0) = (y_1^{(0)}, y_2^{(0)}, \dots, y_n^{(0)}) = \bar{y}_0$$

trong đó  $y_1^{(0)}, y_2^{(0)}, \dots, y_n^{(0)}$  là các số cho trước.

## 5.2. Phương pháp Runge-Kutta giải phương trình vi phân

Giả sử hàm y được xác định từ phương trình  $y' = f(x, y)$ , với điều kiện ban đầu  $y(x_0) = y_0$ . Khi tích phân phương trình như vậy theo phương pháp Runge-Kutta, cần xác định bốn số:

$$k_1 = h \cdot f(x, y);$$

$$k_2 = h \cdot f(x+h/2, y+k_1/2);$$

$$k_3 = h \cdot f(x+h/2, y+k_2/2);$$

$$k_4 = h \cdot f(x+h, y+k_3).$$

Nếu đặt  $y(x+h) = y(x) + \Delta y$ , có thể chứng minh được rằng:

$$\Delta y \approx \frac{1}{6} (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4).$$

Ta có lược đồ sau :

$x$	$y$	$k_i = h.f(x,y)$	Bổ sung
$x_0$	$y_0$	$k_1$	$\Delta y_0 = (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)/6$
$x_0 + h/2$	$y_0 + k_1/2$	$k_2$	
$x_0 + h/2$	$y_0 + k_2/2$	$k_3$	
$x_0 + h$	$y_0 + k_3$	$k_4$	
$x_1 = x_0 + h$	$y_1 = y_0 + \Delta y_0$		

Lược đồ này áp dụng cho bước tích phân đầu tiên, các bước tích phân tiếp đó được tiến hành hoàn toàn tương tự.

## 6. Chương trình, kết quả các đồ thị của phép tích phân số hệ (5.12)

Hệ phương trình vi phân động học (5.12) được giải gần đúng bằng phương pháp số trên máy tính điện tử sử dụng thuật toán Runge-Kutta (phương pháp này có ưu điểm là vừa cho độ chính xác cao, lại tương đối dễ lập chương trình cho máy tính điện tử). Hệ phương trình (5.12) được giải theo 3 giai đoạn, kết quả thu được các giá trị của nồng độ  $C_i$  tại các thời điểm phản ứng. Các kết quả này được phản ánh trên các đồ thị với một trục là nồng độ và một trục là thời gian  $\{g(t)\}$ . Dáng điệu của đường cong tích phân khá phù hợp với thực nghiệm. Dưới đây là chương trình được viết trên ngôn ngữ Turbo Pascal 7.0.

Chương trình:

```
PROGRAM GIAI_HE_PTVP_CL_C2H4;
{$N+,E+}
const c0=1.0156e-2; eps=5e-5;
k1=1.625e+8; k2=3.973054e+9; k3=2.03125e+9; k4=2.23491e+5;
k5=1.7325e+8; k6=1.66929e+7; k7=2.68029e+5; k8=7.21529e+7;
k9=1.11309e+5; k10=4.20663e+6;
k11=3.59485e+5; k12=2.03125e+9;
k13=2.91346e+9; k14=1.625e+8;
k15=8.695739e+2; k16=4.195174e+9;
k17=1.32031e+8; k18=7.48848e+7;
```

```

var f,c:array[1..12] of extended;
  k:array[1..4,1..12] of extended;
  i:longint;j,lan,kt:integer;dem.c14,c18,b2,b4,b8,z2,z4,z8,
  d_c4,d_c2,e2, maxz,t,h,h2:extended; kq:array[1..12] of text;
  {-----}

Procedure pt:
  Begin f[1]:=-c[1]*(k6*c[4]+k10*c[8]+k15*c0)+c[2]*(k7*c[5]
  +k11*c[9]+k16*c0*c[2]);
  f[2]:=-c[2]*(k1*c[3]+k3*c[4]+k5*c[7]+(k7+k8)*c[5]
  +(k11+k18)*c[9]+k12*c[8]+k14*c[10]+2*k16*c0*c[2])+2*k15*c[1]*c0
  +c[4]*( k4*c[6]+k6*c[1]+k2)+c[8]*(k9*c[6]+k10*c[1]+k13);
  f[3]:=-k1*c[2]*c[3]+k2*c[4];
  f[4]:=-c[4]*(k2+k3*c[2]+2*k17*c[4]+k4*c[6]+k6*c[1])
  +c[2]*(k1*c[3]+ k5*c[7]+k7*c[5]);
  f[5]:=c[4]*(k3*c[2]+k6*c[1])-(k7+k8)*c[2]*c[5]+k9*c[8]*c[6];
  f[6]:=-c[6]*(k4*c[4]+k9*c[8])+c[2]*(k5*c[7]+k8*c[5]+k18*c[9]);
  f[7]:=k4*c[4]*c[6]-k5*c[7]*c[2];
  f[8]:=c[2]*(k8*c[5]+k11*c[9]+k14*c[10])-c[8]*(k9*c[6]+k10*c[1]
  +k12*c[2]+k13);
  f[9]:=c[8]*(k10*c[1]+k12*c[2])-(k11+k18)*c[2]*c[9];
  f[10]:=k13*c[8]-k14*c[2]*c[10];
  f[11]:=k17*sqr(c[4]);
  f[12]:=k18*c[2]*c[9];
  End;
  {-----}

Procedure rg(a,b:integer):
  var tg:array[1..12] of extended;
  Begin for j:=a to b do tg[j]:=c[j];

```

```

pt;  for j:=a to b do k[1,j]:=h*f[j];
      for j:=a to b do c[j]:=tg[j]+k[1,j]/2;
pt;  for j:=a to b do k[2,j]:=h*f[j];
      for j:=a to b do c[j]:=tg[j]+k[2,j]/2;
pt;  for j:=a to b do k[3,j]:=h*f[j];
      for j:=a to b do c[j]:=tg[j]+k[3,j];
pt;  for j:=a to b do begin k[4,j]:=h*f[j];
      c[j]:=tg[j]+(k[1,j]+2*k[2,j]+2*k[3,j]+k[4,j])/6;end;
End;
{-----}
Procedure gd1;
Begin c[1]:=2.98695748e-1; c[2]:=1.304251608e-3; c[3]:=0.7;
      for j:=4 to 12 do c[j]:=0;
      t:=0; h:=1e-9|h < 1/(k1*c3)=8.79e-9};
      maxz:=1e-4; i:=0; dem:=ln(10*h);
while maxz>eps do
begin  t:=t+h; i:=i+1;  rg(1,12);
      b4:=k2+k3*c[2]+k4*c[6]+k6*c[1]+2*k17*c[4];
      b8:=k13+k9*c[6]+k10*c[1]+k12*c[2];
      c14:=c[2]*(k1*c[3]+k5*c[7]+k7*c[5])/b4;
      c18:=c[2]*(k8*c[5]+k11*c[9]+k14*c[10])/b8;
      z4:=(c[4]-c14)/c[4];      z8:=(c[8]-c18)/c[8];
      if abs(z4)>abs(z8) then maxz:=abs(z4) else maxz:=abs(z8);
      if b4>b8 then h:=1/b4 else h:=1/b8;
      if (ln(t)>dem) then begin dem:=dem+0.05;
      for kt:=1 to 6 do begin
      j:=kt+lan; Writeln(kq[j],ln(t)/2.3026,' ',c[j]);end;end;
      end; Writeln(' i1= ',i,';  t1= ',t,';  h1= ',h);

```

End:

{-----}

Procedure gd2;

Begin z2:=1; i:=0;

while z2>=eps do

begin t:=t+h; i:=i+1; rg(1.3):rg(5.7):rg(9.12);  
d\_c4:=sqr(k2+k3\*c[2]+k4\*c[6]+k6\*c[1])+8\*k17\*c[2]\*(k1\*c[3]  
+k5\*c[7]+k7\*c[5]);  
c[4]:=(-(k2+k3\*c[2]+k4\*c[6]+k6\*c[1])+sqrt(d\_c4))/(4\*k17);  
c[8]:=((k8\*c[5]+k11\*c[9]+k14\*c[10])\*c[2])/(k9\*c[6]+k10\*c[1]  
+k12\*c[2]+k13);  
e2:=(c[4]\*(k4\*c[6]+k6\*c[1]+k2)+c[8]\*(k9\*c[6]+k10\*c[1]+k13)  
+2\*k15\*c0\*c[1])/(k1\*c[3]+k3\*c[4]+k5\*c[7]+(k7+k8)\*c[5]  
+(k11+k18)\*c[9]+k12\*c[8]+k14\*c[10]+2\*k16\*c0\*c[2]);  
z2:=abs((c[2]-e2)/e2);  
h:=1/(k1\*c[3]+k3\*c[4]+k5\*c[7]+(k7+k8)\*c[5]  
+(k11+k18)\*c[9]+k12\*c[8]+k14\*c[10]+2\*k16\*c0\*c[2]);

if (ln(t)>dem) then begin dem:=dem+0.05;for kt:=1 to 6 do begin  
j:=kt+i+n; Writeln(kq[j].ln(t)/2.3026.''.c[j]):end:end;  
• end;Writeln(' i2=''.i.'': t2=''.t.'': h2=''.h);h2:=h;

End:

{-----}

Procedure gd3;

Begin i:=0;

while t<=1 do begin if h<5e-7 then h:=h+h2;

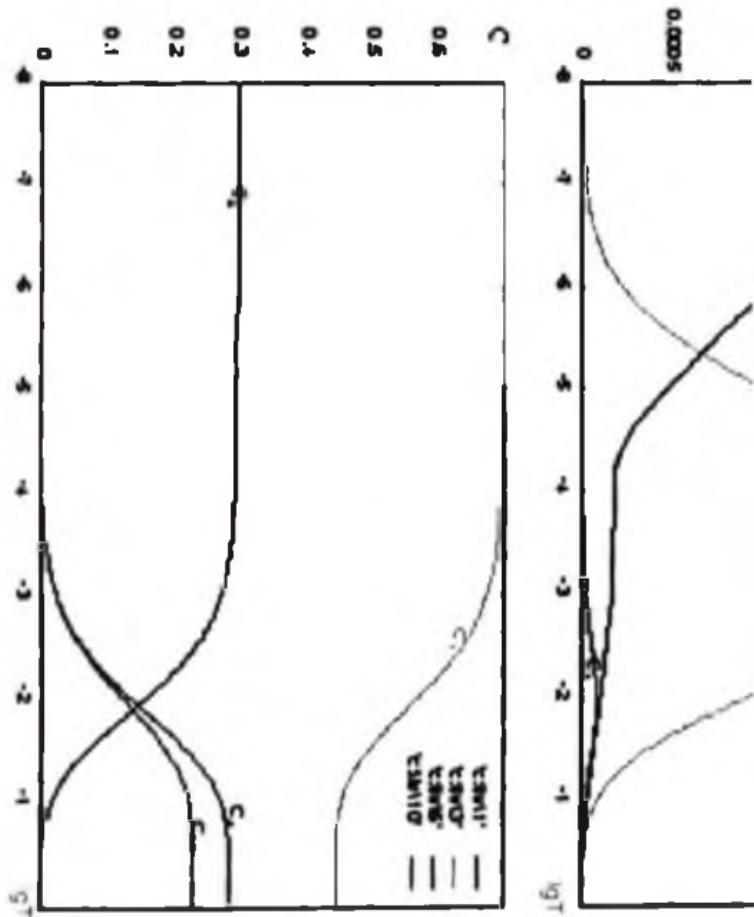
t:=t+h; i:=i+1;

d\_c4:=sqr(k2+k3\*c[2]+k4\*c[6]+k6\*c[1])+8\*k17\*c[2]\*(k1\*c[3]  
+k5\*c[7]+k7\*c[5]);  
c[4]:=(-(k2+k3\*c[2]+k4\*c[6]+k6\*c[1])+sqrt(d\_c4))/(4\*k17);

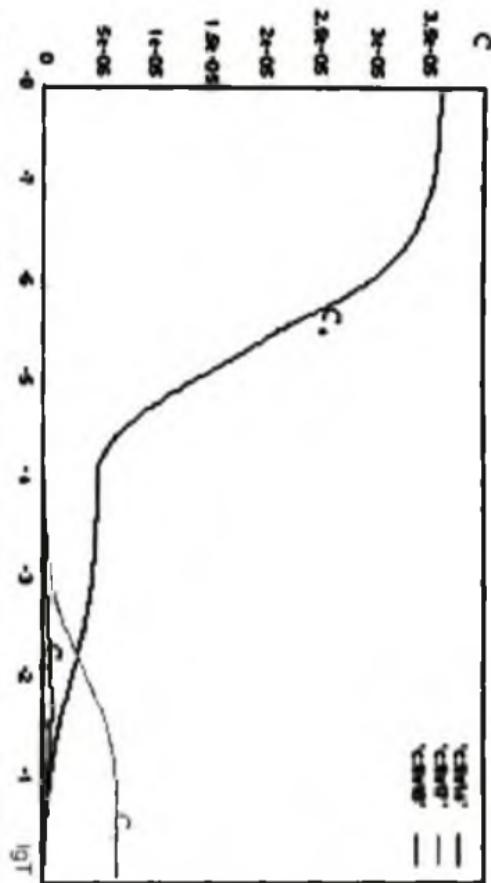
```

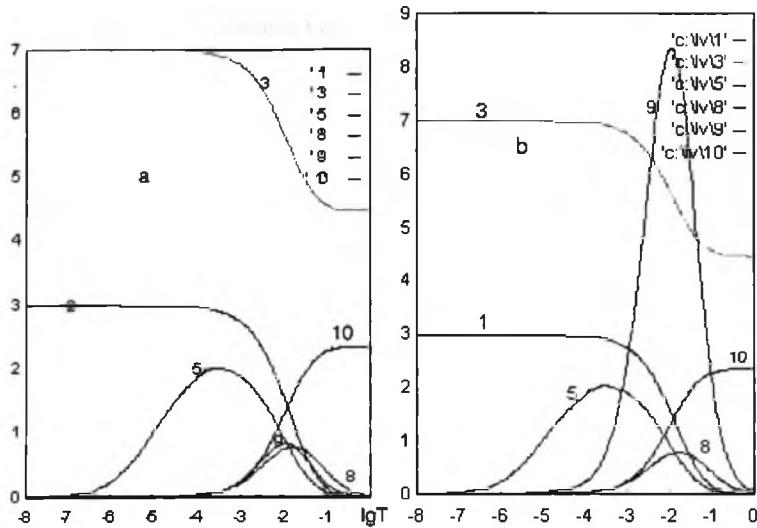
c[8]:=((k8*c[5]+k11*c[9]+k14*c[10])*c[2])/(k9*c[6]+k10*c[1]
+ k12*c[2]+k13);
d_c2:=sqr(k1*c[3]+k3*c[4]+k5*c[7]+(k7+k8)*c[5]+(k11+k18)*c[9]
+k12*c[8]+k14*c[10])+8*k16*c0*(2*k15*c[1]*c0+c[4]*
(k4*c[6]+k6*c[1]+k2)+c[8]*(k9*c[6]+k10*c[1]+k13));
c[2]:=(-(k1*c[3]+k3*c[4]+k5*c[7]+(k7+k8)*c[5]+(k11+k18)*c[9]
+k12*c[8]+k14*c[10])+sqrt(d_c2))/(4*k16*c0);
rg(1,1):rg(3,3):rg(5,7):rg(9,12);
if (ln(t)>dem) then begin dem:=dem+0.05; for kt:=1 to 6 do begin
j:=kt+lan; Writeln(kq[j].ln(t)/2.3026,' ',c[j]);end;end;
end;Writeln(' i3= ',i,'; t3= ',t,'; h3= ',h);
writeln(' KET QUA DUOC GHI FILE: *\1..12 ');
End;
{-----}
BEGIN { CHUONG TRINH CHINH }
lan:=0;writeln(' DANG TINH.....Lan 1 ');
assign(kq[1],'1');assign(kq[2],'2');
assign(kq[3],'3');assign(kq[4],'4');
assign(kq[5],'5');assign(kq[6],'6');
for j:=1 to 6 do rewrite(kq[j]):gd1:gd2:gd3;
for j:=1 to 6 do close(kq[j]):writeln('TINH....Lan 2');
lan:=6; { Vi so file mo cung mot thoi diem bi gioi han }
assign(kq[7],'7');assign(kq[8],'8');assign(kq[9],'9');
assign(kq[10],'10');assign(kq[11],'11');assign(kq[12],'12');
for j:=7 to 12 do rewrite(kq[j]):gd1:gd2:gd3;
for j:=7 to 12 do close(kq[j]);
writeln(' KET THUC. ');readln;
END.

```

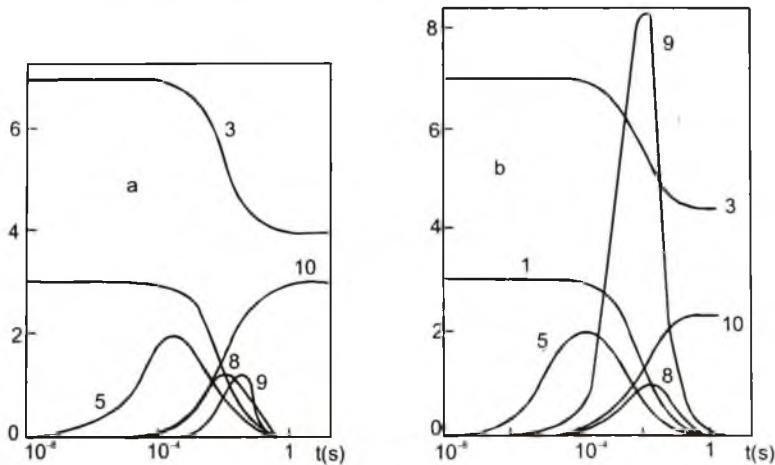


Kết quả:





Sau đây là kết quả thực nghiệm được tra cứu ở tài liệu [1].

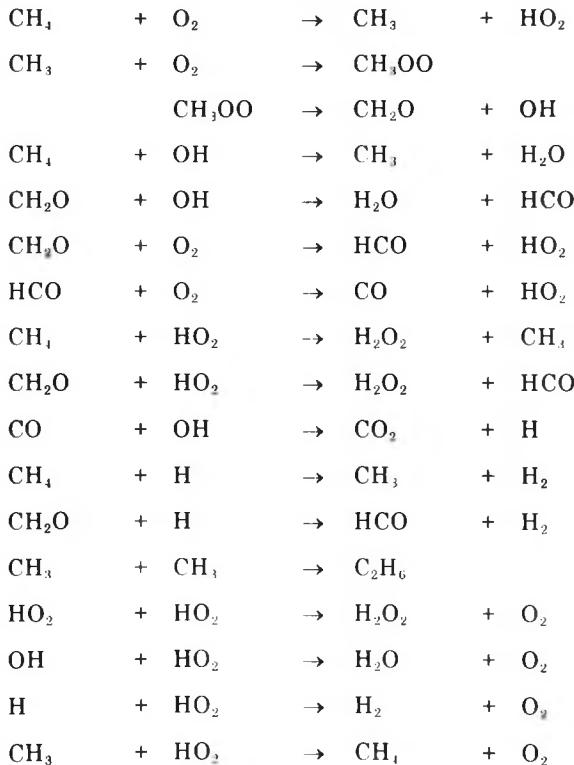


## BÀI TẬP ỨNG DỤNG CHƯƠNG 5

**Bài tập 1:** Hãy xác định cơ chế của phản ứng oxi hoá khí metan và xác định các giá trị nồng độ tức thời của các cấu tử tham gia phản ứng nói trên ở các thời điểm  $t = 10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$  và  $10^{-3}$  giây.

**Gợi ý:**

Cơ chế của phản ứng được giả định như sau: [1]:



Để tiện cho việc lập hệ phương trình vi phân có thể dùng các ký hiệu  $C_j$  ( $j = 1, \dots, 15$ ) để chỉ các nồng độ các cấu tử tham gia vào phản ứng:

Cấu tử	Kí hiệu nồng độ	Cấu tử	Kí hiệu nồng độ
CH <sub>4</sub>	C <sub>1</sub>	HCO	C <sub>9</sub>
O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	CO	C <sub>10</sub>
CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>11</sub>
HO <sub>2</sub>	C <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>12</sub>
CH <sub>3</sub> OO	C <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>13</sub>
CH <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub>	H	C <sub>14</sub>
OH	C <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>15</sub>
H <sub>2</sub> O	C <sub>8</sub>		

Hệ phương trình vi phân tương ứng với cơ chế giả định nói trên là:

$$\frac{dC_1}{dt} = -C_1 \cdot (k_1 \cdot C_2 + k_4 \cdot C_7 + k_8 \cdot C_4 + k_{11} \cdot C_{14}) + k_{17} \cdot C_3 \cdot C_4;$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_2}{dt} &= -C_2 \cdot (k_1 \cdot C_1 + k_2 \cdot C_3 + k_6 \cdot C_6 + k_7 \cdot C_9) + k_{14} \cdot C_4 \cdot C_4 + k_{15} \cdot C_4 \cdot C_7 \\ &\quad + k_{16} \cdot C_4 \cdot C_{14} + k_{17} \cdot C_3 \cdot C_4; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_3}{dt} &= -C_3 \cdot (k_2 \cdot C_2 + 2 \cdot k_{13} \cdot C_3 + k_{17} \cdot C_4) + k_1 \cdot C_1 \cdot C_2 + k_4 \cdot C_1 \cdot C_7 + k_8 \cdot C_1 \cdot C_4 \\ &\quad + k_{11} \cdot C_1 \cdot C_{14}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_4}{dt} &= -C_4 \cdot (k_8 \cdot C_1 + k_9 \cdot C_6 + 2 \cdot k_{14} \cdot C_4 + k_{15} \cdot C_7 + k_{16} \cdot C_{14} + k_{17} \cdot C_3) \\ &\quad + k_1 \cdot C_1 \cdot C_2 + k_6 \cdot C_2 \cdot C_6 + k_7 \cdot C_2 \cdot C_9; \end{aligned}$$

$$\frac{dC_5}{dt} = -k_3 \cdot C_5 + k_2 \cdot C_2 \cdot C_3;$$

$$\frac{dC_6}{dt} = -C_6 \cdot (k_5 \cdot C_7 + k_6 \cdot C_2 + k_9 \cdot C_4 + k_{12} \cdot C_{14}) + k_3 \cdot C_5;$$

$$\frac{dC_7}{dt} = -C_7 \cdot (k_4 \cdot C_1 + k_5 \cdot C_6 + k_{10} \cdot C_{10} + k_{15} \cdot C_4) + k_3 \cdot C_5;$$

$$\frac{dC_8}{dt} = k_4 \cdot C_1 \cdot C_7 + k_5 \cdot C_6 \cdot C_7 + k_{15} \cdot C_4 \cdot C_7;$$

$$\frac{dC_9}{dt} = -k_7 \cdot C_2 \cdot C_9 + k_5 \cdot C_6 \cdot C_7 + k_6 \cdot C_2 \cdot C_6 + k_9 \cdot C_4 \cdot C_6 + k_{12} \cdot C_6 \cdot C_{14};$$

$$\frac{dC_{10}}{dt} = -k_{10} \cdot C_7 \cdot C_{10} + k_7 \cdot C_2 \cdot C_9;$$

$$\frac{dC_{11}}{dt} = k_8 \cdot C_1 \cdot C_4 + k_9 \cdot C_4 \cdot C_6 + k_{14} \cdot C_4 \cdot C_4;$$

$$\frac{dC_{12}}{dt} = k_{11} \cdot C_1 \cdot C_{14} + k_{12} \cdot C_{14} \cdot C_6 + k_{16} \cdot C_4 \cdot C_{14};$$

$$\frac{dC_{13}}{dt} = k_{10} \cdot C_7 \cdot C_{10};$$

$$\frac{dC_{14}}{dt} = -C_{14} \cdot (k_{11} \cdot C_1 + k_{12} \cdot C_6 + k_{16} \cdot C_4) + k_{10} \cdot C_7 \cdot C_{10};$$

$$\frac{dC_{15}}{dt} = k_{13} \cdot C_3 \cdot C_3;$$

trong đó các giá trị hằng số tốc độ được cho ở bảng sau:

i	Biểu thức tính $k_i$	Giá trị $k_i$ ở 1000K
1	$10^{11} \exp(-55000/RT)$	$9.5227791 \cdot 10^{-2}$
2	$10^8$	$10^8$
3	$10^{13} \exp(-20000/RT)$	$4.2524708 \cdot 10^{-8}$
4	$10^{11} \exp(-8500/RT)$	$1.3873069 \cdot 10^{-9}$
5	$10^{12} \exp(-6300/RT)$	$4.1978027 \cdot 10^{-10}$
6	$10^{11} \exp(-32000/RT)$	$1.0135056 \cdot 10^{-4}$
7	$10^8$	$10^8$
8	$10^{11} \exp(-19750/RT)$	$4.8226232 \cdot 10^{-6}$
9	$10^{11} \exp(-8500/RT)$	$1.3873069 \cdot 10^{-9}$
10	$10^{11} \exp(-7000/RT)$	$2.9513755 \cdot 10^{-5}$
11	$1.5 \cdot 10^{10} \exp(-11200/RT)$	$5.347249 \cdot 10^{-7}$
12	$4 \cdot 10^8 \exp(-2000/RT)$	$1.4619217 \cdot 10^{-8}$

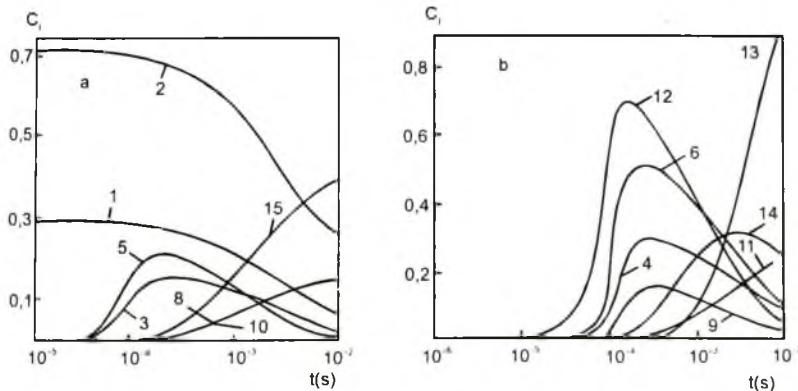
i	Biểu thức tính $k_i$	Giá trị $k_i$ ở 1000K
13	$10^{10}$	$10^{10}$
14	$10^{10}$	$10^{10}$
15	$10^{10}$	$10^{10}$
16	$10^{10}$	$10^{10}$
17	$10^{10}$	$10^{10}$

Dựa vào các hằng số  $k_i$  ta thấy  $C_5, C_7$  sẽ cùng đi vào chế độ chuẩn dừng trước (vì  $k_3$  và  $k_4C_1$  gần bằng nhau), sau đó  $C_3, C_9$  sẽ cùng bước vào chế độ chuẩn dừng (vì  $k_2C_2$  và  $k_7C_2$  gần bằng nhau). Với  $C_1^0 : C_2^0 = 0,29 : 0,71$ .

Từ những dữ liệu trên, hãy lập chương trình để tích phân hệ phương trình vi phân nói trên và so sánh với kết quả thực nghiệm được vẽ trên đồ thị kê ở phía dưới (với mục đích khẳng định cơ chế đã giả định là đúng).

Nồng độ tức thời của các yếu tố ở các thời điểm khác nhau có thể nhận được từ việc giải hệ phương trình vi phân nói trên.

### Kết quả:



a) 1-[CH<sub>4</sub>]; 2-[O<sub>2</sub>]; 3-10<sup>3</sup>[CH<sub>3</sub>]; 5-10<sup>7</sup>[CH<sub>3</sub>OO]; 8-[H<sub>2</sub>O]; 10-[CO]; 15-10<sup>2</sup>[C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>].

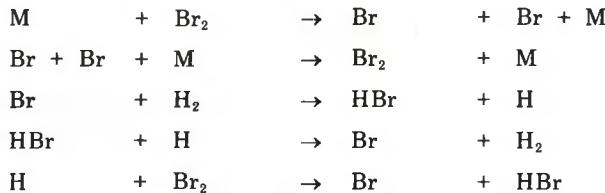
b) 4-10<sup>3</sup>[HO<sub>2</sub>]; 6-10<sup>2</sup>[CH<sub>2</sub>O]; 7-10<sup>5</sup> [OH]; 9-10<sup>3</sup>[HCO];

11-[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]; 12-10 [H<sub>2</sub>]; 13-10[CO<sub>2</sub>]; 14-10<sup>4</sup>[H]

Nồng độ tức thời của các câu từ tại một số thời điểm như sau:

thoi gian: 1e-4	thoi gian: 5e-4
$Lg(Cx1) = -5.72842230141995E-0001$	$Lg(Cx1) = -7.13481860114879E-0001$
$Lg(Cx2) = -1.75460083886733E-0001$	$Lg(Cx2) = -2.84475170189227E-0001$
$Lg(Cx3) = -5.46460647014323E+0000$	$Lg(Cx3) = -5.54976714949153E+0000$
$Lg(Cx4) = -4.38758169161406E+0000$	$Lg(Cx4) = -4.49610054454355E+0000$
$Lg(Cx5) = -6.26870195006621E+0000$	$Lg(Cx5) = -6.46287778077879E+0000$
$Lg(Cx6) = -2.54973674729864E+0000$	$Lg(Cx6) = -2.61399821307679E+0000$
$Lg(Cx7) = -6.37642557188623E+0000$	$Lg(Cx7) = -6.60609728247801E+0000$
$Lg(Cx8) = -1.66697876003529E+0000$	$Lg(Cx8) = -1.11247892917824E+0000$
$Lg(Cx9) = -5.46329771717642E+0000$	$Lg(Cx9) = -5.54666934515806E+0000$
$Lg(Cx10) = -1.72801321225254E+0000$	$Lg(Cx10) = -1.12639826645522E+0000$
$Lg(Cx11) = -1.70446467567909E+0000$	$Lg(Cx11) = -1.02653163031549E+0000$
$Lg(Cx12) = -2.98081322040195E+0000$	$Lg(Cx12) = -1.71488762352512E+0000$
$Lg(Cx13) = -2.98017641627421E+0000$	$Lg(Cx13) = -1.71477593168120E+0000$
$Lg(Cx14) = -5.81427322091408E+0000$	$Lg(Cx14) = -5.30459462694607E+0000$
$Lg(Cx15) = -4.94166577332498E+0000$	$Lg(Cx15) = -4.29484885019874E+0000$
thoi gian: 1e-3	
$Lg(Cx1) = -8.64884985529880E-0001$	$Lg(Cx2) = -3.92353352524879E-0001$
$Lg(Cx3) = -5.66610573003820E+0000$	$Lg(Cx4) = -4.61208375383643E+0000$
$Lg(Cx5) = -6.68709613161375E+0000$	$Lg(Cx6) = -2.70888317005258E+0000$
$Lg(Cx7) = -6.82564069115216E+0000$	$Lg(Cx8) = -9.66029029520543E-0001$
$Lg(Cx9) = -5.66193100286465E+0000$	$Lg(Cx10) = -9.73960283831572E-0001$
$Lg(Cx11) = -8.19708965524606E-0001$	$Lg(Cx12) = -1.34488071365748E+0000$
$Lg(Cx13) = -1.34482325418064E+0000$	$Lg(Cx14) = -5.22327462742586E+0000$
$Lg(Cx15) = -4.08896442050601E+0000$	

**Bài tập 2:** Cho cơ chế của phản ứng hình thành HBr là:



với các hằng số tốc độ được cho ở bảng sau:

i	Biểu thức tính $k_i$	Giá trị $k_i$ ở 1000K
1	$1.1 \cdot 10^9 \cdot T^{1/2} \cdot \text{sqr}(D_{0(Br_2)}/RT) \cdot \exp(-D_{0(Br_2)}/RT)$	9.5069283526E+00
2	$3.6 \cdot 10^6 \cdot \text{sqr}(D_{0(Br)}/RT) \cdot [1 - \exp(-D_{0(Br)}/RT)]$	1.8822127626E+09
3	$A_i \cdot \exp(-E_i/RT)$	9.1808229725E+06
4	$A_i \cdot \exp(-E_i/RT)$	1.6477629377E+10
5	$A_i \cdot \exp(-E_i/RT)$	1.3647721337E+11

Chất M có nồng độ  $C_0$  được tính bằng phương trình

$$C_0 = \frac{T_0}{(T.V)} = \frac{273}{1000 \cdot 2,24} = 0.0121875 \text{ (mol/l)}.$$

Để tiện cho việc lập hệ phương trình vì phân tử có thể dùng kí hiệu  $C_j$  ( $j = 1..5$ ) để chỉ các nồng độ của các cấu tử tham gia hệ phản ứng như sau:

Chất	Br <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Br	H	HBr
Nồng độ	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$

Dựa vào các thông số  $k$ , ta thấy  $C_4$  sẽ đi vào chế độ chuẩn dừng trước,  $C_3$  bước vào chế độ chuẩn dừng sau. Với  $C_1^0 : C_2^0 = 0,3 : 0,7$ .

Hãy thiết lập hệ phương trình vi phân mô tả cơ chế nói trên rồi giải để tìm các giá trị nồng độ tức thời của các cấu tử  $C_j$  ở các thời điểm  $t = 10^{-3}; 5.10^{-3}; 10^{-2}$  giây.

## **Tài liệu tham khảo chương 5**

- [1] Л. С. ПОЛАК. ПРИМЕНЕНИЕ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ МАТЕМАТИКИ В ХИМИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ. "НАУКА", МОСКВА, 1969.
- [2] Snow R.H.-J.Phys. Chem. 7. 2780 (1966).
- [3] Trần Vinh Quý, Nguyễn Mạnh An. *Tích phân số hệ phương trình vi phân động hóa mô tả cơ chế của các phản ứng hóa học phức tạp*. "Báo cáo toàn văn Hội nghị Khoa học kỉ niệm 20 năm thành lập Viện Công nghệ Thông tin", Hà Nội, 5–6 tháng 12 năm 1996 (trang 343).
- [4] Hoàng Hữu Đường. *Phương trình vi phân*. NXB "ĐHTHCN", Hà Nội, 1975 (tr.324).

## **Chương 6**

# **ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG ĐƠN PHÂN TỬ. LÍ THUYẾT RRKM<sup>(\*)</sup>**

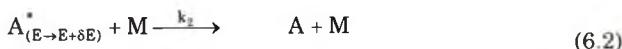
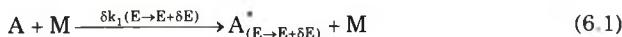
### **MỞ ĐẦU**

Trước đây người ta cho rằng các phản ứng đơn phân tử là phản ứng bậc một. Tuy nhiên, thực nghiệm đã chứng minh rằng các phản ứng này chỉ tuân theo định luật động học bậc nhất ở áp suất cao, còn ở các giá trị áp suất khác thì điều này không còn đúng nữa (nó có thể là bậc hai, bậc không nguyên giữa một và hai). Vậy vấn đề đặt ra là phải nghiên cứu phản ứng đơn phân tử ở miền áp suất thấp và trung gian. Ngay từ những năm đầu của thế kỉ XX, các nhà khoa học đã cố gắng xây dựng các mô hình lí thuyết để giải quyết vấn đề này. Quá trình phát triển của lí thuyết phản ứng đơn phân tử kéo dài và có nhiều nghiên cứu, nhiều công trình nối tiếp nhau ra đời như các lí thuyết: Slater, Hinshelwood, Lindermann, RRK, nhưng lí thuyết RRKM đặt cơ sở trên quan điểm Cơ học thống kê đã cho kết quả phù hợp với thực nghiệm hơn cả.

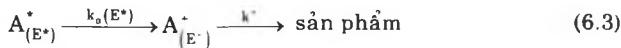
#### **VI.1. CƠ SỞ CỦA LÍ THUYẾT RRKM**

##### **1. Mô hình của lí thuyết RRKM**

Lí thuyết RRKM (lấy các chữ đầu của tên bốn nhà bác học Rice, Ramsperger, Kassel, Marcus) là lí thuyết Cơ học thống kê về phản ứng đơn phân tử, nó quan niệm cơ chế phản ứng này gồm ba giai đoạn được mô tả bằng sơ đồ dưới đây:



\* Đây là lí thuyết rất nổi tiếng của động hóa học: RRKM là các chữ cái đầu tiên của tên bốn nhà bác học: Rice, Ramsperger, Kassel, Marcus.



trong đó:

Giai đoạn (1) là quá trình hoạt hoá phân tử chất phản ứng A bởi tác nhân M, mà sản phẩm của nó là phân tử hoạt hoá A\* có năng lượng tức thì E\* lớn hơn năng lượng tối hạn E<sub>o</sub>, nghĩa là, có đủ năng lượng tiến vào phản ứng, và hằng số tốc độ k<sub>1</sub> phụ thuộc vào năng lượng E\* của phân tử hoạt hoá A\*;

Giai đoạn (2) là quá trình giải hoạt hoá phân tử hoạt hoá A\* khi va chạm với phân tử tác nhân M, hằng số tốc độ k<sub>2</sub> của quá trình này được đặt trực tiếp bằng số va chạm Z hay λZ ( $\lambda$  là hiệu suất va chạm):

Giai đoạn (3) là giai đoạn chuyển hoá phân tử hoạt hoá A\* thành sản phẩm, thông qua sự hình thành một phân tử trung gian A\* – phức hoạt động, mà sự đưa ra nó bởi M. R. Marcus là một đề xuất mới làm cho lí thuyết phản ứng đơn phân tử RRKM trở nên hiệu quả hơn hẳn các lí thuyết tồn tại trước đó, và hằng số tốc độ của quá trình hình thành nó k<sub>a</sub>(E\*) được tính dựa vào thuyết tốc độ tuyệt đối.

Vận dụng tính dừng ( $\frac{d[A^*]}{dt} = 0$ ) hay tốc độ hình thành (trong giai đoạn (1)) bằng tốc độ mất đi (trong giai đoạn (2) và (3)) của nồng độ A\* ta có:

$$\delta k_1[A].[M] = k_2[A^*].[M] + k_a[A^*] = [A^*].(k_2[M] + k_a)$$

suy ra:

$$[A^*] = \frac{\delta k_1[A].[M]}{k_2[M] + k_a}$$

Tốc độ hình thành sản phẩm:

$$v = \frac{d[A]}{dt} = k_a[A^*] = \frac{k_a \delta k_1[A].[M]}{k_2[M] + k_a} = \frac{k_a \cdot (\delta k_1 / k_2) \cdot [A]}{1 + k_a / k_2[M]} \quad (6.4)$$

Khi áp suất của hệ vô cùng lớn thì phản ứng là bậc một, hằng số tốc độ (được kí hiệu là k<sub>uni</sub>) sẽ được xác định bằng biểu thức:

$$k_{uni} = -\frac{1}{[A]} \frac{d[A]}{dt} = \frac{k_a(\delta k_1 / k_2)}{1 + k_a / k_2[M]}. \quad (6.5)$$

Sau khi kể đến sự phụ thuộc của tốc độ giai đoạn (1) vào năng lượng tức là tích phân biểu thức (6.5) theo năng lượng, ta có:

$$k_{uni} = -\frac{1}{[A]} \frac{d[A]}{dt} = \int_{E^* = E_0}^* \frac{k_a(E^*) \delta k_{1(E^* \rightarrow E^* + \delta E^*)} / k_2}{1 + k_a(E^*) / k_2[M]}. \quad (6.6)$$

## 2. Biểu thức của $\delta k_{1(E^* \rightarrow E^* + \delta E^*)} / k_2$

$\delta k_{1(E^* \rightarrow E^* + \delta E^*)} / k_2$  là hằng số cân bằng của quá trình thuận nghịch hoạt hoá (1) và giải hoạt hoá (2), mà trong đó phân tử A được hoạt hoá bằng nhiệt trong khoảng năng lượng nhỏ từ  $E^*$  đến  $E^* + \delta E^*$ . Lúc này, hằng số cân bằng theo Cơ học thống kê được biểu thị là:

$$\frac{Q(A^*_{(E^* \rightarrow E^* + \delta E^*)})}{Q(A)} \quad (6.7)$$

trong đó, Q là tổng thống kê, hàm  $Q(A)$  (sau này gọi là  $Q_0$ ) là tổng thống kê của tất cả các bậc tự do của phân tử A ứng với cả chuyển động dao động lẫn quay nội của phân tử; hàm  $Q(A^*_{(E^* \rightarrow E^* + \delta E^*)})$  là tổng thống kê của phân tử  $A^*$  có năng lượng tức thì trong khoảng năng lượng hẹp  $E^* \rightarrow E^* + \delta E^*$  tức là

$$Q = \sum_i g_i \exp(-E_i/kT). \quad (6.8)$$

Khi  $\delta E^*$  nhỏ thì  $\exp(-E/kT) = \exp(-E^*/kT)$ . Do đó, ta có

$$\begin{aligned} Q(A^*_{(E^* \rightarrow E^* + \delta E^*)}) &= \left( \sum_{E^* \rightarrow E^* + \delta E^*} g_i \right) \exp(-E^*/kT) \\ &= N^*(E^*) \delta E^* \exp(-E^*/kT) \end{aligned} \quad (6.9)$$

trong đó,  $\sum g_i$  là số trạng thái lượng tử của  $A^*$  trong khoảng năng lượng từ

$E^*$  đến  $E^* + \delta E^*$ , đã được thay bằng  $N^*(E^*)\delta E^*$ . Như vậy,  $N^*(E^*)$  là mật độ trạng thái lượng tử hoặc số trạng thái lượng tử của một đơn vị năng lượng ở gần giá trị  $E^*$ .

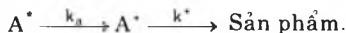
Khi đó chia (6.9) cho  $Q(A)$  ( $\equiv Q_2$ ) nhận được kết quả:

$$\frac{\delta k_{1(E^* \rightarrow E^* + \delta E^*)}}{k_2} = \frac{N^*(E^*) \exp(-E^*/kT)}{Q_2} \delta E^*. \quad (6.10)$$

### 3. Biểu thức của $k_a(E^*)$

Hàng số tốc độ  $k_a(E^*)$  của quá trình hình thành các phức hoạt động từ các phân tử hoạt hoá  $A^+$  (bước một của giai đoạn (3)) với năng lượng tức thì  $E^*$  nhận được khi áp dụng phương pháp nồng độ dừng cho  $A^+$ , mà việc tính toán nó được trình bày cụ thể dưới đây:

Đối với các mức năng lượng đã cho bắt đầu giai đoạn (3) có thể viết ở dạng:



#### 3.1. Tính $k_a(E^*)$

Áp dụng phương pháp nồng độ dừng ta có  $k_a[A^+] = k^*[A^+]$ , như vậy:

$$k_a(E^*) = k^* \left( \begin{array}{c} \overrightarrow{[A^+]} \\ \overrightarrow{[A^*]} \end{array} \right)_{\substack{\text{nồng độ dừng}}} = \frac{1}{2} k^* \left( \begin{array}{c} [A^+] \\ [A^*] \end{array} \right)_{\text{CB}}. \quad (6.11)$$

Khi chứng minh công thức (6.11) cũng giống như trong thuyết tốc độ tuyệt đối, chúng ta đưa ra giả thiết rằng nồng độ dừng  $[A^+]$  của các phức, mà trong thời gian phản ứng đã vượt qua hàng rào về phía sản phẩm thì cũng chính là nồng độ, mà nồng độ này có thể có khi thiết lập cân bằng giữa  $A^+$  và  $A^*$ . Ở trạng thái cân bằng thì nồng độ các phức đó bằng một nửa nồng độ toàn phần của các phức, và bởi vì  $[A^+]$  ở đây kí hiệu nồng độ toàn phần, nên xuất hiện thừa số  $\frac{1}{2}$  trong công thức (6.11).

Giai đoạn (3) có thể biểu thị ở dạng tổng của các phần góp tương ứng từ các phức khác nhau như sau:

$$A^*(E^*) \xrightarrow{k_a(E_{vr}^*, x)} A^+(E_{vr}^+, x) \xrightarrow{k^+(x)} \text{Sản phẩm} \quad (6.12)$$

và

$$k_a(E^*) = \sum_{E_{vr}=0}^{E^*} \frac{1}{2} k^+(x) \left( \frac{[A^+(E_{vr}^+, x)]}{A^*(E^*)} \right)_{CB}$$

trong đó,  $E^* = E_0 + E^+$  và năng lượng tịnh tiến dọc theo toạ độ phản ứng  $x = E^+ - E_{vr}^+$ ; hằng số tốc độ  $k^+$  chỉ phụ thuộc vào  $x$  và được ký hiệu là  $k^+(x)$ .

### 3.2. Tính $k^+(x)$

Sự phân rã của phức hoạt động thành sản phẩm được xem xét như là sự dịch chuyển của hạt có khối lượng  $\mu$  trong hình hộp một chiều, độ dài  $\delta$  trên đỉnh của hàng rào năng lượng xác định phức hoạt động. Nếu  $x$  là năng lượng theo toạ độ phản ứng thì tốc độ của sự di chuyển bằng

$$\left(\frac{2x}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \text{ và thời gian đi qua hình hộp bởi hạt khối lượng } \mu \text{ bằng } \frac{\delta}{\left(\frac{2x}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}}.$$

Lúc đó, hằng số tốc độ di chuyển qua hàng rào là:

$$k^+(x) = \frac{\left(\frac{2x}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}}{\delta} = \left(\frac{2x}{\mu\delta^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

#### c. Tính $\left(\frac{[A^+]}{[A^*]}\right)_{CB}$

Tỉ lệ nồng độ cân bằng  $\left(\frac{[A^+]}{[A^*]}\right)_{CB}$  được tính như là tỉ lệ của các tổng thống kê của phức và của phân tử hoạt hóa  $\frac{Q(A^+)}{Q(A^*)}$  với năng lượng được

tính từ mức chung ứng với năng lượng của phân tử A. Do cả hai hệ nghiên cứu có năng lượng trong khoảng nhỏ  $E^* \rightarrow E^+ + \delta E^*$  nên

$$Q = \left( \sum g_i \right) \exp \left( \frac{-E^*}{kT} \right)$$

với  $\sum g_i$  là số trạng thái lượng tử trong khoảng năng lượng này, và

$$\frac{Q(A^*)}{Q(A^*)} = \frac{\sum g_i^*}{\sum g_i^*}.$$

Số trạng thái lượng tử của phức hoạt động trong khoảng năng lượng  $E^* \rightarrow E^* + \delta E^*$  có thể kí hiệu là  $N^*(E^*)\delta E^*$  hoặc  $N^*(E^*)\delta E^*$  hoặc là  $N^*(E^*)\delta E^*$  vì từ  $E^*$  và  $\delta E^*$  có thể xác định  $E^* = E^* - E_0$ , do vậy

$$\left( \frac{[A^*]}{[A^*]} \right)_{CB} = \frac{\sum g_i^*}{\sum g_i^*} = \frac{N^*(E^*)}{N^*(E^*)}$$

Do  $E^*$  được phân chia thành năng lượng quay – dao động  $E_{vr}^*$  và năng lượng x nên lúc này mật độ trạng thái được kí hiệu là  $N^*(E_{vr}^*, x)$  để tránh nhầm lẫn với mật độ trạng thái toàn phần  $N^*(E^*)$ .

$N^*(E_{vr}^*, x)$  có thể khai triển thành các số hạng phụ thuộc vào  $E_{vr}^*$  và x như sau:

-  $P(E_{vr}^*)$  là số trạng thái lượng tử quay – dao động của  $A^*$  với năng lượng tức thì  $E_{vr}^*$ .

-  $N_{rc}^*(x)\delta x$  là số trạng thái lượng tử của  $A^*$  đổi với chuyên động tịnh tiến dọc theo toạ độ phản ứng có năng lượng nằm trong khoảng  $x \rightarrow x + \delta x$ .

Số trạng thái toàn phần trong khoảng năng lượng  $\delta x$  được cho bởi  $N_{rc}^*(E_{vr}^*, x)\delta x$  do đó:

$$N_{rc}^*(E_{vr}^*, x) = P(E_{vr}^*) \cdot N_{rc}^*(x) \quad (6.14)$$

Như vậy, ta được

$$\left( \frac{[A^*(E_{vr}^*, x)]}{[A^*(E^*)]} \right)_{CB} = \frac{P(E_{vr}^*) \cdot N_{rc}^*(x)}{N^*(E^*)}. \quad (6.15)$$

### 3.4. Tính $N_{rc}^*(x)$

Sự xem xét chuyển động tịnh tiến của hạt có khối lượng  $\mu$  trong hình hộp có độ dài  $\delta$  dẫn đến năng lượng được lượng tử hoá. Khi đó năng lượng  $x$  của mức  $n$  được xác định theo công thức:

$$x = \frac{n^2 h^2}{8\mu\delta^2}$$

Vì vậy số trạng thái lượng tử  $n$  bằng  $(8\mu\delta^2 \cdot x/h^2)^{1/2}$ . Vậy ta có

$$N_{rc}^*(x) = \frac{dn}{dx} = \left( \frac{2\mu\delta^2}{h^2 x} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (6.16)$$

### 3.5. Kết quả tính $k_a(E^*)$

Đặt các công thức (6.13), (6.15), (6.16) vào công thức (6.11) ta nhận được:

$$\begin{aligned} k_a(E^*) &= \sum_{E_{vr}=0}^{E^*} \frac{1}{2} \left( \frac{2x}{\mu\delta^2} \right)^{1/2} \cdot \frac{P(E_{vr}^*) \cdot (2\mu\delta^2 / h^2 x)^{1/2}}{N^*(E^*)} \\ &= \sum_{E_{vr}=0}^{E^*} \frac{P(E_{vr}^*)}{h N^*(E^*)} \end{aligned} \quad (6.17)$$

Cuối cùng ta được:

$$k_a(E^*) = \frac{1}{h N^*(E^*)} \sum_{E_{vr}=0}^{E^*} P(E_{vr}^*). \quad (6.18)$$

Người ta đã đưa ra hai cải tiến đối với cách tính  $k_a(E^*)$ , đó là:

- Nếu kể đến các phép quay đoạn nhiệt thì cần phải nhân (6.18) lên một thừa số  $\frac{Q_1^+}{Q_1}$  trong đó  $Q_1^+$  và  $Q_1$  là các tổng thống kê của các phép quay đoạn nhiệt lần lượt trong phức hoạt động và trong phân tử A.
- Cải tiến thứ hai để cập đến khả năng phản ứng có thể xảy ra theo một vài con đường khác nhau nhưng tương đương về mặt nhiệt động học.

Số con đường như vậy được gọi là thừa số thông kê  $L^*$ .

Như vậy, biểu thức cuối cùng của  $k_a(E)$  có dạng:

$$k_a(E^*) = L^* \frac{Q_1^*}{Q_1} \frac{1}{hN^*(E^*)} \sum_{E_{vr}=0}^{E^*} P(E_{vr}^*) = L^* \frac{Q_1^*}{Q_1} \frac{\sum P(E_{vr}^*)}{hN^*(E^*)} \quad (6.19)$$

Nếu không đòi hỏi sự nghiên cứu chặt chẽ hơn các phép quay đoạn nhiệt thì phương trình này là biểu thức thường được sử dụng để tính hằng số  $k_a(E)$  của thuyết RRKM.

#### 4. Biểu thức của $k_{uni}$ theo lí thuyết RRKM

Khi đặt các công thức (6.10) và (6.19) vào phương trình (6.6), ta nhận được hằng số tốc độ bậc nhất  $k_{uni}$ :

$$k_{uni} = \frac{L^* Q_1^*}{Q_1 \cdot h \cdot Q_2} \int_{E^* = E_0}^{\infty} \frac{[\sum P(E_{vr}^*)] \exp(-E^* / kT) dE^*}{1 + k_a(E^*) / k_2[M]}$$

vì  $E^* = E_0 + E^*$ ,  $dE^* = dE^*$  nên ta được:

$$k_{uni} = \frac{L^* Q_1^* \exp(-E_0 / kT)}{h Q_1 Q_2} \int_{E^* = 0}^{\infty} \frac{\left[ \sum_{E_{vr}=0}^{E^*} P(E_{vr}^*) \right] \exp(-E^* / kT) dE^*}{1 + k_a(E_0 + E^*) / k_2[M]} \quad (6.20)$$

trong đó:  $k_a(E_0 + E^*) = \frac{L^* Q_1^*}{h Q_1 N^*(E_0 + E^*)} \sum_{E_{vr}=0}^{E^*} P(E_{vr}^*)$ . (6.21)

Kết quả của phép tổng trong các công thức (6.20) và (6.21) phụ thuộc vào  $E^*$ , nên biểu thức dưới dấu tích phân phụ thuộc vào  $E^*$  và tích phân có thể được tính bằng số để tìm được  $k_{uni}$ . Khi không tính đến những phép quay đoạn nhiệt thì công thức (6.20) có thể được coi là kết quả cơ bản của lí thuyết RRKM đối với  $k_{uni}$ .

#### 5. Giới hạn áp suất cao

Giới hạn áp suất cao dễ dàng nhận được từ công thức (6.20) khi cho  $[M] \rightarrow \infty$ . Lúc đó hằng số tốc độ giả bậc một  $k_{uni}$  trở thành hằng số bậc một thực sự là  $k_x$  và được biểu thị bởi công thức:

$$k_{\infty} = \frac{L^* Q_1^+}{h Q_1 Q_2} \exp(-E_0 / kT) \int_{E^* = 0}^{\infty} \left[ \exp(-E^* / kT) \sum_{E_{vr}^* = 0}^{E^*} P(E_{vr}^*) \right] dE^* \quad (6.22)$$

trong đó  $Q_2$  là tổng thống kê đối với bậc tự do hoạt động của phân tử chất phản ứng A. Bởi vì phép tổng  $\sum P(E_{vr}^*)$  trong (6.22) có thể coi gần

đúng như tích phân  $\int_{E_{vr}^* = 0}^{E^*} P(E_{vr}^*) dE_{vr}^*$  nên tích phân trong (6.22) có thể coi

như tích phân hai lớp. Tích phân này có thể tính được sau khi hoán vị các phép toán lấy tổng và lấy tích phân sao cho miền "lấy tích phân" không thay đổi.

Việc đổi thứ tự phép tích phân và phép lấy tổng (mà vẫn giữ nguyên miền tích phân) sẽ được thực hiện để cho kết quả như sau:

$$k_{\infty} = \frac{L^* Q_1^+}{h Q_1 Q_2} \exp(-E_0 / kT) \sum_{E_{vr}^* = 0}^{\infty} \left[ P(E_{vr}^*) \int_{E^* = E_{vr}^*}^{\infty} \exp(-E^* / kT) dE^* \right] \quad (6.23)$$

Trong công thức (6.23) phép tổng  $\sum P(E_{vr}^*)$  vẫn chưa tính được, còn phép tích phân được tính đơn giản như sau:

$$\int_{E^* = E_{vr}^*}^{\infty} \exp(-E^* / kT) dE^* = \left[ -kT \exp(-E^* / kT) \right]_{E^* = E_{vr}^*}^{\infty} = kT \exp(-E_{vr}^* / kT). \quad (6.24)$$

Sau khi đặt (6.24) vào (6.23) ta nhận được biểu thức:

$$k_{\infty} = \frac{L^* Q_1^+}{h Q_1 Q_2} kT \exp(-E_0 / kT) \sum_{E_{vr}^* = 0}^{\infty} [P(E_{vr}^*) \exp(-E_{vr}^* / kT)]$$

Tổng trong công thức này là tổng thống kê  $Q_2^*$  đối với những chuyển động quay – dao động hoạt hóa của phức hoạt động.

Như vậy, trong giới hạn của những áp suất cao theo lí thuyết RRKM, chúng ta nhận được:

$$k_{\infty} = L^* \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q^+}{Q} \exp(-E_0 / kT). \quad (6.25)$$

trong đó  $Q$  và  $Q^+$  là tổng thống kê quay – dao động toàn phần lần lượt đối với tác nhân và phức hoạt động:  $Q = Q_1 \cdot Q_2$ ;  $Q^+ = Q_1^+ \cdot Q_2^+$ .

## 6. Giới hạn áp suất thấp

Ở áp suất rất thấp, hằng số tốc độ (6.20) bậc nhất trở nên tỉ lệ thuận với áp suất, hằng số tốc độ bậc hai được biểu thị là:

$$k_{\text{bim}} = \lim_{[M] \rightarrow 0} \left( \frac{k_{\text{uni}}}{[M]} \right) = \frac{k_2}{Q_2} \int_{E^* = E_0}^{\infty} N^*(E^*) \exp(-E^*/kT) dE^* = \frac{k_2 Q_2^*}{Q_2} \quad (6.26)$$

trong đó  $Q_2$  là tổng thông kê đôi với phân tử hoạt động. Phương trình (6.26) cũng có thể biểu thị qua tổng thông kê  $Q_2^*$  đôi với phân tử hoạt hoá khi chọn trạng thái cơ bản của  $A^*$  là gốc quy chiếu năng lượng, khi đó ta có:

$$Q_2^* = Q_2 \exp(E_0/kT)$$

và do vậy:

$$k_{\text{bim}} = \frac{Q_2^*}{Q_2} k_2 \exp(-E_0/kT). \quad (6.27)$$

## 7. Những thừa số thống kê

Thường xảy ra là có một vài con đường chuyển từ phân tử tác nhân đến sản phẩm khác nhau về mặt vật lí nhưng hoàn toàn tương đồng với nhau theo quan điểm tính toán tốc độ. Những con đường phản ứng như thế bao hàm các phức hoạt động, mà những phức này là đồng phân hình học hoặc quang học. Nếu vẽ ra những giản đồ cấu trúc chỉ ra chuyển động của những nguyên tử khác nhau trong quá trình phản ứng thì những giản đồ đối với những con đường khác nhau cũng sẽ là đồng phân về mặt hình học hoặc quang học. Trong trường hợp này, tốc độ được tính phải tăng lên một thừa số tương ứng (gọi là thừa số thống kê hoặc bậc suy biến của con đường phản ứng). Thừa số này ở đây được kí hiệu là  $L^*$ . Trong lí thuyết tốc độ tuyệt đối, thừa số này thường được rút ra từ tỉ số  $\sigma/\sigma^*$  của số đối xứng của những phép quay (cả quay nội lẫn phép quay của phân tử như một khối toàn thể) của  $A$  và  $A^*$ . Do vậy, có thể viết:

$$k_x = \frac{\sigma}{\sigma^*} \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q^*}{Q} \exp(-E_0/kT).$$

trong đó thừa số thống kê bao hàm số đối xứng và thừa số thống kê ứng với  $\sigma/\sigma^*$ .

### 8. Số trạng thái $\sum_{E_v=0}^E P(E_v)$

Bậc suy biến  $P(E_v)$  bằng số các trạng thái lượng tử dao động với năng lượng dao động  $E_v$ . Do vậy,  $\sum_{E_v=0}^E P(E_v)$  ứng với số trạng thái toàn phần với năng lượng không vượt quá  $E$ .  $\sum_{E_v=0}^E P(E_v)$  chỉ phụ thuộc vào năng lượng toàn phần  $E$ , do vậy thường sử dụng kí hiệu rút gọn  $\sum P(E_v)$ , hoặc kí hiệu là  $W(E)$ .

$$W(E) = \sum_{E_n=0}^E P(E_n)$$

trong đó  $E_n$  và  $P(E_n)$  là các mức năng lượng và bậc suy biến tương ứng.

### 9. Mật độ các trạng thái lượng tử $N(E)$

$N(E)$  là mật độ trạng thái lượng tử hoặc số trạng thái lượng tử trên một đơn vị của khoảng năng lượng  $E$ . Mật độ này bằng đạo hàm của  $\Sigma P(E_v)$  theo  $E$ . Số trạng thái lượng tử của hệ bất kì trong khoảng năng lượng nhỏ từ  $E$  đến  $E + \delta E$  bằng số trạng thái của tất cả những giá trị năng lượng đến  $E + \delta E$  trừ đi số trạng thái ở tất cả những giá trị năng lượng đến  $E$ , nghĩa là:

$$\sum_{E_n=0}^{E+\delta E} P(E_n) - \sum_{E_n=0}^E P(E_n) \quad \text{hoặc} \quad W(E + \delta E) - W(E).$$

Nếu  $\delta E$  khá nhỏ thì số trạng thái này cũng được biểu thị như là  $N(E)\delta E$ , và do vậy  $N(E)$  được xác định theo công thức:

$$N(E) = \lim_{\delta E \rightarrow 0} \left( \frac{W(E + \delta E) - W(E)}{\delta E} \right) = \frac{d}{dE} W(E) \equiv \frac{d}{dE} \sum_{E_n=0}^E P(E_n). \quad (6.28)$$

## VI.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP TÍNH SỐ TRẠNG THÁI LƯỢNG TỪ $\sum P(E_v^+)$

### 1. Sự tính toán trực tiếp các trạng thái dao động

Để tính trực tiếp số trạng thái lượng tử, các phân tử đã được xem là những bộ các dao động tử điều hoà đơn giản. Khi đó, số trạng thái lượng tử dao động có thể tính một cách trực tiếp theo nguyên tắc nâng lượng tử của phân tử bằng tổng năng lượng của các dao động tử, với điều kiện năng lượng tử của phân tử nhỏ hơn hoặc bằng giới hạn năng lượng  $E$  nào đó mà ta xét trong từng trường hợp cụ thể.

Đầu tiên ta minh họa phương pháp tính trực tiếp này trên ví dụ rất đơn giản của phân tử  $\text{SO}_2$  là phân tử chỉ có  $(3 \times 3) - 6 = 3$  bậc tự do dao động ở những năng lượng tử thì không vượt quá  $10\text{kcal/mol}$ . Những tần số dao động của phân tử có những giá trị  $1361, 1151$  và  $524\text{cm}^{-1}$  (các giá trị năng lượng của các lượng tử tương ứng bằng  $3.891; 3.291$  và  $1.498\text{kcal/mol}$ ). Nếu các số lượng tử đối với ba dao động chuẩn bằng  $v_1, v_2, v_3$  thì năng lượng dao động tử là  $(3.891v_1 + 3.291v_2 + 1.498v_3)\text{kcal/mol}$ .

Việc tính toán có thể được phân chia thành hai giai đoạn. Trong *giai đoạn thứ nhất* (xem Bảng 6.1) bao hàm một cách hệ thống tất cả những tổ hợp khả dĩ của các số lượng tử, mà đối với chúng năng lượng dao động toàn phần nhỏ hơn giới hạn đòi hỏi  $10\text{kcal/mol}$ . Lúc này ta bắt đầu từ những trạng thái cơ bản của tất cả những dao động tử sau đó dần dần tăng năng lượng của dao động tử thứ ba cho đến khi đạt tới giá trị lớn hơn  $10\text{kcal/mol}$  đồng thời ghi năng lượng toàn phần trên mỗi bước. Sau đó kích thích dao động tử thứ hai lên một lượng tử ( $v_2 = 1$ ) và quá trình tăng lại được lặp lại lần nữa đối với  $v_3$ , bắt đầu từ  $v_3 = 0$ . Khi  $E_v$  lại lần nữa lớn hơn  $10\text{kcal/mol}$  ( $E_v > 10\text{kcal/mol}$ ), thì  $v_2$  được tăng lên đến 2 v.v... Nếu cuối cùng sự tăng  $v_2$  bắt kè sau đó dẫn đến  $E_v > 10\text{kcal/mol}$ , thậm chí khi  $v_3 = 0$ , thì  $v_1$  được tăng lên 1 đơn vị, còn  $v_2$  và  $v_3$  được bắt đầu từ 0. Như vậy, những năng lượng của các trạng thái lượng tử trong khoảng năng lượng đã cho được kê thành bảng một cách hệ thống. Sau đó, bảng thứ hai được thiết lập (Bảng 6.2) trong đó khoảng năng lượng đã cho được tách thành một số của những khoang nhỏ (trong ví dụ này thì 20 bước, mỗi bước  $0.5\text{kcal/mol}$ ) và các phần góp một đơn vị trên mỗi trạng thái lượng tử đã được dán ra ở Bảng 6.1 được ghi vào cột 2 ở khoảng giá trị năng lượng tương ứng. Những phần góp này được cộng lại

theo phương nằm ngang và cho ta số trạng thái toàn phần trong các giới hạn của mỗi khoảng năng lượng (cột 3). Còn phép tổng kế tiếp nhau của những phần gộp của các khoảng khác nhau theo phương thẳng đứng cho giá trị  $\sum P(E_{vr}^+)$  (cột 4).

**Bảng 6.1: Năng lượng của các trạng thái lượng tử dao động đối với phân tử SO<sub>2</sub>**

Số lượng tử			Năng lượng toàn phần kcal/mol	Số lượng tử			Năng lượng toàn phần kcal/mol
v <sub>1</sub>	v <sub>2</sub>	v <sub>3</sub>		v <sub>1</sub>	v <sub>2</sub>	v <sub>3</sub>	
0	0	0	0,00	1	0	0	3,89
0	0	1	1,498	1	0	1	5,39
0	0	2	2,996	1	0	2	6,89
0	0	3	4,49	1	0	3	8,39
0	0	4	5,99	1	0	4	9,88
0	0	5	7,49	1	0	5	>10
0	0	6	8,99	1	1	0	7,18
0	0	7	>10	1	1	1	8,68
0	1	0	3,29	1	1	2	>10
0	1	1	4,79	1	2	0	>10
0	1	2	6,29	2	0	0	7,78
0	1	3	7,79	2	0	1	9,28
0	1	4	9,28	2	0	2	>10
0	1	5	>10	2	1	0	>10
0	2	0	6,58	3	0	0	>10
0	2	1	8,08				
0	2	2	9,58				
0	2	3	>10				
0	3	0	9,87				
0	3	1	>10				
0	4	0	>10				

**Bảng 6.2: Số trạng thái lượng tử của  $\text{SO}_2$  trong khoảng năng lượng cho trước**

Khoảng năng lượng kcal/mol	Phản đóng góp từ Bảng 6.1	Số trạng thái trong khoảng	$\Sigma P(E_i)$
0.00 – 0,49	1	1	1
0.50 – 0,99		0	1
1.00 – 1,49	1	1	2
1,50 – 1,99		0	2
2.00 – 2,49		0	2
2,50 – 2,99	1	1	3
3,00 – 3,49	1	1	4
3.50 – 3,99	1	1	5
4,00 – 4,49	1	1	6
4,50 – 4,99	1	1	7
5,00 – 5,49	1	1	8
5,50 – 5,99	1	1	9
6,00 – 6,49	1	1	10
6,50 – 6,99	1,1	2	12
7,00 – 7,49	1,1	2	14
7,50 – 7,99	1,1	2	16
8,00 – 8,49	1,1	2	18
8,50 – 8,99	1,1	2	20
9,00 – 9,49	1,1	2	22
9,50 – 9,99	1,1,1	3	25

Nếu có vài dao động chuẩn có tần số như nhau thì có thể tiết kiệm thời gian bằng cách xét chúng như một dao động chuẩn suy biến với một vài trạng thái lượng tử trên mỗi mức năng lượng. Trong trường hợp tổng quát, số của những phương án phân bố khác nhau của  $\mathbf{J}$  lượng tử năng lượng trong  $\mathbf{P}$  dao động tử suy biến bằng  $\frac{(\mathbf{J} + \mathbf{P} - 1)!}{\mathbf{J}!(\mathbf{P} - 1)!}$ .

### 3. Phép gần đúng của Whitten – Rabinovitch

Rabinovitch và Disen đã đề xuất rằng cần phải bổ sung thêm một vài phần của năng lượng điểm không vào  $E_v$ . Lúc đó thừa số kinh nghiệm  $a$  được đưa vào các công thức của phép gần đúng bán cổ điển Marcus – Rice (xem [1] trang 141) và ta nhận được:

$$W(E_v) = \sum_{E_z=0}^{E_v} P(E_z) = \frac{(E_v + aE_z)^S}{S! \prod h\nu_i}, \quad (6.29)$$

trong đó, thừa số kinh nghiệm  $a$  có giá trị giữa 0 và 1. Bằng cách so sánh phần bên phải của công thức (6.29) với kết quả phép tính trực tiếp, ta có thể xác định giá trị chính xác của  $a$  cần thiết để nhận được kết quả đúng đắn với phân tử đã cho ở năng lượng bất kì. Giá trị của  $a$  luôn tăng lên theo sự tăng của năng lượng và tiến gần tới 1 ở những năng lượng cao. Giá trị của  $a$  là nhỏ hơn đối với các phân tử mà các tần số dao động của chúng có độ phân tán rộng so với các phân tử có nhiều dao động với các tần số sát nhau (xem [1] trang 142). Whitten và Rabinovitch đã đưa vào đại lượng  $\beta$  (tương tự với độ lệch tiêu chuẩn) được tính theo công thức:

$$\beta = \frac{S-1}{S} \cdot \frac{\langle v^2 \rangle}{\langle v \rangle^2} \quad (6.30)$$

mà trong đó  $\langle v \rangle$  và  $\langle v^2 \rangle$  là tần số trung bình và trung bình bình phương của tần số dao động phân tử. Giá trị của thông số  $\beta$  thay đổi từ 1 (đối với những phân tử có các tần số sát nhau) đến 2 (đối với những phân tử có độ phân tán rộng của tần số). Ví dụ  $\beta = 1,03$  đối với  $SF_6$  (có những tần số 956(3); 772; 742(2); 617(3); 525(3) và  $370(3)\text{cm}^{-1}$ ); trong khi đó  $\beta = 2,04$  đối với  $Ni(CO)_4$  (có những tần số  $v_i = 2057(3); 2040; 545(3); 460(2); 422(3); 381; 300(3); 79(5)\text{cm}^{-1}$ ).

Bước giản ước tiếp theo là việc Whitten và Rabinovitch đưa ra hệ thức giải tích đơn giản giữa  $a$ ,  $\beta$  và  $E'$  ở dạng:

$$a = 1 - \beta \cdot W(E') \quad (6.31)$$

$$E' = \frac{E_v}{E_z}$$

với  $E_z$  là năng lượng điểm không:

$$E_z = \sum_{i=1}^S \frac{1}{2} h v_i \quad (6.32)$$

trong đó  $W(E')$  là hàm của  $E'$ , được mô tả khá chính xác bởi các phương trình:

$$\left. \begin{array}{ll} (0,1 < E' < 1,0) & W = (5,00E' + 2,73(E')^{1/2} + 3,51)^{-1} \\ (1,0 < E' < 8) & W = \exp(-4,4191(E')^{1/4}) \end{array} \right\} \quad (6.33)$$

Những hệ thức này là các biểu thức của phép gần đúng Whitten – Rabinovitch.

Bây giờ có thể cho sơ đồ tính mật độ trạng thái tổng quát sử dụng các tần số của những dao động phân tử: Tham số  $\beta$  được tính theo công thức (6.30) và  $E_z$  được tính theo công thức (6.32), sau đó  $W(E')$ , a được tính đối với giá trị bất kì của năng lượng tức thì  $E_v$  (có xét đến năng lượng quy giản  $E' = \frac{E_v}{E_z}$ ) và cuối cùng  $\sum P(E_v^+)$  được tính lần lượt theo các công thức (6.33), (6.31) và (6.29). Mật độ  $N(E_v)$  có thể nhận được trực tiếp bằng cách lấy đạo hàm biểu thức (6.29).

$$N(E_v) = \frac{(E_v + aE_z)^{S-1}}{(S-1)! \prod h v_i} \left[ 1 - \beta \left( \frac{dW}{dE'} \right) \right] \quad (6.34)$$

đây  $\frac{dW}{dE'}$  dễ dàng tìm được bằng cách lấy đạo hàm biểu thức (6.31)

$$\left. \begin{array}{ll} (0,1 < E' < 1,0) & \frac{dW}{dE'} = -(5,00 + 1,365(E')^{-1/2}) \\ (1 < E' < 8) & \frac{dW}{dE'} = -(0,60478(E')^{-3/4})W \end{array} \right\} \quad (6.35)$$

Những kết quả của phép tính gần đúng Whitten – Rabinovitch này luôn phù hợp rất tốt với những kết quả của phép tính trực tiếp đối với năng lượng tức thì  $E_v$  vượt quá năng lượng điểm không, và cũng phù hợp cả đối với năng lượng thấp hơn nhiều.

Sự đơn giản và dễ áp dụng là ưu thế lớn của phép gần đúng Whitten –Rabinovitch. Độ chính xác của nó thoả mãn và hoàn toàn ngang bằng với độ chính xác của những phương pháp khác. Vì thế, phương pháp này được áp dụng rộng rãi đối với mô hình dao động tử điều hoà.

### VI.3. ÁP DỤNG LÍ THUYẾT RRKM NGHIÊN CỨU ĐỘNG HỌC PHẦN ỦNG ĐƠN PHÂN TỬ

#### 1. Các đại lượng cần tính khi nghiên cứu các phản ứng đơn phân tử

Biểu thức xác định hằng số tốc độ  $k_{uni}$ :

$$k_{uni} = \frac{L^* Q_1^+ \exp(-E_o / RT)}{h Q_1 Q_2} \int_{E^*=0}^{\infty} \frac{[\sum P(E_{vr}^+)] \exp(-E^+ / kT) dE^+}{1 + k_a (E_o + E^+) / k_2 [M]}.$$

Biểu thức tính hằng số tốc độ  $k_\infty$  ở áp suất cao:

$$k_\infty(\text{RRKM}) = L^* \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q_1^+ Q_2^+}{Q_1 Q_2} \exp(-E_o / kT).$$

Biểu thức tính  $k_a(E^*)$ :

$$k_a(E^*) = \frac{L^* Q_1^+ \sum_{E_{vr}=0}^{E^*} P(E_{vr}^+)}{h Q_1 N(E^*)}$$

trong đó,  $E^* = (i+1/2)\Delta E^*$ .

Từ các biểu thức trên cho thấy để tính  $k_{uni}$  cần tính được các đại lượng:  $Q_2$ ,  $E_o$ ,  $L^* \frac{Q_1^+}{Q_1}$ ,  $E^*$ ,  $\sum P(E_{vr}^+)$ ,  $k_a(E^*)$ ,  $k_2$ .

Dưới đây sẽ trình bày chi tiết cách tính các đại lượng đó.

#### 1.1. Tính các tổng thống kê dao động

Tổng thống kê  $Q$  đối với các dao động tử điều hoà lượng tử được tính bằng phương trình:

$$Q_v = \prod_{i=1}^s [1 - \exp(-hv_i / RT)]^{-1}. \quad (6.36)$$

Với tổng thống kê dao động của phức hoạt động, ta còn có thể tính thông qua số trạng thái và năng lượng tương ứng theo biểu thức:

$$Q_2^+ = \frac{\Delta E^+}{RT} \sum_{i=1}^{i_{\max}} P(E_{vr}^+) \exp(-E^+ / RT). \quad (6.37)$$

( $\Delta E^+$  là khoảng năng lượng được dùng làm bước lấy tích phân số).

### 1.2. Tính các tổng thống kê quay

Tỉ lệ các tổng thống kê  $Q_i^+/Q_1$  của chuyển động quay đoạn nhiệt của phân tử như một khối thống nhất được giả thiết bằng một đại lượng tùy ý không đổi, thông thường chọn là 1. Điều này hoàn toàn có cơ sở đối với những phản ứng xảy ra thông qua phức cứng chắc, bởi vì kích thước của phức và phân tử hoạt hoá là gần nhau. Mômen quán tính có trong tỉ số  $Q_i^+/Q_1$  ở dạng  $\left( \frac{I_A^+ I_B^+ I_C^+}{I_A I_B I_C} \right)^{1/2}$  nên sự thay đổi của  $Q_i^+/Q_1$  sẽ trở nên rõ rệt khi có sự thay đổi đáng kể kích thước của phân tử.

### 1.3. Tính các đại lượng nội năng trung bình

Để tính năng lượng tới hạn  $E_0$  ta cần quan tâm đến giá trị của các đại lượng nội năng trung bình  $\langle E \rangle$ ,  $\langle E^+ \rangle$  lần lượt của phân tử ban đầu A và phức hoạt động A\*. Chú ý rằng:  $\langle E^+ \rangle$  là nội năng trung bình của các bậc tự do khác toa độ phản ứng, được tính từ năng lượng của trạng thái quay – dao động cơ bản của phức hoạt động:  $\langle E \rangle$  là nội năng trung bình của tất cả các phân tử A tính từ năng lượng của trạng thái cơ bản, đôi khi được kí hiệu là  $\langle E^+ \rangle$  và gọi là năng lượng trung bình của các phân tử hoạt hoá.

Nội năng trung bình của các phân tử có thể được tính theo các tổng thống kê dao động tương ứng của phân tử (các tổng thống kê quay coi như bằng 1):

$$\langle E \rangle = \frac{kT^2 d \ln Q}{dT} \quad (6.38)$$

Như vậy, ta có:

$$\frac{T d \ln Q_v}{dT} = \sum_{i=1}^s \left[ \left( \frac{hv_i}{kT} \right) \left( \exp(hv_i/kT) - 1 \right)^{-1} \right] = \langle E_v \rangle / kT. \quad (6.39)$$

#### 1.4. Tính entropi dao động

Đối với mỗi phản ứng xác định, biến thiên entropi toàn phần ( $\Delta S^\#$ ) được tính theo biểu thức:

$$\Delta S^\# = S(A^+) - S(A),$$

ở đây,  $S(A^+)$  và  $S(A)$  là entropi của phức hoạt động và phân tử ban đầu. Biến thiên entropi bao gồm biến thiên entropi dao động và biến thiên entropi quay:

$$\Delta S^\# = \Delta S_v^\# + \Delta S_r^\#,$$

trong đó,  $\Delta S_v^\# = S_v(A^+) - S_v(A)$ ;  $\Delta S_r^\# = S_r(A^+) - S_r(A)$ .

Nếu kể đến số đối xứng  $L^\#$ , biến thiên entropi dao động được tính như sau:

$$\Delta S_v^\# = S_v(A^+) - S_v(A) + R \ln(L^\#) \quad (6.40)$$

Trong quá trình tính toán, ta chỉ quan tâm đến biến thiên entropi dao động, biến thiên entropi quay có thể bỏ qua được bởi vì sự thay đổi cấu trúc của phức hoạt động so với phân tử ban đầu là không đáng kể.

Entropi dao động của phân tử biểu thị qua các tổng thống kê dao động tương ứng theo phương trình:

$$S_v = R \frac{d(T \ln Q_v)}{dT} = R \ln Q_v + \frac{RT d(\ln Q_v)}{dT} \quad (6.41)$$

#### 1.5. Tính năng lượng tối hạn $E_0$

Năng lượng tối hạn  $E_0$  được tính toán dựa vào giá trị thực nghiệm của  $E_\infty$ . Quan hệ giữa hai đại lượng này xuất phát từ các biểu thức liên

hệ giữa các thông số Arrhenius (hay hệ số trước hàm mũ) A của phương trình Arrhenius với hằng số tốc độ phản ứng  $k_x$  ở áp suất cao như sau:

$$E_x = \frac{kT^2 d \ln k_x}{dT}$$

$$\ln A_x = \ln k_x + \frac{E_x}{kT} = \frac{d(T \ln k_x)}{dT}$$

Theo lí thuyết RRKM (xem phương trình (6.25)):

$$k_x(\text{RRKM}) = L^* \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q_1^* Q_2^*}{Q_1 Q_2} \exp(-E_0/kT),$$

nên dễ dàng tìm được:

$$E_x = E_0 + kT + kT^2 \frac{d}{dT} \left( \ln \frac{Q_1^* Q_2^*}{Q_1 Q_2} \right)$$

$$E_x = E_0 + kT + \langle E^+ \rangle - \langle E^- \rangle \quad (6.42)$$

$$\ln A_x(\text{RRKM}) = \ln(L^* e \frac{kT}{h}) + \frac{d}{dT} \left( T \ln \frac{Q_1^* Q_2^*}{Q_1 Q_2} \right). \quad (6.43)$$

Từ (6.42) ta suy ra biểu thức tính  $E_0$  như sau:

$$E_0 = E_x - kT - \langle E^+ \rangle + \langle E^- \rangle \quad (6.44)$$

Số hạng  $kT$  trong biểu thức này đồng nhất với năng lượng tinh tiến trung bình của phức hoạt động dọc theo tọa độ phản ứng. Năng lượng ở áp suất cao  $E_x$  nhận được từ thực nghiệm ở nhiệt độ xác định, rồi từ đó năng lượng tối hạn  $E_0$  tính ở nhiệt độ này được áp dụng chung cho tất cả các nhiệt độ khác.

### 1.6. Tính số va chạm Z

Số va chạm Z được tính bằng biểu thức:

$$Z = \frac{\sigma_d N_A}{R} \left( \frac{16\pi N_A k}{\mu} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{T} \right)^{1/2} \quad (6.45)$$

trong đó:

Z là số va chạm (được đo bằng  $\text{torr}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  nếu áp suất p biểu thị bằng torr, còn k bằng  $\text{s}^{-1}$ );

$\sigma_d$  là đường kính va chạm;

$\mu$  là khối lượng rút gọn (g/mol) ( $\mu = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}$ );

R là hằng số khí ( $R = 6,2362 \cdot 10^4 \text{cm}^3 \cdot \text{torr}/\text{K} \cdot \text{mol}$ );

k là hằng số Boltzmann ( $k = 1,3805 \cdot 10^{-16} \text{erg/K}$ ).

### 1.7. Tính số trạng thái lượng tử và mật độ trạng thái lượng tử

Có thể tính hai đại lượng trên theo các phương pháp sau:

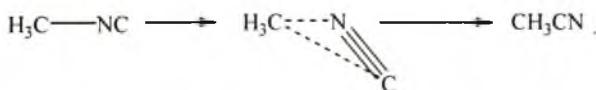
1. Tính theo công thức kinh nghiệm của Whitten– Rabinovitch.

2. Tính theo phương pháp tính trực tiếp kết hợp với phương pháp đạo hàm số để tính mật độ trạng thái.

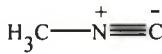
3. Tính theo phương pháp tính trực tiếp đối với phức hoạt động kết hợp với phương pháp Whitten– Rabinovitch đối với phân tử hoạt hoá để tính mật độ trạng thái.

### 2. Áp dụng: Tính hằng số tốc độ của phản ứng đồng phân hóa methyl isoxianua

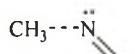
Cơ chế của phản ứng có dạng như sau:



Phân tử phản ứng có thể tồn tại ở các dạng có cấu trúc như sau:



(I)



(II)

Các dao động cơ bản cũng như tần số của phân tử thông thường và phức hoạt động được cho trong bảng sau: [2]

Kiểu dao động	Phân tử chất phản ứng		Phức hoạt động
	Khi chưa nhôm	Sau khi nhôm	
C-H	2966    3014(2)	2998(3)	2998(3)
N=C	2161	2161	1990
CH <sub>3</sub>	1410    1459(2)	1443(3)	1443(3)
CH <sub>3</sub>	1041(2)	1041(2)	1041(2)
C-N	945	945	600
CNC	270(2)	270(2)	270

Bằng thực nghiệm, người ta đã chứng minh được số đối xứng của phân tử là  $\sigma = 3$  và của phức hoạt động  $\sigma^+ = 1$ ; đồng thời phản ứng này không suy biến về con đường phản ứng tức là  $r^* = 1$ , nên  $L^* = r^* \cdot \frac{\sigma}{\sigma^+} = 3$ .

Đối với phản ứng này, cấu trúc của phức hoạt động và phân tử ban đầu là khác nhau, do đó chúng ta phải tính đến các phép quay đoạn nhiệt.

Các giá trị mômen quán tính của phân tử ban đầu và phức hoạt động được cho trong bảng sau:

	I <sub>A</sub>	I <sub>B</sub>	I <sub>C</sub>	I <sub>r</sub>
Phân tử ban đầu	3,23	50,29	50,29	
Phức hoạt động	11,59	31,65	40,01	4,021

Đường kính va chạm  $\sigma = 4,5 \text{ \AA}$ ; khối lượng rút gọn  $\mu = 20,5$ ; hiệu suất va chạm  $\lambda = 0,6$ .

Các thông số Arrhenius được xác định bằng thực nghiệm tại các áp suất khác nhau trong khoảng nhiệt độ trên dưới 800K. Kết quả cuối cùng được liệt kê trong bảng sau:

P (mmHg)	log A $\pm \sigma$	E <sub>x</sub> $\pm \sigma$ (kcal/mol)
6075	13,16 $\pm$ 0,09	38,35 $\pm$ 0,21
1500	13,49 $\pm$ 0,10	38,11 $\pm$ 0,21
150	13,17 $\pm$ 0,14	37,69 $\pm$ 0,31
10	12,17 $\pm$ 0,08	36,58 $\pm$ 0,18
5	11,82 $\pm$ 0,08	36,26 $\pm$ 0,18
0,1	10,46 $\pm$ 0,11	36,27 $\pm$ 0,27

Qua bảng này, ta thấy sự chênh lệch của  $E_x$  từ miền áp suất cao đến miền áp suất thấp chỉ vào khoảng 2kcal/mol, và giá trị chấp nhận được của  $E_x$  là 38,4kcal/mol.

Trên cơ sở các thông số trên, áp dụng lí thuyết RRKM, ta tính hằng số tốc độ của phản ứng đồng phân hóa methyl *isoxianua* theo phương pháp tính trực tiếp và phương pháp tính gần đúng Witten – Rabinovitch tại hai nhiệt độ: 230,4°C và 199,4°C. Năng lượng tối hạn  $E_0$  được tính tại nhiệt độ 230°C và được dùng chung cho các nhiệt độ khác.

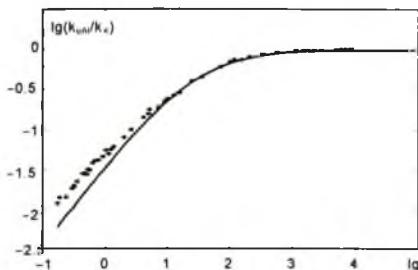
Kết quả cuối cùng của các thông số nhiệt động, hằng số tốc độ của phản ứng ở hai nhiệt độ trên được kê trong bảng sau:

Các thông số	Nhiệt độ 199,4°C	Nhiệt độ 230,4°C
$Z$	$1,299 \cdot 10^7$	$1,258 \cdot 10^7$
Tổng thống kê dao động của phân tử ban đầu ( $Q_2$ )	3,816	4,330
Tổng thống kê dao động của phức tinh theo phương pháp giải tích ( $Q_{21}$ )	2,408	2,563
Tổng thống kê dao động của phức tinh theo phương pháp Whitten–Rabinovitch ( $Q_{22}$ )	2,419	2,663
Tổng thống kê dao động của phức tinh theo phương pháp trực tiếp ( $Q_{23}$ )	2,179	2,429
$\langle E(A) \rangle$	1,797	2,062
$\langle E(A^*) \rangle$	1,365	1,587
$S_v(A)$	6,465	7,077
$S_v(A^*)$	4,635	5,091
$\Delta S_v$	0,353	0,226
Hằng số tốc độ ở áp suất cao theo thực nghiệm ( $k_{x1}$ )	$7,50 \cdot 10^{-5}$	$9,25 \cdot 10^{-5}$
Hằng số tốc độ ở áp suất cao tính theo phương pháp giải tích ( $k_{x2}$ )	$7,82 \cdot 10^{-5}$	$9,68 \cdot 10^{-5}$
Hằng số tốc độ ở áp suất cao tính theo phương pháp trực tiếp ( $k_{x3}$ )	$7,86 \cdot 10^{-5}$	$9,71 \cdot 10^{-5}$
Hằng số tốc độ ở áp suất cao tính theo phương pháp Whitten–Rabinovitch ( $k_{x4}$ )	$7,08 \cdot 10^{-5}$	$8,86 \cdot 10^{-5}$
Năng lượng tối hạn ( $E_0$ )	37,845kcal/mol	

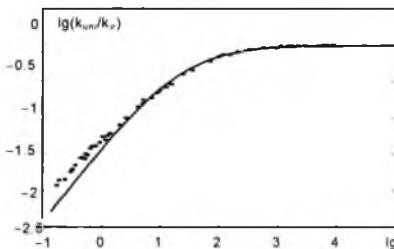
Các kết quả này cho thấy, giá trị của  $k_x$  được tính theo các phương pháp khác nhau là khả phù hợp với nhau và với giá trị thực nghiệm.

Sự phụ thuộc của hằng số tốc độ phản ứng ( $k_{uni}$ ) vào áp suất (p) (hay sự phụ thuộc của  $\lg(k_{uni}/k_x)$  vào lgp ở nhiệt độ 199.4°C như sau:

lgp	$\lg(k_{uni}/k_x)$ thực nghiệm	$\lg(k_{uni}/k_x)$ tính trực tiếp	$\lg(k_{uni}/k_x)$ theo pp Whitten – Rabinovitch	lgp	$\lg(k_{uni}/k_x)$ thực nghiệm	$\lg(k_{uni}/k_x)$ tính trực tiếp	$\lg(k_{uni}/k_x)$ theo pp Whitten – Rabinovitch
-0,7932	-2,872	-2,2624	-2,1902	0,8603	-0,7235	-0,7470	-0,8099
-0,7645	-1,9281	-2,2624	-2,1618	0,9576	-0,6556	-0,6770	-0,6392
-0,7212	-1,8633	-2,1913	-2,1192	1,0000	-0,6198	-0,6477	-0,6916
-0,6144	-1,8508	-2,0859	-2,0141	1,1038	-0,5784	-0,5791	-0,5469
-0,5272	-1,7423	-2,0002	-1,9287	1,1959	-0,5406	-0,5221	-0,4933
-0,4989	-1,7055	1,9728	-1,9011	1,3945	-0,3979	-0,4122	-0,3900
-0,4908	-1,7144	-1,9648	-1,8931	1,5527	-0,3439	-0,3371	-0,3193
-0,4473	-1,6537	-1,9221	-1,8507	1,8591	-0,2219	-0,2214	-0,2101
-0,3487	-1,5560	-1,8257	-1,7551	2,0065	-0,1593	-0,1784	-0,1693
-0,3045	-1,5607	-1,8727	-1,7124	2,0795	-0,1284	-0,1598	-0,1517
-0,2815	-1,5654	-1,7603	-1,6902	2,1909	-0,1302	-0,1345	-0,1277
-0,2692	-1,5045	-1,7484	-1,6784	2,3181	-0,0953	-0,1100	-0,1044
-0,2328	-1,5115	-1,7131	-1,6435	2,5276	-0,0540	-0,0782	-0,0742
-0,1884	-1,4237	-1,6702	-1,6011	2,7559	-0,0311	-0,0536	-0,0508
-0,1549	-1,3980	-1,6379	-1,5692	2,9768	-0,0434	-0,0373	-0,0353
-0,0942	-1,3841	-1,5796	-1,5117	3,0580	-0,0119	-0,0328	-0,0310
-0,0315	-1,3401	-1,5199	-1,4528	3,1761	-0,0146	-0,0273	-0,0258
0,0128	-1,2644	1,4778	-1,4115	3,2504	-0,0088	-0,0244	-0,0231
0,0569	-1,3072	-1,4363	-1,3707	3,3518	-0,0075	-0,0211	-0,0200
0,0934	-1,2518	-1,4020	-1,3371	3,4606	-0,0031	-0,0183	-0,0173
0,1492	-1,2175	-1,3500	-1,2862	3,6998	-0,0052	-0,0139	-0,0132
0,3075	-1,1,35	-1,2052	-1,1451	3,7767	-0,0000	-0,0129	-0,0123
0,4200	-1,0070	-1,1038	-1,0128	3,8516	-0,0004	-0,0121	-0,0115
0,6990	-0,8069	-0,8711	-0,8869	3,9445	-0,0120	-0,0112	-0,0101
0,7168	-0,7545	-0,8569	-0,8234	5.0000	0.0000	-0.0079	-0.0075

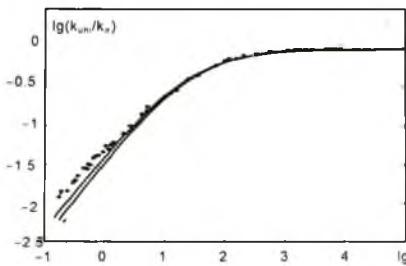


Hình 6.1. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của  $\lg(k_{un}/k_{\infty})$  vào  $\lg p$  ở nhiệt độ  $199,4^{\circ}\text{C}$  theo phương pháp tính trực tiếp.



Hình 6.2. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của  $\lg(k_{un}/k_{\infty})$  vào  $\lg p$  ở nhiệt độ  $199,4^{\circ}\text{C}$  theo phương pháp Whitten–Rabinovitch.

- : là các điểm thực nghiệm.
- : là đường kính được từ lí thuyết RRKM.



Hình 3. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của  $\lg(k_{un}/k_{\infty})$  vào  $\lg p$  ở nhiệt độ  $199,4^{\circ}\text{C}$  theo cả hai phương pháp.

- 1: Các điểm thực nghiệm được so sánh
- 2: Đường kết quả tính theo phương pháp tính trực tiếp.
- 3: Đường kết quả tính theo phương pháp kinh nghiệm Whitten–Rabinovitch.

**Nhận xét:** Từ các kết quả và các đồ thị thu được cho thấy kết quả tính theo hai phương pháp phù hợp tương đối tốt với thực nghiệm, đặc biệt là ở miền áp suất cao. Đối với miền áp suất thấp thì kết quả thu được còn sai số. Một trong những nguyên nhân ở đây là ta đã giả thiết hiệu suất va chạm  $\lambda = 0.6$  ở mọi miền áp suất. Điều này là không đúng vì ở những áp suất nhỏ (cô 0,1 torr), mật độ phân tử thấp và sự va chạm rất hiếm hoi. Bên cạnh đó, sự lựa chọn mô hình phản ứng từ đó rút ra tỉ số của các tổng thống kê quay đoạn nhiệt cũng như quá trình thực nghiệm và do đặc... đều mắc phải một sai số nhất định.

Nói chung các kết quả tìm được phù hợp khá tốt với thực nghiệm. Điều đó cho thấy việc áp dụng lí thuyết RRKM để nghiên cứu động học các phản ứng đồng phân hoá nói riêng và các phản ứng trong pha khí nói chung đã thu được những kết quả khả quan. Giá trị đáng tin cậy của những kết quả này cho phép ta khẳng định rằng đây là một phương pháp tốt để nghiên cứu động học phản ứng đơn phân tử.

### 3. Các chương trình máy tính áp dụng cho bài toán nghiên cứu động học phản ứng đồng phân hóa bằng nhiệt methyl isoxianua

#### 3.1. Chương trình tính $E_0$

```
PROGRAM TinhEo;
uses crt,printer;
Const
h=9.537E-14; C=3E+10;R=0.001987{Kcal/mol};
NA=6.023E+23;R1=6.2362E+4:{cm3/torr}k=1.3805E-16;
Var TBE,TBEc,E0,Evc:real;
    i:integer;
    q:array[1..10] of integer;
    v:array[1..1000] of real;
    b:text;
BEGIN
    Clrscl;
    Assign(b,'C:\witen.doc'); Rewrite(b);
```

```

TK:=503;
{TINH CHO PHAN TU HOA}
TBE:=0;
v[1]:=2998;q[1]:=3;      v[2]:=2161;q[2]:=1;
v[3]:=1443;q[3]:=3;      v[4]:=1041;q[4]:=2;
v[5]:=945;q[5]:=1;       v[6]:=270; q[6]:=2;
For i:=1 to 6 do
  TBE:=TBE+q[i]*hc*v[i]/(exp(hc*v[i]/RT)-1);
{TINH CHO PHUC HOAT DONG}
TBEc:=0;
v[1]:=2998;q[1]:=3;      v[2]:=1990;q[2]:=1;
v[3]:=1443;q[3]:=3;      v[4]:=1041;q[4]:=2;
v[5]:=600;q[5]:=1;       v[6]:=270;q[6]:=1;
For i:=1 to 6 do
  TBEc:=TBEc+q[i]*hc*v[i]/(exp(hc*v[i]/RT)-1);
E0:=Eve+TBE-TBEc-RT;
Writeln('Nang luong toi han E0 =',E0:2:3,' Kcal/mol');
Writeln(b,'Nang luong toi han E0 =',E0:2:3,' Kcal/mol');
close(b);
Readln;
END.

```

### **3.2. Chương trình tính hằng số tốc độ theo phương pháp Whitten–Rabinovitch**

```

PROGRAM TinhTheoWR;
uses crt,printer;
Const
h=9.537E-14; C=3E+10;R=0.001987{Kcal/mol};
NA=6.023E+23;R1=6.2362E+4;{cm3/torr}k=1.3805E-16;
Var {Danh cho chat hoat hoa}
  Sv,TBE,Q2,Ts,EZ,E,Ep,w,beta,TB,TB2,M,T,T2,dw:real;
{Danh cho phuc hoat dong}

```

```

Tsp,EZp,Epp,Tp.wp,betap,TBp,TB2p,Mp,T2p:real;
Q2c1,Q2c2,TBEC,Svp,dwp:real;
{Dung chung}
DelSv,TL,la,Z,hc,E0,Evc,kvc1,kvc2:real;
kuni,TK,p,LnPE,a,LnNE,RT,d,KL,Ir,Lp:real;
i,n,s,j,ST,l,STp:integer;
q:array[1..10] of integer;
v,NE,vp,ka,PE,PE1:array[1..1000] of real;
b:text;
BEGIN
  Clrsr;
  Assign(b,'C:\witen.doc'); Rewrite(b);
  la:=0.6; KL:=20.05;d:=4.5E-8;Evc:=38.4;
  Lp:=4.012; Ir:=3; hc:=h*c;
  Repeat
    Begin
      write('T:='); Readln(TK);
      RT:=R*TK;Z:=(NA*sqr(d)/R1)*sqrt(16*pi*NA*k/KL)/sqrt(TK);
      Writeln('TINH CHO PHAN TU HOAT HOA');
      M:=1; T2:=0; Ts:=1; ST:=0; T:=0; Q2:=1; TBE:=0;
      v[1]:=2998;q[1]:=3;           v[2]:=2161;q[2]:=1;
      v[3]:=1443;q[3]:=3;           v[4]:=1041;q[4]:=2;
      v[5]:=945; q[5]:=1;           v[6]:=270; q[6]:=2;
      For i:=1 to 6 do
        Begin
          T:=T+v[i]*q[i]; T2:=T2+q[i]*v[i]*v[i];
          M:=M*exp(q[i]*ln(hc*v[i]));ST:=ST+q[i];
          Q2:=Q2*exp((-q[i])*ln(1-exp(-hc*v[i]/RT)));
          TBE:=TBE+q[i]*hc*v[i]/(exp(hc*v[i]/RT)-1);
        End;
      Sv:=R*(ln(Q2)+TBE/RT)*1000;
    End;

```

```

Writeln('TINH CHO PHUC HOAT DONG');
Mp:=1; Tp:=0; T2p:=0; Tsp:=1; STp:=0; Q2c1:=1; TBEC:=0;
v[1]:=2998; q[1]:=3; v[2]:=1990; q[2]:=1;
v[3]:=1443; q[3]:=3; v[4]:=1041; q[4]:=2;
v[5]:=600; q[5]:=1; v[6]:=270; q[6]:=1;
For i:=1 to 6 do
Begin
Q2c1:=Q2c1*exp((-q[i])*ln(1-exp(-hc*v[i]/(RT))));
TBEC:=TBEC+q[i]*hc*v[i]/(exp(hc*v[i]/RT)-1);
Tp:=Tp+v[i]*q[i]; T2p:=T2p+q[i]*v[i]*v[i];
Mp:=Mp*exp(q[i]*ln(hc*v[i])); STp:=STp+q[i];
End;
E0:=Evc+TBE-TBEC-RT;
Svp:=R*(ln(Q2c1)+TBEC/RT)*1000;
DelSv:=Svp-Sv+1000*R*ln(Ir);
{*****}
Writeln('TINH SO TRANG THAI CHO PTU HOAT HOA');
Writeln(b,'TINH SO TRANG THAI CHO PTU HOAT HOA');
For l:=1 to ST do
Ts:=Ts*l;
EZ:=T*hc/2; TB:=T/ST; TB2:=T2/ST;
beta:=((ST-1)*TB2)/(ST*TB*TB);
For j:=0 to 799 do
Begin
E:=(j*0.05+0.025); Ep:=(E+E0)/EZ;
Begin
If (Ep<=1) then
Begin
w:=exp((-1)*ln(5*Ep+2.73*exp(0.5*ln(Ep))+3.51));
dw:=-(5+1.365*exp((-0.5)*ln(Ep)))*w*w;
end

```

```

else
Begin
  w:=exp((-2.491)*exp(0.25*ln(Ep)));
  dw:=-(0.604*exp((-0.75*ln(Ep)))*w;
end;
end;
a:=1-beta*w;
LnPE:=ST*ln(E0+E+a*EZ)-ln(Ts)-ln(M);
LnNE:=LnPE+ln(ST)-ln(E+E0+a*EZ)+ln(1-beta*dw);
NE[j]:=exp(LnNE); PE1[j]:=exp(lnPE);
Writeln(' ',E+E0:3:4,' ',exp(LnPE));
Writeln(b,'E =',E+E0:3:4,' ',exp(LnPE));
End;
For j:=0 to 799 do
Begin
  Writeln(' ',E0+j*0.05+0.025:2:3,' ',NE[j]);
  Writeln(b,' ',E0+j*0.05+0.025:2:3,' ',PE1[j],' ',NE[j]);
End;
{*****}
Writeln('TINH SO TRANG THAI CHO PTU PHUC HOAT DONG A');
Writeln(B,'TINH SO TRANG THAI CHO PTU PHUC HOAT DONG A');
For l:= 1 to STp do
  Tsp:=Tsp*l;
EZ:=Tp*hc/2;TBp:=Tp/STp; TB2p:=T2p/STp;
betap:=((STp-1)*TB2p)/(STp*TBp*TBP);
Q2c2:=0.036;
For i:= 0 to 799 do
Begin
  E:=(i*0.05+0.025); Ep:=E/EZ;
  If (Ep<=1) then
    Begin

```

```

wp:=exp((-1)*ln(5*Ep+2.73*exp(0.5*ln(Ep))+3.51));
dwp:=-(5+1.365*exp(-0.5*ln(Ep)))*wp*wp;
end
else
Begin
wp:=exp((-2.491)*exp(0.25*ln(Ep)));
dwp:=-(0.604*exp((-0.75*ln(Ep)))*wp;
end;
a:=1-betap*wp;
LnPE:=STp*ln(E+a*EZ)-ln(Tsp)-ln(Mp);
PE[i]:=LnPE;
writeln(' ',E:3:4,' ',exp(LnPE));
writeln(b,' ',E:3:4,' ',exp(LnPE));
End;
kvc1:=Lp*RT*Q2c1*exp(-E0/RT)/(Q2*h);
kvc2:=Lp*RT*exp(-E0/RT)*Q2c2/(Q2*h);
writeln('Su phu thuoc cua lg(kuni/kvc) vao lg(p)');
writeln(' lg(p)-----lg(kuni/kvc)');
writeln(b,'Su phu thuoc cua lg(kuni/kvc) vao lg(p)');
writeln(b,' lg(p)-----lg(kuni/kvc)');
Repeat
Begin
write('p:='); readln(p);
TL:=0;
For i:=0 to 799 do
Begin
E:=i*0.05+0.025;
TL:=TL+exp(PE[i])*exp(-E/RT)/(1+ka[i]/(la*Z*p));

```

```

End;
kuni:=Lp*exp(-E0/RT)*0.05*TL/(h*Q2);
Writeln(lgp:6:4,' ',lg(kuni/kvc2):6:4);
Writeln(b,lgp:6:4,' ',lg(kuni/kvc2):8:4);
End;
Until p=100000;
Writeln('O nhiet do T =',TK:3:2,' K');
Writeln('Nang luong toi han E0 =',E0:2:3,' Kcal/mol');
Writeln('So va cham Z =',Z);
Writeln('Tong thong ke ddong cua pha tu ban dau Q2 =',Q2);
Writeln('Tong thong ke dd cua phuc theo gt Q2c1 =',Q2c1);
Writeln('Tong thong ke dd phuc theo tong Q2c2 =',Q2c2);
Writeln('Nl dd TB cua ptu hhoa <E> =',TBE:2:3,'Kcal/mol');
Writeln('Nl dd TB cua phuc <Ec> =',TBEc:2:3,' Kcal/mol');
Writeln('Entropi dd cua ptu hoat hoa =',Sv:2:3,'cal/mol');
Writeln('Entropi dd phuc hoat dong =',Svp:2:3,' cal/mol');
Writeln('Bien thien entropi dd =',DelSv:2:3,' cal/mol');
Writeln('Hang so toc do o ap suat cao theo gt =',kvc1);
Writeln('Hang so toc do o p cao theo phep tong =',kvc2);
Writeln(b,'O nhiet do T =',TK:3:2,' K');
Writeln(b,'Nang luong toi han E0 =',E0:2:3,' Kcal/mol');
Writeln(b,'So va cham Z =',Z);
Writeln(b,'Tong thong ke ddong cua pha tu ban dau =',Q2);
Writeln(b,'Tong thong ke dd phuc tinh theo gt Q2c1',Q2c1);
Writeln(b,'Tong thong ke dd phuc theo phep tg Q2c2',Q2c2);
Writeln(b,'Nl dd TB cua ptu hhoa <E>',TBE:2:3,'Kcal/mol');
Writeln(b,'Nl dd TB cua phuc <Ec> ',TBEc:2:3,' Kcal/mol');
Writeln(b,'Entropi dd cua ptu hhoa Sv ',Sv:2:3,'cal/mol');
Writeln(b,'Entropi dd cua phuc Svp =',Svp:2:3,' cal/mol');

```

```

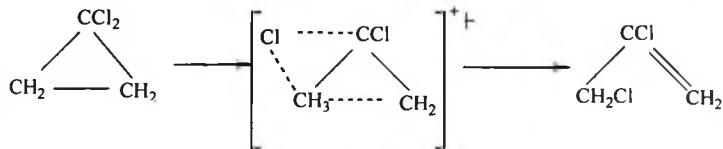
Writeln(b,'Bien thien entropi dd ',DelSv:2:3,'cal/mol');
Writeln(b,'Hang so toc do p cao theo giai tich la',kvc1);
Writeln(b,'hang so toc do p cao theo phep tong la',kvc2);
End;
Until TK:=10000;
close(b);
Readln;
END.

```

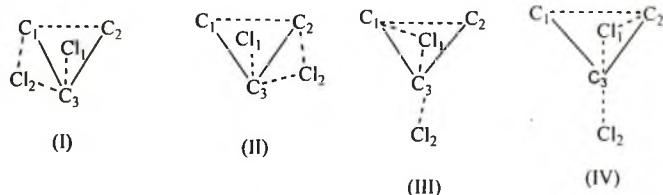
#### 4. Bài tập

**Bài tập 1:** Áp dụng lí thuyết RRKM tính cho quá trình đồng phân hoá của 1,1-dicloxiclopropan. Cho biết:

Sơ đồ tổng quát mô tả cơ chế của quá trình đồng phân hoá như sau:



Với giả thiết rằng phản ứng xảy ra qua phức hoạt động có 4 cấu trúc tương đương như sau:



Tần số dao động của phân tử và của phức hoạt động có giá trị như sau:

<i>Phản ứng phản ứng</i>	<i>Phức hoạt động</i>
3106 3096 3048 3022	3068(4)
1454 1409 1292	1346(4)
1238	
1164 1130 1037 952	1068(4)
874 852	
772 500 443	445(5)
717	Toạ độ phản ứng
404 272	216,8(3)
300	

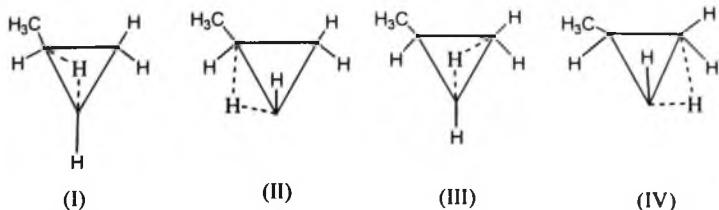
Một vài giá trị của các thông số ở  $T = 697,6\text{K}$  ứng với những tính toán cho mô hình của phức hoạt động:

<b>Đại lượng</b>	<b><math>T = 697,6\text{ K}</math> (tài liệu [1])</b>
$K_c$ theo (3.13)	$1,0464 \cdot 10^{-3}$
$K_x$ theo (3.14)	$1,0465 \cdot 10^{-3}$
$Q_2^+$ theo (3.9)	568,19
$Q_2^+$ theo (3.15)	568,14
$E_1^+$ (kcal/mol)	10,131
$E_v^0$ (kcal/mol)	9,361
$S_v^+$ (cal/mol)	27,127
$S_v$ (cal/mol)	22,863
$\Delta S_v$ (cal/mol)	4,264

**Bài tập 2:** Tính cho quá trình đồng phân hoá của methyl cyclopropan thành buten-1, *cis*- và *trans*-buten-2. Biết:

Phản ứng đồng phân hoá của methyl cyclopropan thành buten-1, *cis*- và *trans*-buten-2 xảy ra qua phức hoạt động có  $\sigma = 1$ ,  $\sigma^- = 1$  và số dạng đồng phân quang học của phức này bằng 8. Cấu trúc của những

phúc này có thể biểu diễn như sau: (những đồi quang của chúng không được chỉ ra ở đây):



Cấu trúc của phân tử ban đầu và của phức hoạt động không khác nhau nhiều.

Tần số dao động của phân tử và của phức hoạt động có các giá trị như sau:

Đối với phân tử:  $v_i = 350; 350; 400; 680; 739(2); 854; 1188(3); 866(2); 963; 1000; 1050; 1029(2); 1400; 1450; 1470; 1442(2); 2870; 2933; 2954; 3020(2); 3038; 3082; 3102\text{cm}^{-1}$ .

Đối với phức hoạt động:  $v_i = 360(5); 720(5); 1080(7); 1440(5); 2880(7)\text{cm}^{-1}$ .

Đường kính va chạm  $\sigma(A) = 5,0 \text{ \AA}$ , khối lượng rút gọn  $\mu = 28$ , giá trị của  $E_\infty$  là  $62,8 \text{ kcal/mol}$ ,  $\lambda = 1$  tại các nhiệt độ  $710,1\text{K}; 763,5\text{K}; 888\text{K}$ .

## **Tài liệu tham khảo chương 6**

1. П. Робинсон, К. Холбрук. *Мономолеклярные Реакции*. Издательство “Мир” Москва, 1975.
2. F. W. Schneider and B. S. Rabinovitch. *The thermal Unimolecular Isomerization of Methyl Isocyanide. Fall-off Behavior*, J. Chem. Phys., 4215–4220 (1962).
3. M. Wieder, R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, vol 37, 8, 1835–1852, 1962.

---

***Chịu trách nhiệm xuất bản:***

Giám đốc ĐINH NGỌC BẢO

Tổng biên tập LÊ A

---

***Người nhận xét:***

TS. LÊ MINH CẨM

TS. PHẠM HỒNG QUANG

---

***Biên tập nội dung:***

PHẠM NGỌC BẮC

---

***Kỹ thuật vi tính:***

NGUYỄN NĂNG HƯNG

---

***Trình bày bìa:***

PHẠM VIỆT QUANG

---

---

**GIÁO TRÌNH HOÁ TIN HỌC**

In 500 cuốn tại Xí nghiệp In Tổng cục Công nghiệp Quốc phòng

Số đăng kí KHXB: 336-2008/CXB/12-15/ĐHSP ngày 21/04/08

In xong và nộp lưu chiểu tháng 5 năm 2008