

CHƯƠNG 1: CÁC KHÁI NIỆM VÀ TÍNH CHẤT CỦA CHẤT NGUYÊN CHẤT

GV: TS. NGUYỄN VĂN DŨNG



TS. NGUYỄN VĂN DŨNG

HỆ VÀ MÔI TRƯỜNG

✓ **Hệ vĩ mô (macrosystem):** là hệ gồm một số rất lớn các tiểu phân, có thể áp dụng các quy luật xác suất và thống kê.

✓ **Hệ nhiệt động (hệ cân bằng):** là hệ đã ở trạng thái cân bằng (là trạng thái mà các tính chất của hệ không thay đổi theo thời gian khi môi trường không tác động đến hệ).

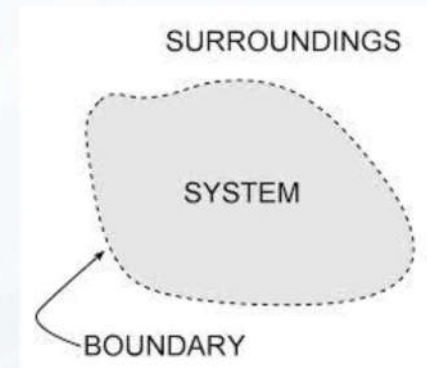


TS. NGUYỄN VĂN DŨNG

HỆ VÀ MÔI TRƯỜNG

➤ **Hệ (system):** là phần vật chất vĩ mô được giới hạn để nghiên cứu.

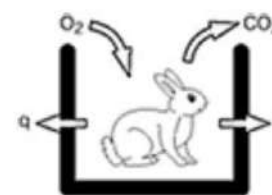
➤ **Môi trường (surroundings):** là phần thể giới xung quanh hệ. Môi trường và hệ có thể tương tác hoặc không tương tác với nhau.



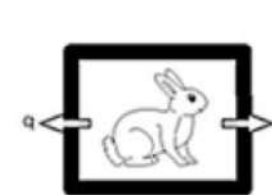
TS. NGUYỄN VĂN DŨNG

PHÂN LOẠI HỆ

Phân loại hệ (theo tương tác giữa hệ và môi trường):



Hệ mở (open)
trao đổi cả chất và năng lượng



Hệ đóng (closed)
không trao đổi chất, nhưng có thể trao đổi năng lượng



Hệ cô lập (isolated)
không trao đổi chất & năng lượng

Hệ đoạn nhiệt (adiabatic): không trao đổi nhiệt với môi trường
→ Hệ cô lập bao giờ cũng là hệ đoạn nhiệt

TRẠNG THÁI (STATE)

➤ **Trạng thái:** là tập hợp **tất cả** các thông số vĩ mô đặc trưng cho mỗi hệ.

- ✓ *Lưu ý:* trạng thái khác với trạng thái tập hợp (rắn, lỏng, khí)
- ✓ Khi thay đổi (dù là rất nhỏ) **một thông số**, thì hệ sẽ chuyển sang trạng thái khác.

VD: 1 hệ có **1 mol** khí ở điều kiện **1 atm**, **0 °C**, thể tích **22,4 lít**

→ Các giá trị đặc trưng cho trạng thái như trên gọi chung là gì?

THÔNG SỐ TRẠNG THÁI

➤ **Thông số trạng thái (state variable):** là những đại lượng hóa lý **vĩ mô** đặc trưng cho mỗi trạng thái của hệ.

Ví dụ:

nhiệt độ **T**, áp suất **p**, thể tích **V**, khối lượng **m**, nồng độ **C**, nhiệt dung **C_p**, khối lượng riêng **ρ**,...

THÔNG SỐ TRẠNG THÁI

2 loại thông số trạng thái:

- **Thông số cường độ (intensive):** không phụ thuộc vào lượng chất

→ Không có tính chất cộng

Ví dụ: **T, p**

- **Thông số dung độ (extensive):** phụ thuộc vào lượng chất

→ Có thể cộng lại với nhau

Ví dụ: **V, m** → $V = \sum V_i$; $m = \sum m_i$

STATE FUNCTIONS (HÀM TRẠNG THÁI)

➤ **Hàm trạng thái (state functions):** là những đại lượng đặc trưng cho mỗi trạng thái của hệ, thường được biểu diễn dưới dạng hàm số của các thông số trạng thái.

✓ **Ví dụ:** Nội năng $U = U(T, p, n_i, \dots)$

Entropy $S = S(T, p, n_i, \dots)$

✓ **Công A và nhiệt Q không phải là hàm trạng thái.**

QUÁ TRÌNH (PROCESS)

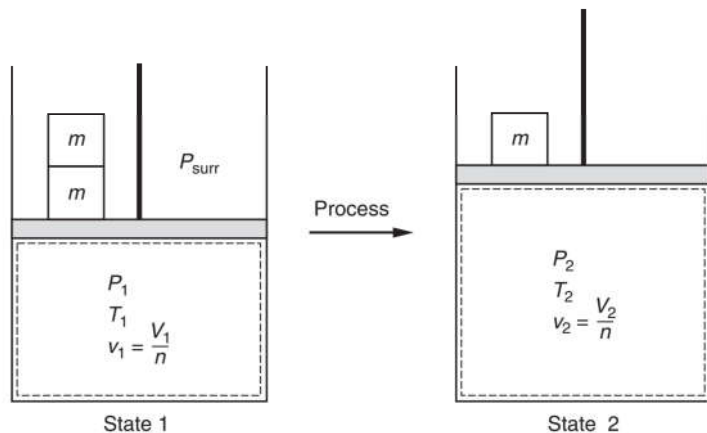


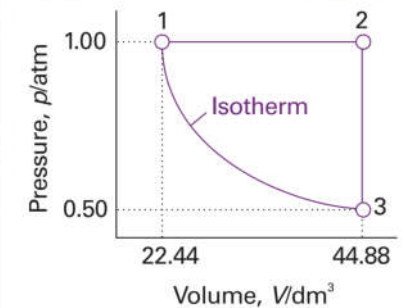
Figure 1.3 Schematic of a piston–cylinder assembly undergoing an expansion process from state 1 to state 2. This process is initiated by removal of a block of mass m .

QUÁ TRÌNH (PROCESS)

➤ **Quá trình:** là con đường mà hệ chuyển từ **trạng thái này** sang **trạng thái khác**.

→ Khi thay đổi ít nhất **một thông số**, thì hệ sẽ chuyển sang trạng thái khác, nghĩa là hệ đã thực hiện một quá trình.

✓ Nếu hệ trở lại trạng thái **ban đầu** thì gọi là quá trình kín hay **chu trình**.



PHA (PHASE)

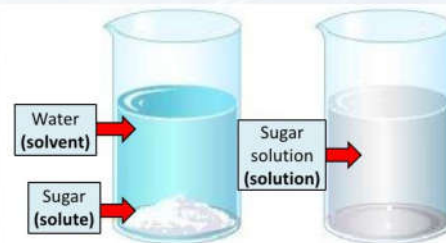
➤ **Pha:** là tập hợp những phần đồng thể của một hệ, có cùng thành phần hóa học và tính chất lý, hóa ở mọi điểm (**f: số pha**)

✓ **Hệ 1 pha là hệ đồng thể (homogeneous)**

VD: nước nguyên chất, đồng nguyên chất, xăng, không khí

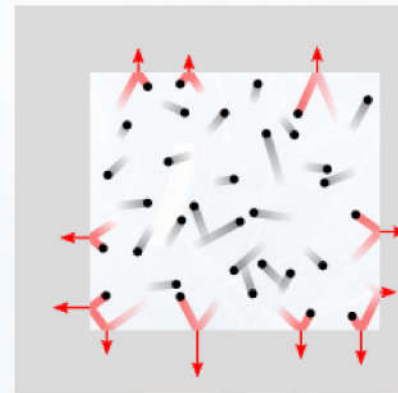
✓ **Hệ 2 pha trở lên là hệ dị thể (heterogeneous)**

VD: sương mù, huyền phù, đồng thau, sữa, dầu gội đầu



ÁP SUẤT (PRESSURE)

Lực tác dụng theo hướng vuông góc với đối tượng trên một đơn vị diện tích bề mặt



Đơn vị áp suất P [Pa]

$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$

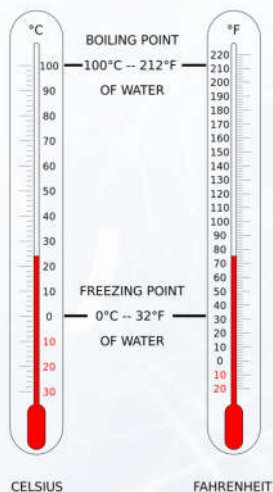
$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 100 \text{ kPa}$

$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$

$1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr} = 760 \text{ mmHg}$

NHIỆT ĐỘ (TEMPERATURE)

Đại lượng đo mức độ nóng lạnh của vật chất



Đơn vị nhiệt độ

°C: Celsius

K: Kelvin

°F: Fahrenheit

$$[K] = 273,15 + [^{\circ}C]$$

$$[^{\circ}C] = 32 + 1,8.[^{\circ}F]$$

THỂ TÍCH (VOLUME)

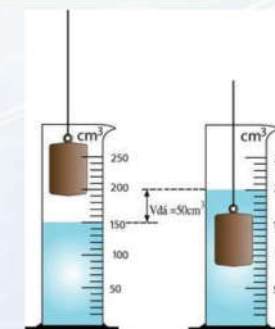
Lượng không gian mà vật chiếm

Hình	Thể tích	Ghi chú
Hộp chữ nhật	abc	a, b, c : chiều dài 3 cạnh
Cầu	$\frac{4\pi r^3}{3}$	r : bán kính
Nón	$\frac{\pi r^2 h}{3}$	r : bán kính đáy, h : chiều cao
Trụ tròn	$\pi r^2 h$	
Lăng trụ đứng	Sh	S : diện tích đáy, h : chiều cao
Bất kỳ	$\int A(h).dh$	h : một chiều bất kỳ; $A(h)$: diện tích thiết diện vuông góc với chiều h

Đơn vị: m³

$$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$1 \text{ mL} = 1/1000 \text{ lít}$$



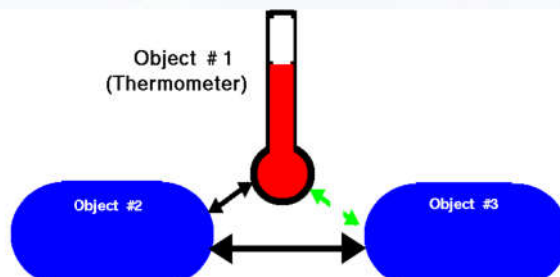
NGUYÊN LÝ “0”



Nóng

Lạnh

$$T_a = T_b \text{ và } T_b = T_c \\ \text{thì } T_a = T_c$$



When two objects are separately in thermodynamic equilibrium with a third object, they are in equilibrium with each other.

Objects in thermodynamic equilibrium have the same temperature.

Nếu hai hệ thống nhiệt động lực học đang nằm trong trạng thái cân bằng nhiệt với hệ thống thứ ba, thì chúng đều đang ở trạng thái cân bằng nhiệt với nhau.

ĐỘ NÉN ĐẲNG NHIỆT

Độ nén đẳng nhiệt (isothermal compressibility)

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)$$

$$V = f(T, P, n)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,P} dn$$

$$\Delta V \approx \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n} \Delta T + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,n} \Delta P + \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,P} \Delta n$$

Table A.1 Isothermal Compressibilities of Liquids

Substance	Pressure/atm	$\kappa_T \times 10^{10}/\text{Pa}^{-1}$			
		Temperature			
		25°C	45°C	65°C	85°C
Aniline	1	4.67	5.22	5.84	6.56
	1000	3.23	3.48	3.76	4.04
Benzene	1	9.67	11.32	13.39	
	1000	5.07	5.50	5.98	
Bromobenzene	1	6.68	7.52	8.50	9.65
	1000	4.09	4.39	4.72	5.06
Carbon tetrachloride	1	10.67	12.54	14.87	
	1000	5.30	5.75	6.22	
Chlorobenzene	1	7.51	8.55	9.76	11.23
	1000	4.39	4.73	5.10	5.49
Nitrobenzene	1	5.03	5.59	6.24	6.99
	1000	3.39	3.64	3.91	4.20
Water	1	4.57	4.41	4.48	4.65
	1000	3.48	3.40	3.42	3.53

From R. C. Weast, ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, 66th ed., CRC Press, Boca

HỆ SỐ GIẢN NỞ NHIỆT

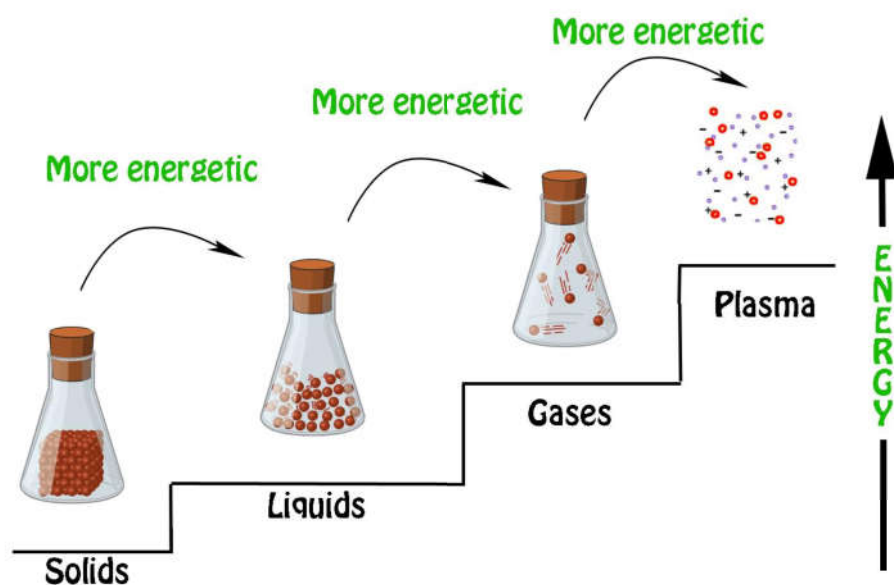
❖ Hệ số giãn nở nhiệt: $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n}$

❖ Thể tích thay đổi theo nhiệt độ và áp suất:
 $\Delta V \approx V\alpha\Delta T - V\kappa_T\Delta P$

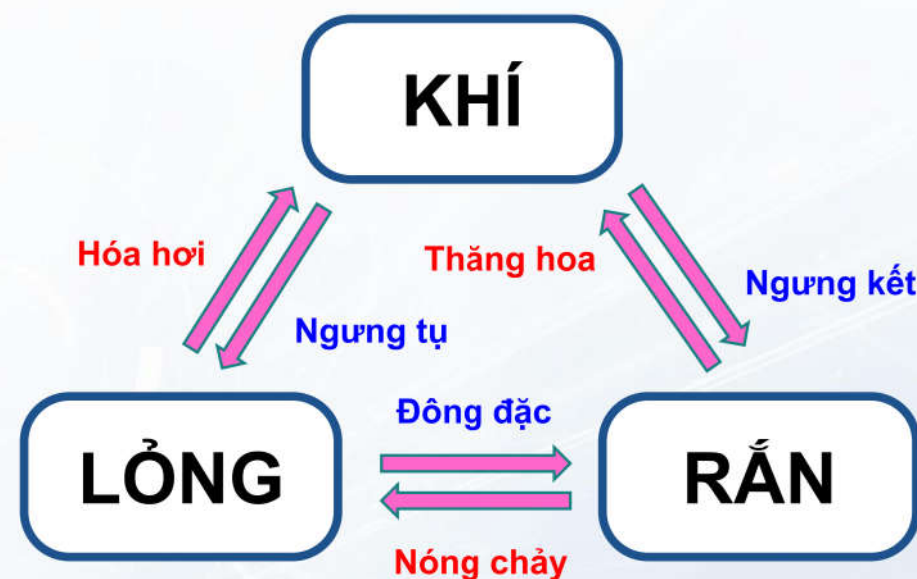
Table A.2 Coefficients of Thermal Expansion at 20°C

Substance	$\alpha \times 10^3/\text{K}^{-1}$
Benzene	1.237
Carbon disulfide	1.218
Carbon tetrachloride	1.236
Chloroform	1.273
Phenol	1.090
Sulfuric acid	0.558
Water	0.207

CÁC TRẠNG THÁI CỦA VẬT CHẤT



CÁC TRẠNG THÁI CỦA VẬT CHẤT



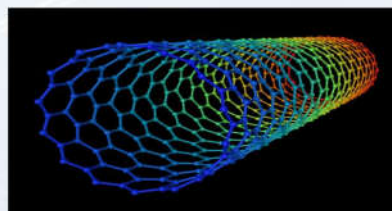
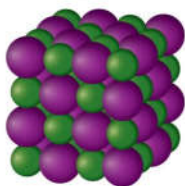
RẮN (SOLID)

RẮN

Các phân tử chỉ dao động ở những vị trí xác định & chuyển động quanh vị trí cân bằng.

- ✓ Hình dạng xác định
- ✓ Thể tích xác định

Tồn tại lực hút phân tử rất mạnh giữa các phân tử cùng loại (cohesive force)



LỎNG (LIQUID)

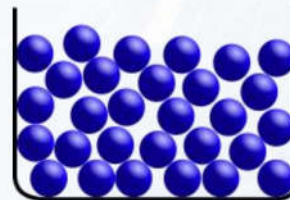
LỎNG

Các phân tử không bị giam giữ ở 1 vị trí cân bằng.

- ✓ Hình dạng không xác định
- ✓ Thể tích xác định

Các phân tử ở rất gần nhau và được ràng buộc với nhau bởi lực hút giữa các phân tử cùng loại.

Lực tương tác giữa các phân tử cùng loại này không quá mạnh (so với chất rắn) → cho phép dịch chuyển từ nơi này sang nơi khác trong chất lỏng.



KHÍ (GAS)

KHÍ

Lực tương tác giữa phân tử rất yếu.

- ✓ Hình dạng không xác định
- ✓ Thể tích không xác định

Các phân tử ở **rất xa nhau**, chuyển động tự do, liên tục hỗn loạn với vận tốc tăng theo nhiệt độ.

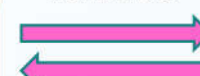
Tốc độ và chiều chuyển động của các phân tử sẽ thay đổi khi chúng va chạm vào nhau, và va chạm vào thành bình.



PLASMA

KHÍ

Ion hóa



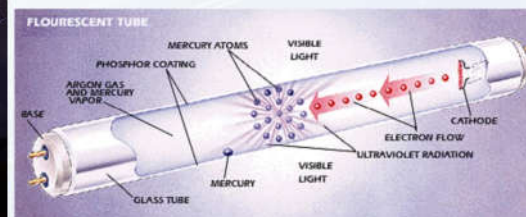
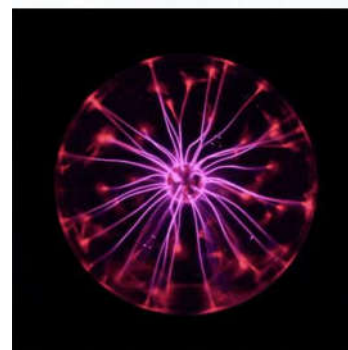
Deion hóa



PLASMA



Phần lớn vật chất ở dạng ion



KHÍ LÝ TƯỜNG (IDEAL GAS)

Khí lý tường là một **chất khí tường tượng** chứa các hạt **giống nhau** có **kích thước vô cùng nhỏ** so với thể tích của khối khí và **không tương tác với nhau**, chúng chỉ **va chạm đàn hồi** với tường bao quanh khối khí.

Đ/l Boyle: $PV = \text{constant}$
($n, T = \text{constant}$)

Đ/l Charle: $V/T = \text{constant}$
($n, P = \text{constant}$)

Ng/tắc Avogadro: $V/n = \text{constant}$
($P, T = \text{constant}$)

$$PV = n.R.T$$

R: hằng số khí

Giá trị, đơn vị???

HÀNG SỐ KHÍ (R)

Giá trị R	Đơn vị	Năng lượng	Áp suất	Thể tích
8,314	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	J	Pa	m ³
0,082	L.atm.K ⁻¹ .mol ⁻¹	-	atm	L
1,987	cal.K ⁻¹ .mol ⁻¹	cal	Pa	m ³

ĐỊNH LUẬT DALTON

Áp suất tạo thành của một hỗn hợp các khí lý tường có thể tích V chính là áp suất tổng gây nên bởi từng loại khí có mặt trong thể tích V đó.

$$P = \sum P_i$$

$$P_i = \frac{n_i RT}{V}$$

(P_i : áp suất riêng phần khí i trong hỗn hợp)

$$n = \sum n_i$$

Phần mol $x_i = \frac{n_i}{n}$

$$P_i = x_i P$$

Ví dụ: Không khí chứa 78% N₂, 21% O₂, 1% các khí khác

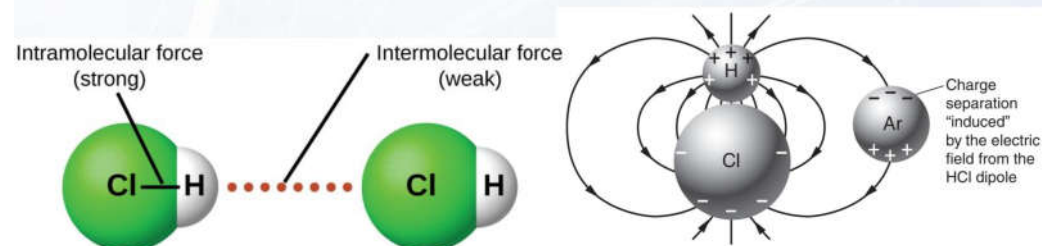
TƯƠNG TÁC LIÊN PHÂN TỬ

Các tiểu phân có tương tác với nhau (**intermolecular forces**). Với pha khí thì lực này chủ yếu là lực **van der Waals**.

Dipole-dipole, induction, and dispersion forces are collectively referred to as van der Waals forces.

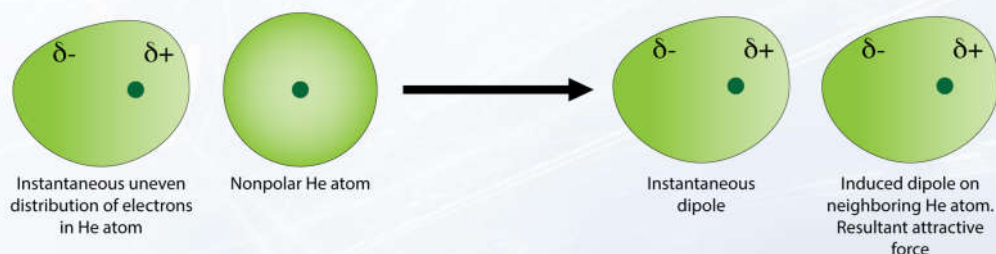
+ **Mômen lưỡng cực (electric dipoles)**

+ **Lực cảm ứng (induction forces)**: Induction results when the electric field from a dipole affects the electric structure of its neighbor.



TƯƠNG TÁC LIÊN PHÂN TỬ

+ **Lực phân tán (London dispersion forces)**: Nonpolar molecules are really only nonpolar when the electron cloud is averaged over time. In a given “**snapshot**” of time, the molecule has a **temporary dipole moment**. Dispersion forces result from the **instantaneous nonsymmetry** of the electron cloud surrounding a nucleus.



TƯƠNG TÁC LIÊN PHÂN TỬ

Interaction type	Distance dependence of potential energy	Typical energy/ (kJ mol ⁻¹)	Comment
Ion-ion	$1/r$	250	Only between ions*
Ion-dipole	$1/r^2$	15	
Dipole-dipole	$1/r^3$	2	Between stationary polar molecules
	$1/r^6$	0.6	Between rotating polar molecules
London (dispersion)	$1/r^6$	2	Between all types of molecules

The energy of a hydrogen bond A—H...B is typically 20 kJ mol⁻¹ and occurs on contact for A, B = O, N, or F.

→ Như vậy các phân tử trong pha khí có **tương tác với nhau** và có **thể tích** xác định, 2 điều được bỏ qua trong trường hợp **khí lý tưởng**.

KHÍ THỰC (REAL GAS)

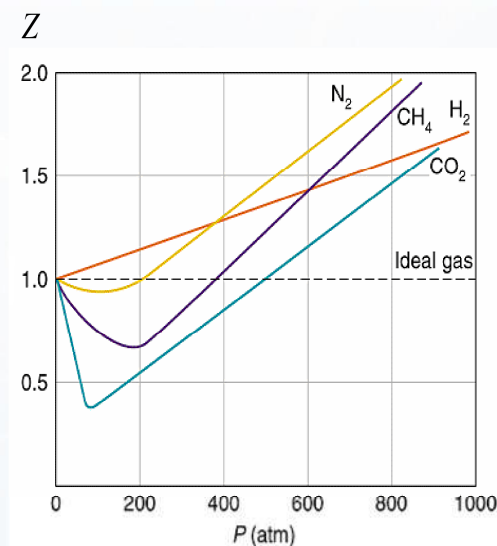
$$PV_m = RT \quad \rightarrow \quad PV_m = Z \cdot RT$$

(V_m : thể tích 1 mol)

Z: Hệ số nén (compressibility factor)

Khí lý tưởng: $Z = 1$; Khí thực: $Z \neq 1$

HỆ SỐ NÉN Z



✓ Ở **P thấp**, tất cả các khí có **$Z \approx 1$**

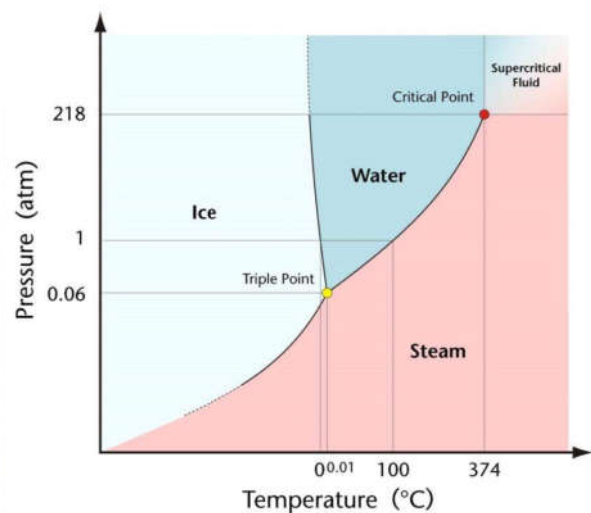
✓ **P trung bình**, hầu hết các khí có **$Z < 1$** → lực tương tác giữa các phân tử là lực hút. Các phân tử dễ bị nén.

✓ **P cao**, các khí có **$Z > 1$** → lực tương tác giữa các phân tử là lực đẩy. Các phân tử rất khó bị nén.

ĐIỂM TỐI HẠN

Điểm tới hạn (critical point): dưới điểm này 2 pha lỏng và hơi có thể cùng tồn tại.

Giản đồ pha của nước



ĐIỂM TỐI HẠN

Table A.5 Critical Constants

Substance	T_c/K	P_c/bar	$V_{mc} \times 10^6/\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	$P_c V_{mc}/RT_c$
Ammonia	405.6	114.0	70.4	0.238
Argon	151	49	75.2	0.291
Carbon dioxide	304.1	73.8	93.8	0.274
Helium	5.3	2.29	57.8	0.300
Methane	190.7	46.4	99.0	0.290
Neon	44.5	26.2	41.7	0.296
Nitrogen	126.1	33.9	90.1	0.292
Oxygen	154.4	50.4	74.4	0.292
Xenon	289.81	58.66	120.2	0.293
Water	647.2	221.2	54.5	0.224

From J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York, 1954, p. 245, and R. C. Weast, ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, 64th ed., Boca Raton, 1983, pp. F66–F67.

ÁP SUẤT & NHIỆT ĐỘ RÚT GỌN

Điểm tới hạn đặt trưng gồm:

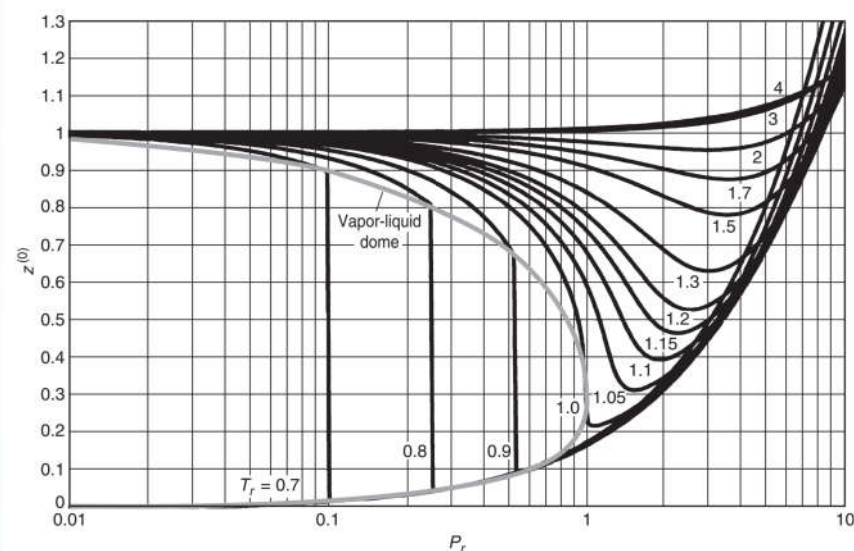
- + Nhiệt độ tới hạn (T_c) → **Nhiệt độ rút gọn (T_r)**
- + Áp suất tới hạn (P_c) → **Áp suất rút gọn (P_r)**
- + Thể tích mol tới hạn (V_c) → **Thể tích mol rút gọn (v_r)**

$$T_r = \frac{T}{T_c}, \quad P_r = \frac{P}{P_c}, \quad \text{and} \quad v_r = \frac{v}{v_c}$$

$$z = \frac{Pv}{RT} = \mathbf{F} \left(\frac{T}{T_c}, \frac{P}{P_c} \right)$$

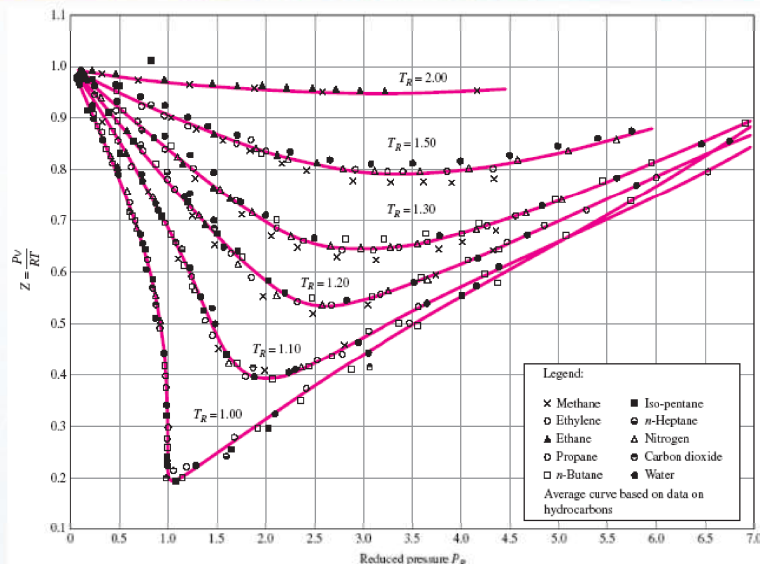
All fluids at the same reduced temperature and reduced pressure have the same compressibility factor.

HỆ SỐ NÉN Z



Giản đồ hệ số nén Z nói chung theo nhiệt độ rút gọn và áp suất rút gọn

HỆ SỐ NÉN Z



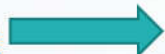
Điều kiện nào khí thực có thể xem như khí lý tưởng ($Z \approx 1$)?

PHƯƠNG TRÌNH VAN DER WAALS

$$p_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$V_c = 3b$$

$$T_c = \frac{8a}{27bR}$$



$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2$$

(Phương trình Van der Waals)

PHƯƠNG TRÌNH VAN DER WAALS

$$PV_m = RT$$

$$\Rightarrow P(V_m - b) = RT$$

$$\Rightarrow P = \frac{RT}{(V_m - b)}$$



$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2$$

Hoặc

$$P = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2}$$

a, b : là hệ số thực nghiệm không phụ thuộc T

b : thể tích riêng của các hạt phân tử trong 1 mol

a/V_m^2 : độ giảm áp suất gây ra do lực hút giữa các phân tử

a : hằng số dương, đặc trưng cho mỗi loại khí, phụ thuộc nhiệt độ

Parameters for the van der Waals Equation of State

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT; \quad P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

Substance	$a/\text{Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$	$b \times 10^5/\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$
Ammonia	0.4225	3.707
Argon	0.1363	3.219
Carbon dioxide	0.3640	4.267
Helium	0.003457	2.370
Hydrogen	0.02476	2.661
Methane	0.2283	4.278
Neon	0.8636	1.709
Nitrogen	0.1408	3.913
Oxygen	0.1378	3.183
Xenon	0.4250	5.105
Water	0.5536	3.049

CÁC PHƯƠNG TRÌNH KHÍ THỰC

$$P = \frac{RT}{v - b} - \text{Attr}$$

TABLE 4.3 Parameters for Some Popular Cubic Equations of State of the Form $P = RT/(v - b) - \text{Attr}$

Equation	Year	Attr
van der Waals	1873	$\frac{a}{v^2}$
Redlich-Kwong	1949	$\frac{a/\sqrt{T}}{v(v+b)}$
Soave-Redlich-Kwong	1972	$\frac{a\alpha(T)}{v(v+b)}$
Peng-Robinson	1976	$\frac{a\alpha T}{v(v+b) + b(v-b)}$

CÁC PHƯƠNG TRÌNH KHÍ THỰC

Parameters for the Berthelot Equation of State

$$\left(P + \frac{a}{TV_m^2}\right)(V_m - b) = RT; \quad P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m^2}$$

Substance	$a/\text{Pa m}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ K}$	$b \times 10^5/\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$
Ammonia	171	3.70
Argon	20.5	3.20
Carbon dioxide	111	4.28
Helium	0.019	2.41
Methane	43.6	4.27
Neon	0.98	1.77
Nitrogen	17.3	3.87
Oxygen	21.3	3.18
Xenon	121	5.13
Water	357	3.04

CÁC PHƯƠNG TRÌNH KHÍ THỰC

Parameters for the Dieterici Equation of State

$$Pe^{a/V_m RT}(V_m - b) = RT; \quad P = \frac{RT}{V_m - b} e^{-a/V_m RT}$$

Substance	$a/\text{Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$	$b \times 10^5/\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$
Ammonia	0.540	4.00
Argon	0.174	3.47
Carbon dioxide	0.468	4.63
Helium	0.0046	2.60
Hydrogen	0.031	2.83
Methane	0.293	4.62
Neon	0.028	1.91
Nitrogen	0.176	4.19
Oxygen	0.177	3.45
Xenon	0.536	5.56
Water	0.709	3.29

CÁC PHƯƠNG TRÌNH KHÍ THỰC

Parameters for the Redlich-Kwong Equation of State

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T^{1/2} V_m (V_m + b)}$$

Substance	$a/\text{Pa m}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ K}^{1/2}$	$b \times 10^5/\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$
Ammonia	8.59	2.56
Argon	1.69	2.22
Carbon dioxide	6.44	2.96
Helium	0.00835	1.67
Hydrogen	0.14195	1.813
Methane	3.20	2.96
Neon	0.149	1.22
Nitrogen	1.56	2.68
Oxygen	1.74	2.21
Xenon	7.20	3.56
Water	14.24	2.11

FUGACITY (HOẠT ÁP)

a thermodynamic property of a **real gas** which if **substituted for the pressure or partial pressure** in the equations for an ideal gas gives **equations applicable to the real gas**.

Example:

$$V = nRT/P \text{ (ideal gas)}$$

$$V = nRT/f \text{ (real gas)}$$

$$\mu_i = \mu_0 + RT \ln P_i \text{ (ideal gas)}$$

$$\mu_i = \mu_0 + RT \ln f_i \text{ (real gas)}$$

$$\gamma = \frac{f}{P}: \text{Fugacity coefficient}$$

How to calculate f at (T, P) :

- Method 1 (simple): get γ from a chart \rightarrow get f
- Method 2 (complicated): using EOS

FUGACITY (HOẠT ÁP)

$$P_r = P/P_c$$

$$T_r = T/T_c$$

$$\gamma = f/P$$

