

**TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT
THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH**

TS. NGUYỄN VĂN SỨC
(*Chủ biên*)

HÓA LÝ KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG
(*Lưu hành nội bộ*)

TP. Hồ Chí Minh, 2005

LỜI MỞ ĐẦU

Hệ thống môi trường của chúng ta là một thể thống nhất luôn vận động để tồn tại và phát triển. Những quá trình vận động đó đều tuân theo các định luật bảo toàn năng lượng, bảo toàn khối lượng và cân bằng vật chất.

Lý thuyết về các quá trình hóa học, động học phản ứng, dung dịch, điện hóa học... là cơ sở để nghiên cứu các quá trình hóa lý của môi trường nước, không khí và đất, nghiên cứu sự lan truyền, tiêu huỷ chất ô nhiễm trong hệ thống môi trường và đưa ra các giải pháp công nghệ xử lý thích hợp.

Để có thể nắm vững những kiến thức cơ bản của các vấn đề nói trên, chúng tôi mạnh dạn biên soạn giáo trình “Hóa lý Kỹ thuật Môi trường” làm tài liệu giảng dạy và tham khảo cho giảng viên và sinh viên chuyên ngành công nghệ môi trường.

Sẽ không thể tránh khỏi những khiếm khuyết về nội dung và hình thức trình bày, rất mong bạn đọc đóng góp ý kiến để cuốn giáo trình ngày càng hoàn thiện hơn.

MỤC LỤC

Nội dung	Trang
Chương 1	1
BẢO TOÀN VÀ CÂN BẰNG NĂNG LƯỢNG	
1.1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNH NGHĨA	
1.2. BẢO TOÀN NĂNG LƯỢNG	2
1.2.1. Định luật thứ nhất của nhiệt động học	
1.2.2. Enthalpy của chất khí	4
1.2.3. Định luật Hess	5
1.2.3.1. Hệ quả của Định luật Hess	6
1.2.4. Nhiệt dung	7
1.2.5. Định luật thứ hai của nhiệt động học	8
1.2.5.1. Entropy là tiêu chuẩn xét chiêu trong hệ cô lập	9
1.2.5.2. Tính chất và ý nghĩa thống kê của Entropy	10
1.2.5.3. Entropy tuyệt đối	11
1.2.5.4. Sự biến thiên entropy trong phản ứng hóa học	12
1.3. THẾ NHIỆT ĐỘNG	
1.3.1. Thế đẳng áp, G	13
1.3.1.1. Ý nghĩa vật lý của ΔG	14
1.3.1.2. Thế đẳng áp chuẩn tạo thành $\Delta G_{T,S}^0$	
1.3.1.3. Sự phụ thuộc thế ΔG vào nhiệt độ	15
1.3.1.4. Ảnh hưởng của áp suất đến ΔG	
1.3.2. Thế hoá, μ	17
1.3.2.1. Một số tính chất quan trọng của thế hóa	18
1.4. CÂN BẰNG HÓA HỌC	19
1.4.1. Quan hệ giữa thế đẳng áp và hằng số cân bằng	
1.4.2. Các loại hằng số cân bằng	21
1.4.3. Cân bằng hóa học trong hệ dị thể	
1.4.4. Áp suất phân li	22
1.4.5. Các yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng hóa học	
1.4.5.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hằng số cân bằng	
1.4.5.2. Ảnh hưởng của áp suất đến cân bằng hóa học	23
1.4.5.3. Ảnh hưởng của nồng độ đến cân bằng hóa học	
1.4.5.4. Nguyên lý Le Châtelier	
1.5. ÁP DỤNG ĐỊNH LUẬT NHIỆT ĐỘNG HỌC THỨ NHẤT TRONG MÔI TRƯỜNG	24

1.6. ÁP DỤNG ĐỊNH LUẬT NHIỆT ĐỘNG HỌC THỨ HAI TRONG MÔI TRƯỜNG	26
1.6.1. Quá trình dẫn nhiệt và đối lưu	29
Chương 2	
BẢO TOÀN KHỐI LƯỢNG – CÂN BẰNG VẬT CHẤT TRONG HỆ THỐNG MÔI TRƯỜNG	
2.1. BẢO TOÀN KHỐI LƯỢNG TRONG HỆ THỐNG MÔI TRƯỜNG	
2.1.1. Cơ chế của chất rắn	
2.1.2. Trình học của chất lỏng	
2.1.3. Động học chất lỏng	32
2.1.4. Một số ví dụ áp dụng bảo toàn khối lượng	33
2.1.5. Hiệu suất thu gom	36
2.1.6. Hiệu suất thu góp toàn bộ	
2.2. Chuyển đổi vật chất trong hệ thống môi trường	37
2.2.1. Cân bằng vật chất	
2.2.2. Hệ thống bảo toàn vật chất ổn định	38
2.2.3. Hệ thống ổn định ô nhiễm không bảo toàn	40
2.2.4. Phương trình từng bước	42
Chương 3	46
DUNG DỊCH	
3.1. KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNH NGHĨA VỀ DUNG DỊCH	
3.1.1. Hệ phân tán	
3.1.2. Sự tạo thành dung dịch	
3.2. Nồng độ dung dịch	48
3.2.1. Phương pháp biểu diễn nồng độ dung dịch	
3.2.2. Các loại nồng độ dung dịch	49
3.2.3. Nồng độ khối lượng theo CaCO_3	51
3.2.3. Các ví dụ về tỷ lệ	53
3.2.4. Phân loại dung dịch	
3.3. Dung dịch điện li	
3.3.1. Tính chất bất thường của dung dịch chất điện li so với dung dịch chất không điện li	54
3.3.2. Độ điện li α	55
3.3.2.1. Trạng thái của chất điện li mạnh trong dung dịch	
3.3.4. Mối liên hệ giữa α và I	
3.3.3. Hằng số điện li K_a của axit	
3.3.4. Hằng số điện li của bazơ, K_b	56
3.3.5. Công thức liên hệ giữa K_a và K_b của một cặp axit – bazơ liên hợp	
3.3.6. Cường độ axit	
3.4. GIÁ TRỊ pH CỦA NUỐC	57
3.4.1. Hệ cacbonat	58
3.5. ĐỆM NĂNG	64
3.6. TÍCH SỐ TAN	65

3.6.1. Quan hệ giữa tích số tan và độ hòa tan	
3.6.2. Áp dụng dụng độ tan trong môi trường nước	66
Chương 4	69
NĂNG LƯỢNG BỀ MẶT VÀ SỰ HẤP PHỤ,	
DUNG DỊCH KEO	
4.1. HIỆN TƯỢNG BỀ MẶT VÀ NĂNG LƯỢNG BỀ MẶT	
4.1.1. Hiện tượng bề mặt	
4.1.2. Năng lượng bề mặt	
4.2. SỰ HẤP PHỤ	70
4.2.1. Định nghĩa	
4.2.2. Pha hấp phụ và pha bị hấp phụ	
4.3. SỰ HẤP PHỤ TRÊN BỀ MẶT LỎNG KHÍ. CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT	
4.3.1. Phương trình hấp phụ Gibbs	71
4.4. SỰ HẤP PHỤ TRÊN BỀ MẶT RẮN - KHÍ	72
4.4.1. Phương trình đẳng nhiệt Langmuir	
4.4.2. Sự hấp phụ đa lớp. Thuyết BET	73
4.4.2.1. Phương trình hấp phụ BET	
4.4.2.2. Tính chất của phương trình BET	
4.4.2.3. Các loại chất hấp phụ và đặc tính cơ bản của chúng	74
4.5. Hấp phụ chất tan trong dung dịch	75
4.5. CÂN BẰNG DUNG DỊCH – HƠI	
4.5.1. Áp suất hơi, Định luật Raoult	
4.6. Cân bằng giữa dung dịch lỏng và rắn	76
4.6.1. Độ giảm áp suất hơi của dung dịch	
4.7. ÁP SUẤT THẨM THẤU – ĐỊNH LUẬT VAN' - HOFF	77
4.7.1. Định nghĩa:	
4.7.2. Áp suất thẩm thấu	
4.8. CÁC VÍ DỤ VỀ SỰ HÒA TAN CỦA KHÍ TRONG LỎNG, BAY HƠI TRONG MÔI TRƯỜNG	
4.8.1. Sự hòa tan của khí trong lỏng	
4.8.2. Sự bay hơi	81
4.7. DUNG DỊCH KEO	84
4.7.1. Cấu tạo của hạt keo	
4.7.2. Tính bền của hạt keo	
4.8. SỰ KEO TỤ CỦA KEO VÀ PEPTI HÓA	
4.8.1. Sự keo tụ	
4.8.2. Sự pepti hóa	85
4.9. CÁC TÍNH CHẤT CỦA DUNG DỊCH KEO	
4.9.1. Tính chất quang học	
4.9.2. Chuyển động Brown	

4.9.3. Sự sa lăng của hạt keo	
4.9.4. Hiện tượng điện di	86
4.10. HUYỀN PHÙ VÀ NHŨ TƯƠNG	
4.10.1. Huyền phù	
4.10.2. Nhũ tương	
4.10.3. Bọt	
Chương 5	87
ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG	
5.1. VẬN TỐC PHẢN ỨNG	
5.1.1. Các ảnh hưởng đến vận tốc phản ứng	89
5.1.1.1. Ảnh hưởng của nồng độ	
5.1.1.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ	
5.1.1.3. Ảnh hưởng của chất xúc tác	90
5.2. Định luật tác dụng khối lượng	92
5.2.1. Nội dung của định luật tác dụng khối lượng	
5.2.2. Cơ chế của phản ứng, bậc phản ứng	
5.2.3. Phản ứng hóa học bậc nhất	93
5.2.4. Phản ứng bậc hai	94
5.2.5. Phản ứng bậc ba	95
5.2.6. Phản ứng song song	96
5.2.7. Phản ứng nối tiếp	97
5.2.8. Các ví dụ bài tập về động học phản ứng	100
5.3. CẤU HÌNH CỦA BỂ PHẢN ỨNG	103
5.3.1. Phân tích hoạt động của các bể phản ứng	105
5.4. PHẢN ỨNG OXI HÓA KHỬ	112
5.4.1. Định nghĩa	
5.4.2. Phương trình Nernst	114
5.4.3. Sức điện động của pin	116
5.5. Áp dụng phản ứng oxi hóa khử trong kỹ thuật môi trường	117
5.5.1. Một số phản ứng oxi hóa khử phổ biến trong kỹ thuật môi trường	118
Chương 6	122
HÓA HỌC CỦA CÁC THÀNH PHẦN MÔI TRƯỜNG VÀ SỰ DI CHUYỂN CHẤT Ô NHIỄM TRONG HỆ THỐNG MÔI TRƯỜNG	
6.1. KHÍ QUYẾN	
6.1.2. Thành phần của khí quyển	
6.1.3. Cấu trúc khí quyển	123
6.1.4. Quá trình tiến hóa của khí quyển	124
6.1.5. Hóa học về oxy và ozon	
6.1.5.1. Oxy	
6.1.5.2. Ozon	125
6.2. Thuỷ quyển	126

6.2.1. Hóa lý của nước biển	128
6.2.2. Cân bằng của nước biển	
6.2.3. Sự tạo phức trong nước tự nhiên và nước thải	130
6.2.4. Các vi sinh vật - chất xúc tác cho các phản ứng hóa học trong nước	131
6.3. THẠCH QUYẾN	133
6.3.1. Các tầng đất	134
6.3.2. Đặc tính hóa học của đất	135
6.3.2.1. Các thành phần vô cơ trong đất	
6.3.2.2 Các thành phần hữu cơ trong đất	136
6.3.2.3. Ion trao đổi	
6.3.2.4. Độ mặn của đất	
6.4. SỰ DI CHUYỂN CHẤT Ô NHIỄM TRONG HỆ THỐNG MÔI TRƯỜNG	137
6.4.1. Nguồn ô nhiễm, phát tán, tái tập trung và phân huỷ chất ô nhiễm	
6.4.2. Sự vận chuyển và tái tập trung các hợp chất hữu cơ trung hòa	138
6.4.3. Tái tập trung chất ô nhiễm bằng con đường sinh học	139
6.4.4. Tích lũy trong trầm tích	140
6.4.5. Tích lũy sinh học mở rộng	
6.4.6. Phân huỷ	142
6.4.7. Di chuyển và tập trung lại các ion kim loại	143
6.4.8. Sự hòa tan	
6.4.9. Lắng đọng trong trầm tích	
6.4.10. Hấp thụ bởi sinh vật	144
6.4.11. Mức an toàn	145
Chương 7	146
ÁP DỤNG PHƯƠNG PHÁP HÓA LÝ TRONG CÔNG NGHỆ XỬ LÝ MÔI TRƯỜNG NƯỚC	
7.1. PHƯƠNG PHÁP SA LẮNG	
7.1.1. Lắng đọng các phần tử phân tán – Kiểu I	
7.1.2. Sa lắng các phần tử tạo bông – kiểu II	153
7.2. PHƯƠNG PHÁP ĐÔNG TỰ	154
7.2.1. Chất đông tụ	155
7.3. PHƯƠNG PHÁP LỌC	162
7.3.1. Lọc cát chật	
7.3.2. Cơ chế lọc và vận hành	163
7.3.3. Lọc trọng lực nhanh	
7.4. KHỬ TRÙNG	165
7.4.1. Clo dioxit	167

7.4.2. Cloramin	168
7.4.3. Ozon	168
7.4.4. Bức xạ tử ngoại	169
7.4.5. Khử trùng bằng clo	169
7.4.6. Khử trùng bằng Flo	173
7.5. XỬ LÝ BẰNG CÁC KỸ THUẬT OXI HÓA KHỦ, TRAO ĐỔI ION, HẤP PHỤ VÀ THẨM THẤU	
7.5.1. Tách sắt và mangan	174
7.5.2. Các dạng sắt và mangan trong nước ngầm	174
7.5.3. Quy trình làm sạch đối với nước có nồng độ sắt thấp	175
7.5.4. Quy trình tách sắt có nồng độ cao	
7.5.5. Tách sắt trong nước có đệm yếu	
7.5.6. Tách mangan	
7.5.7. Làm mềm nước bằng kết tủa hóa học	176
7.6. TRAO ĐỔI ION	178
7.7. HẤP PHỤ	179
7.8. OXI HÓA HÓA HỌC	
7.9. KỸ THUẬT LỌC MÀNG	180
TÀI LIỆU THAM KHẢO	182
PHỤ LỤC	184

Chương 1

BẢO TOÀN VÀ CÂN BẰNG NĂNG LƯỢNG

1.1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNG NGHĨA

- Hệ là phần vật chất vĩ mô được giới hạn để nghiên cứu. Phần thế giới xung quanh được gọi là môi trường.
- Hệ vĩ mô: là hệ bao gồm một số rất lớn tiểu phần sao cho có thể áp dụng cho nó các định luật xác suất và thống kê.
- Hệ mở: Hệ có trao đổi chất và năng lượng với môi trường.
- Hệ đóng là hệ không trao đổi chất, song có thể trao đổi năng lượng với môi trường.
- Hệ cô lập là hệ không trao đổi chất và năng lượng với môi trường.
- Hệ đoạn nhiệt là hệ không trao đổi nhiệt với môi trường. Hệ cô lập bao giờ cũng đoạn nhiệt.
- Hệ nhiệt động (hệ cân bằng) là hệ mà các tính chất vĩ mô không thay đổi theo thời gian khi môi trường không tác động đến hệ.
- Trạng thái là tập hợp tất cả tính chất vĩ mô của hệ.
- Thông số trạng thái là những đại lượng vật lý vĩ mô đặc trưng cho mỗi trạng thái của hệ (nhiệt độ T , áp suất P , thể tích V , khối lượng m ...).
- Hàm trạng thái là những đại lượng đặc trưng cho mỗi trạng thái của hệ. Hàm trạng thái thường được biểu diễn dưới dạng một hàm số của các thông số trạng thái:
 Nội năng $U = (T, P, n_i, \dots)$.
- Quá trình là con đường mà hệ chuyển từ trạng thái này sang trạng thái khác. Nếu sau một số biến đổi hệ lại trở về trạng thái ban đầu thì gọi là quá trình kín hay chu trình.
 - Quá trình tự xảy ra
 - Quá trình không tự xảy ra
 - Quá trình thuận nghịch
 - Quá trình bất thuận nghịch.
- Nội năng là tập hợp toàn bộ các dạng năng lượng tiềm tàng trong hệ như năng lượng nguyên tử, năng lượng phân tử ...
- Công và nhiệt là hai hình thức truyền năng lượng của hệ. Trong nhiệt động học thường quy ước:

	Công A	Nhiệt Q
- Hệ sinh	> 0	< 0
- Hệ nhận	< 0	> 0

- Nhiệt chuyển pha (λ) là nhiệt hệ nhận được trong quá trình chuyển chất từ pha này sang pha khác.

1.2. BẢO TOÀN NĂNG LƯỢNG

Bảo toàn năng lượng cùng với bảo toàn khối lượng và bảo toàn động lượng là những khái niệm cơ bản của vật lý. Trong phạm vi của hệ nghiên cứu, định luật bảo toàn năng lượng phát biểu rằng lượng năng lượng không đổi và năng lượng không tạo ra hoặc không bị phá hủy. Năng lượng có thể biến đổi từ dạng này sang dạng khác (năng lượng thế chuyển thành năng lượng động học) nhưng tổng năng lượng bên trong hệ là cố định.

1.2.1. Định luật thứ nhất của nhiệt động học

Nhiệt động học nghiên cứu năng lượng và công của hệ. Có thể thấy phương trình bảo toàn năng lượng đối với một chất khí bắt đầu với định luật thứ nhất của nhiệt động học. Nếu nội năng của chất khí là U , công sinh ra bởi các chất khí là A và nhiệt truyền cho chất khí là Q , định luật thứ nhất của nhiệt động học cho biết sự thay đổi năng lượng giữa trạng thái “1” và trạng thái “2” :

$$U_2 - U_1 = Q - A \quad (1.1)$$

Trong thực tế người ta thường đơn giản hóa khi phân tích nhiệt động học bằng cách sử dụng các biến riêng. Biến riêng được xác định bằng cách lấy giá trị nó chia cho khối lượng của hệ. Cách diễn tả “riêng” được sử dụng bằng cách viết chữ thường, do vậy định luật nhiệt động học thứ nhất có thể được viết:

$$u_2 - u_1 = q - a \quad (1.2)$$

Đối với một hệ ở thể khí chuyển động, một đại lượng cần quan tâm là năng lượng động học riêng (d) được tính từ năng lượng động học tiêu chuẩn D . Năng lượng động học tiêu chuẩn D của một chất chuyển động tương đương với $\frac{1}{2}$ lần khối

lượng m và $\frac{1}{2}$ lần bình phương tốc độ r :

$$D = \frac{m \times r^2}{2} \quad (1.3)$$

Năng lượng động học riêng d sẽ bằng:

$$d = \frac{r^2}{2} \quad (1.4)$$

Định luật nhiệt động học thứ nhất trở thành:

$$u \mathbf{2} - u \mathbf{I} + d \mathbf{2} - d \mathbf{I} = q - a \quad (1.5)$$

Công riêng thực hiện để di chuyển chất khí gồm có hai phần: phần công được sử dụng để di chuyển dịch chất hoặc thay đổi hình dạng của nó, trong khi đó phần công còn lại tham gia thay đổi trạng thái của hệ. Ở áp suất p và thể tích riêng v , công thực hiện được viết :

$$a = (p \times v) \mathbf{2} - (p \times v) \mathbf{I} + wsh \text{ (wsh - công làm biến dạng chất)} \quad (1.6)$$

Thay thế (1.5) vào (1.6) ta được :

$$u \mathbf{2} - u \mathbf{I} + d \mathbf{2} - d \mathbf{I} = q - (p * v) \mathbf{2} + p * v \mathbf{I} - wsh \quad (1.7)$$

Từ phương trình (1.2) và (1.7) ta có thể viết lại:

$$u \mathbf{2} + (p \times v) \mathbf{2} - u \mathbf{I} - (p \times v) \mathbf{I} + [(r^2)/2] \mathbf{2} - [(r^2)/2] \mathbf{I} = q - wsh \quad (1.8)$$

Thay một biến mới h (enthalpy) :

$$h = u + (p \times v) \quad (1.9)$$

Phương trình năng lượng (1.8) được đơn giản hơn:

$$H \mathbf{2} - h \mathbf{I} + [(r^2)/2 - (r^2)/2] \mathbf{I} = q - wsh \quad (1.10)$$

hoặc:

$$h \mathbf{2} + [(r^2)/2] \mathbf{2} - h \mathbf{I} - [r^2]/2 \mathbf{I} = q - wsh \quad (1.11)$$

kết hợp phần tốc độ với phần enthalpy để tạo thành enthalpy tổng riêng “ ht ” chúng ta có thể đơn giản thêm nữa:

$$ht = h + \frac{r^2}{2} \quad (1.12)$$

Enthalpy tổng riêng (ht) tương tự như tổng áp suất trong phương trình Bernoulli; cả hai đại lượng này biểu diễn sự liên quan giá trị tĩnh học cộng với một phần hai bình phương của tốc độ.

Phương trình hay được hay sử dụng nhất là :

$$ht \ 2 - ht \ 1 = q - wsh \quad (1.13)$$

1.2.2. Enthalpy của chất khí

Trạng thái của chất khí được xác định bởi một số tính chất bao gồm nhiệt độ, áp suất và thể tích bị chiếm bởi chất khí. Từ định luật thứ nhất của nhiệt động học chúng ta có thể biết rằng nội năng của chất khí cũng là một biến của trạng thái chỉ phụ thuộc vào của chất khí mà không phụ thuộc vào quá trình. Sự bổ xung các biến trạng thái là sự kết hợp các biến trạng thái tồn tại. các biến mới thường được làm cho quá trình phân tích của hệ đơn giản hơn. Đối với chất khí, thuận tiện nhất là bổ xung biến trạng thái enthalpy được định nghĩa là tổng nội năng U cộng với áp suất p và thể tích V .

$$H = U + p \times V \quad (1.14)$$

Enthalpy có thể được tạo thành biến cường độ hoặc biến “riêng” bằng cách chia nó cho khối lượng.

Theo định luật thứ nhất của nhiệt động học của một chất khí như ta đã biết hệ với nhiệt truyền Q , công A và nội năng U từ trạng thái 1 tới trạng thái 2 tương đương với sự khác biệt nhiệt truyền cho hệ và công thực hiện bởi hệ :

$$U \ 2 - U \ 1 = Q - A$$

Công và nhiệt truyền phụ thuộc vào quá trình sử dụng để thay đổi trạng thái. Đối với trường hợp đặc biệt của quá trình áp suất không đổi. Công thực hiện bởi chất khí khi áp suất không đổi sẽ bằng:

$$A = p \times [V \ 2 - V \ 1] \quad (1.15)$$

Thế vào phương trình (1.1) ta có:

$$U \ 2 - U \ 1 = Q - p \times [V \ 2 - V \ 1] \quad (1.16)$$

Tạo hợp các điều kiện ở trạng thái 2 và các điều kiện ở trạng thái 1 với nhau ta sẽ có:

$$(U_2 + p \times V_2) - (U_1 + p \times V_1) = Q \quad (1.17)$$

$(E + p \times V)$ có thể thay thế bằng enthalpy H :

$$H_2 - H_1 = Q \quad (1.18)$$

Từ định nghĩa của truyền nhiệt, có thể biểu diễn Q bằng hệ số nhiệt dung C_p với nhiệt độ T :

$$(H_2 - H_1)p = C_p \times (T_2 - T_1)p \quad (1.19)$$

Một cách tương tự, ~~chia~~ cho khối lượng của hệ, enthalpy riêng được viết:

$$(h_2 - h_1)p = c_p \times (T_2 - T_1)p \quad (1.20)$$

Nhiệt dung riêng c_p được gọi là nhiệt riêng ở áp suất không đổi liên quan đến hằng số khí vữa trụ của phương trình trạng thái. Phương trình cuối cùng được sử dụng để xác định các giá trị enthalpy riêng đối với nhiệt độ đã cho. Enthalpy được sử dụng để đánh giá công được thực hiện trên dòng chảy bởi máy nén và công hữu ích từ tuốc bin phát điện....

1.2.3. Định luật Hess

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

$$Q_V = \Delta U$$

$$Q_P = \Delta H$$

Nếu biết giá trị ΔU có thể suy ra ΔH và ngược lại.

Từ định nghĩa:

$$\begin{aligned} H &= U + PV \\ \Delta H &= \Delta U + \Delta(PV) \end{aligned} \quad (1.21)$$

- Trong hệ ngưng tụ (chỉ gồm pha rắn và lỏng), $\Delta(PV)$ rất nhỏ, vậy có thể bỏ qua: do vậy:

$$\Delta H = \Delta U \quad (1.22)$$

-Với các quá trình xảy ra có mặt của các khí lý tưởng:

$$\Delta H = \Delta U + R.T.\Delta n \quad (1.23)$$

1.2.3.1. Hệ quả của Định luật Hess

a, Nhiệt của phản ứng nghịch bằng nhưng ngược dấu với nhiệt phản ứng thuận:

$$\Delta H_{ng} = -\Delta H_{th} \quad (1.24)$$

b, Nhiệt phản ứng bằng tổng nhiệt sinh ra các sản phẩm trừ đi tổng nhiệt sinh ra của các chất tham gia phản ứng:

$$\Delta H_{p.u} = \sum \Delta H_c^S - \sum \Delta H_d^S \quad (1.25)$$

c, Nhiệt phản ứng bằng tổng nhiệt cháy của các chất về đầu trừ đi tổng nhiệt cháy của các chất về cuối phương trình phản ứng:

$$\Delta H_{p.u} = \sum \Delta H_d^{ch} - \sum \Delta H_c^{ch} \quad (1.26)$$

Trong các sổ tay hóa lý thường cho giá trị của Q_v hoặc Q_p dưới ký hiệu ΔU hoặc ΔH ở các điều kiện tương ứng. Ví dụ ở điều kiện tiêu chuẩn: 25^0C và $1 atm$ ta có: ΔU_{298}^0 hoặc ΔH_{298}^0 . Nếu biết giá trị của ΔU ta có thể suy ra ΔH và ngược lại. Xuất phát từ định nghĩa:

$$H = U + PV$$

Từ đó:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \quad (1.27)$$

Với các quá trình xảy ra trong các hệ ngưng tụ (hệ chỉ gồm pha rắn và lỏng), giá trị $\Delta(PV)$ rất nhỏ, có thể bỏ qua, và khi đó:

$$\Delta H = \Delta U \quad (1.28)$$

Với các quá trình xảy ra có mặt của các khí lý tưởng, ta có:

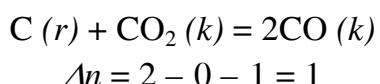
$$\Delta(PV) = \Delta(n.RT) = R.T.\Delta n \quad (1.29)$$

và

$$\Delta H = \Delta U + R.T.\Delta n \quad (1.30)$$

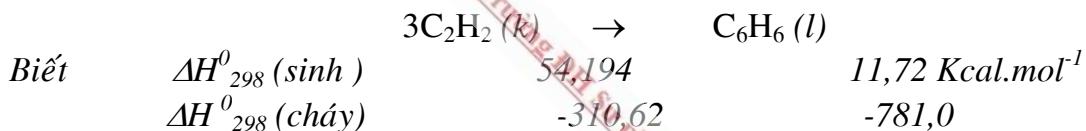
Phương trình (1.30) áp dụng cho quá trình đẳng nhiệt, trong đó Δn là biến thiên số mol khí của quá trình.

Xét Δn của phản ứng :



Ví dụ 1.1

Tính ΔH^0_{298} và ΔU^0_{298} của phản ứng tổng hợp benzen lỏng từ axetylen khí



Giải

a, Tính theo nhiệt sinh:

$$\Delta H^0_{298} = 11,72 - 3 \cdot 54,194 = -150,862 \text{ Kcal}$$

Tính theo nhiệt cháy:

$$\Delta H^0_{298} = 3 \cdot (-310,62) - (-781,0) = 150,86 \text{ Kcal}$$

Theo công thức 1.20

$$\begin{aligned} \Delta U^0_{298} &= \Delta H^0_{298} - R \cdot 298 \cdot \Delta n \\ &= -150862 - 1,987 \cdot 298 \\ &= -149086 \text{ Cal.} \end{aligned}$$

1.2.4. Nhiệt dung

Nhiệt dung là nhiệt lượng cần thiết để nâng nhiệt độ của vật lên một độ.

- Nhiệt dung riêng là nhiệt dung quy về một đơn vị khối lượng, được đo bằng $cal.g^{-1}$ hay $J.K^{-1}$.

- Nhiệt dung phân tử (nhiệt dung mol) là nhiệt dung quy về 1 mol chất, được đo bằng $cal.mol^{-1}$, K^{-1} hay $J.mol^{-1}.K^{-1}$.

- Nhiệt dung trung bình trong khoảng nhiệt độ từ T_1 đến T_2 được xác định theo công thức:

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T} \quad (I.31)$$

Trong đó: Q – nhiệt lượng cần cung cấp cho vật để nâng nhiệt độ của vật từ T_1 đến T_2 mà không xảy ra sự biến đổi chất hay biến đổi pha.

Ví dụ 1.2

Trong ngày nóng bức, quan sát nhiệt độ của một phần đường ray tăng từ 50°C đến 110°C . Phần đường ray được làm bằng sắt có khối lượng là 233.10^3 mol . Nếu nhiệt dung riêng của sắt là $0,45 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$, lượng nhiệt hấp thụ bởi phần đường ray đó sẽ bằng bao nhiêu?

Giải

$$\Delta T = 110 - 50 = 60^{\circ}\text{C} (60K)$$

$$\text{Khối lượng : } 233 \times 10^3 \text{ mol} \times (55,8 \text{ g/mol}) = 13,0 \cdot 10^6 \text{ g (13,000 kg)}$$

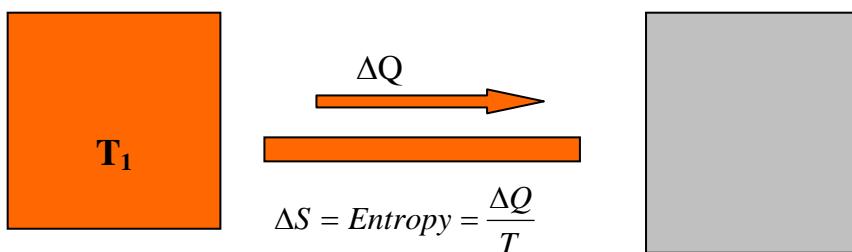
$$\text{Nhiệt truyền} = \text{Nhiệt dung} \times \text{gam của chất} \times \Delta T$$

$$\text{Nhiệt truyền} = 0,45 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 13,0 \times 10^6 \text{ g} \times 60K$$

$$\text{Nhiệt truyền} = 351.10^6 \text{ J}$$

1.2.5. Định luật thứ hai của nhiệt động học

Chúng ta có thể tưởng tượng các quá trình nhiệt động học là quá trình bảo toàn năng lượng, nhưng quá trình này chẳng bao giờ xảy ra trong tự nhiên.



Hình 1.1 Quá trình trao đổi nhiệt của hai vật thể có nhiệt độ khác nhau

Nếu như mang vật nóng cho tiếp xúc với một vật lạnh, quan sát thấy vật nóng nguội dần và vật lạnh nóng lên cho đến khi sự cân bằng nhiệt độ đạt được. Sự truyền nhiệt từ vật nóng tới vật lạnh hơn (H.1.1). Tuy nhiên, nếu như có một hệ, trong đó nhiệt được truyền từ vật nguội tới vật nóng, điều này không vi phạm định luật thứ nhất của nhiệt động học. Vật nguội sẽ ngày càng nguội hơn và vật nóng sẽ càng nóng hơn nhưng năng lượng được bảo toàn. Rõ ràng rằng không thể bắt gặp một hệ như vậy trong tự nhiên. Để giải thích điều này, các nhà nhiệt động học đề nghị đưa ra định luật thứ hai của nhiệt động học. Định luật thứ hai phát biểu tại đó tồn tại một biến trạng thái có ích được gọi là *entropy* S . Sự biến đổi *entropy* ΔS tương đương với sự biến đổi truyền nhiệt ΔQ chia cho nhiệt độ T :

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_{TN}}{T} \quad (1.32)$$

đơn vị của S là $\text{cal.mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ hay $\text{J.mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Đối với một quá trình vô cùng nhỏ:

$$dS = \frac{\delta Q_{TN}}{T} \text{ hay } \Delta S = \int \frac{\delta Q_{TN}}{T} \quad (1.33)$$

Trong trường hợp quá trình bất thuận nghịch:

$$\Delta S > \int \frac{\delta Q_{BTN}}{T} \quad (1.34)$$

1.2.5.1. Entropy là tiêu chuẩn xét chiều trong hệ cô lập

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

- Nếu $dS > 0$ (S tăng) : quá trình tự xảy ra

$$\left. \begin{array}{l} dS = 0 \\ d^2S < 0 \end{array} \right\} S_{\max} : \text{quá trình đạt cân bằng.}$$

1.2.5.2. Tính chất và ý nghĩa thống kê của Entropy

- Entropy là thước đo hỗn độn của hệ
Trong hệ có lập quá trình tự xảy ra theo chiều tăng sự hỗn độn của hệ, tức là chiều tăng entropy ($\Delta S > 0$).
 - Ý nghĩa thống kê của entropy
 - Theo Boltzmann :

$$S = k \ln \Omega \quad (1.35)$$

k - hằng số Boltzmann, $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$; Ω - số trạng thái vi mô ứng với một trạng thái vi mô.

Ví dụ 1.3

Có một hệ gồm một bình được ngăn đôi và thông nhau, trong bình chứa bốn phân tử khí được đánh số 1, 2, 3 và 4. Do sự phân phối đồng đều các phân tử khí trong bình nên mỗi ngăn sẽ có hai phân tử khí, tuy nhiên có sáu cách phân bố các phân tử này vào hai ngăn (gọi là ngăn A và ngăn B) như sau:

$$\begin{aligned} A &/1, 2/3, 4/1, 3/2, 4/1, 4/2, 3 \\ B &/3, 4/1, 2/2, 4/1, 3/2, 3/1, 4 \end{aligned}$$

Vậy mỗi trạng thái vi mô (1, 2, 3, 4) ứng với sáu trạng thái vi mô khác nhau khi chúng được phân bố đồng đều vào hai ngăn. Do vậy khi tăng số phân tử số trạng thái vi mô tăng lên rất nhanh và entropy cũng tăng theo, nghĩa là Ω đồng biến với độ hỗn độn.

- Sự biến thiên entropy của một số quá trình thuận nghịch
 - Quá trình đẳng áp hoặc đẳng tích

Từ nguyên lý II:

$$\left. \begin{array}{l} ds = \frac{\partial Q_{TN}}{T} \\ \partial Q_{TN} = CdT \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C \frac{dT}{T}$$

Nếu hệ đẳng áp:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} \quad (1.36)$$

Nếu hệ đẳng tích:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} \quad (1.37)$$

- Quá trình đẳng nhiệt ($T = const$):

$$\Delta S_T = \int \frac{\partial Q}{T} = \frac{1}{T} \int \partial Q = \frac{Q_T}{T}$$

Các quá trình chuyển pha như quá trình nóng chảy, quá trình hóa hơi là các quá trình thuận nghịch, đẳng nhiệt, đẳng áp nén:

$$\Delta S_T = \frac{\Delta H_T}{T} \quad (1.38)$$

Đối với khí lý tưởng:

trong trường hợp khí lý tưởng ta có:

$$\begin{aligned} Q_T &= nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ \Rightarrow S &= \frac{Q_T}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2} \end{aligned}$$

1.2.5.3. Entropy tuyệt đối

Entropy của chất nguyên chất dưới dạng tinh thể hoàn chỉnh, ở không độ tuyệt đối bằng không: $S_{T=0} = 0$.

Tiên đề này gọi là nguyên lý III của nhiệt động học.

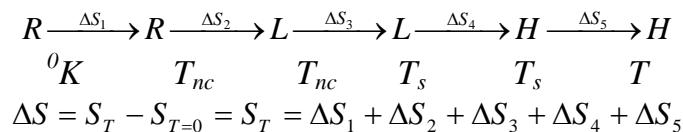
- Xuất phát từ tiên đề trên ta có thể tính được *entropy* tuyệt đối của các chất nguyên chất ở nhiệt độ khác nhau.

Để tính *entropy* S của một chất ở nhiệt độ T nào đó, ta hình dung chất đó được đun nóng từ không độ tuyệt đối đến nhiệt độ T ở áp suất không đổi.

Trong điều kiện thuận nghịch đẳng áp ta có:

$$\Delta S = S_T - S_{T=0} = S_T = \int_{T=0}^T nC_T \frac{dT}{T}$$

Nếu trong quá trình đun nóng có sự chuyển pha (ví dụ nóng chảy, sôi) :



Giá trị *entropy* được xác định ở $P = 1 \text{ atm} = \text{const}$ và nhiệt độ T nào đó được gọi là giá trị *entropy* chuẩn, ký hiệu là S_T^0 thường $T = 298 \text{ K}$ và được ký hiệu là S_{298}^0 .

1.2.5.4. Sự biến thiên entropy trong phản ứng hóa học

Khi phản ứng thực hiện ở áp suất P và nhiệt độ T đều không đổi thì sự biến thiên *entropy* ΔS của phản ứng được tính bằng:

$$\Delta S = \sum S_{SP} - \sum S_{PU} \quad (1.39)$$

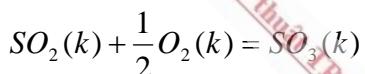
Nếu ở điều kiện chuẩn và 25°C thì:

$$\Delta S_{298}^0 = \sum S_{298}^0(sp) - \sum S_{298}^0(tg) \quad (1.40)$$

Vì *entropy* S của chất khí lớn hơn nhiều so với chất rắn và lỏng, nên nếu số *mol* khí ở vế 2 của phản ứng lớn hơn số *mol* khí ở vế 1 thì $\Delta S > 0$ và ngược lại. Còn trong trường hợp số *mol* khí ở hai vế bằng nhau hoặc phản ứng không có chất khí thì ΔS có giá trị nhỏ.

Ví dụ 1.4

Cho phản ứng:



$$\Delta S_{298}^0 = \Delta S_{298}^0(SO_3) - \left[S_{298}^0(SO_2) + \frac{1}{2}S_{298}^0(O_2) \right] = 94,81 \text{ JK}^{-1} < 0$$

$\Delta S < 0$ vì $\Delta n = 1 - (1 + 0,5) = -0,5$ nghĩa là số *mol* khí ở vế 2 ít hơn vế 1

1.3. THẾ NHIỆT ĐỘNG

Trong hóa học thường không có hệ cô lập, mà thường gặp hệ đẳng nhiệt – đẳng áp hoặc đẳng tích – đẳng nhiệt. Để có thể dùng tiêu chuẩn *entropy* để xét quá trình ta gộp hệ nghiên cứu với môi trường thành hệ cô lập:

$$\Delta S(\text{cô lập}) = \Delta S + \Delta S(\text{mt})$$

Tiêu chuẩn của sự diễn biến là: $\Delta S + \Delta S(\text{mt}) > 0$
và hệ ở trạng thái cân bằng: $\Delta S + \Delta S(\text{mt}) = 0$

Để cho thuận tiện, người ta dùng hàm trạng thái thay cho tổng số $\Delta S + \Delta S_{(mt)}$.
Hàm trạng thái đó gọi là thế nhiệt động.

1.3.1. Thế đẳng áp, G

Xét một hệ xảy ra sự biến đổi ở P và T đều không đổi, trong quá trình này môi trường nhận của hệ một nhiệt lượng ΔH_{mt} do hệ tỏa ra, nghĩa là:

$$\Delta H_{mt} = -\Delta H_{he} = -\Delta H$$

Theo nguyên lý II ta có:

$$\Delta S_{mt} = \frac{\Delta H_{mt}}{T} = -\frac{\Delta H}{T}$$

Kết hợp hai biểu thức trên ta sẽ có:

$$\Delta S - \frac{\Delta H}{T} > 0 \Rightarrow \Delta H - T\Delta S < 0$$

Đây là tiêu chuẩn tự diễn biến của hệ:

và hệ ở trạng thái cân bằng khi:

$$\Delta H - T\Delta S = 0$$

vì $T = const$ nên $T\Delta S = \Delta(TS)$ từ đó:

$$\Delta H - T\Delta S = \Delta(H - TS)$$

H và S là những hàm trạng thái, T là thông số trạng thái, nên $(H - TS)$ cũng là hàm trạng thái.

Đặt:

$$G = H - TS \quad (1.41)$$

G được gọi là thế nhiệt động đẳng áp hoặc thế đẳng áp (hoặc năng lượng Gibbs hoặc entropy tự do).

- Khi T và P không đổi quá trình xảy ra theo chiều có:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

- Đạt ở trạng thái cân bằng khi $\Delta G = 0$

1.3.1.1. Ý nghĩa vật lý của ΔG

Đối với quá trình đẳng nhiệt, đẳng áp thì $dP = 0$ và $dT = 0$, nên :

$$dG_{T,P} = \delta W_{max}$$

$$\Delta G_{T,P} = W_{max}$$

Thế đẳng áp biểu thị công hữu ích của quá trình thuận nghịch đẳng nhiệt và đẳng áp.

1.3.1.2. Thế đẳng áp chuẩn tạo thành $\Delta G_{T,s}^0$

- Là sự biến thiên thế đẳng áp của phản ứng tạo thành một mol chất đó từ các đơn chất với điều kiện là các chất tham gia phản ứng và sản phẩm phản ứng phải là các chất nguyên chất ở 1 atm và giữ P và T không đổi, ký hiệu là ΔG_{298}^0 .
- Thế đẳng áp chuẩn tạo thành của các đơn chất bằng không.
- ΔG là hàm trạng thái nên ΔG (phản ứng thuận) = - ΔG (phản ứng nghịch).
- Thế đẳng áp chuẩn của phản ứng :

$$\Delta G_{298}^0 = \sum \Delta G_{298}^0(sp) - \sum \Delta G_{298}^0(tg) \quad (1.42)$$

1.3.1.3. Sự phụ thuộc thế ΔG vào nhiệt độ

Nếu hệ biến đổi thuận nghịch và công duy nhất được thực hiện là công giãn nở (nghĩa là hệ không thực hiện công hữu ích) :

$$dG = VdP - SdT \quad (1.43)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{khi } P = \text{const: } & \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) = -S \\ & \Rightarrow \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_P = \Delta S \end{aligned} \right\}$$

Thay vào công thức (1.33) ta có:

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_P$$

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

chia hai vế cho T^2 :

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

vẽ trái của phương trình này bằng:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right)_P \Rightarrow$$

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

Thông thường ta biết giá trị: ΔG_{298}^0 và $\Delta H_T^0 = f(T) \Rightarrow \Delta G_T^0 = f(T)$

1.3.1.4. Ảnh hưởng của áp suất đến ΔG

Khi $T = \text{const}$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T &= V \\ \int_1^2 dG &= \int_{P1}^{P2} V dP \end{aligned} \quad \left. \right\} \quad (1.44)$$

$$\Rightarrow G_{Tp_2} - G_{Tp_1} = \int_{P1}^{P2} V dP$$

Đối với chất rắn và lỏng có thể $V = \text{const}$ khi áp suất biến đổi (trừ miền áp suất lớn) nên:

$$G_{Tp_2} = G_{Tp_1} + V(P_2 - P_1)$$

Đối với chất khí, nếu nó được coi là khí lý tưởng thì khi xét một mol khí ta có:

$$V = \frac{RT}{P}$$

Thay vào (1.34) , lấy tích phân ta có:

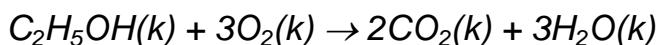
$$G_{T_{P_2}} = G_{T_{P_1}} + RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

nếu áp suất ban đầu $P_1 = 1\text{ atm}$, nghĩa là ứng với điều kiện chuẩn $G_{T_P} = G_T^0$ ta có:

$$G_T = G_T^0 + RT \ln P$$

Ví dụ 1.5

Sử dụng các giá trị enthalpy tiêu chuẩn tạo thành (ΔH_f^0) và entropy mol tiêu chuẩn (ΔS^0) đưa ra trong bảng dưới đây, tính các giá trị nhiệt động học để đốt cháy hoàn toàn etanol theo phản ứng đốt cháy:



Hợp chất	ΔH_f^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol K)
$C_2H_5OH(g)$	-234	283
$CO_2(g)$	-394	214
$H_2O(g)$	-242	189
$O_2(g)$	0	

Giải

a) *Sự thay đổi enthalpy tiêu chuẩn, (ΔH^0)*

$$\Delta H^0 = \sum v_p \Delta H_f^0(\text{sản phẩm}) - \sum v_r \Delta H_f^0(\text{chất phản ứng})$$

$$\Delta H^0 = ((2 \times (-394)) + (3 \times (-242))) - ((1 \times (-234)) + (3 \times 0)) \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^0 = (-1,514) - (-234) \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^0 = -1,280 \text{ kJ/mol} - 1,28 \times \text{hoặc kJ/mol}$$

b) *Sự thay đổi entropy tiêu chuẩn (ΔS^0)*

$$\Delta S^0 = \sum v_p S^0(\text{sản phẩm}) - \sum v_r S^0(\text{chất phản ứng})$$

$$\Delta S^0 = ((2 \times 214) + (3 \times 189)) - ((1 \times 283) + (3 \times 205)) \text{ J/mol K}$$

$$\Delta S^0 = (995) - (898) \text{ J/mol K}$$

$$\Delta S^0 = 97 \text{ J/mol K} \text{ hoặc } 0.097 \text{ kJ/mol K}$$

c) Sử dụng các giá trị từ a, và b, ở trên để tính ΔG^0 ở 298K

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$$

$$\Delta G^0 = (-1,280 \text{ kJ/mol}) - (298K)(0,097 \text{ kJ/mol K})$$

$$\Delta G^0 = (-1,280 \text{ kJ/mol}) - (28,9 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta G^0 = -1,309 \text{ kJ/mol} \text{ hoặc } -1.31 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$$

d) Phản ứng xảy ra đồng thời tại 298K ở điều kiện tiêu chuẩn?

($\Delta G^0 < 0$) phản ứng xảy ra

1.3.2. Thép hóa, μ

Ta mới xét sự phụ thuộc của G vào T và P , chưa xét sự phụ thuộc của G vào sự biến đổi thành phần của hệ, như khi phản ứng lượng chất tham gia giảm, còn lượng chất tạo thành tăng hoặc sự chuyển chất từ pha này sang pha khác.

Xét hệ gồm i chất 1, 2, 3 ..., i với số mol tương ứng là $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$. Thể nhiệt động G không những không phụ thuộc vào T, P mà còn phụ thuộc vào $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$:

$$\begin{aligned} G &= G(P, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i) \\ \Rightarrow dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_j=1} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_j=2} dn_2 + \\ &\quad + \left(\frac{\partial G}{\partial n_3} \right)_{T, P, n_j=3} dn_3 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} dn_i \end{aligned}$$

chỉ số N chỉ rằng $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$ là không đổi, chỉ số $n_j \neq i$ chỉ rằng chỉ có n_i là biến đổi.

đặt:

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

ta có:

$$dG \leq VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i$$

vậy:

$$\sum \mu_i dn_i = \delta W'$$

Nghĩa là $\sum \mu_i dn_i$ là một dạng công hữu ích được gọi là công hóa, trong đó μ_i là đại lượng cường độ. μ_i là độ tăng khả năng sinh công hữu ích của hệ khi thêm một lượng vô cùng nhỏ i vào hệ trong điều kiện P, T và số mol của các chất khác là không đổi, μ_i được tính cho một mol chất.

1.3.2.1. Một số tính chất quan trọng của thế hóa

- Nếu hệ chỉ gồm một chất thì thế hóa chính là thế đẳng áp của một mol chất và có thể viết:

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

đối với 1 mol khí:

$$\mu_T = \mu_T^0 + RT \ln P \quad (1.45)$$

trong đó μ_T^0 - thế hóa chuẩn của 1 mol khí lý tưởng ở nhiệt độ T nghĩa là áp suất 1 atm.

- Nếu hệ là một hỗn hợp khí lý tưởng có áp suất tổng cộng là P thì áp suất riêng phần của khí i trong hỗn hợp là :

$$P_i = N_i P$$

Hóa thế của khí i trong hỗn hợp:

$$\mu_{iT} = \mu_{iT}^0 + RT \ln(N_i P)$$

- Tiêu chuẩn tự dien biến và giới hạn của quá trình hóa học và chuyển pha ở P, T không đổi là:

$$\sum \mu_i dn_i \leq 0$$

Đối với phản ứng hóa học trong điều kiện đẳng nhiệt đẳng áp:

$\sum \mu_i(tg) > \sum \mu_i(sp)$: Phản ứng tự dien biến (từ trái sang phải).

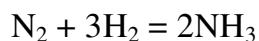
Nếu: $\sum \mu_i(tg) = \sum \mu_i(sp)$, phản ứng ở trạng thái cân bằng.

1. 4. CÂN BẰNG HÓA HỌC

Trong các hệ đẳng nhiệt đẳng áp, nếu quá trình tự xảy ra sẽ kèm theo sự giảm của thế đẳng áp và khi hệ đạt trạng thái cân bằng thì G đạt giá trị cực tiểu.

Khi phản ứng hóa học xảy ra sẽ làm thay đổi thành phần hỗn hợp phản ứng và khi phản ứng đạt cân bằng thành phần này sẽ đạt đến một giá trị không đổi, được đặc trưng bởi hằng số cân bằng ($HSCB$), K_{cb} .

Ví dụ phản ứng:



Ở 25°C , $HSCB$ theo áp suất:

$$K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} = 6,31 \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-2}$$

Theo nồng độ: $K_C = \frac{C_{\text{NH}_3}^2}{C_{\text{N}_2} C_{\text{H}_2}^3} = 3,77 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-2}$

Phản ứng hóa học xảy ra theo chiều nào cũng làm cho tỷ lệ chất thay đổi để đạt được giá trị hằng số cân bằng.

1.4.1. Quan hệ giữa thế đẳng áp và hằng số cân bằng

Áp dụng tính chất của hóa thế, có thể tìm được mối quan hệ giữa thế đẳng áp và hằng số cân bằng của phản ứng.

1, Phương trình đẳng nhiệt Van't – Hoff.

Xét phản ứng trong hệ khí lý tưởng trong điều kiện đẳng nhiệt và đẳng áp:



Thế đẳng áp ΔG_T và hóa thế của các chất tham gia phản ứng và sản phẩm phản ứng có mối quan hệ:

$$\Delta G_T = d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B \quad (1.46)$$

và dùng tính chất thứ nhất của hóa thế:

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

Thay các thành phần vào (1.36) và rút gọn ta thu được biểu thức về mối quan hệ giữa ΔG_T và K_C :

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \pi_p \quad (1.47)$$

$$\pi_p = \frac{P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

Đẳng thức (1.47) được gọi là phương trình Van't – Hoff
 $\Delta G_T^0 = d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0$ gọi là biến thiên thế đẳng áp chuẩn, bằng ΔG của phản ứng khi $\pi_P = 1$.

Khi phản ứng đạt cân bằng thì $\Delta G_T = 0$
do vậy:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 &= -RT \ln(\pi_P)_{cb} \\ \Rightarrow \ln(\pi_P)_{cb} &= -\frac{\Delta G_T^0}{RT} \end{aligned} \quad (1.48)$$

Vết phải của phương trình chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ nên $(\pi_P)_{cb}$ cũng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ và được định nghĩa là hằng số cân bằng.

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

hằng số K_P cũng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

Khi ΔG_T^0 tính bằng *cal* thì :

$$\Delta G_T^0 = -4,5751g K_P \quad (1.49)$$

Từ phương trình (1.47) và phương trình (1.48) ta có:

$$\begin{aligned} \Delta G_T &= -RT \ln K_P + RT \ln \pi_P \\ \Delta G_T &= RT \ln \frac{\pi_P}{K_P} \end{aligned} \quad (1.50)$$

Trong phương trình (1.50) ΔG và ΔG^0 được tính bằng *J* với $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}$.
Các phương trình (1.49) và (1.50) là các phương trình đẳng nhiệt của Van't – Hoff.
Sử dụng phương trình (1.50) để xét chiều phản ứng:

Phản ứng đẳng nhiệt đẳng áp:

- Nếu $\pi_P < K_P$ Phản ứng thuận xảy ra

- Nếu $\pi_p > K_p$ phản ứng nghịch xảy ra
- Nếu $\pi_p = K_p$, phản ứng đạt cân bằng.

1.4.2. Các loại hằng số cân bằng

- Hằng số cân bằng nồng độ mol (nồng độ mol/l), C_i :

$$K_C = \left(\frac{C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \right)_{cb} \quad (1.51)$$

- Hằng số cân bằng phần mol, $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$; n_i là số mol các chất.

$$K_x = \left(\frac{x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} \right)_{cb} \quad (1.52)$$

- Hằng số cân bằng số mol:

$$K_n = \left(\frac{n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} \right)_{cb} \quad (1.53)$$

- Các mối quan hệ của các hằng số cân bằng:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = K_x \cdot P^{\Delta n} = K_n \left(\frac{P}{\sum n_i} \right)_{cb}^{\Delta n} \quad (1.54)$$

Trong đó: $\Delta n = d - a - b$. $R = 0,082 \text{ atm.l.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1.4.3. Cân bằng hóa học trong hệ dị thể

Trong thực tế thường gặp các phản ứng xảy ra trong các hệ dị thể, các cấu tử có thể nằm ở các pha khác nhau. Nếu xem các pha đều là lý tưởng thì đều có thể biểu diễn hóa thế trong pha khí dưới dạng:

- Đối với pha khí:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i$$

- Đối với pha lỏng và pha rắn:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$$

Hằng số cân bằng có dạng:

$$K_{P,x} = (\pi_{P,x})_{cb}$$

1.4.4. Áp suất phân li

Các phản ứng dị thể rắn – khí ($r - k$) mà pha khí chỉ gồm có một pha khí, pha rắn không tạo thành dung dịch rắn.

Ví dụ phản ứng:



$$K_p = (P_{\text{CO}_2})_{cb}$$

Hằng số cân bằng chỉ có một khí do phân li tạo thành. Ở mỗi một nhiệt độ xác định, áp suất phân li có một giá trị xác định. Mọi sự phân li đều thu nhiệt ($\Delta H > 0$), do đó khi nhiệt độ tăng áp suất phân li tăng.

1.4.5. Các yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng hóa học

- Các yếu tố nhiệt độ, diện tích bề mặt phân chia trong phản ứng dị thể, sự thay đổi lớn của áp suất ảnh hưởng đến K_p và K_c .
- Các yếu tố không làm thay đổi hằng số cân bằng nhưng làm thay đổi thành phần hỗn hợp cân bằng (làm thay đổi các hằng số cân bằng, K_x, K_n), đặc biệt khi ở áp suất cao.

1.4.5.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hằng số cân bằng

Từ phương trình đẳng nhiệt Van't – Hoff:

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

và phương trình Gibbs – Helmholtz:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G^0}{T} \right)_p = -\frac{\Delta H^0}{T^2}$$

kết hợp hai phương trình trên ta có:

$$\left(\frac{\partial \lg K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_{(\text{Cal})}^0}{4,576 T^2} \quad (1.55)$$

Phương trình (1.45) được gọi là phương trình đẳng áp Van't – Hoff, mô tả ảnh hưởng của nhiệt độ đến hằng số cân bằng K_p .

Trong thực tế ảnh hưởng của áp suất đến ΔH và K_p không đáng kể nên có thể thay ΔH^0 bằng ΔH và dùng vi phân toàn phần:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

- Trường hợp phản ứng thu nhiệt, $\Delta H > 0$ thì $d\ln K_p / dT > 0$. Khi nhiệt độ tăng, giá trị K_p tăng làm phản ứng chuyển dịch theo chiều thuận. Nghĩa là chuyển dịch theo chiều thu nhiệt để làm giảm hiệu quả của việc tăng nhiệt độ.
- Trường hợp $\Delta H < 0$, thì $d\ln K_p / dT < 0$, khi nhiệt độ tăng, K_p giảm, phản ứng chuyển dịch theo chiều nghịch, nghĩa là vẫn theo chiều làm giảm hiệu quả của yếu tố tác động bên ngoài.

1.4.5.2. Ảnh hưởng của áp suất đến cân bằng hóa học

Theo mối quan hệ của hằng số cân bằng:

$$K_p = K_n P_{cb}^{\Delta n}$$

vì áp suất không ảnh hưởng đến K_p nên:

- Nếu $\Delta_n > 0$: khi tăng P thì K_n giảm, cân bằng chuyển dịch từ phải sang trái của phương trình phản ứng.
- Nếu $\Delta_n < 0$: khi tăng áp suất chung của hệ lên thì K_n tăng, tức là cân bằng bị chuyển dịch từ trái qua phải.
- Nếu $\Delta_n = 0$, áp suất không làm chuyển dịch cân bằng.

1.4.5.3. Ảnh hưởng của nồng độ đến cân bằng hóa học

Xét phản ứng:



$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$$

- Nếu tăng nồng độ CO_2 (chất tham gia phản ứng) thì cân bằng sẽ chuyển dịch sang phải tạo ra thêm CO (sản phẩm phản ứng) để giữ $K_c = \text{const}$.
- Lý luận tương tự cho các trường hợp giảm nồng độ chất tham gia phản ứng và tăng hoặc giảm nồng độ sản phẩm phản ứng.

1.4.5.4. Nguyên lý Le Chântelier

Khi một hệ đang ở trạng thái cân bằng, nếu ta muốn đổi một trong các thông số trạng thái của hệ (nhiệt độ, áp suất hoặc nồng độ) thì cân bằng sẽ bị chuyển dịch theo chiều chống lại sự biến đổi đó.

Ví dụ 1.6

Giá trị ΔG° đối với phản ứng Haber, $3\text{H}_2(k) + \text{N}_2(k) \rightarrow 2\text{NH}_3(k)$, ở 25°C bằng $-32,3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- a) Xác định hằng số cân bằng, K_{eq} đối với phản ứng ở $25^\circ C$.
- b) Giá trị ΔH^0 bằng $-92,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ và giá trị ΔS^0 là $-201 \text{ J mol}^{-1} \cdot K^{-1}$. Giả sử giá trị ΔH^0 và ΔS^0 không thay đổi với nhiệt độ, xác định ΔG^0 đối với phản ứng ở $475^\circ C$.
- c) Xác định giá trị K_{eq} đối với phản ứng ở $475^\circ C$.
- d) Tại nhiệt độ nào lượng NH_3 sinh ra nhiều hơn, ở $25^\circ C$ hay $475^\circ C$?

Giải

a) $\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln(K_{eq})$

$-32,300 \text{ J mol}^{-1} = -(8,31 \text{ J mol}^{-1} K^{-1}) \times (25+273K) \times \ln(K_{eq})$

$13,0 = \ln(K_{eq})$

$K_{eq} = 442 \times 10^3$

b) $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$

$\Delta G^0 = -92,200 \text{ J mol}^{-1} - (273 + 475)K \times (-201 \text{ J mol}^{-1} K^{-1})$

$\Delta G^0 = 58,1 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$

c) $\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln(K_{eq})$

$58,1 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} = -(8,31 \text{ J mol}^{-1} K^{-1}) \times (475 + 273K) \times \ln(K_{eq})$

$-9,35 = \ln(K_{eq})$

$K_{eq} = 8,70 \times 10^{-5}$

d) K_{eq} ở $25^\circ C$: 442×10^3

K_{eq} ở $475^\circ C$: $8,70 \times 10^{-5}$

Như vậy, sản phẩm NH_3 sinh ra ở nhiệt độ thấp nhiều hơn.

1.5. ÁP DỤNG ĐỊNH LUẬT NHIỆT ĐỘNG HỌC THỨ NHẤT TRONG MÔI TRƯỜNG

Để áp dụng định luật nhiệt động học thứ nhất trong môi trường, chúng ta cần phải xác định được các vấn đề sau:

- **Xác định rõ hệ thống nghiên cứu**

- Phạm vi và giới hạn của hệ thống (phạm vi nhỏ: động cơ ô tô, nhà máy nhiệt điện, nhà máy điện hạt nhân...Phạm vi lớn: mang tính chất vùng, khu vực và toàn cầu).

- **Ranh giới của hệ thống nghiên cứu**

- Hệ thống mở: năng lượng hay vật chất có thể lọt qua.
- Hệ thống đóng: năng lượng hoặc vật chất không thể lọt qua.

Hệ thống đóng chỉ là cách nói tương đối vì không thể ngăn cách tuyệt đối năng lượng hay vật chất lọt qua ranh giới của hệ thống. Từ định luật bảo toàn năng lượng đối với một hệ thống bất kỳ có thể viết:

$$\text{Năng lượng vào} = \text{Năng lượng ra} - \text{Sự thay đổi nội năng} \quad (1.56)$$

trong đó nội năng là năng lượng dự trữ trong hệ.

Trong hệ thống môi trường chúng ta đang nghiên cứu sự biến đổi nội năng là sự biến đổi nhiệt độ. Sự biến đổi nội năng của một chất nào đó có trọng khói là m sẽ làm biến đổi nhiệt độ của chất đó là ΔT , được biểu diễn theo biểu thức:

$$\text{Biến đổi nội năng} = mC. \Delta T$$

- Hệ số tỷ nhiệt C không đổi trong khoảng nhiệt độ xem xét, mặt dù trong thực tế C thay đổi nhưng không đáng kể.
- Vật chất không biến đổi thể (phà); nước hóa hơi, chất rắn biến thành chất lỏng....

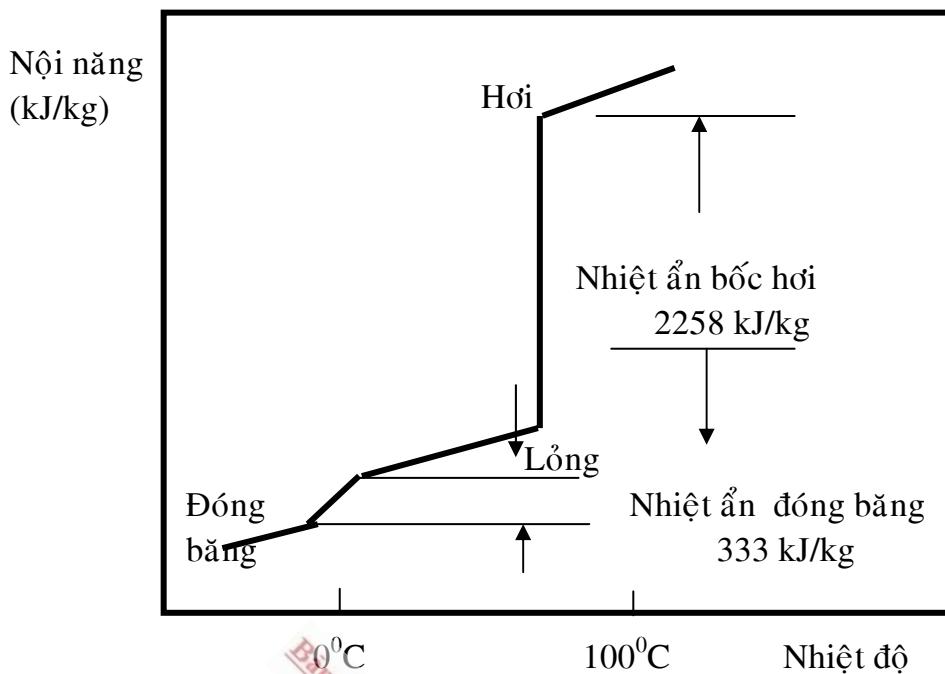
- Năng lượng cần thiết để chất biến đổi từ thể rắn sang thể lỏng được gọi là nhiệt hóa lỏng; năng lượng cần thiết để từ thể lỏng biến thành thể hơi gọi là nhiệt hóa hơi. *Hình 1.2* miêu tả khái niệm về nhiệt lượng biến thể đối với nước:

Biến thể của vật chất được viết dưới dạng:

$$\text{Biến thành nội năng (dùng cho biến thể)} = mH_t$$

trong đó: m = khối lượng

$$H_t = \text{nhiệt lượng biến thể} - \text{nhiệt ẩn}.$$



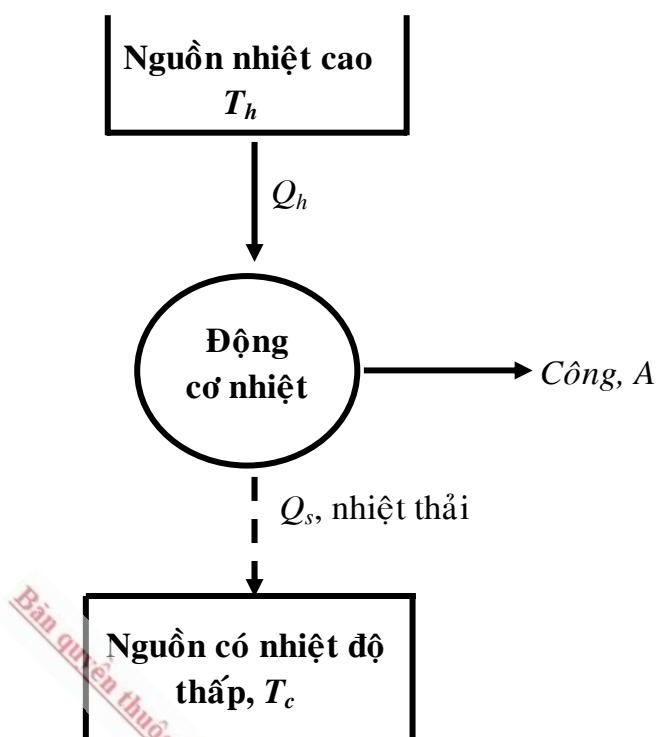
Hình 1.2. Nhiệt lượng biến thể của nước

1.6. ÁP DỤNG ĐỊNH LUẬT NHIỆT ĐỘNG HỌC THỨ HAI TRONG MÔI TRƯỜNG

Trong thực tế các động cơ của các phương tiện giao thông, các nhà máy nhiệt điện..., năng lượng sử dụng để sinh công hoặc sản xuất điện chỉ chiếm một phần và luôn luôn thải ra môi trường phần nhiệt dư.

Định luật nhiệt động học thứ hai có thể phát biểu một cách khác là: không thể có một chiếc máy nào có hiệu suất 100% hay là không tồn tại động cơ vĩnh cửu, bao giờ cũng có một phần nhiệt thải ra hay có sự “tổn thất” năng lượng.

Sơ đồ nguyên lý hoạt động của một động cơ nhiệt lý thuyết hoạt động giữa hai nguồn nhiệt (Hình 1.3), một nguồn có nhiệt độ T_h cao và một có nhiệt độ T_c thấp hơn. Một lượng nhiệt Q_h được chuyển từ nguồn nhiệt độ cao tới động cơ nhiệt. Động cơ sinh công A và thải ra lượng nhiệt Q_s vào nguồn nhiệt có nhiệt độ thấp:



Hình 1.3. Mô hình biểu diễn động cơ nhiệt

Hiệu suất của động cơ được xác định bằng tỷ số giữa công sinh ra bởi động cơ với lượng nhiệt chuyển tới động cơ từ nguồn nhiệt độ cao:

$$\eta = \frac{A}{Q_h} \quad (1.57)$$

Thông qua quá trình nghiên cứu động cơ mang tên Carnot. Sadi Carnot đã tính được hiệu suất tối đa của một động cơ nhiệt như sau:

$$\eta_{\max} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

T_c và T_h được đo bằng nhiệt độ tuyệt đối, K.

Có thể thấy rằng Nhiệt độ nguồn càng cao (T_h) thì hiệu suất động cơ càng lớn.

Ví dụ 1.7

Nhiệt ở $18,7 \times 10^6 \text{ Btu/h}$ truyền từ khí thải của một máy đốt rác. Tính nhiệt độ lối ra của dòng khí cho biết:

Nhiệt dung trung bình, c_p , của khí = $0,26 \text{ Btu/(lb.} {}^{\circ}\text{F)}$

Tốc độ dòng khối lượng của chất khí, $m = 72,000 \text{ lb/h}$

Nhiệt độ lỗi vào của khí, $T_1 = 1200^{\circ}\text{F}$

Bài giải:

Định luật thứ nhất của nhiệt động học phát biểu rằng năng lượng được bảo toàn. Đối với hệ dòng chảy ảnh hưởng của năng lượng thế và động học không đáng kể, năng lượng truyền Q tới hoặc từ môi trường dòng chảy được biết bởi sự thay đổi enthalpy, ΔH , của môi trường. Enthalpy của chất lỏng và hầu hết khí thực luôn luôn giả thiết phụ thuộc vào nhiệt độ riêng biệt. Sự thay đổi enthalpy là do nhiệt độ thay đổi đối với vật chất có một pha có thể tính từ phương trình:

$$\Delta H = mc_p\Delta T$$

hoặc

$$\Delta H' = m'c_p\Delta T$$

trong đó:

$$\Delta H = \text{sự thay đổi enthalpy}$$

m = khối lượng của môi trường dòng chảy

c_p = nhiệt dung trung bình trên mỗi đơn vị khối lượng môi trường dòng chảy đi qua vùng nhiệt độ của ΔT

$\Delta H'$ = sự thay đổi enthalpy theo đơn vị thời gian

m' = tốc độ dòng khối lượng của môi trường dòng chảy

Định luật bảo toàn năng lượng đối với chất khí nhiệt độ lỗi ra T_2 :

$$Q' = \Delta H' = m'c_p\Delta T = m'c_p(T_2 - T_1)$$

trong đó Q' là tốc độ truyền năng lượng:

$$T_2 = [Q'/(m'C_p)] + T_1$$

Nhiệt độ lỗi ra của chất khí sẽ bằng:

$$T_2 = [-18,7 \times 10^6 / ((72000)(0,26))] + 1200 = 200^{\circ}\text{F}$$

Phương trình trên là dựa trên các điều kiện đoán nhiệt, nghĩa là toàn bộ nhiệt được truyền từ dòng khí. Các bộ phận được giả thiết là cách nhiệt hoàn toàn sao cho không bị truyền ra môi trường xung quanh. Đây là một điều không thể có trong thực tế.

Khi cân bằng khối lượng, sự cân bằng enthalpy có thể tiến hành bên trong bất kỳ biên giới xác định. Ví dụ, cân bằng enthalpy có thể áp dụng qua toàn bộ một bộ phận hoặc cả quá trình. Enthalpy của dòng khí đưa vào cân bằng với enthalpy của

dòng khí sản phẩm cộng với lượng nhiệt bị mất từ quá trình. Enthalpy phải được tính trên cơ sở cùng một nhiệt độ.

1.6.1. Quá trình dẫn nhiệt và đối lưu

Truyền nhiệt từ vật có nhiệt độ cao sang vật có nhiệt độ thấp có một số cách truyền nhiệt sau

- Truyền nhiệt bằng dẫn nhiệt

- Thường xảy ra trong vật rắn. Lượng nhiệt truyền trong vật rắn tỷ lệ thuận với hệ số dẫn nhiệt của vật thể (kim loại có hệ số dẫn nhiệt lớn nhất, vật liệu xây dựng có hệ số dẫn nhiệt bé).

- Truyền nhiệt bằng đối lưu

- Xảy ra giữa các chất lỏng, chất khí hay giữa chất lỏng – chất khí – chất rắn.

- Truyền nhiệt bằng bức xạ

- Nhiệt truyền giữa hai vật có một khoảng cách nào đó.

Dẫn nhiệt, và đối lưu được mô tả bởi quá trình truyền nhiệt qua một bức tường lý tưởng như sau:

$$q = \frac{a(T_i - T_0)}{R} \quad (1.58)$$

trong đó:

q = lượng nhiệt truyền

T_p , T_o = nhiệt độ của không khí và nhiệt độ của mặt tường hoặc ngược trở lại

R = nhiệt trớ của bề mặt tường

a = diện tích của mặt tường

Truyền nhiệt bằng bức xạ: bức xạ mang nhiệt lượng có đặc điểm là bước sóng của nó dài hơn so với các loại bức xạ khác như sóng radio, tia X,... Mọi vật thể có nhiệt độ cao hơn 0K đều có thể phát ra bức xạ nhiệt. Để xác định một vật thể phát ra bao nhiêu năng lượng bức xạ và bước sóng bức xạ đó là bao nhiêu, người ta thường so sánh với vật đen tuyệt đối hay vật đen lý tưởng. Vật đen tuyệt đối là vật thể có khả năng bức xạ tốt nhất cũng như khả năng hấp thụ bức xạ tốt nhất. Khi có một năng lượng bức xạ truyền đến vật đen tuyệt đối, bức xạ đó sẽ bị hấp thụ hết, không có nhiệt lượng phản xạ bức xạ và xuyên qua. Các vật trong tự nhiên đều hấp thụ và bức xạ nhiệt nhưng kém hơn vật đen lý tưởng ở cùng một nhiệt độ như nhau được gọi là vật xám. Tổng năng lượng bức xạ phát ra của một vật đen tuyệt đối có diện tích bề mặt là A và nhiệt độ tuyệt đối là T được xác định theo định luật Stefan – Boltzmann :

$$E = \sigma a T^4 \quad (1.59)$$

trong đó:

$$\begin{aligned}E &= \text{tổng bức xạ của vật đen tuyệt đối phát ra (W)} \\ \sigma &= \text{hằng số Stefan – Boltzman} = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4 \\ T &= \text{nhiệt độ tuyệt đối của vật thể (}^{\circ}\text{K)} \\ a &= \text{diện tích bề mặt vật thể (m}^2\text{)}\end{aligned}$$

Tỷ lệ giữa lượng bức xạ của vật thể thông thường và vật đen tuyệt đối được gọi là **tỷ suất bức xạ (ε)**. Tỷ suất bức xạ không phụ thuộc vào màu sắc của vật thể.

Độ dài bước sóng bức xạ nhiệt ứng với cường độ bức xạ lớn nhất được xác định theo quy luật phân bố của Wien:

$$\lambda_{\max} (\mu m) = \frac{2898}{T (^{\circ}K)} \quad (1.60)$$

Chương 2

BẢO TOÀN KHỐI LƯỢNG – CÂN BẰNG VẬT CHẤT TRONG HỆ THỐNG MÔI TRƯỜNG

2.1. BẢO TOÀN KHỐI LƯỢNG TRONG HỆ THỐNG MÔI TRƯỜNG

2.1.1. Cơ chế của chất rắn

Bảo toàn khối lượng là khái niệm cơ bản của vật lý cùng với bảo toàn năng lượng và bảo toàn động lượng. Trong một phạm vi nghiên cứu, định luật bảo toàn khối lượng phát biểu rằng lượng khối lượng giữ nguyên không đổi – khối lượng hoặc không được sinh ra hoặc không bị mất đi.

Khối lượng (m) của bất kỳ một vật thể nào có thể được xác định bằng cách nhân thể tích (v) vật thể với mật độ (ρ) của nó:

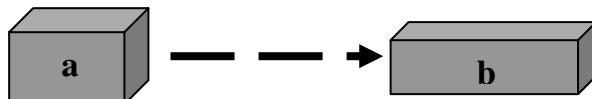
$$m = v \times \rho \quad (2.1)$$



Hình 2.1. Cơ chế của chất rắn

Khi ta di chuyển một vật thể rắn (H.2.1), vật thể giữ nguyên hình dạng, mật độ và thể tích. Do vậy khối lượng của vật thể không thay đổi giữa a và b.

2.1.2. Tĩnh học của chất lỏng

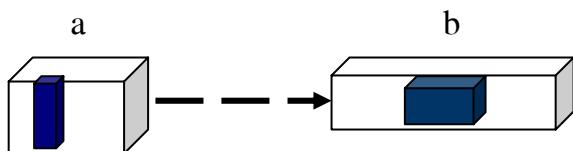


Hình 2.2. Cơ chế của chất lỏng

Xem xét một lượng chất lỏng tĩnh (chất lỏng của chất khí), nếu thay đổi từ trạng thái “a” tới trạng thái khác “b” có thể thấy rằng không giống như chất rắn, chất lỏng có thể thay đổi hình dáng (H. 2.2). Tuy nhiên lượng của chất là không đổi. Lượng của chất lỏng được xác định bằng tích số của mật độ và thể tích. Vì khối

lượng không đổi nên mật độ và thể tích cũng không đổi. Rõ ràng rằng, hình dáng thay đổi nhưng khối lượng được giữ nguyên.

2.1.3. Động học chất lỏng



Hình 2.3. Mô hình động học chất lỏng

Sự thay đổi của chất lỏng khi di chuyển từ a tới b (H. 2.3), không có sự tích lũy hoặc thiếu hụt khối lượng. Giả sử lượng của chất lỏng đi từ a trong một thời gian t . Nếu chất lỏng qua diện tích A ở tốc độ v , thể tích chất lỏng (V) sẽ là :

$$V = A \times v \times t \quad (2.2)$$

(diện tích \times quãng đường / thời gian \times thời gian = diện tích \times quãng đường = thể tích. Như vậy khối lượng ở điểm “a” là ma bằng mật độ r nhân với thể tích tại a:

$$ma = (r \times A \times v \times t) a \quad (2.3)$$

Nếu như so sánh dòng chảy qua điểm khác trong vùng nghiên cứu, điểm “b” đối với cùng lượng thời gian t , khối lượng tại b là mb sẽ bằng :

$$mb = (r \times A \times v * t)b \quad (2.4)$$

Từ định luật bảo toàn khối lượng, hai khối lượng ma và mb là bằng nhau :

$$(r \times A \times v)a = (r \times A \times v)b \quad (2.5)$$

vậy : $r \times A \times V = \text{hằng số}$

Định luật bảo toàn khối lượng cho phép dễ dàng xác định tốc độ của dòng chảy trong ống nếu như mật độ là một hằng số. Nếu có thể xác định (hoặc đặt) tốc độ ở một vài diện tích đã biết, phương trình sẽ cho biết tốc độ đối với một diện tích bất kỳ.

2.1.4. Một số ví dụ áp dụng bảo toàn khối lượng

Ví dụ 2.1

Một dòng khí bên ngoài được đưa vào thiết bị kiểm soát ô nhiễm không khí với tốc độ $10,000 \text{ lb/h}$ trong sự có mặt của $20,000 \text{ lb/h}$ không khí. Vì yêu cầu đòi hỏi năng lượng của thiết bị, người ta thêm $1,250 \text{ lb/h}$ tác nhân điều kiện ở thể hơi để trợ giúp xử lý dòng khí. Xác định tốc độ chất khí tạo ra theo đơn vị pound trong mỗi giờ. Giả sử điều kiện trạng thái ổn định:

Giải:

Định luật bảo toàn khối lượng có thể áp dụng cho bất kỳ quá trình của hệ. Dạng tổng quát của định luật là:

$$\text{Khối lượng tích lũy} = \text{khối lượng vào} - \text{khối lượng ra} + \text{khối lượng sinh ra} \quad (2.6)$$

Áp dụng định luật bảo toàn khối lượng cho thiết bị kiểm soát :

$$\text{Tốc độ khối lượng vào} - \text{Tốc độ khối lượng ra} + \text{Tốc độ khối lượng sinh ra} = \text{Tốc độ khối lượng tích lũy.} \quad (2.7)$$

Viết lại phương trình theo các điều kiện của bài toán:

$$\text{Tốc độ khối lượng vào} = \text{Tốc độ khối lượng ra} \quad (2.8)$$

hoặc:

$$m_{in} = m_{out} \quad (2.9)$$

Chú ý rằng khối lượng không sinh ra và điều kiện vững bền (không có tích lũy) được áp dụng.

Theo đề bài:

$$m_{in} = 10,000 + 20,000 + 1,250 = 31,250 \text{ lb/h}$$

Xác định m_{out} , tốc độ dòng khí sản phẩm

Vì $m_{in} = m_{out}$

$$m_{out} = 31,250 \text{ lb/h}$$

Định luật bảo toàn đối với khối lượng có thể viết cho bất kỳ hợp chất mà lượng của hợp chất không thay đổi bởi các phản ứng hóa học và cho bất kỳ một nguyên

tố hóa học dù nó có tham gia trong phản ứng hóa học hay không. Định luật có thể viết cho một phần của thiết bị trong nhiều phần khác hoặc trong toàn bộ quá trình. Định luật có thể sử dụng tính toán lượng chưa biết một cách trực tiếp, để kiểm tra độ tin cậy của số liệu hoặc diễn đạt một hoặc nhiều mối liên hệ độc lập bao gồm lượng chưa biết trong các tình huống của thực tế.

Ví dụ 2.2

Xác định phần trăm dòng chảy của một con sông có thể sử dụng làm mát cho một quá trình sản xuất nào đó sao cho nhiệt độ của dòng sông không tăng lên quá 10^0F . sau khi hồi lưu, 50% nước làm nguội bị bay hơi và nước chảy lại vào sông có nhiệt độ là 60^0F nóng hơn nhiệt độ của nước sông.

Giai:

Quá trình sử dụng dòng chảy nước sông để làm nguội tương ứng với các điều kiện đưa ra được minh họa trong Hình 2.4 và 2.5 dưới đây. Thể tích dòng chảy sau khi làm nguội bị mất là q_{lost} và thể tích dòng chảy vào là q_{in} . Ta sẽ có:

$$q_{lost} = 0,5 q_{in}$$

Nhiệt độ của dòng sông T_{out} sau khi dòng làm nguội quay trở lại sẽ bằng nhiệt độ ban đầu T_u cộng với nhiệt độ của dòng chảy sau khi làm nguội cho quá trình sản xuất:

$$T_{out} = T_u + 60^0F$$

Nhiệt độ yêu cầu (T_{min}) nước sông cần phải đạt:

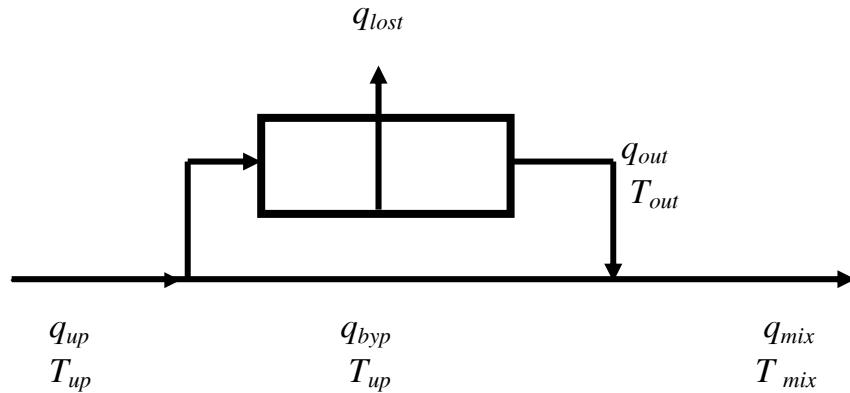
$$T_{min} = T_u + 10^0F$$

Sử dụng định luật bảo toàn khối lượng biểu diễn quá trình dòng chảy ra theo quá trình dòng chảy vào :

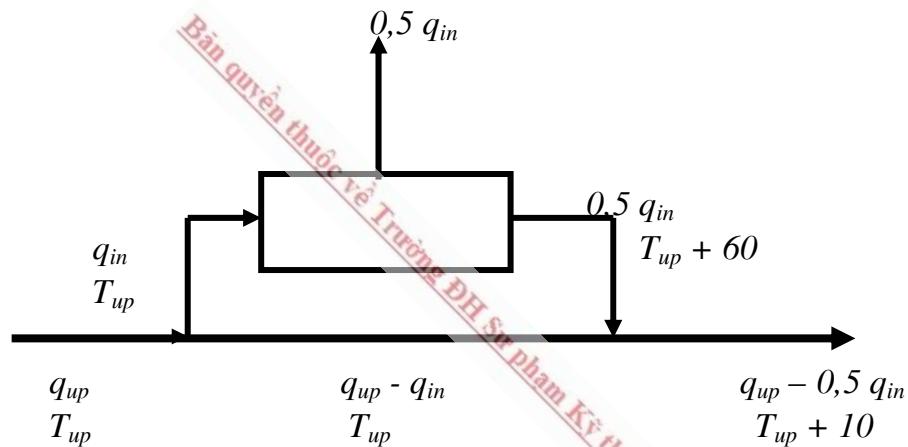
$$q_{out} = 0,5q_{in}$$

$$q_{byp} = q_{up} - q_{in}$$

$$q_{mix} = q_{up} - 0,5q_{in}$$



Hình 2.4. Mô hình theo các điều kiện của bài toán làm nguội



Hình 2.5. Mô hình sau khi cân bằng khối lượng

Cần chú ý rằng enthalpy của bất kỳ dòng chảy nào cũng có thể được viết theo công thức:

$$qC_p \rho (T - T_{ref})$$

và cân bằng năng lượng xung quanh điểm hòa trộn phía dưới dòng chảy là:

$$(q_{up} - q_{in}) C_p \rho (T_{up} - T_{ref}) + 0,5 q_{in} C_p \rho (T_{up} + 60 - T_{ref}) = \\ = (q_{up} - 0,5 q_{in}) C_p \rho (T_{up} + 10 - T_{ref}).$$

T_{ref} là một giá trị tuỳ ý. đặt $T_{ref} = 0$ và giả sử mật độ và nhiệt dung không đổi :
 $(q_{up} - q_{in}) T_{up} + 0,5 q_{in} (T_{up} + 60) = (q_{up} - 0,5 q_{in}) T_{up} + 10).$

Có thể giải phương trình này đối với dòng chảy để tích tới các quá trình để làm mát theo dòng chảy ban đầu:

$$\begin{aligned}
 q_{up} T_{up} - q_{in} T_{up} + 0,5 q_{in} T_{up} + 30 q_{in} \\
 = q_{up} T_{up} + 10 q_{up} - 0,5 q_{in} T_{up} - 5 q_{in} \\
 \Rightarrow 35 q_{in} = 10 q_{up} \\
 q_{in} = 0,286 q_{up}
 \end{aligned}$$

Do vậy 28,6 % dòng chảy ban đầu, q_{up} có giá trị để làm mát các quá trình sản xuất công nghiệp.

2.1.5. Hiệu suất thu gom

Hiệu suất thu gom là đo mức độ hoạt động của thiết bị kiểm soát. Nó đặc biệt quy cho mức độ loại bỏ chất ô nhiễm.

Theo bảo toàn khối lượng, phương trình trình bày hiệu suất thu gom E bằng sự tải vào và tải ra:

$$E = (\text{tải vào} - \text{tải ra}) / \text{tải vào} \quad (2.10)$$

2.1.6. Hiệu suất thu gộp toàn bộ

Nhiều hệ thống của quá trình đòi hỏi nhiều bộ phận của thiết bị hoàn tất nhiệm vụ được giao, ví dụ làm sạch các chất khí hoặc chất ô nhiễm rắn từ dòng chảy. Hiệu suất của mỗi một máy thu gom hoặc thiết bị có thể tính bằng cách sử dụng phương trình tính hiệu suất (2.10). Hiệu suất tổng cộng của nhiều bộ phận thu gom cũng có thể tính từ dòng chảy vào tới bộ phận thứ nhất và dòng chảy ra qua một loạt các bộ thu gom.

Ví dụ 2.3

Một cyclone được sử dụng để thu gộp các hạt bụi với hiệu suất 60%. Một máy lọc được sử dụng như là thiết bị kiểm soát thứ cấp. Nếu hiệu suất tổng cộng là 99%, xác định hiệu suất hoạt động tối thiểu của máy lọc khí thải.

Giải

Tính khối lượng các hạt ra khỏi cyclone bằng cách sử dụng 100 lb của các hạt đi vào thiết bị.

Sử dụng phương trình hiệu suất:

$$E = (W_{in} - W_{out}) / (W_{in})$$

trong đó: E = hiệu suất phân đoạn

W = sự tải vào

Sắp xếp lại phương trình trên và thay các dữ liệu đã cho ta được:

$$W_{out} = (1-E)(W_{in}) = (1-0,6)(100) = 49lb$$

Tính khối lượng hạt rời máy lọc bằng cách sử dụng hiệu suất tổng cộng 99,0%

$$W_{out} = (1-E)(W_{in}) = (1-0,99)(100) = 1,0 lb.$$

Tính hiệu suất máy lọc bằng cách sử dụng W_{out} từ cyclone như là W_{in} cho máy lọc.
Sử dụng cùng phương trình trên và chuyển thành phần trăm hiệu suất:

$$E = (W_{in} - W_{out})/(W_{in}) = (40-1,0)/(40) = 0,975 = 97,5\%$$

Trong kiểm soát chất ô nhiễm, sự truyền qua, P được định nghĩa:

$$P = 100 - E \text{ (phần trăm cơ bản)}$$

$$P = 1 - E \text{ (cơ sở phân đoạn)}$$

Chú ý rằng có sự tăng gấp 10 lần trong P khi E đi từ 95,0 đến 99,0 %. Đối với dãy gồm n bộ thu gom. Sự truyền qua toàn bộ sẽ bằng:

$$P = P_1 P_2 \dots P_n \quad (2.11)$$

2.2. CHUYỂN ĐỔI VẬT CHẤT TRONG HỆ THỐNG MÔI TRƯỜNG

2.2.1. Cân bằng vật chất

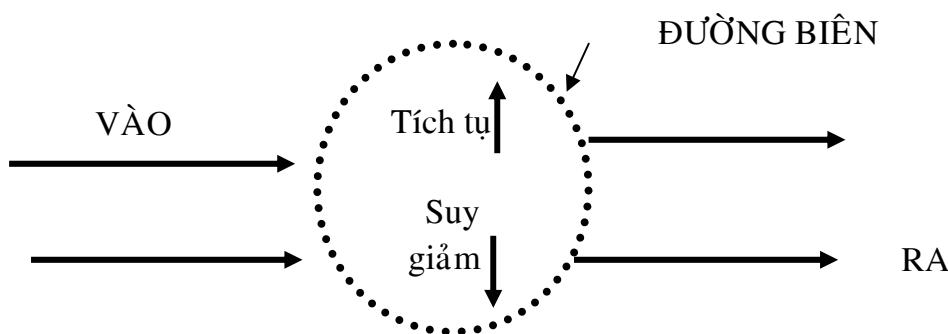
Theo định luật bảo toàn vật chất thì khi có một phản ứng hóa học xảy ra, chất này mất đi thì phải sinh ra chất khác, vật chất không bao giờ mất đi mà chỉ chuyển hóa từ dạng này sang dạng khác. Từ định luật này chúng ta có thể thiết lập được các phương trình tính sự biến đổi chất ô nhiễm từ nơi này di chuyển sang nơi khác.

Một chất nào đó đi vào trong khu vực nghiên cứu sẽ biến đổi thành ba dạng (H.2.6):

- Giữ nguyên tính chất và đi ra khỏi khu vực
- Tích tụ lại trong khu vực
- Bị tiêu hủy, bị hấp thụ và biến đổi thành chất khác...

Phương trình cân bằng vật chất được viết như sau:

$$\begin{aligned} \text{Lượng chất đi vào} &= \text{Lượng chất đi ra} + \text{Lượng chất tích tụ} \\ &+ \text{Lượng chất tiêu huỷ} \end{aligned} \quad (2.12)$$



Hình 2.6. Mô hình cân bằng vật chất trong môi trường

Để đơn giản hóa quá trình tính toán trong thực tế một số giả thiết được đưa ra như sau:

- Không có sự biến đổi vật chất, nghĩa là vật chất luôn giữ nguyên trạng thái ban đầu.
 - không bị tích tụ
 - không bị biến thành chất khác
 - nồng độ chất nghiên cứu ổn định
- Vật chất được bảo toàn trong khu vực nghiên cứu
 - không xảy ra các phản ứng hóa học

2.2.2. Hệ thống bảo toàn vật chất ổn định

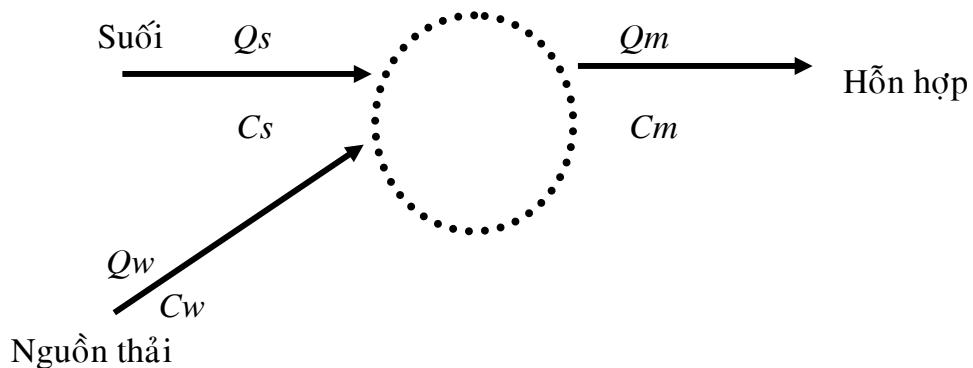
Hệ thống bảo toàn vật chất ổn định là trường hợp đơn giản nhất, đó là trường hợp mà từng chất cũng như tổng các chất được bảo toàn. Phương trình vật chất trong trường hợp này có thể viết:

$$\text{LƯỢNG CHẤT ĐI VÀO} = \text{LƯỢNG CHẤT ĐI RA} \quad (2.13)$$

Hệ thống bảo toàn vật chất ổn định được thể hiện trên *Hình 2.7*. Hệ thống nghiên cứu được giới hạn là một hồ nước, dòng suối nước chảy vào với lưu lượng chảy là Q_s (lưu lượng nước / thời gian) và nồng độ chất ô nhiễm là C_s (lượng chất ô nhiễm chia cho lưu lượng nước). Dòng nước thải chảy vào hồ từ kênh dẫn thải có lưu lượng chảy là Q_w và nồng độ chất ô nhiễm là C_w . Dòng nước chảy ra khỏi hồ là dòng nước hỗn hợp với lưu lượng được bảo toàn và ổn định. Phương trình cân bằng vật chất được viết:

$$C_s Q_s + C_w Q_w = C_m Q_m \quad (2.14)$$

Hệ số suy giảm = 0
 Hệ số tích tụ = 0



Q = lưu lượng dòng chảy

C = nguồn thải

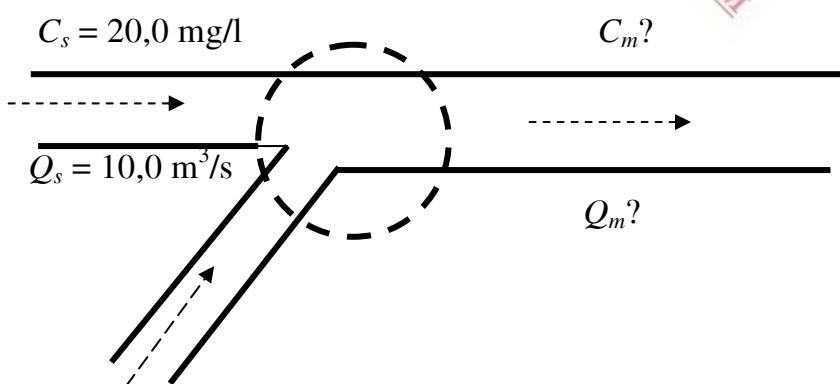
Hình 2.7. Hệ thống bảo toàn ổn định

Ví dụ 2.4

Có hai dòng suối bị ô nhiễm. Một suối chảy có lưu lượng nước là $10\text{ m}^3/\text{s}$ nhập vào dòng suối thứ hai có lưu lượng là $5\text{ m}^3/\text{s}$. Nồng độ chất ô nhiễm clorua từ đầu dòng của suối thứ nhất đến chỗ gặp nhau là 20 mg/l . Nồng độ chất ô nhiễm clorua ở suối thứ hai là 40 mg/l . Xác định nồng độ ô nhiễm C_m sau điểm hai suối gặp nhau.

Giải

Theo điều kiện của bài toán, mô hình hai dòng suối chảy có thể được minh họa trong Hình 2.8 dưới đây:



$$C_s = 20,0 \text{ mg/l}$$

$$Q_s = 10,0 \text{ m}^3/\text{s}$$

Hình 2.8. Mô hình hệ thống bảo toàn khối lượng ổn định

Ap dụng công thức (2.14) ta có:

$$C_m = \frac{C_s Q_s + C_w Q_w}{Q_m} = \frac{C_s + Q_s + C_w Q_w}{Q_s + Q_w}$$

Thay các giá trị vào công thức:

$$C_m = \frac{(20 \times 10 + 40 \times 5)mg/l \times m^3/s}{(10 + 5)m^3/s} = 26,7mg/l$$

$$Q_m = Q_s + Q_w = 10 + 5 = 15 m^3/s$$

2.2.3. Hệ thống ổn định ô nhiễm không bảo toàn

Trong thực tế, các chất ô nhiễm chịu sự tác động của các phản ứng hóa học, phản ứng sinh học của vi sinh vật và khi xử lý ô nhiễm không thể giữ được sự bảo toàn vật chất. Phương trình cân bằng vật chất trong trường hợp hệ thống ổn định không bảo toàn:

$$\text{LUỢNG CHẤT ĐI VÀO} = \text{LUỢNG ĐI RA} + \text{LUỢNG BỊ TIÊU HUỶ} \quad (2.15)$$

Phần tiêu huỷ của chất ô nhiễm không bảo toàn được tính đến với các phản ứng tiêu hủy đầu tiên, nghĩa là phần chất ô nhiễm mất đi sẽ tỷ lệ với lượng chất ô nhiễm.

$$\frac{dC}{dt} = -KC \quad (2.16)$$

Trong đó:

K = hệ số tiêu huỷ với thứ nguyên là 1/ đơn vị thời gian, dấu (-) biểu thị chất ô nhiễm mất đi trong một đơn vị thời gian.

C = nồng độ chất ô nhiễm

T = thời gian

Lấy tích phân :

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = \int_{C_0}^{\infty} (-K)dt$$

$$\text{hay: } \ln(C) - \ln(C_0) = \ln \frac{C}{C_0} = -Kt$$

Do đó nồng độ chất ô nhiễm trong khu vực nghiên cứu sẽ biến thiên theo thời gian bởi công thức:

$$C = C_0 e^{-Kt} \quad (2.17)$$

trong đó C_0 = nồng độ chất ô nhiễm ban đầu tại thời điểm $t = 0$

Công thức (2.17) thể hiện hệ số suy giảm nồng độ chất ô nhiễm. Nếu cho rằng chất ô nhiễm phân bố đồng đều trong thể tích nghiên cứu thì tổng chất ô nhiễm sẽ là $C.V$ và tổng lượng suy giảm của chất ô nhiễm là $d(C.V)/dt = VdC/dt$.

Phương trình cân bằng vật chất đối với chất ô nhiễm không bảo toàn sẽ được viết :

$$\text{LUỢNG BỊ TIÊU HỦY} = -K.C.V \quad (2.18)$$

Thay công thức (2.18) vào công thức (2.15) ta được công thức đơn giản về cân bằng vật chất đối với trường hợp chất ô nhiễm không khí không bảo toàn trong hệ ổn định với điều kiện thừa nhận là nồng độ chất ô nhiễm phân bố đều trong thể tích V :

$$\text{LUỢNG Ô NHIỄM VÀO} = \text{LUỢNG Ô NHIỄM RA} + K.C.V \quad (2.19)$$

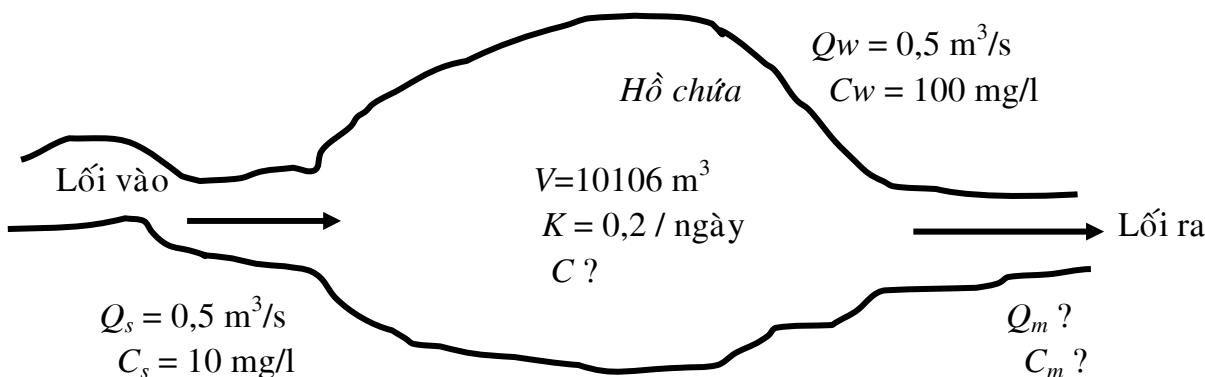
Ví dụ 2.5

Cho một hồ nước bị ô nhiễm có thể tích nước là $10106 m^3$. Có một dòng suối chảy vào hồ với lưu lượng là $5 m^3/s$ và nồng độ chất ô nhiễm của suối là $10 mg/l$ và một miệng xả nước vào hồ với lưu lượng là $0,5 m^3/s$, mang theo cùng một chất ô nhiễm như chất ô nhiễm trong dòng suối. Nồng độ chất ô nhiễm của nước thải là $100 mg/l$ và hệ số tiêu hủy của hồ là $0,2/\text{ngày}$.

Thừa nhận rằng chất ô nhiễm được hòa trộn đều trong cả thể tích hồ, không xét đến hiện tượng nước bốc hơi cũng như nước thấm qua thành hồ (thấm vào hoặc thấm ra). Xác định nồng độ chất ô nhiễm trong hệ thống hồ ổn định?

Giải:

Các điều kiện theo đề bài được minh họa trong Hình 2.9



Hình 2.9. Mô hình hệ thống ô nhiễm không bảo toàn

$$\begin{aligned} \text{Lưu lượng vào} &= Q_s \times C_s + Q_w \times C_w \\ &= (5 \text{ m}^3/\text{s} \times 10 \text{ mg/l} + 0,5 \text{ m}^3/\text{s} \times 100 \text{ mg/l}) \\ &\quad \times 10^3 \text{l/m}^3 = 1,0 \times 10^5 \text{ mg/s}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Lưu lượng ra} &= Q_m C_m = (Q_s + Q_w) \times C \\ &= (5 + 0,5) \text{ m}^3/\text{s} \times C \text{ mg/l} \times 10^3 \text{l/m}^3 \\ &= 5,5 \cdot 10^3 C \text{ mg/s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Lượng bị tiêu hủy} &= KCV = 0,2/\text{ngày} \times C \text{ mg/l} \times 10 \times 10^6 \times 10^3 \text{ l/m}^3 \\ &= 23,1 \cdot 10^3 C \text{ mg/s} \end{aligned}$$

Thay các giá trị thu được vào công thức (2.19)

$$1,0 \cdot 10^5 = 5,5 \cdot 10^3 C + 23,1 \cdot 10^3 C = 28,6 \cdot 10^3 C$$

Rút ra C (nồng độ chất ô nhiễm trong hồ) sẽ là:

$$C = \frac{1,0 \times 10^5}{28,6 \times 10^3} = 3,5 \text{ mg/l}$$

2.2.4. Phương trình từng bước

Có thể mở rộng sự tính toán nồng độ các chất ô nhiễm ở trạng thái ổn định trong hệ thống môi trường khi chất ô nhiễm được bảo toàn hay không bảo toàn đối với trường hợp ổn định.

Trong thực tế là cần xác định nồng độ chất ô nhiễm biến đổi theo thời gian trong điều kiện môi trường không ổn định.

Phương pháp để giải bài toán này gọi là phương trình đáp ứng từng bước.

Trong *Hình 2.10* minh họa hệ thống môi trường biến đổi là một hình hộp có thể tích V đã được xác định, lưu lượng đi vào cũng như đi ra khỏi hộp đó là Q . Giả thiết là chất ô nhiễm phân bố đồng đều trong khối hình hộp ở bất kỳ thời điểm t , nghĩa là chất ô nhiễm trong luồng khí ra bằng nồng độ chất ô nhiễm trong phòng (C). Tổng lượng chất ô nhiễm trong hình hộp là $C.V$ và hệ số tăng chất ô nhiễm trong hình hộp sẽ là V_dC/dt . Tổng lượng ô nhiễm tăng thêm (nguồn bổ xung) trong hộp là S (đơn vị trọng lượng trong đơn vị thời gian). Nếu chất ô nhiễm trong trạng thái không được bảo toàn với hệ số tiêu huỷ là K , ta có mô hình tính toán như sau:

$$\text{Lưu lượng tồn} = \text{Lượng đi vào} - \text{Lượng đi ra} - \text{Lượng bị tiêu huỷ}$$

Nghĩa là :

$$V \frac{dC}{dt} = S - QC - KCV \quad (2.20)$$

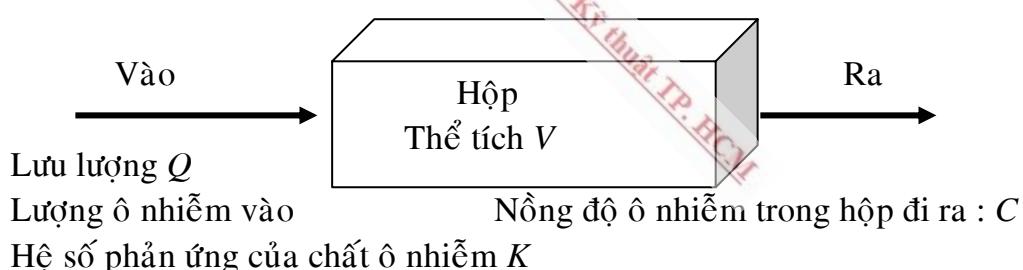
trong đó: V = thể tích hình hộp

C = nồng độ chất ô nhiễm trong hộp, g/m^3

S = tổng lượng chất ô nhiễm thải ra trong hộp, g/h

Q = lưu lượng khí đi vào hộp, m^3/h

K = hệ số tiêu huỷ, $1/h$



Hình 2.10. Mô hình hình hộp để phân tích

Để dễ dàng giải phương trình (2.20) trước tiên ta xác định nồng độ chất ô nhiễm tới hạn ổn định, tức là nồng độ C ở thời gian vô cực, khi mà $\frac{dC}{dt} = 0$, tức là :

$$C_{(x)} = \frac{S}{Q + KV} \quad (2.21)$$

Thay (2.21) vào (2.20) ta có:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{Q+KV}{V} \left(C - \frac{S}{Q+KV} \right) \quad (2.22)$$

nếu đặt $y = c - \frac{S}{Q+KV}$ (2.23)

và có $\frac{dy}{dt} = \frac{dC}{dt}$ (2.24)

Do đó phương trình (2.22) sẽ là:

$$\frac{dy}{dt} = -\left(K + \frac{Q}{V} \right) y \quad (2.25)$$

Phương trình vi phân (2.25) tương tự như phương trình vi phân (2.16).

$$y = y_0 e^{-(k+Q/V)t} \quad (2.26)$$

trong đó y_0 = giá trị y ứng với $t = 0$

Nếu đặt C_0 là giá trị nồng độ chất ô nhiễm trong hộp ở thời điểm $t = 0$ thì từ phương trình (2.23) ta có:

$$y_0 = C_0 - \frac{S}{Q+KV} \quad (2.27)$$

Giải hệ ba phương trình (2.22), (2.26), (2.27) ta có:

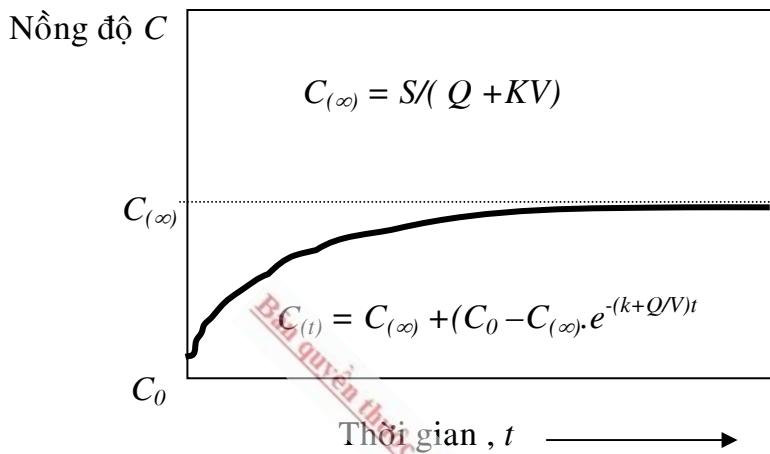
$$C_{(t)} - \frac{S}{Q+KV} = \left(C_0 - \frac{S}{Q+KV} \right) e^{-\left(K + \frac{Q}{V} \right) t}$$

hay $C_{(t)} = \frac{S}{Q+KV} + \left(C_0 - \frac{S}{Q+KV} \right) e^{-\left(K + \frac{Q}{V} \right) t}$ (2.28)

Công thức (2.28) có thể viết đơn giản bằng cách thay trị số C_∞ ở công thức (2.21):

$$C_{(t)} = C_{(\infty)} + [C_0 - C_{(\infty)}] \times e^{-(K+Q/V)t} \quad (2.29)$$

Với các trị số giới hạn C_0 và $C_{(\infty)}$ ứng với thời gian $t = 0$ và $t = \infty$, ta có thể biểu diễn công thức (2.29) bằng biểu đồ ở *Hình 2.11*.



Hình 2.11. Phương trình đáp ứng từng bước đối với mô hình hỗn hợp khí

Ví dụ 2.6

Cho một phòng hút thuốc có thể tích $V = 500 m^3$. Lưu lượng không khí vào phòng là $1000 m^3/h$. Không khí thổi vào phòng là không khí sạch và được bắt đầu thổi vào phòng từ 5 giờ chiều. Hệ số tiêu hủy (suy giảm) của khí formaldehyde là $K = 0,4/h$. Khói thuốc lá bắt đầu thải ra cũng từ lúc 5 giờ chiều và ổn định với trị số là $140 mg/h$. Xác định nồng độ khói thuốc lá lúc 6 giờ chiều là bao nhiêu?

Giải:

Trong trường hợp này $Q = 1000 m^3/h$, $V = 500 m^3$, $S = 140 mg/h$ và $K = 0,4/h$. Nồng độ khói thuốc lá ở thời điểm ổn định (t_∞) được xác định theo công thức (1.9).

$$C_{(\infty)} = \frac{140 mg/h}{100m^3/h + 0,4/h \times 500m^3} = 0,117 mg/m^3$$

Xác định nồng độ khói ở thời điểm bất kỳ sau 5 giờ chiều theo công thức (2.29) với $C_0 = 0$.

$$\begin{aligned} C_{(t)} &= [C_0 - C_{(\infty)}] \times e^{-(K+Q/V)t} = 0,117 + (0 - 0,117) \cdot e^{-(0,40 + 1000/500)t} \\ &= 0,117 (1 - e^{-2,4t}) \end{aligned}$$

Lúc 6 giờ chiều, tức là $t = 6 - 5 = 1h$, nồng độ khói trong phòng sẽ là:

$$C_{(1h)} = 0,117 (1 - e^{-2,4 \cdot 1}) = 0,106 mg/m^3.$$

Chương 3 DUNG DỊCH

3.1. KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNH NGHĨA VỀ DUNG DỊCH

3.1.1. Hệ phân tán

Hệ phân tán là hệ gồm một hay nhiều chất ở dạng hạt có kích thước rất nhỏ phân tán đều trong một chất khác.

Chất ở dạng rất nhỏ gọi là pha phân tán.

Chất chứa pha phân tán gọi là môi trường phân tán.

Pha phân tán có thể ở trạng thái khí, lỏng, rắn.

Môi trường phân tán phụ thuộc vào kích thước phân tử phân tán. Các hệ phân tán được phân biệt như sau:

- Hệ huyền phù (hạt phân tán là hạt rắn phân tán trong môi trường lỏng).
- Hệ nhũ tương (hạt phân tán là hạt lỏng phân tán trong môi trường lỏng) chúng đều có kích thước hạt $d = 10^{-5} \div 10^{-7}$ mm.
- Hệ phân tán keo hay còn gọi là dung dịch keo có đường kính hạt phân tán nằm trong khoảng 10^{-9} mm $< d < 10^{-7}$ mm.
- Dung dịch là hệ phân tán mà các phân tử phân tán là các phân tử hay ion có đường kính $\leq 10^{-9}$ mm.

Dung dịch là hệ phân tán trong đó pha phân tán gồm các hạt phân tán là phân tử hay ion phân bố đều trong các phân tử môi trường. Do vậy dung dịch là hệ đồng nhất, đồng thể gồm hai hay nhiều chất phân bố đều trong nhau có thành phần thay đổi trong giới hạn nhất định.

Dung dịch là trạng thái trung gian giữa hợp chất hóa học và hỗn hợp.

Trong dung dịch chất phân tán gọi là chất tan, còn môi trường phân tán gọi là dung môi.

Dung môi là trạng thái tập hợp ở dạng nguyên chất như trạng thái tập hợp của dung dịch.

Phổ biến trong thực tế là dung dịch lỏng.

3.1.2. Sự tạo thành dung dịch

Dung dịch tạo thành do tương tác giữa các phân tử chất tan và dung môi. Những lực tham gia vào quá trình này là lực vật lý và hóa học.

Tác dụng tương hỗ vật lý giữa chất tan và dung môi tồn tại ở khoảng cách lớn hơn kích thước phân tử (sonvat hóa lý) bằng lực hút giữa các phân tử.

Tác dụng hóa học giữa phân tử chất tan và dung môi ở khoảng cách gần hơn kích thước phân tử (sonvat hóa học) thực hiện bởi các tương tác hóa học tham gia tạo thành phân tử giữa chất tan và dung môi nhờ liên kết cho nhặt và liên kết hidro.

Tùy thuộc vào bản chất lực tương tác giữa phân tử dung môi và chất tan mà sản phẩm của dung dịch là sonvat có độ bền khác nhau. Nếu dung môi là nước thì hợp chất là hydrat.

Sự tạo thành dung dịch là quá trình tự dien biến. Động lực của quá trình là sự giảm enthalpy tự do:

$$\Delta G \text{ hòa tan} = \sum \Delta G \text{ dung dịch} - \sum \Delta G \text{ chất tan và dung môi} < 0$$

Quá trình ngừng lại khi hệ đạt tới trạng thái cân bằng tức là dung dịch bao hòa:

$$\Delta G = 0$$

Năng lượng đặc trưng cho quá trình hòa tan là nhiệt tạo thành dung dịch ΔH (đo bằng J/mol) là nhiệt lượng tỏa ra hay thu vào khi hòa tan một mol chất tan vào lượng dung môi nhất định, và được gọi là nhiệt hòa tan.

Quá trình hòa tan gồm quá trình phá huỷ liên kết giữa các phân tử chất tan đòi hỏi tiêu tốn năng lượng gồm hai quá trình vật lý (ΔH_1) và quá trình hóa học (ΔH_2):

$$\Delta H_{ht} = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

$\Delta H_{ht} > 0$ khi $\Delta H_1 > \Delta H_2$: trường hợp này xảy ra đối với đa số các chất rắn, chất lỏng khi hòa tan trong dung môi lỏng.

$\Delta H_{ht} < 0$ khi $|\Delta H_1| < |\Delta H_2|$: trường hợp xảy ra đối với chất khí hòa tan trong dung môi lỏng. Vì các phân tử khí ở xa nhau nên $\Delta H_1 = 0$.

Khi tạo thành dung dịch, entropy của hệ thay đổi lớn. Tính hỗn độn của hệ tăng lên nên entropy tăng, thể tích của hệ tăng thì entropy tăng, thể tích của hệ giảm trong quá trình tạo dung dịch thì entropy giảm.

Hòa tan chất khí vào trong dung môi lỏng thì hệ giảm thể tích rõ rệt, $\Delta S > 0$:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Nếu quá trình hòa tan thu nhiệt $\Delta H_{ht} > 0$ thì $T\Delta S$ phải lớn hơn ΔH , nhiệt độ càng tăng thì quá trình hòa tan càng thuận lợi. Đa số quá trình hòa tan chất rắn, chất lỏng trong dung môi lỏng thuộc trường hợp này.

Nếu khi tạo thành dung dịch, $\Delta H_{ht} < 0$ tức là quá trình hòa tan tỏa nhiệt, hệ có thể có hai khả năng tự dien biến sau:

a, $\Delta H_{ht} < 0$, trường hợp cho các khí hòa tan.

Khi đó muốn $\Delta G_{ht} < 0$ thì $|T\Delta S| < |\Delta H|$.

Hệ sẽ tự dien biến ở nhiệt độ thấp. Thật vậy khi tăng nhiệt độ các khí hòa tan sẽ thoát khỏi dung dịch. Ở nhiệt độ thấp các khí hòa tan thuận lợi.

b, $T\Delta S_{ht} > 0$; trường hợp này ΔG luôn luôn có giá trị âm ($\Delta G < 0$) quá trình luôn luôn tự xảy ra. Ví dụ NaOH, H₂SO₄ đặc hòa tan trong nước theo bất cứ tỷ lệ nào.

3.2. NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH

Dung dịch có thành phần không xác định nghiêm ngặt nên cần phải đánh giá hàm lượng của chất hòa tan trong dung dịch. Đại lượng xác định hàm lượng chất tan chứa trong dung dịch gọi là nồng độ dung dịch.

3.2.1. Phương pháp biểu diễn nồng độ dung dịch

Hai phương pháp biểu diễn nồng độ thành phần của chất lỏng và chất khí:

1, Khối lượng / thể tích. Khối lượng của chất tan trong một đơn vị thể tích của dung dịch.

2, Khối lượng / khối lượng hoặc trọng lượng / trọng lượng. Khối lượng của chất tan trong khối lượng đã cho của dung dịch (mg/kg, ppm).

Nếu tỷ trọng của dung dịch là ρ thì :

$$\rho = (\text{khối lượng của dung dịch}) / (\text{thể tích của dung dịch}) \quad (\text{kg/l})$$

$$\text{và nồng độ của chất theo mg/l} = C_{A1} = \frac{\text{Khối lượng của chất}}{\text{Thể tích của dung dịch}} \quad (\text{mg/kg}) \quad (3.1)$$

$$\text{và nồng độ của chất theo ppm} = C_{A2} = \frac{\text{Khối lượng của chất}}{\text{Khối lượng của dung dịch}} \quad (\text{mg/kg}) \quad (3.2)$$

Do vậy có thể viết :

$$\rho = \frac{C_{A1}}{C_{A2}} \quad (3.3)$$

nếu $\rho = 1\text{kg/l}$, thì $C_{A1} = C_{A2}$

nghĩa là nồng độ của chất theo ppm mg/kg = nồng độ của chất theo mg/l.

Ví dụ 3.1

Biểu diễn nồng độ 3% theo khối lượng của dung dịch CaSO₄ trong nước theo mg/l và ppm.

Hầu hết các áp dụng trong môi trường nước và nước thải, $\rho = 1\text{kg/l}$ thường được biểu diễn mg/l; trong bùn thải hoặc sa lăng là ppm.

Giải:

$$3\% \text{ theo khối lượng} = \frac{3}{100} = \frac{30000}{1000000} = 30000 \text{ ppm}$$

Vì dung dịch là nước. Từ phương trình (3.1) ta có: $C = 30000 \text{ mg/l.}$

Ví dụ 3.2

Nếu như một lít dung dịch chứa $190 \text{ mg } NH_4^+$ và $950 \text{ mg } NO_3^-$, biểu diễn các chất này theo nitơ (N).

Giải:

$$190 \text{ mg } NH_4^+ /l = 190 \text{ mg } NH_4^+ /l \times \frac{14\text{mgN}}{18\text{mgNH}_4^+} = 148 \text{ mg } NH_4^+ - N /l$$

$$950 \text{ mg } NO_3^- /l = 950 \text{ mg } NO_3^- /l \times \frac{14\text{mgN}}{62\text{mgNO}_3^-} = 214 \text{ mg } NO_3^- - N /l$$

3.2.2. Các loại nồng độ dung dịch

- *Nồng độ phần trăm khối lượng*: biểu thị bằng số gam chất hòa tan trong 100 gam dung dịch.
Nếu gọi m_1 là khối lượng dung môi, m_2 là khối lượng chất tan, nồng độ phần trăm ký hiệu là $C\%$ được tính theo công thức:

$$C\% = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \times 100\% \quad (3.4)$$

- *Nồng độ phân tử C_M* : biểu thị bằng số mol chất tan chứa trong một lít dung dịch. Ví dụ HCl 0,1 M có nghĩa là cứ một lít dung dịch có chứa 0,1 mol axit HCl.

Gọi m là khối lượng chất tan, M là khối lượng mol phân tử của nó (phân tử gam), V là thể tích dung dịch, nồng độ mol/lít sẽ được tính theo công thức:

$$C_M = \frac{m}{M \cdot V}, \text{mol/lit} \quad (3.5)$$

- *Nồng độ mol phần*: biểu thị bằng số mol chất tan trong tổng số mol của dung môi và chất tan.
Ví dụ, gọi n_1 là số mol của dung môi; n_2 là số mol chất tan, nồng độ mol phần tương ứng là:

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}; N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}; N_1 + N_2 = 1 \quad (3.6)$$

- *Nồng độ molan:* biểu thị bằng số mol chất tan trong 1000 gam dung môi, C_m . Gọi m_1 là số gam dung môi, m_2 là số gam chất tan. M là khối lượng mol chất tan. Nồng độ molan sẽ là:

$$C_m = \frac{m_2 \cdot 1000}{M \cdot m_1}, molan \quad (3.7)$$

- *Nồng độ đương lượng gam / lít:* biểu thị bằng số đương lượng gam chất tan chứa trong 1 lít dung dịch, ký hiệu là C_N . Gọi m là khối lượng của chất tan, N là đương lượng của chất tan, V là thể tích dung dịch:

$$C_N = \frac{m}{N \cdot V} \quad (3.8)$$

Theo định luật đương lượng các chất tác dụng với nhau theo cùng một số đương lượng gam.

Khi cho V_1 thể tích dung dịch 1 có nồng độ là C_{N1} tác dụng vừa đủ với V_2 thể tích dung dịch 2 có nồng độ là C_{N2} . Tích số $V_1 C_{N1}$ là số đương lượng gam của chất 1. $V_2 C_{N2}$ là số đương lượng gam của chất 2. theo định luật đương lượng:

$$V_1 C_{N1} = V_2 C_{N2} \quad (3.9)$$

hoặc

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{N2}}{C_{N1}} \quad (3.10)$$

Hai dung dịch của hai chất phản ứng với nhau theo những thể tích tỷ lệ nghịch với nồng độ đương lượng gam của chúng. Đó là hệ quả của định luật đương lượng.

Ví dụ 3.3

Cần bao nhiêu mililit dung dịch $NaCl$ 0,3N tác dụng hết với 150 ml dung dịch $AgNO_3$ 0,16N?

Giải:

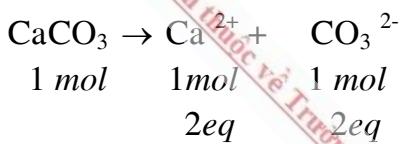
$$V_{NaCl} = \frac{V_{AgNO_3, C_{N, AgNO_3}}}{C_{N, NaCl}} = \frac{150 \times 0,16}{0,3} = 80ml$$

3.2.3. Nồng độ khối lượng theo $CaCO_3$

Đơn vị khá phổ biến để biểu diễn độ cứng (Ca và Mg) và độ kiềm (HCO_3^- , CO_3^{2-} và OH^-) trong môi trường nước là hệ carbonat. Đơn vị có thể xem là chuẩn hóa nồng độ theo $CaCO_3$. Nồng độ của các chất mg/l theo $CaCO_3$ được xác định theo phương trình:

$$\text{Số đương lượng của chất trong một lít} \times \frac{50 \times 10^3 mg CaCO_3}{eq_{CaCO_3}}$$

Ví dụ, đối với độ cứng:



Đối với Ca^{2+} trong phản ứng kết tủa hoặc hòa tan:

$$\text{Khối lượng đương lượng của } CaCO_3 = \frac{100g/mol}{2eq/mol} = 50g/eq$$

Ví dụ 3.4

Cho nồng độ của Ca^{2+} là $92 mg/l$ trong dung dịch. Biểu diễn nồng độ đương lượng gam/l theo $CaCO_3$

Giải

Khối lượng đương lượng của Ca^{2+} trong $mg/meq = khối lượng phân tử / (diện tích) = 40/2 = 20 mg/meq$.

Theo nồng độ đương lượng (N) trong $eq/l = (nồng độ trong mg/l) / (đương lượng trong mg/meq)$:

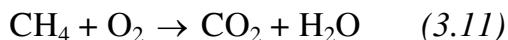
$$= \frac{92mg/l}{20mg/meq} = 4,6meq/l$$

Tuy nhiên khối lượng đương lượng của Ca theo $CaCO_3 = 50 g/eq = 50 mg/meq$.

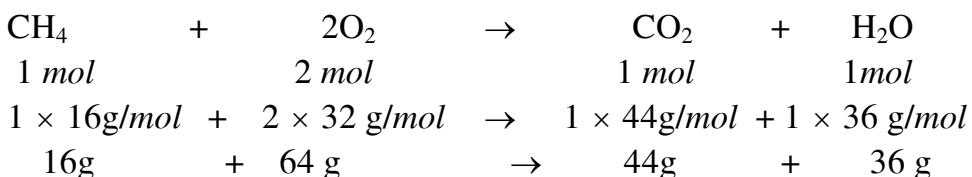
$$\text{Nồng độ của Ca trong mg/l theo } CaCO_3 = 50 \frac{mg}{meq} \times 4,6 \frac{meq}{l} = 230 mg/l.$$

3.2.3.1. Các ví dụ về tỷ lệ lượng

Khí metan đốt cháy với oxy để tạo thành CO₂ và nước. Ta có phản ứng:



Phản ứng được biểu diễn một cách tỷ lệ lượng như sau:



Cân bằng khối lượng: 80 g = 80 g.

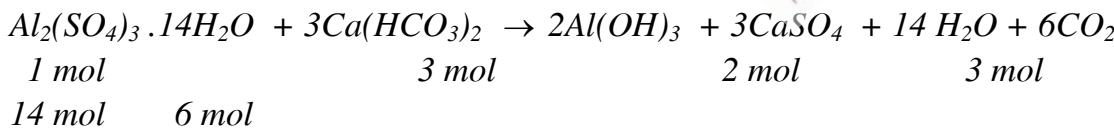
Trong các ví dụ về tỷ lệ lượng, vẽ trái của phương trình tính bằng gam (hoặc kg) phải cân bằng với vẽ phải của phương trình. Đây là khái niệm cơ bản nhất của cân bằng khối lượng.

Ví dụ 3.5

Trong xử lý nước uống, dung dịch nhôm sunfat được sử dụng như là chất keo tụ để tạo ra bông hydroxit nhôm (bùn). Tính lượng bùn tạo ra nếu như 100 kg nhôm sunfat được sử dụng hàng ngày.

Giải:

Viết phương trình phản ứng:



Cân bằng khối lượng (trọng lượng phân tử):

$$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O} = 27 \times 2 + (32 + 16 \times 4) \times 3 + 14(18) = 594 \text{ g}$$

$$3\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = 3[40 + 2 \times (1 + 12 + 3 \times 6)] = 486 \text{ g}$$

$$2\text{Al}(\text{OH})_3 = 2[27 + 3 \times (16 + 1)] = 156 \text{ g}$$

$$3\text{CaSO}_4 = 3(40 + 32 + 4 \times 16) = 408 \text{ g}$$

$$14\text{H}_2\text{O} = 14(2 \times 1 + 16) = 252 \text{ g}$$

$$6\text{CO}_2 = 6(12 + 2 \times 16) = 264 \text{ g}$$

Ta sẽ có:

$$594 \text{ g} + 486 \text{ g} = 156 \text{ g} + 408 \text{ g} + 252 \text{ g} + 264 \text{ g}$$
$$1080 \text{ g} = 1080 \text{ g}$$

Tức là 594 gam phèn nhôm sinh ra 156 g bùn hidroxit nhôm, do vậy 100 kg phèn nhôm sử dụng hàng ngày sẽ tạo ra 26 kg bùn hidroxit nhôm..

3.2.4. Phân loại dung dịch

Theo lý thuyết nhiệt động, dung dịch được chia thành ba loại: dung dịch lý tưởng, dung dịch vô cùng loãng và dung dịch thực.

a, *Dung dịch lý tưởng* là dung dịch mà các cấu tử của nó có tính chất lý hóa học vô cùng giống nhau. Lực tương tác giữa các phân tử cùng tên và giữa các phân tử khác tên là như nhau:

$$f_{A-A} = f_{A-B} = f_{B-B}$$

Quá trình tạo thành dung dịch lý tưởng là quá trình tự xảy ra nên $\Delta G < 0$.
Do vậy :

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} > 0$$

Các cấu tử của dung dịch lý tưởng tuân theo phương trình sau đây ở mọi nồng độ:

$$\mu_i = \mu_i^*(T) + RT \ln x_i \quad (3.12)$$

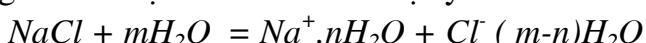
b, *Dung dịch vô cùng loãng*: là dung dịch mà thành phần của chất tan là vô cùng bé so với thành phần của dung môi.

Trong khoảng nồng độ được xem là vô cùng loãng, tính chất của dung dịch loãng tuân theo các định luật lý tưởng.

c, *Dung dịch thực* là dung dịch không lý tưởng. Lực tương tác giữa các phân tử cùng tên và khác tên không như nhau nên khi tạo thành dung dịch thường kèm theo các hiệu ứng $\Delta H \neq 0$; $\Delta V \neq 0$.

3.3. DUNG DỊCH ĐIỆN LI

Chất điện li là chất hòa tan trong nước, các phân tử của nó phân li thành ion. Nguyên nhân cơ bản của sự phân li thành các ion là do sự tương tác giữa chất điện li và các phân tử dung môi để tạo thành các ion bị hydrat hóa:



Các giá trị m , n thường không xác định được và phụ thuộc vào nồng độ và nhiệt độ nên thường được viết:



aq – lượng nước không xác định.

• **Chất điện li mạnh**

Là chất khi tan trong nước, tất cả các phân tử của nó phân li thành ion, (các axit mạnh, các bazơ mạnh và hầu hết các muối của nó là các chất điện li mạnh).

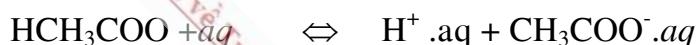
Để chỉ điện li mạnh, trong phương trình điện li được ghi dấu (=).

• **Chất điện li yếu**

Là chất khi tan trong nước chỉ một phần các phân tử của nó phân li thành ion.

Các axit yếu bazơ yếu và một số muối của nó là chất điện li yếu.

Trong dung dịch chất điện li yếu, các phân tử không phân li nằm cân bằng động với các ion của chúng, để biểu thị cân bằng ta dùng dấu: \Leftrightarrow , ví dụ:



hoặc viết một cách đơn giản:



3.3.1. Tính chất bất thường của dung dịch chất điện li so với dung dịch chất không điện li

- Dung dịch chất điện li dẫn điện tốt.
- Dung dịch chất điện li có độ giảm áp suất hơi $\Delta P'$, độ tăng nhiệt độ sôi $\Delta t'_s$ độ giảm nhiệt độ đông đặc $\Delta t'_d$ và áp suất thẩm thấu P' đều lớn hơn so với dung dịch chất không điện li cùng nồng độ:

$$\frac{\Delta P'}{\Delta P} = \frac{\Delta t'}{\Delta t} = \frac{P'}{P} = i > 1 \quad (3.13)$$

Tính chất bất thường này do sự phân li thành các ion của các phân tử chất tan làm cho các phân tử trong dung dịch tăng lên. Có thể tính i bằng cách sau:

$$i = \text{số phân tử trong dung dịch} / \text{số phân tử hòa tan}$$

3.3.2. Độ điện li α

Độ điện li α được định nghĩa là tỷ số giữa số phân tử bị phân li với tổng số phân tử hòa tan.

Và α luôn thỏa mãn :

$$0 < \alpha \leq 1 \quad (3.14)$$

Chất điện li mạnh $\alpha=1$, chất điện li yếu $\alpha<1$.

3.3.2.1. Trạng thái của chất điện li mạnh trong dung dịch

Trên thực tế người ta luôn luôn đo được độ điện li $\alpha < 1$, và chỉ thu được $\alpha = 1$ khi đo trong dung dịch rất loãng vì trong dung dịch loãng khoảng cách giữa các ion lớn nên sự tương tác tĩnh điện giữa các ion là không đáng kể. Trong dung dịch đặc, lực hút đẩy giữa các ion lớn nhiều so với dung dịch loãng. Mỗi ion được bao quanh bằng những ion trái dấu tạo thành “khí quyển ion”, nó ảnh hưởng đến tính chất của dung dịch. Dung dịch đặc có $\alpha < 1$ được gọi là độ điện li biểu kiến.

3.3.2.2. Mối liên hệ giữa α và i

Nếu gọi N là số phân tử hòa tan, α là độ điện li của nó, q là số ion mà một phân tử phân li ra, ta có:

αN là số phân tử phân li ra ion.

$\alpha N q$ – số ion được tạo thành.

$N - \alpha N$ – số phân tử không phân li.

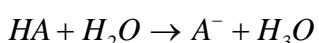
Do vậy :

$$\begin{aligned} i &= \frac{\alpha N q + N - \alpha N}{N} = \alpha q + 1 - \alpha = \alpha(q-1) + 1 \\ \Rightarrow \alpha &= \frac{i-1}{q-1} \end{aligned} \quad (3.15)$$

3.3.3. Hằng số điện li K_a của axit

Đối với axit yếu, sự điện li là quá trình thuận nghịch, giữa các phân tử không phân li và các ion của chúng tồn tại cân bằng động, nên có thể áp dụng các định luật của cân bằng hóa học và sự chuyển dịch cân bằng cho nó.

Ví dụ, một axit yếu HA trong dung dịch sẽ tồn tại một cân bằng như sau:

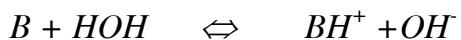


với $K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = const$ ở nhiệt độ xác định.

K_a được gọi là hằng số phân li của axit HA.

3.3.4. Hằng số điện li của bazơ, K_b

Nếu ký hiệu bazơ yếu là B thì trong dung dịch có cân bằng như sau:

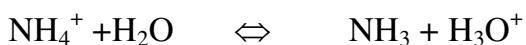


$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = const \text{ ở nhiệt độ xác định} \quad (3.16)$$

K_b được gọi là hằng số điện li của bazơ B.

3.3.5. Công thức liên hệ giữa K_a và K_b của một cặp axit – bazơ liên hợp

Xét cặp axit – bazơ liên hợp $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, trong dung dịch có các cân bằng sau:



với:

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (3.17)$$

và:



với:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

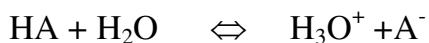
$$\Rightarrow K_a \cdot K_b = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14} \text{ ở } 25^\circ\text{C} \quad (3.18)$$

Từ công thức (3.18) ta thấy rằng nếu K_a càng lớn thì K_b của bazơ liên hợp với axit càng nhỏ và ngược lại.

3.3.6. Cường độ axit

Cường độ axit, bazơ là một đại lượng thể hiện sự dễ dàng về khả năng cho và nhận proton. Cường độ axit cao là axit đó dễ nhường proton. Cường độ bazơ cao là bazơ đó dễ nhận proton. Trong môi trường nước, cường độ axit của một chất nào đó được so với chất chuẩn bazơ là nước, tức là một axit HA nào đó có cặp axit – bazơ là $\text{HA} - \text{A}^-$ được đo với hệ bazơ – axit là $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{O}^+$. Tương tự đối với bazơ, cặp được đo để so sánh là bazơ – axit $\text{B} - \text{BH}^+$ với hệ của cặp axit – bazơ của nước $\text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$.

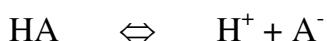
Cường độ axit khi đó có thể đặc trưng qua hằng số cân bằng của quá trình trao đổi proton khi phản ứng với nước:



Ta có:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]} \quad (3.19)$$

Do nồng độ của nước thay đổi không đáng kể và vì nó chiếm ưu thế tuyệt đối về lượng, nên K_a sẽ vẫn là hằng số khi $K_a = K_a'[\text{H}_2\text{O}]$, để đơn giản nếu nồng độ $[\text{H}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]$, và trong vùng nồng độ loãng, hệ số hoạt độ bằng 1, ta có thể viết:



vậy K_a sẽ là:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (3.20)$$

với định nghĩa $pK_a = -\lg K_a$, $pH = -\lg[\text{H}^+]$:

$$pK_a = pH - \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (3.21)$$

Cũng tương tự đối với một bazơ:

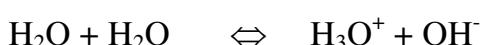


$$K_b = \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}][\text{H}^+]}$$

$$pK_b = -\lg \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]} - pH \quad (3.22)$$

3.4. GIÁ TRỊ pH CỦA NƯỚC

Nước là một chất lưỡng tính axit, bazơ có thể tự cho và nhận proton:



Trong dung dịch loãng, nồng độ mol phần của nước bằng 1 và gọi tích số ion của nước là K_w . Ta có:

$$K_w = [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-][\text{H}^+]$$

$$\text{Lg } K_w = \lg[\text{H}^+] + \lg[\text{OH}^-]$$

Vì $pH = -\lg[\text{H}^+]$ và $pOH = -\lg[\text{OH}^-]$ nên:

$$PK_w = pOH + pH \quad (3.23)$$

Ở 25°C $K_w = 1,008 \cdot 10^{-14}$ ứng với nước trung tính $[\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$ hay:
 $pOH = pH = 7$.

3.4.1. Hệ cacbonat

Hệ cacbonat của phản ứng axit – bazơ phổ biến trong môi trường, đặc biệt trong môi trường nước. Các chất hóa học vô cơ có nguồn gốc từ khoáng chất (CaCO_3) và không khí (CO_2) có thể cùng hòa tan trong nước. Chúng ảnh hưởng đến giá trị pH, độ kiềm và dung tích ~~đem~~ của nước. Hệ cacbonat được hình thành theo từng bước với sự bắt đầu là khí CO_2 trong không khí hòa tan trong hơi nước.

Bước 1 Khí CO_2 (k) trong không khí hòa tan vào hơi nước (H_2O) để tạo thành CO_2 (aq):



với hằng số Henry (xem bảng 4.1, chương 4)

$$K_h = 0,164 \times 10^4 \text{ atm/mol} \text{ ở } 25^\circ\text{C}$$

Sử dụng định luật Henry:

$$PCO_2(k) = K_h \chi_g$$

Nếu như nồng độ CO_2 trong không khí là 330 ppm, vậy thì $PCO_2(k) = 0,00033$; $0,00033 \text{ atm} = (0,164 \times 10^4 \text{ atm}) (\chi_g = \text{phân mol})$.

$$\chi_g = 2,01 \times 10^{-7}$$

vì : $\chi_g = \frac{n_g}{n_g + n_w}$

trong đó : $n_w = 55,6 \text{ mol/l}$.

$$\begin{aligned} \text{Nồng độ mol của } [\text{CO}_2(\text{aq})] &= n_g \approx n_g \chi_g \\ &= 55,6 \times 2,01 \times 10^{-7} \\ [\text{CO}_2(\text{aq})] &= 1,12 \times 10^{-5} \text{ mol/l} \end{aligned}$$

Nồng độ bão hòa theo mg/l.

$$\begin{aligned}C_s &= nCO_2 \times \text{trong lượng phân tử.} \\&= 1,12 \times 10^{-5} \text{ mol/l} \times 32 \text{ g/mol} \times 10^3 \\&= 0,36 \text{ mg/l.}\end{aligned}$$

Bước 2 : CO₂ trong nước phản ứng với H₂O trong môi trường nước, “nước sông sạch”, để tạo thành axit cacbonic yếu (H₂CO₃) theo phản ứng:



Cân bằng K được biểu diễn :

$$K = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2(\text{aq})]} = 1,6 \times 10^{-3}$$

Nồng độ mol của:

$$\begin{aligned}[H_2CO_3] &= K [CO_2(\text{aq})] \\&= 1,6 \times 10^{-3} \times 1,12 \times 10^{-5} \\[H_2CO_3] &= 1,79 \times 10^{-8} \text{ mol/l.}\end{aligned}$$

Rất khó để phân biệt giữa CO₂ (aq) và H₂CO₃ trong dung dịch và lấy nồng độ của [CO₂(aq)] \approx 625[H₂CO₃]. Người ta đưa vào axit cacbonic hiệu dụng và được định nghĩa:



Nồng độ mol của:

$$\begin{aligned}[H_2CO_3^*] &= [H_2CO_3] + [CO_2(\text{aq})] \\&= 1,79 \times 10^{-8} + 1,12 \times 10^{-5} \\[H_2CO_3^*] &\approx 1,12 \times 10^{-5} \text{ mol/l.}\end{aligned}\tag{3.24}$$

Bước 3: Trong môi trường nước, axit cacbonic hiệu dụng (H₂CO₃^{*}) là axit hai nấc, tức là phân li theo hai giai đoạn. Giai đoạn thứ nhất phân li thành ion bicacbonat (HCO₃⁻) và giai đoạn thứ hai phân li thành ion cacbonat, (CO₃²⁻). Sự phân li thành bicacbonat :



Hằng số cân bằng được biểu diễn qua công thức:

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} \approx 4.47 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$$

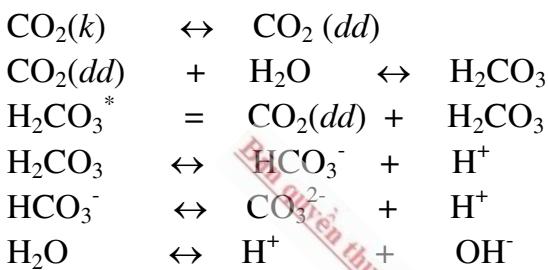
Giai đoạn thứ hai, ion bicacbonat (HCO_3^-) phân li thành ion cacbonat (CO_3^{2-}) và ion hidro (H^+):



Hằng số cân bằng nắc thứ hai được biểu diễn bằng công thức:

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \approx 4,8 \times 10 - 11 \text{ mol/l}$$

- Tóm lại trong hệ cacbonat có những cân bằng chính như sau:



Bước 4: Đá vôi (CaCO_3) là một chất rắn có phản ứng tan:



với tích số tan K_{sp} :

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 5 \times 10^{-9} \text{ mol}^2$$

Ví dụ 3.6

Xác định pH của nước mưa nếu nồng độ của CO_2 trong khí quyển là 30 ppm ở 25°C và 1 atm .

Giải:

$$pH = -\log [\text{H}^+]$$

Để trung hòa điện tích, nồng độ ion hidro cân bằng với các ion âm của bicacbonat, cacbonat và hydroxit :

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

pH của nước mưa đã biết là có $pH < 7$; do vậy các giá trị của bazơ $[\text{CO}_3^{2-}]$ và $[\text{OH}^-]$ có thể bỏ qua. Như vậy:

$$[\text{H}^+] \approx [\text{HCO}_3^-]$$

Biểu diễn cân bằng từ axit cacbonic hiệu dụng ($H_2CO_3^*$):

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} \approx 4,47 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$$

do vậy:

$$K_1 = \frac{[H^+][H^+]}{[H_2CO_3^*]} \quad (3.25)$$

Tuy nhiên, từ phương trình (3.24):

$$[H_2CO_3^*] = 1,12 \times 10^{-5} \text{ mol/l.}$$

do vậy:

$$\begin{aligned}[H^+]^2 &= K_1[H_2CO_3^*] \\ &= 4,47 \times 10^{-7} \times 1,12 \times 10^{-5} \\ [H^+] &= 2,24 \times 10^{-6} \\ pH &= -\log [H^+] = 5,65.\end{aligned}$$

Ví dụ 3.7

Xác định (a) pH và (b) độ kiềm của nước ngầm có các thành phần sau đây ở 15^0C .

Thành phần Nồng độ (mg/l)

Ca^{2+}	190
Mg^{2+}	84
Na^+	75
Fe^{2+}	0,1
Cd^{2+}	0,2
HCO_3^-	260
SO_3^{2-}	64
CO_3^{2-}	30
Cl^-	440
NO_3^-	35

Giải:

(a) Xét sự phân li của HCO_3^- :

$$[HCO_3^-] \Rightarrow [CO_3^{2-}] + [H^+]$$

$$\text{Hằng số cân bằng } K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

$$\text{Ở } 15^\circ C \ K_2 = 3,72 \times 10^{-11} \text{ mol/l}$$

Trọng lượng phân tử của HCO_3^- = 61 g/mol
do vậy:

$$[HCO_3^-] = \frac{260}{1000 \times 61} = 4,26 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Trọng lượng phân tử của CO_3^{2-} = 60 g/mol

do vậy:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{30}{1000 \times 60} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Từ phương trình trên,

$$[H^+] = K_2 \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]} = 3,72 \times 10^{-11} \times \frac{4,26 \times 10^{-3}}{5,0 \times 10^{-4}}$$
$$= 3,17 \times 10^{-10}$$

$$pH = -\log [H^+] = 9,5.$$

(b) Độ kiềm:

<i>Ion</i>	<i>Nồng độ</i> (mg/l)	<i>Hóa trị</i>	<i>Nồng độ × hóa trị</i> (mg/l)
HCO_3^-	260	1	260
CO_3^{2-}	30	2	60

$$\text{Độ kiềm} = 260 + 60 = 320 \text{ mg/l.}$$

Ví dụ 3.8

Cho các số liệu phân tích nước như sau. Xác định các giá trị chưa biết:

$$Ca^{2+} = 40 \text{ mg/l}$$

$$Mg^{2+} = ?$$

$$Na^+ = ?$$

$$K^+ = 39,1 \text{ mg/l}$$

$$HCO_3^- = 96 \text{ mg/l}$$

$$SO_4^{2-} = 35,5 \text{ mg/l}$$

$$Cl^- = 3 \text{ meq/l}$$

$$\text{Độ kiềm: } 3 \text{ meq/l}$$

$$\text{Độ cứng không cacbonat } = 1 \text{ meq/l}$$

Giải:

(a) Sử dụng độ kiềm để xác định $[HCO_3^-]$

Độ kiềm gây ra chỉ do HCO_3^-

Trọng lượng phân tử của HCO_3^- = 61 g

$$\text{Độ kiềm } = 3 \text{ meq/l} = \frac{[HCO_3^-]}{61}$$

do vậy $[HCO_3^-] = 183 \text{ mg/l}$

(b) sử dụng độ cứng để xác định $[Mg^{2+}]$

Độ cứng toàn phần = độ cứng cacbonat + độ cứng không cacbonat

$$\{ Ca^{2+} + Mg^{2+} \} = 3 \text{ meq/l} + 1 \text{ meq/l}$$

$$\frac{[Ca^{2+}]}{KLDL} + \frac{[Mg^{2+}]}{KLDL} = 4 \text{ meq/l}$$

trong đó $KLDL = khối lượng đương lượng$.

$$\frac{40}{20} + \frac{[Mg^{2+}]}{12,2} = 4 \text{ meq/l}$$

$$[Mg^{2+}] = 24,4 \text{ mg/l.}$$

(c) Sử dụng cân bằng anion và cation để xác định Na.

Cation	Nồng độ (mg/l)	KLDL (mg/meq)	Nồng độ (mg/meq)	anion	Nồng độ (mg/l)	KLDL (mg/meq)	Nồng độ (meq/l)
Ca^{2+}	40	20	2,0	HCO_3^-	183	61	3
Mg^{2+}	24,4	12,2	2,0	SO_4^{2-}	96	48	2
K^+	39,1	39,1	1,0	Cl^-	35,5	35,5	1
Na^+	x	23	x/23				6
Tổng			5 + x/23				

$$Giả sử \sum anion = \sum cation$$

$$6 = 5 + \frac{x}{23}$$

$$[Na^+] = x = 23 \text{ mg/l.}$$

3.5. ĐỆM NĂNG

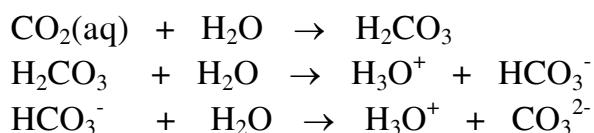
Nước của một số dòng sông khi bị mưa axit trở thành nước có tính axit. Tuy nhiên ở các con sông khác nước không bị ảnh hưởng bởi mưa axit, tức là pH của nước vẫn được duy trì như ban đầu. Sự khác nhau này là do có mặt hoặc không có mặt dung tích đậm. Nước sông được xem là có dung tích đậm nếu như có thể chống lại sự thay đổi pH. Khả năng chống lại sự thay đổi pH là do có mặt của các thành phần trong hệ cacbonat. Các bazơ yếu như là HCO_3^- , CO_3^{2-} , và OH^- đều đóng góp vào sự chống lại thay đổi pH nếu như axit mạnh được thêm vào. Axit của mưa axit là axit mạnh của axit HNO_3 và axit H_2SO_4 . Tương tự, các axit yếu như axit H_2CO_3 và H_3O^+ , chống lại sự thay đổi của pH nếu như bazơ mạnh (NaOH) được thêm vào. Hầu hết hệ thống nước ngọt có pH trong khoảng từ 6 – 9, nghĩa là chỉ có bazơ yếu và axit yếu đóng góp vào dung tích đậm của hệ thống nước sông. *Hình 3.1* đưa ra đường cong chuẩn của axit yếu cacbonic, H_2CO_3 với bazơ mạnh NaOH . Có thể thấy trong vùng pH từ 6 – 9, pH thay đổi rất chậm. Điều này có nghĩa là axit cacbonic có đặc tính đậm trong vùng pH từ 6 – 9. So sánh với đường cong chuẩn của axit mạnh H_2SO_4 không có dung tích đậm trong vùng pH này khi chuẩn độ với bazơ mạnh NaOH .

Nước tự phân li và luôn giữ các sản phẩm ion là một hằng số. Sự hidrat của proton thành $[\text{H}_3\text{O}^+]$ tương đương với $[\text{H}^+]$:

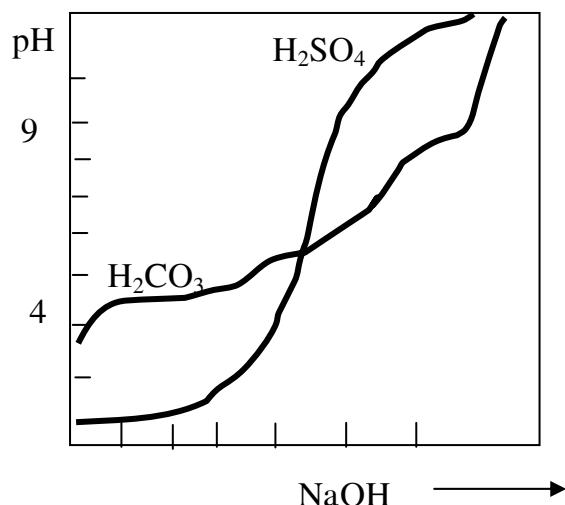


$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Nếu như nồng độ của bazơ yếu $[\text{OH}^-]$ tăng lên bởi thêm vào bazơ mạnh (NaOH) thì nồng độ của $[\text{H}_3\text{O}^+]$ giảm xuống. Trong các phương trình của hệ cacbonat, khi $[\text{OH}^-]$ tăng lên, hướng của phương trình sẽ chuyển về bên phải:



Khi di chuyển về phía phải, lượng HCO_3^- tạo thành nhiều hơn, trong khi đó lượng CO_3^{2-} giảm xuống do vậy chỉ làm giảm nhẹ pH. Tuy nhiên, vì chỉ có lượng có hạn $\text{CO}_2(\text{aq})$, thậm chí đã được sử dụng hết để tạo thành HCO_3^- . Khi sự dự trữ HCO_3^- (hoặc CO_2) đã tiêu tốn hết, pH sẽ giảm xuống một cách nhanh chóng.



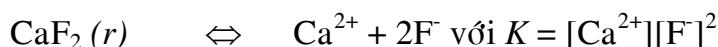
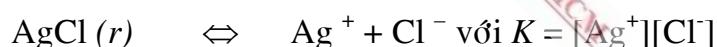
Hình 3.1 Các đường cong chuẩn của axit cacbonic và axit sunfuric

Đệm nồng là yếu tố quan trọng để duy trì chất lượng nguồn nước đối với sự sống dưới nước trong hệ thống sông ngòi.

Đệm nồng cũng rất quan trọng trong xử lý nước và xử lý nước thải. Ví dụ nhiều quá trình xử lý là quá trình sinh học (bùn hoạt tính và tiêu hủy bằng vi sinh vật), dung tích đệm không đủ có thể gây sự thay đổi pH nằm phía ngoài vùng tối ưu hoạt động của vi sinh vật.

3.6. TÍCH SỐ TAN

Trong dung dịch bão hòa của chất điện li ít tan tồn tại cân bằng giữa phần chất rắn không tan và ion của nó trong dung dịch, ví dụ:



Trong trường hợp này hằng số cân bằng K đặc trưng cho tích tan của chúng nên K được gọi là tích số tan và được ký hiệu là T .

$$T_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]; T_{\text{CaF}_2} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 \quad (3.26)$$

3.6.1. Quan hệ giữa tích số tan và độ hòa tan

Nếu độ hòa tan của AgCl trong nước ở nhiệt độ nào đó là $S \text{ mol/l}$ thì nồng độ Ag^+ và Cl^- cân bằng với $\text{AgCl} (r)$ cũng là $S \text{ mol/l}$. Từ đó:

$$T_{\text{AgCl}} = S^2 \text{ hoặc } S = \sqrt{T_{\text{AgCl}}} \quad (3.27)$$

Một phân tử CaF_2 tan trong nước tạo ra một ion Ca^{2+} và hai ion F^- , nên nếu độ hòa tan của CaF_2 là $S \text{ mol/l}$ thì:

$$[\text{Ca}^{2+}] = S \text{ và } [\text{F}^-] = 2S$$

và

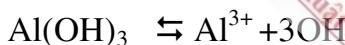
$$T_{\text{CaF}_2} = S(2S)^2 = 4S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{T}{4}}$$

3.6.2. Áp dụng dụng độ tan trong môi trường nước

Các chất rắn, chất lỏng và chất khí có thể hòa tan trong nước tạo thành dung dịch. Trong trường hợp này nước được gọi là dung môi và các chất có thể là chất rắn, hoặc chất lỏng được gọi là chất tan. Làm thế nào để xác định được độ tan của một chất trong nước? Một số hợp chất dễ dàng tan trong nước như muối ăn NaCl , nhưng có những hợp chất hoàn toàn không tan, ví dụ AgCl . Tương tự, khí ammoni (NH_3) có độ tan rất lớn trong nước trong khi oxy lại tan kém. Khi các chất đi vào trong môi trường nước, các chất dễ tan với nước dễ dàng trở thành dung dịch. Ở một thời điểm sau đó sự hòa tan sẽ trở nên cân bằng. Phương trình cân bằng của các chất hòa tan trong nước như sau:



Ví dụ:



hoặc:



hằng số hòa tan :

$$K_s = [\text{A}]^a [\text{B}]^b$$

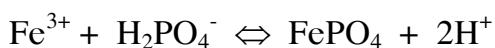
và

$$pK_s = -\log K_s$$

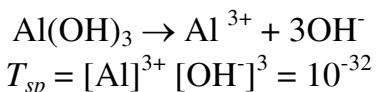
Tích số tan của sản phẩm Al(OH)_3 , $T_{\text{Al(OH)}_3} = 10^{-32} \text{ mol}^2/\text{l}^2$.

Độ tan của chất rắn

Khi chất rắn phân li thành các chất ion, người ta gọi đó là quá trình của sự hòa tan. Khi các chất ion của dung dịch biến đổi thành chất rắn, gọi là quá trình kết tủa. Cả hai quá trình hòa tan và kết tủa được áp dụng khá phổ biến trong kỹ thuật môi trường. Ví dụ, rửa các hợp chất ion ô nhiễm trong đất trong thời gian ngập lụt. Làm sạch phospho trong nước thải bằng phương pháp kết tủa với ion Fe^{3+} theo phản ứng:



Nhiều tác nhân hóa học ở dạng rắn như vôi, phèn nhôm, than hoạt tính được hòa tan dưới dạng dung dịch sau đó đưa vào nước thải. Ví dụ Al(OH)_3 hòa tan trong nước và phân li như sau:



trong đó: T_{sp} là tích số tan.

Tích số tan đánh giá độ tan và phụ thuộc vào các tham số khác bao gồm pH, nhiệt độ và áp suất. Hợp chất có tích số tan càng lớn càng dễ tan. *Bảng 3.2* đưa ra một số hợp chất thường được sử dụng trong kỹ thuật môi trường để làm sạch các chất ô nhiễm trong môi trường nước.

Bảng 3.2 . Tích số tan của một số hợp chất thường được sử dụng trong kỹ thuật môi trường.

Áp dụng	Tên của hợp chất	Phản ứng cân bằng	Tích số tan ở 25°C
Keo tụ	Hydroxit nhôm	$\text{Al(OH)}_3 \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	1×10^{-12}
	Cacbonat magiê	$\text{MgCO}_3 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	4×10^{-5}
Tách độ cứng	Cabonat canxi (vôi)	$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	5×10^{-9}
Tách sắt	Hydroxit sắt	$\text{Fe(OH)}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	6×10^{-38}
Tách phosphat	Phosphat canxi	$\text{Ca(PO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	1×10^{-27}
Flo hóa	Florit can xi	$\text{CaF}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$	$3,9 \times 10^{-11}$
Tách kim loại	Hydroxit đồng	$\text{Cu(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1,6 \times 10^{-19}$
Loại lưu huỳnh trong khí thải	Sulfat canxi	$\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$2,4 \times 10^{-5}$

Ví dụ 3.9

Xác định nồng độ ion nhôm (Al^{3+}) trong nước sạch gây bởi sự phân li hoàn toàn của Al(OH)_3 . Cân biết rằng ion Al^{3+} được định nghĩa là chất ion vi lượng trong nước và nằm trong khoảng từ ppt đến ppm.

Giải:

Phương trình phân li của hidroxit nhôm:



Từ *Bảng 3.2*: $T_{SP} = 1 \times 10^{-32}$

$$[\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 1 \times 10^{-32}$$

Từ phản ứng tỷ lệ có thể thấy cứ 3 ion OH^- thì có 1 ion Al^{3+} . Nghĩa là nồng độ ion $[\text{OH}^-]$ gấp 3 lần nồng độ ion $[\text{Al}^{3+}]$, do vậy:

$$[\text{OH}^-] = 3[\text{Al}^{3+}]$$

$$[\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = [\text{Al}^{3+}] (3[\text{Al}^{3+}])^3 = 1 \times 10^{-32}$$

$$27[\text{Al}^{3+}]^4 = 1 \times 10^{-32}$$

$$[Al^{3+}] = 44 \times 10^{-10} \text{ mol/l}$$

Khối lượng phân tử của Al = 27 g/mol

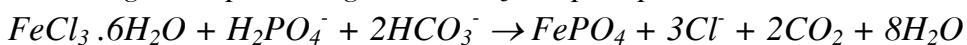
$$\begin{aligned}[Al^{3+}] &= 44 \times 10^{-10} \text{ mol/l} \times 27 \text{ g/mol} \times 10^3 \text{ mg/g} \\ &= 120 \times 10^{-6} \text{ mg/l} (120 \text{ ppt}).\end{aligned}$$

Ví dụ 3.10

Xác định lượng $FeCl_3$ cần để kết tủa phospho trong nước thải với nồng độ P bằng 10 mg/l. Nếu tốc độ chảy là $16,400 \text{ m}^3/\text{ngày}$.

Giải:

Phương trình phản ứng của $FeCl_3$ với phosphat:



Khối lượng phân tử của $FeCl_3 \cdot 6H_2O$

$$55,9 + 3 \times 35,5 + 6 \times 18 = 270,4 \text{ g/mol.}$$

Khối lượng phân tử của $FePO_4$:

$$55,9 + 31 + 4 \times 16 = 150,9 \text{ g/mol.}$$

Phương trình tỷ lệ cho thấy 1 mol $FeCl_3$ lỏng tạo ra 1 mol $FePO_4$ kết tủa. Tương ứng với tỷ lệ khối lượng $270,4 : 150,9$ hoặc $1,8 : 1$. Giả sử tỷ trọng của dung dịch $FeCl_3$ là 1,4 kg/l với nồng độ Fe là 50%. Do vậy, 1 mol Fe cần 1 mol P, vậy khối lượng Fe cần thiết cho mỗi đơn vị khối lượng của P là:

$$1 \text{ kg} \times \frac{\text{Khối lượng mol của Fe}}{\text{khối lượng mol của P}} = 1 \times \frac{55,9}{31} = 1,8 \text{ kg Fe/kg P.}$$

Khối lượng $FeCl_3$ lỏng trong mỗi lít là:

$$1,4 \times 0,5 = 0,7 \text{ kg/l}$$

Khối lượng của Fe trong mỗi một lít:

$$0,7 \frac{\text{kg}}{\text{lít}} \times \frac{\text{khối lượng mol của Fe}}{\text{khối lượng mol của } FeCl_3} = 0,7 \times \frac{55,9}{270,4} = 0,145 \text{ kg/l}$$

Lượng $FeCl_3$ cần cho mỗi kg P là:

$$1,8 \frac{\text{kg Fe}}{\text{kg P}} \times \frac{\text{lít của } FeCl_3}{0,145 \text{ kg Fe}} = 12,4 \text{ lít của } FeCl_3/\text{kg P}$$

Lượng $FeCl_3$ cần thiết trong một ngày:

$$36400 \text{ m}^3/\text{ngày} \times 10 \text{ mg P/lít} \times 12,4 \text{ lít } FeCl_3/\text{kg P} = 4513 \text{ lít/ngày.}$$

Chương 4

NĂNG LƯỢNG BỀ MẶT VÀ SỰ HẤP PHỤ, DUNG DỊCH KEO

4.1. HIỆN TƯỢNG BỀ MẶT VÀ NĂNG LƯỢNG BỀ MẶT

4.1.1. Hiện tượng bề mặt

Trong thực tế thường gặp những hệ dị thể phân tán cao (gồm hai hay nhiều pha) như huyền phù, nhũ tương, hệ keo...

Do có bề mặt riêng lớn, trong hệ dị thể phân tán cao thường xảy ra quá trình tự thu hẹp diện tích bề mặt như keo tụ, hợp thành những hạt hoặc giọt lớn. Muốn ổn định độ phân tán của hệ keo hay nhũ tương cần đưa vào chất bảo vệ có khả năng hấp phụ lên bề mặt phân chia pha làm giảm sức căng bề mặt. Sự tăng diện tích bề mặt riêng các tiểu phân (hay chia nhỏ hơn các tiểu phân) ảnh hưởng lớn đến tính chất của hệ dị thể phân tán cao như tính chất cơ học, cấu trúc, tính chất điện, quang học, v.vv...

4.1.2. Năng lượng bề mặt

Năng lượng bề mặt là năng lượng cần tiêu tốn để tạo ra một đơn vị diện tích bề mặt trong điều kiện thuận nghịch đẳng nhiệt.

Giả sử có vật rắn có diện tích bề mặt là S_0 , cần tăng diện tích bề mặt lên S , ta có:

$$-A = \sigma(S - S_0) = \sigma\Delta S \quad (4.1)$$

trong đó: S_0 = bề mặt tiếp xúc pha rắn – khí ban đầu, S = bề mặt tiếp xúc pha rắn khí sau khi tiêu tốn công A

σ = sức căng bề mặt của vật.

Dấu (-) trước công A biểu thị quá trình tiêu tốn năng lượng chỉ để chia nhỏ bề mặt S_0 .

Giả sử công A tiêu tốn chỉ dùng để thăng lực tương tác giữa các phần tử trong vật rắn, như vậy công A được đưa vào lớp bề mặt chuyển thành thế năng dự trữ, vậy:

$$-A = \Delta G_s = \sigma\Delta S$$

ΔG_s gọi là thế năng bề mặt hay năng lượng bề mặt và :

$$\sigma = \frac{\Delta G_s}{\Delta S} \quad (4.2)$$

σ có đơn vị đo là $J.m^{-2}$ hoặc $cal.m^{-2}$ hoặc $N.m^{-1}$

Sức căng bề mặt σ là công cần thiết để tăng bề mặt một đơn vị hay là sự biến đổi của năng lượng tự do ứng với một đơn vị bề mặt mới tạo thành.

σ phụ thuộc vào:

- Lực tương tác giữa các phân tử trong vật rắn (lực tương tác lớn, sức căng bề mặt lớn).
- Phụ thuộc vào pha tiếp xúc với nó, vật rắn có pha tiếp xúc khí sẽ có sức căng bề mặt lớn hơn pha tiếp xúc là chất lỏng. Như vậy là pha tiếp xúc có lực tương tác lớn thì sức căng bề mặt sẽ nhỏ.
- Phụ thuộc vào nhiệt độ, khi nhiệt độ tăng sức căng bề mặt giảm.

4.2. SỰ HẤP PHỤ

4.2.1. Định nghĩa

Sự hấp phụ là quá trình tập trung chất lên bề mặt phân chia pha và gọi là sự hấp phụ bề mặt.

Khi phân tử các chất hấp phụ đi sâu vào trong lòng chất hấp phụ, quá trình này là hấp thụ.

Hấp phụ được chia thành hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học:

Hấp phụ vật lý: khi chất bị hấp phụ và chất hấp phụ tương tác với nhau bằng lực van der Waals thì nhiệt hấp phụ có giá trị thấp và chất bị hấp phụ dễ bị giải hấp phụ.

Hấp phụ hóa học: lực tương tác giữa các phân tử bị hấp phụ và chất hấp phụ bằng lực hoá học tạo nên những hợp chất bề mặt nào đó. Nhiệt hấp phụ hóa học lớn và vì vậy rất khó khử chất bị hấp phụ.

4.2.2. Pha hấp phụ và pha bị hấp phụ

- Pha hấp phụ (chất hấp phụ) có thể là chất rắn, hoặc lỏng có khả năng thu hút và giữ trên bề mặt nó những ion, nguyên tử, phân tử hoặc hạt keo.
- Pha bị hấp phụ có thể là một cấu tử hoặc nhiều cấu tử ở pha khí hoặc pha lỏng. Nếu có nhiều cấu tử lúc này sẽ có sự hấp phụ cạnh tranh, nghĩa là có cấu tử được hấp phụ trước cấu tử khác.

4.3. SỰ HẤP PHỤ TRÊN BỀ MẶT LỎNG KHÍ. CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT

Khi nghiên cứu sự hấp phụ xảy ra trên bề mặt lỏng khí, có hai trường hợp của chất lỏng là chất lỏng nguyên chất và chất lỏng là dung dịch. Chất lỏng nguyên chất có thành phần bề mặt và trong lòng thể tích là như nhau. Còn chất lỏng là dung dịch có ba trường hợp xảy ra như sau:

1. Sự hòa tan chất tan không làm thay đổi sức căng bề mặt của dung môi.
2. Sự hòa tan chất tan làm tăng sức căng bề mặt của dung môi.

3. Nếu chất tan không tập trung trên lớp bề mặt mà chủ yếu ở trong lòng dung môi và làm tăng sức căng bề mặt của dung môi được gọi là chất không hoạt động bề mặt.

Nếu chất tan có khả năng tập trung trên bề mặt và làm giảm sức căng bề mặt dung môi thì gọi là chất hoạt động bề mặt. Ví dụ đối với dung môi là nước, chất hoạt động bề mặt là chất gồm các hydrocacbon không phân cực nối với các nhóm chức phân cực – COOH, -NH₂, -NO₂, OH⁻ ... Chất hoạt tính bề mặt là những axit, bazơ hữu cơ, những dẫn xuất của halogen hay hợp chất nitro của chất thơm.

4.3.1. Phương trình hấp phụ Gibbs

Sự biến thiên nồng độ chất tan ở lớp bề mặt dung dịch gọi là sự hấp phụ ở bề mặt phân chia pha lỏng – khí.

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt của Gibbs:

$$a = \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC} \quad (4.3)$$

trong đó:

a = độ hấp phụ lớp bề mặt phân chia pha, mol/cm²

R = hằng số khí lý tưởng

C = nồng độ chất tan

dσ = biến thiên sức căng bề mặt

dC = biến thiên nồng độ chất tan

Khi $\frac{d\sigma}{dC} < 0$, sức căng bề mặt nghịch biến với C, có $a > 0$ và hấp phụ dương.

Khi $\frac{d\sigma}{dC} > 0$, sức căng bề mặt đồng biến với C, có $a < 0$ và hấp phụ âm.

Khi $\frac{d\sigma}{dC} = 0$ thì $a = 0$, không có sự hấp phụ. Như vậy có thể dùng đại lượng $\frac{d\sigma}{dC}$ để đánh giá khả năng làm tăng, giảm sức căng bề mặt. Những chất tan làm giảm sức căng bề mặt như xà phòng, muối natri của axit béo, hay những phân tử có gốc hydrocacbon có số cacbon phổ biến từ 12 đến 17 và nhóm phân cực –OH, -COH, -NH₂ Năm 1908, Simkobksi đã tìm ra mối quan hệ sức căng bề mặt của dung dịch phụ thuộc vào nồng độ chất hoạt tính bề mặt theo biểu thức:

$$\sigma_C = \sigma_0 - A \ln(1 + BC)$$

trong đó A, B = hằng số phụ thuộc vào bản chất của chất tan và dung môi.

C = nồng độ chất tan.

Theo biểu thức trên sức căng bề mặt giảm khi tăng nồng độ C.

4.4. SỰ HẤP PHỤ TRÊN BỀ MẶT RẮN - KHÍ

Các quá trình hấp phụ (đặc biệt xảy ra trên bề mặt phân chia pha rắn – khí) được sử dụng trong việc làm sạch các khí và hơi, tách các hỗn hợp có giá trị, xúc tác di thể, phân tích các hỗn hợp bằng phương pháp sắc ký...

4.4.1. Phương trình đẳng nhiệt Langmuir

Bề mặt rắn hấp phụ được giả thiết là đồng nhất và có những đặc điểm sau:

- Bề mặt chất hấp phụ rắn có những vết nứt, các góc, các cạnh, những đỉnh nhọn, các tạp chất... thường tạo nên những trung tâm hấp phụ. Tại những trung tâm hấp phụ tồn tại lực hấp phụ, chúng là những lực hóa trị chưa bão hòa tạo ra trên bề mặt chất hấp phụ rắn một trường hấp phụ.
- Do các phần tử bị hấp phụ vào bề mặt rắn không tương tác nhau nên các trung tâm đã bị hấp phụ và chưa bị hấp phụ không ảnh hưởng lẫn nhau.

Giả sử có khí i nào đó có áp suất p bị hấp phụ trên bề mặt rắn S và tạo với bề mặt rắn phức chất hấp phụ. Lượng chất khí bị hấp phụ tỷ lệ với bề mặt chất rắn được hấp phụ. Khi đạt cân bằng hấp phụ, nghĩa là vận tốc hấp phụ bằng vận tốc khử hấp phụ. Phương trình đẳng nhiệt Langmuir cho sự hấp phụ đơn phân tử có dạng:

$$a = a_m \frac{K \cdot P}{1 + KP} \quad (4.4)$$

trong đó:

a = độ hấp phụ

a_m = độ hấp phụ cực đại

K = hằng số cân bằng hấp phụ

P = áp suất của khí i .

Đối với hỗn hợp n chất khí bị hấp phụ trên bề mặt rắn. Khi đạt trạng thái cân bằng hấp phụ thì độ hấp phụ của mỗi khí vẫn tỷ lệ với áp suất riêng phần của nó trong hỗn hợp. Phương trình Langmuir đối với khí i trong hỗn hợp n khí sẽ có dạng :

$$a_i = a_m \frac{K_i p_i}{1 + \sum_{i=1}^n K_i p_i}$$

4.4.2. Sự hấp phụ đa lớp. Thuyết BET

4.4.2.1. Phương trình hấp phụ BET

Như chúng ta đã biết, bức tranh về sự hấp phụ là phức tạp, thuyết hấp phụ Langmuir chỉ hoàn toàn thích ứng trong một số trường hợp. Thuyết hấp phụ BET (do Brunauer S., Emmelt P.H, Teller E. đề xuất) được xem là thuyết đầu tiên thành công mô tả quá trình đẳng nhiệt hấp phụ, nó được sử dụng rộng rãi trong thực tế để xác định lượng chất được hấp phụ (ở điều kiện P và T xác định) cũng như bề mặt riêng của chất hấp phụ S_0 . Xuất phát điểm của BET đều dựa trên cơ sở của thuyết Langmuir. Thuyết hấp phụ BET dựa vào các quan điểm sau:

- Hấp phụ vật lý tạo thành nhiều lớp phân tử.
- Lớp đầu tiên của chất bị hấp phụ hình thành do do kết quả tương tác của lực van der Waals giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Nhiệt hấp phụ của lớp này là q_1 . Các lớp tiếp theo được hình thành do sự ngưng tụ của các phân tử hơi “lạnh”, tương ứng quá trình này có hiệu ứng nhiệt là q_n .
- Các phân tử chất bị hấp phụ chỉ tương tác với phân tử lớp trước và sau nó mà không tương tác với phân tử bên cạnh.

Fương trình BET có dạng:

$$v = \frac{v_m cp / p_0}{(1 - p / p_0)(1 + cp / p_0 - p / p_0)} \quad (4.5)$$

hay: $v = \frac{v_m cp}{(p_0 - p)[1 + (c-1)p / p_0]} \quad (4.5a)$

Trong đó: p_0 – áp suất hơi bão hòa của khí, v – thể tích khí bị hấp phụ ở áp suất p ; v_m – thể tích khí bị hấp phụ trong lớp đơn phân tử; c – thừa số năng lượng, $c \approx e^{-(q_n - q_1) / RT}$.

Nếu đặt $x = \frac{p}{p_0}$ thì phương trình (4.5) có dạng:

$$v = \frac{v_m cx}{(1-x)(1+cx-x)} \quad (4.6)$$

4.4.2.2. Tính chất của phương trình BET

Xác định chính xác bề mặt riêng S của chất hấp phụ bằng các số liệu thực nghiệm:

$$\frac{p}{v} \cdot \frac{p_0}{p_0 - p} = \frac{p_0}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} p \quad (4.7)$$

hay:

$$\frac{x}{v(1-x)} = \frac{1}{cv_m} + \frac{(c-1)x}{cv_m} \quad (4.7a)$$

Đây là dạng các phương trình đường thẳng nếu xét sự phụ thuộc:

$$\frac{p}{v} \frac{1}{p_0 - p} = f(p) \left[\text{hay} \frac{x}{v(1-x)} = f(x) \right]$$

Từ số liệu thực nghiệm có thể xác định được v_m , c và từ đó có thể tính được bề mặt riêng của chất hấp phụ cần nghiên cứu theo phương trình:

$$v_m = \frac{22400S_0}{NA} \beta \quad (4.8)$$

Trong đó β - yếu tố hình học phụ thuộc vào sự sắp xếp của phân tử chất bị hấp phụ, nói chung $\beta = 1$ nếu các phân tử sắp xếp theo kiểu xít chặt, số phôi trí là 6.

4.4.2.3. Các loại chất hấp phụ và đặc tính cơ bản của chúng

Một trong những đặc điểm quan trọng của chất hấp phụ rắn là độ xốp. Độ xốp thể tích biểu diễn bằng tỷ số giữa tổng thể tích lỗ hổng với tổng thể tích của hệ phân tán (khối chất hấp phụ). Khái niệm độ xốp được sử dụng rộng rãi để phân loại và đánh giá đặc tính của chất hấp phụ. Dựa vào độ xốp có thể phân các chất hấp phụ thành các loại sau:

- Các chất không xốp: loại này dù kết cấu chặt vẫn hình thành cấu trúc có lỗ hổng. Các lỗ hổng đó chính là các khe mà các hạt nguyên tố (cấu thành vật chất) sắp xếp lại sát nhau tạo ra, tuỳ thuộc vào kích thước và hình dạng các hạt nguyên tố mà có thể lỗ xốp lớn hay vi xốp.
- Các chất hấp phụ xốp – là loại trong đó cấu trúc bao gồm các hạt với lỗ xốp bên trong hay mạng không gian chứa lỗ hổng nhỏ.

Các chất hấp phụ không xốp được tạo ra bằng cách cho kết tủa các chất kết tinh khó tan của muối, oxit (như BaSO₄, TiO₂...), hay đem nghiên các chất kết tinh và không kết tinh rồi đem nén lại. Loại này có bề mặt riêng không lớn, thường thì $S_0 < 100 \text{ m}^2/\text{g}$.

Các chất hấp phụ xốp với bề mặt riêng S_0 lớn có thể được điều chế bằng nhiều cách, trong đó có hai phương pháp quan trọng nhất. Phương pháp thứ nhất là tạo thành kết cấu rắn từ các hạt nhỏ có kích thước keo với bề mặt trong phát triển lớn. Ví dụ tiêu biểu của loại chất hấp phụ từ cấu trúc hạt đó là silicagel, alumogel, aluminosilicat và dạng hoạt động của oxit mangan. Silicagel cũng có thành phần hóa

học là SiO_2 nhưng được điều chế trong các điều kiện thích hợp nên là vật liệu hấp phụ có độ xốp cao.

Trong phương pháp thứ hai người ta thu các chất hấp phụ có cấu trúc xốp bằng cách cho các chất khí hay lỏng tác dụng lên vật rắn không có lỗ xốp hay ít xốp. Cấu trúc xốp thuộc loại này được tạo ra không phải từ các hạt mà từ mạng lưới vững chắc của pha rắn. Than hoạt tính là một ví dụ thuộc loại này. Thuỷ tinh xốp có chứa nhiều mao quản là một trong những vật liệu có cấu trúc xốp được tạo ra bằng phương pháp thứ hai. Chất hấp phụ tinh thể có lỗ xốp tiêu biểu nhất là các Zeolit tự nhiên và tổng hợp. Zeolit là một loại aluminosilicat tinh thể có công thức : R_2^{2+} (hay R^{2+}) $\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. R_2^{2+} , R^{2+} là các cation hóa trị 1 và 2 như K^+ , Na^+ , Ag^+ và Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} . Tế bào cơ sở cấu thành tinh thể Zeolit là tứ diện SiO_4 và $(\text{AlO}_4)^{-1}$ (các hóa trị âm ở đây được bù trừ bởi các cation R_2^{2+} , R^{2+}). Các tứ diện đó (thường bao gồm 24 khối) sắp xếp có quy luật trong không gian tạo thành khối bát diện đơn vị bậc 2 được gọi là các sodalit và các tinh thể có mạng không gian xốp. Tuỳ thuộc vào cách lắp ghép khác nhau của các sodalit mà thu được các loại Zeolit khác nhau. Trong các loại Zeolit A các sodalit ghép thành mạng khối lập phương đơn giản như kiểu tinh thể muối ăn. Trong các loại Zeolit X mạng tinh thể có cấu trúc theo kiểu kim cương.

4.4.3. Hấp phụ chất tan trong dung dịch

Hấp phụ chất tan trong dung dịch trên bề mặt chất hấp phụ rắn là quá trình phức tạp. Chất tan bị hấp phụ có thể là phân tử hay ion. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir có thể áp dụng cho các quá trình này nhưng thay áp suất p bằng nồng độ C .

- *Hấp phụ chọn lọc:* bề mặt chất hấp phụ rắn chỉ hấp phụ các ion trong dung dịch có ở thành phần cấu tạo của bề mặt rắn, hoặc những ion đồng hình với nó.
- *Hấp phụ trao đổi:* chất hấp phụ rắn sẽ trao đổi với dung dịch ion cùng điện tích. Hấp phụ trao đổi có tính thuận nghịch và vận tốc trao đổi nhỏ.

4.5. CÂN BẰNG DUNG DỊCH – HƠI

4.5.1. Áp suất hơi, định luật Raoult

Lập luận của Raoult về cân bằng hơi trên dung dịch lý tưởng 2 cấu tử:

- Các phân tử của các chất giống nhau, chịu lực tương tác giống nhau, do vậy khả năng bay hơi của chúng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.
- Áp suất hơi bão hòa của mỗi chất tỷ lệ thuận với phần phân tử của nó trong dung dịch:

$$P_i = k_R \cdot x_i^l \quad (4.9)$$

khi i nguyên chất thì $X_i = 1$

và:

$$k_R = P_i^0 \quad (4.10)$$

đây là biểu thức cơ bản của định luật Raoult.

k_R - hằng số Raoult bằng áp suất hơi bão hòa của cấu tử i nguyên chất do vậy:

$$P_i = P_i^0 \cdot x_i^i \quad (4.11)$$

Tương tự như định luật Henry, định luật Raoult chỉ áp dụng được cho dung môi của dung dịch vô cùng loãng.

4.6. CÂN BẰNG GIỮA DUNG DỊCH LỎNG VÀ RẮN

4.6.1. Độ giảm áp suất hơi của dung dịch

Đối với dung dịch chất tan không bay hơi, áp suất hơi trên dung dịch bằng áp suất của dung môi.

Nếu xem dung dịch là dung dịch lý tưởng thì áp suất này tuân theo định luật Raoult:

$$P = P_1^0 - P_1^0 x_1 = P_1^0 (1 - x)$$

trong đó: x = tổng số phần mol của các chất tan không bay hơi

P_1^0 = áp suất hơi của dung môi nguyên chất ở cùng nhiệt độ.

Từ đó:

$$P = P_1^0 - P_1^0 x$$

$$\frac{P_1^0 - P}{P_1^0} = \frac{\Delta P}{P_1^0} = x \quad (4.12)$$

Đây là hệ thức phản ánh nội dung của định luật Raoult về độ giảm áp suất hơi của dung dịch chất tan không bay hơi:

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

Dung dịch càng đặc, áp suất hơi càng giảm.

4.7. ÁP SUẤT THẨM THẤU – ĐỊNH LUẬT VAN’- HOFF

4.7.1. Định nghĩa

Sự thẩm thấu là hiện tượng khuếch tán một chiều của các phân tử dung môi qua màng bán thẩm (màng bán thẩm là màng chỉ cho các phân tử dung môi đi qua mà không cho các phân tử hòa tan lọt qua). Hiện tượng bán thẩm thể hiện rất rõ khi hai màng bán thẩm chứa dung dịch có nồng độ khác nhau của chất tan hoặc một bên là dung dịch còn bên kia là dung môi.

4.7.2. Áp suất thẩm thấu

Hiện tượng thẩm thấu làm cho mức của dung dịch ở một phía của màng bán thẩm dâng cao tạo nên một áp suất làm cho hiện tượng thẩm thấu ngừng lại. Áp suất được tạo bởi cột dung dịch đặc trưng định lượng cho sự thẩm thấu được gọi là áp suất thẩm thấu P . Áp suất thẩm thấu P được tính theo công thức:

$$PV = nRT = \frac{m}{M}RT \quad (4.13)$$

trong đó: V – thể tích dung dịch; $n = \frac{m}{M}$ - số mol chất tan;

Bản quyền thuộc về Trường ĐH Sư phạm Kỹ thuật TP. HCM
 R – hằng số khí lý tưởng, giá trị của nó phụ thuộc vào các đơn vị của P, V .
Công thức (4.13) cũng là công thức của Raoult. Công thức này chỉ đúng trong trường hợp dung dịch loãng của các chất không điện li.

4.8. CÁC VÍ DỤ VỀ SỰ HÒA TAN CỦA KHÍ TRONG LỎNG, SỰ BAY HƠI TRONG MÔI TRƯỜNG

4.8.1. Sự hòa tan của khí trong lỏng

Độ hòa tan của các chất khí trong lỏng phụ thuộc vào bản chất của chất tan và dung môi, nghĩa là phụ thuộc vào cấu trúc phân tử và tương tác giữa các phân tử chất tan và dung môi.

Độ hòa tan của khí trong lỏng phụ thuộc vào các yếu tố:

- Độ tan của nó trong nước
- Áp suất riêng phần của chất khí ở bề mặt không khí / nước hoặc bề mặt chất lỏng đọng / nước.
- Nhiệt độ của nước.
- Mức muối trong nước.

Nếu nước chứa nhiều chất khí riêng biệt thì nước có thể nói là bão hòa chất khí đó. Ví dụ nồng độ bão hòa của O₂ trong nước ở 20°C là 9,3 mg / l. Nếu ở 20°C nước chứa 7,5 mg/l có nghĩa là tương đương với 80% bão hòa. Khi oxy hòa tan

trong nước cân bằng với oxy trong không khí, nước bão hòa với oxy tới 100 %. Khi oxy vượt quá 100% thì nước quá bão hòa oxy. Quá bão hòa có thể xảy ra trong các trường hợp sau đây:

1, Nước chảy tràn qua đập và xối xuống bể sâu ở phía đáy tạo ra nước trong bể sâu chứa quá 100% khí bão hòa. Điều này xảy ra là do lượng bọt không khí quá nhiều giữ lại trong bể nước sâu, các bọt nước chìm xuống đáy hoặc nổi lại lên trên bề mặt, áp suất giảm rất nhanh và hiện tượng quá bão hòa xảy ra.

2, Hoạt động tổng hợp quang hóa xảy ra rất mạnh (đặc biệt trong mùa hè) bởi thực vật dưới nước sinh ra nhiều lượng oxy hơn là quá trình đẩy oxy ra ngoài không khí.

3, Khi dòng thải nhiệt thải ra các sông hồ với nhiệt độ (thường là 10^0C tới 20^0C) cao hơn nhiệt độ của nước, nhiệt độ của nước tăng lên nhanh chóng gây ra quá bão hòa oxy trong vùng lân cận của dòng thải.

Độ tan của các chất khí trong nước liên quan đến áp suất riêng phần của chất khí trong không khí trên bề mặt nước bởi định luật Henry:

$$P_g = K_h \chi_g \quad (4.14)$$

trong đó :

P_g = áp suất riêng phần của chất khí , *amt*

K_h = hằng số của định luật Henry, *amt* (xem bảng 4.1)

χ_g = phần mol cân bằng của chất khí hòa tan.

mol của chất khí (n_g)

$$\text{do vậy: } \chi_g = \frac{\text{-----}}{\text{mol của chất khí} (n_g) + \text{mol của nước} (n_w)} \quad (4.15)$$

Áp suất riêng phần P_g của chất khí trong không khí là nồng độ thể tích nhân với áp suất không khí. Không khí chứa $\approx 21\%$ oxy, áp suất riêng phần của oxy $\approx 0,21\text{ atm}$. Mức oxy trong nước là một tham số quan trọng để xem xét sự thích hợp cho các động vật thuỷ sinh. Ví dụ : cá hồi nước ngọt cần mức oxy trong nước quá $6,0\text{ mg/l}$. Cá nước ngọt (ngoại trừ cá hồi) cần mức oxy trong nước lớn hơn 3 mg/l .

Bảng 4.1: Hằng số K_h của một số chất khí

(⁰ C)	$K_h \times 10^{-4} \text{ atm}$							
	Không khí	N ₂	O ₂	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ S	CH ₄
0	4,32	5,29	2,55	0,073	3,52	5,79	0,027	2,24
10	5,49	6,68	3,27	0,104	4,42	6,36	0,037	2,97
20	6,64	8,04	4,01	0,142	5,36	6,83	0,048	3,76
30	7,71	9,24	4,75	0,186	6,20	7,29	0,061	4,49
40	8,70	10,4	5,35	0,233	6,96	7,51	0,075	5,20

Ví dụ 4.1

Xác định nồng độ bão hòa của O₂ trong nước ở 10 ⁰C và 20 ⁰C ở 1 atm.

Giải:

O₂ chiếm 21% không khí (v/v) $\Rightarrow P_g = 0,21 \times 1 \text{ atm} = 0,21 \text{ atm}$

Từ phương trình (4.14)

$$\chi_g = \frac{P_g}{K_h}$$

Do vậy:

$$\chi_g = \frac{0,21}{3,27 \times 10^4} = 6,42 \times 10^{-6}$$

Một mol H₂O bằng 18 gam:

Từ phương trình (4.15)

$$\chi_g = \frac{n_g}{n_g + n_w}$$

$$6,42 \times 10^{-6} = \frac{n_g}{n_g + 55,6}$$

vì $n_g << 55,6$, nên ta có thể viết:

$$n_g = 6,42 \times 10^{-6} \times 55,6 = 357 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$= 3,57 \times 10^{-4} \text{ mol/l.}$$

Nồng độ bão hòa (mg/l)

$$\begin{aligned}C_s &= n_g M, \text{ trong đó } M = \text{trọng lượng phân tử của oxy} \\&= 3,57 \times 10^{-4} \text{ mol/l} \times 32 \text{ g/mol} \times 10^3 \text{ mg/g} \\&= 11,4 \text{ mg/l ở } 10^\circ\text{C} (\text{ ở } 1 \text{ atm}).\end{aligned}$$

Khi nhiệt độ tăng, nồng độ bão hòa giảm xuống. Do vậy trong mùa ẩm mức oxy trong nước sông có thể bị thiếu hụt tới nhu cầu oxy của chất thải hoặc rong rêu. Nồng độ bão hòa của oxy cũng phụ thuộc vào nồng độ clo trong nước. Ví dụ, ở 20°C khi không có clo, nồng độ bão hòa của oxy xấp xỉ bằng $9,3 \text{ mg/l}$. Ở mức nồng độ clo bằng $20\,000 \text{ mg/l}$, nồng độ bão hòa C_s của oxy xấp xỉ bằng $7,4 \text{ mg/l}$.

Ví dụ 4.2

Xác định nồng độ bão hòa của (a) nitơ trong nước ở 20°C , ở 1 atm, (b) CO_2 trong nước ở 20°C , ở 1 atm.

Giải:

Không khí có $79\% \text{N}_2$ (v/v) $\Rightarrow P_g = 0,79 \times 1 \text{ atm}$.

Từ Bảng 4.1, ở 20°C

$$K_h = 8,04 \times 10^4 \text{ atm/mol}$$

$$\chi_g = \frac{0,79}{8,04 \times 10^4} = 9,8 \times 10^{-6}$$

$$n_g = \frac{n_g}{n_g + 55,6}$$

$$n_g = 5,46 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Nồng độ bão hòa, (trọng lượng phân tử của $\text{N}_2 = 28$)

$$C_s = 5,46 \times 10^{-4} \times 28 \div 10^3$$

$$= 15,29 \text{ mg/l}$$

(b) CO_2 chiếm $0,033\%$ không khí (v/v) $\Rightarrow P_g = 0,00033 \times 1 \text{ atm} = 0,00033 \text{ atm}$

Từ Bảng 4.1 ở 20°C :

$$K_h = 0,142 \times 10^4 \text{ atm/mol}$$

$$\chi_g = \frac{0,00033}{0,142 \times 10^4} = 0,233 \times 10^{-6}$$

$$n_g = \frac{n_g}{n_g + n_w}$$

$$0,233 \times 10^{-6} = \frac{n_g}{n_g + 55,6}$$

$$n_g = 0,13 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Nồng độ bão hòa:

$$\begin{aligned} C_s &= 0,13 \times 10^{-4} \times 44 \times 10^3 \\ &= 0,57 \text{ mg/l ở } 20^\circ\text{C và 1 atm} \end{aligned}$$

Tóm lại, nồng độ bão hòa ở 20°C và 1 atm là:

$$O_2 = 9,3 \text{ mg/l}$$

$$N_2 = 15,3 \text{ mg/l}$$

$$CO_2 = 0,57 \text{ mg/l}$$

4.8.2. Sự bay hơi

Chất lỏng và chất rắn có thể bốc hơi vào trong không khí. Cơ chế bốc hơi tương tự như sự bay hơi của dịch đất. Hình 4.1 là sơ đồ cơ chế của bốc hơi / bay hơi.

Tốc độ bốc hơi (truyền khói) của các chất hữu cơ bay hơi (VOCs) tỷ lệ với sự khác biệt giữa nồng độ bão hòa hoặc nồng độ cân bằng trong thể nước và nồng độ tồn tại của VOC trong thể nước. Đó là:

$$r = -k(C - C_s) \quad (4.16)$$

trong đó:

$$r = \text{tốc độ bốc hơi, g/m}^2.\text{h}$$

$$k = \text{hệ số truyền khói, m/h}$$

$$C = \text{nồng độ của VOC tồn tại trong thể nước}$$

$$C_s = \text{nồng độ bão hòa của VOC trong không khí, g/m}^3$$

Nếu $C < C_s$, không có sự bốc hơi xảy ra. Nếu $C > C_s$, sự bốc hơi xảy ra. Nếu chất VOC được giả sử bốc hơi từ thể nước có diện tích giới hạn, như là bể chứa nước, có diện tích bề mặt là A , độ sâu h , thì:

$$\text{Dòng chảy ra do bốc hơi} = rA_s, \text{ g/h}$$

$$\text{Mất VOC từ thể tích } A, h \text{ là :} \quad \frac{dC}{dt} A, h$$

Giả sử sự bốc hơi không phụ thuộc nhiệt độ bề mặt, tốc độ gió..., vậy:

$$\frac{dC}{dt} A, h = rA_s$$

$$\frac{dC}{dt} = \frac{r}{h} = -\frac{k}{h}(C - C_s)$$

Lấy tích phân, ta nhận được:

$$\frac{C - C_s}{C_0 - C_s} = \exp\left(\frac{-kt}{h}\right) \quad (4.17)$$

và như vậy:

$$C = C_s + (C_0 - C_s) \exp\left(\frac{-kt}{h}\right) \quad (4.18)$$

trong đó:

C_0 = nồng độ VOC trong không khí ở thời điểm $t = 0$

C = nồng độ VOC trong không khí ở thời điểm bất kỳ t

Đây là mô hình đơn giản của sự bốc hơi hợp chất hữu cơ bay hơi (VOC). Giả sử có những điều kiện của không khí, tốc độ bốc hơi tăng với tốc độ gió và nhiệt độ không khí. Các hợp chất VOC bền trong môi trường không khí và độ bền của chúng được đặc trưng bằng thời gian bán sống, tức là thời gian cần thiết để nồng độ của VOC giảm đi một nửa so với nồng độ ban đầu. Đưa $C_0/2$ như là nồng độ của VOC tương đương bằng một nửa nồng độ ban đầu, C_0 , thay C bằng $C_0/2$ trong phương trình (4.18), ta có:

$$\frac{C_0/2 - C_s}{C_0 - C_s} = \exp\left(\frac{kt_{1/2}}{h}\right)$$

Vì C_s trong không khí rất nhỏ, do vậy nếu $C_s \rightarrow 0$ thì:

$$t_{1/2} = 0,69 \frac{h}{k} \quad (4.19)$$

Ví dụ 4.3

Xác định thời gian cần thiết để bốc hơi đối với benzen (C_6H_6) và DDT ($C_{14}H_9Cl_5$) tới 1/2 nồng độ ban đầu của chúng từ nhà máy xử lý nước thải được giữ trong bể có độ sâu 2 m. Hệ số truyền khói đối với benzen bằng $0,144 \text{ m/h}$ và đối với DDT là $9,34 \times 10^{-3} \text{ m/h}$.

Giải:

Theo phương trình (4.19) :

$$t_{1/2} = 0,69 \frac{h}{k}$$

$$k_{BZ} = 0,144 \text{ m/h}$$

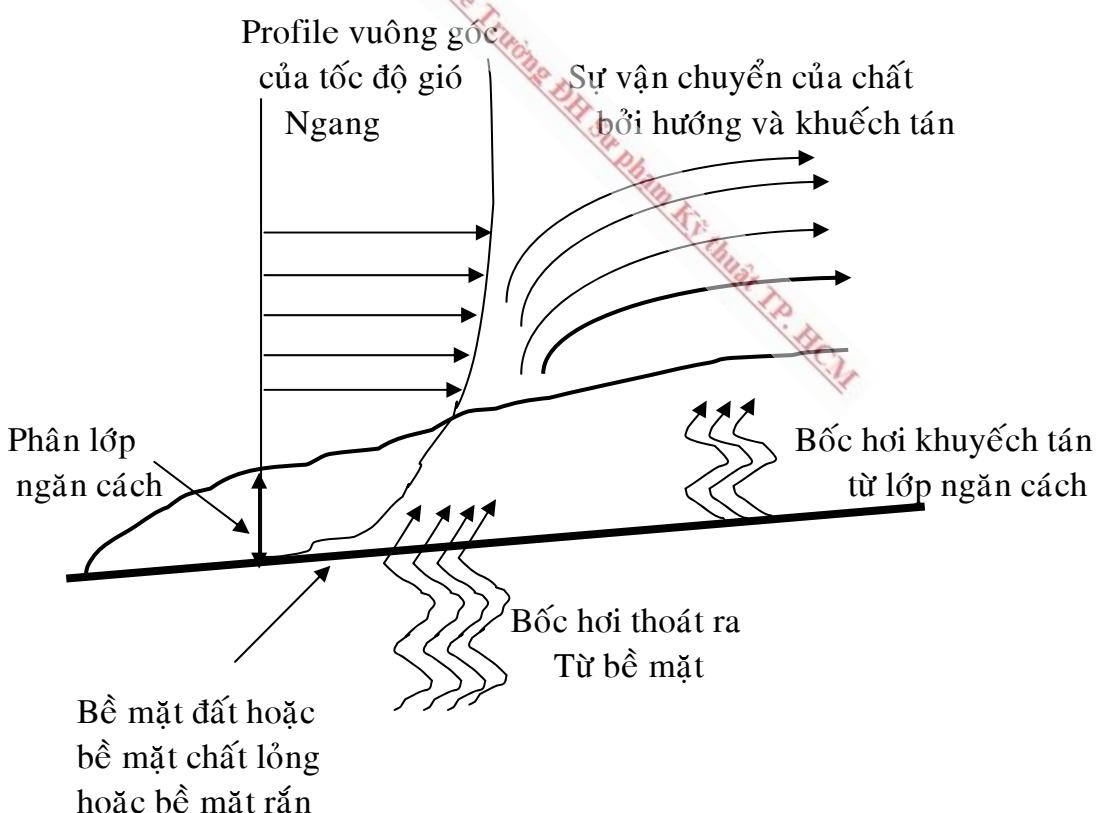
$$k_{DDT} = 9,34 \times 10^{-3} \text{ m/h}$$

do vậy, đối với benzen:

$$t_{1/2} = \frac{0,69 \times 2}{0,144} = 9,5h$$

và đối với DDT:

$$t_{1/2} = \frac{0,69 \times 2}{9,34 \times 10^{-3}} = 147h$$

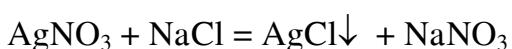


Hình 4.1 Sơ đồ quá trình bốc hơi / bay hơi

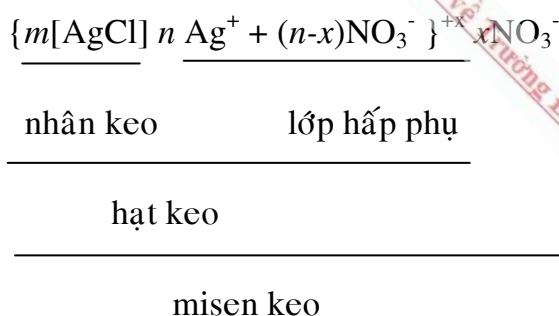
4.9. DUNG DỊCH KEO

4.9.1. Cấu tạo của hạt keo

Hạt keo có cấu tạo rất phức tạp, ở giữa là nhân keo, bao gồm tập hợp hàng trăm hoặc hàng nghìn phân tử. Bề mặt riêng của nhân keo rất lớn nên nhân keo có khả năng hấp phụ mạnh và hấp phụ chọn lọc những ion có trong thành phần hạt keo. Tuỳ theo loại ion hấp phụ ta sẽ thu được keo âm hay keo dương. Lúc đó nhân keo và lớp ion kề sát mang điện và hút những ion ngược dấu bao quanh (sinh ra lớp đối ion) tạo thành hạt keo, Ngoài ra hạt keo còn hút những ion ngược dấu ở xa hơn (sinh ra lớp khuếch tán) tạo ra misen keo – misen trung hòa điện. Ví dụ ta có phản ứng trao đổi giữa hai dung dịch:



Tập hợp các phân tử AgCl tạo thành nhân keo. Giả sử trong dung dịch dư ion Ag^+ chúng sẽ tạo hạt keo dương:



4.9.2. Tính bền của hạt keo

Các hạt keo (ky nước) mang điện cùng dấu sẽ đẩy nhau bằng lực hút tĩnh điện và khi va chạm chúng không bị dính kết lại với nhau do đó hệ keo bền vững, còn đối với keo ưa nước độ bền của hạt keo phụ thuộc vào lớp vỏ sonvat (hoặc hidrat). Yếu tố chuyển động nhiệt của hệ keo cũng làm tăng thêm tính bền vững của hệ keo. Độ bền của hệ keo phụ thuộc vào bản chất phân tán, độ phân tán, dung môi, sự có mặt của chất làm bền như chất hoạt động bề mặt, nồng độ hạt phân tán và nhiệt độ.

4.10. SỰ KEO TỤ CỦA KEO VÀ PEPTI HÓA

4.10.1. Sự keo tụ

Hiện tượng các hạt keo dính kết lại với nhau và tạo thành kết tủa gọi là sự keo tụ, do hạt keo mang điện nên khi thêm chất điện ly vào dung dịch keo, nếu nồng độ chất điện li vượt qua ngưỡng nào đó gây sự tăng nồng độ ion trong dung dịch, đẩy

ion nghịch ở vỏ khuếch tán đi vào lớp hấp phụ của hạt keo làm giảm điện tích hạt keo, giảm lực đẩy, gây ra sự keo tụ. Ngoài ra còn có thể gây nên sự keo tụ bằng cách cho vào dung dịch keo những loại keo nghịch dấu hoặc đốt nóng dung dịch keo, làm giảm lớp hấp phụ vào nhân keo. Ví dụ sự đông tụ keo đất sét, cát ở cửa sông khi gấp biển gây nên các bãi bồi, hay các hạt keo sét trong nước sông có thể kết tủa bằng phèn nhôm.

4.10.2. Sự pepti hóa

Sự pepti hóa là quá trình ngược lại với sự keo tụ. Có thể xảy ra sự pepti hóa khi các sản phẩm đông tụ tiếp xúc với dung dịch điện li được đưa vào; khi đó các hạt keo lại hấp phụ chọn lọc các ion và chúng tích điện lại. Lực kết dính yếu đi, lực khuếch tán tăng, dẫn tới sự phân bố lại các hạt keo và dung dịch keo được tái tạo.

Sự pepti hóa với dung dịch keo đông tụ còn có thể thực hiện bằng cách thêm vào dung dịch chất hoạt động bề mặt. Chúng được hấp phụ vào bề mặt hạt keo, tạo ra bề mặt có lớp sonvat và sau đó do chuyển động nhiệt, các phân tử bị tách ra tạo thành hệ keo bền vững. Chất hoạt tính có thể là lignhin – natri sulfonat, xà phòng, alizarin... Sự pepti hóa chỉ có thể thực hiện được đối với những kết tủa keo mới hình thành.

4.11. CÁC TÍNH CHẤT CỦA DUNG DỊCH KEO

4.11.1. Tính chất quang học

Chiếu chùm tia sáng vào dung dịch keo thấy xuất hiện vùng ánh sáng sáng mờ đục có dạng hình nón. Hiện tượng này gọi là hiện tượng Tyndall. Hiện tượng này được giải thích bởi kích thước hạt keo lớn hơn rất nhiều kích thước phân tử nên khi chiếu sáng các hạt keo sẽ khuếch tán đi mọi phương, lúc này hạt keo trở thành điểm sáng thứ cấp.

4.11.2. Chuyển động Brown

Khi dùng kính hiển vi quan sát dung dịch keo ta thấy các điểm sáng chuyển động hỗn loạn. Đó là chuyển động Brown của hạt keo. Chuyển động Brown làm cho hệ keo được phân bố đều.

4.11.3. Sự sa lắng của hạt keo

Trong dung dịch keo do hạt keo có kích thước nhất định, dẫn đến hạt keo có một khối lượng nào đó và chịu tác động của lực trọng trường gây cho hạt keo sa lắng. Còn khuếch tán và chuyển động Brown có khuynh hướng làm cho hạt keo phân bố đều trong thể tích hệ. Khi có sự cân bằng giữa lực khuếch tán chuyển động Brown và sự sa lắng thì trong hệ keo có sự phân bố hạt keo trong hệ một cách ổn định.

4.11.4. Hiện tượng điện di

Khi đặt dung dịch keo vào trong điện trường dưới tác dụng của điện trường hạt keo chuyển về phía của điện cực trái dấu, còn dung môi có chứa các ion ở lớp khuếch tán chuyển về phía điện cực kia. Dưới tác động của điện trường, pha này chuyển động tương đối với pha kia, điều này có nghĩa hai pha tích điện ngược dấu nhau. Hiện tượng pha rắn dịch chuyển tương đối với pha lỏng gọi là hiện tượng điện chuyển hay điện di.

4.12. Huyền phù và nhũ tương

4.12.1. Huyền phù

Huyền phù là hệ phân tán của chất rắn trong chất lỏng, kích thước hạt rắn trong huyền phù là loại hạt thô ($d > 10^{-5}$ m).

Huyền phù có các tính chất như chuyển động Brown yếu và hầu như không khuếch tán, dễ bị sa lắng, nó không khuếch tán ánh sáng như dung dịch keo.

Hệ huyền phù kém bền do tính động học của nó nhỏ, muốn cho bền hệ huyền phù người ta thường cho thêm chất cao phân tử hay chất hoạt động bề mặt.

4.12.2. Nhũ tương

Nhũ tương là hệ phân tán có phần tử phân tán là lỏng và dung môi là lỏng.

Nhũ tương lỏng – lỏng là hệ có hai pha lỏng có bản chất khác nhau. Nhũ tương có loại loãng và đặc và được giới hạn bởi phần trăm pha bị phân tán trong môi trường phân tán. Với nhũ tương đặc giới hạn pha bị phân tán đến 74%, nhũ tương loãng có thể từ 0,1 – 2% tuỳ thuộc vào bản chất hai pha. Với nhũ tương đậm đặc cần phải có các chất nhũ hóa bảo vệ. Ví dụ nếu lắc dầu hỏa với nước thu được nhũ tương dầu nước (D/N). Nếu dùng lượng lớn dầu, lượng nước nhỏ, thu được nhũ tương nghịch (N/D). Nhũ tương là hệ dị thể không bền nhiệt động, các giọt nhũ tương dễ kết hợp với nhau để tạo thành hai pha lỏng tách biệt.

Muốn tăng thời gian sống của nhũ tương phải đưa vào chất nhũ hóa thích hợp. Chất nhũ hóa có thể là chất hoạt tính bề mặt như xà phòng, hoặc các chất nhũ hóa rắn như bột muội than hay bột đất sét, thạch cao...

Chất nhũ hóa là chất hoạt động bề mặt dễ hấp phụ lên giọt dầu hoặc nước chống lại sự dính lại với nhau của những giọt lỏng và làm cho giọt lỏng thành cùng dấu điện tích.

4.12.3. Bột

Các bột điển hình là những hệ phân tán rất khô và rất đậm đặc khí (thường là không khí) trong chất lỏng. Các bong khí trong hệ đó có kích thước cỡ milimet và trong một số trường hợp, cỡ centimet. Do có thừa pha khí và ép lên nhau nên các bong khí trong bột sẽ mất dạng hình cầu và trở thành những tế bào hình đa diện có

vách là những màng chất lỏng của môi trường phân tán rất mỏng. Các màng của bọt thường có màu do sự nhiễu xạ ánh sáng.

Do bọt bao gồm các tế bào đa diện như vậy nên nó có cấu tạo kiểu tổ ong. Kích thước của các bóng khí và sự sắp xếp các bóng đó sát vào nhau trong bọt làm cho chúng không có chuyển động Brown nữa. Ngoài ra do cấu tạo đặc biệt, các bọt bền vững có một độ cứng hoặc một độ bền cơ học nào đó. Nói chung, theo cấu tạo và về nhiều tính chất, các bọt thông thường rất giống với các nhũ tương đậm đặc cao.

Độ bền vững và thời gian tồn tại của bọt phụ thuộc vào tính chất của khung màng và do đó được quyết định bởi bản chất và lượng chất tạo bọt có trong hệ do sự hấp phụ mà tập trung trên bề mặt phân cách pha.

Tính bền vững tập hợp của bọt thay đổi trong giới hạn rộng phụ thuộc vào bản chất và nồng độ của chất tạo bọt. Theo thời gian, các màng giữa các bóng khí trong bọt mỏng dần đi do sự chảy của chất lỏng. Bóng khí sẽ vỡ ra, bọt bị phá vỡ và cuối cùng còn lại một tương lỏng, là dung dịch chất tạo bọt trong nước hoặc trong chất lỏng khác.

Ý nghĩa thực tế của nhũ tương bọt

Trong tự nhiên cũng như trong kỹ thuật, nhũ tương, bọt có ý nghĩa rất lớn:

- Làm nhũ tương trong dung dịch thuốc trừ sâu, trừ cỏ.
- Tách các chất bẩn dưới dạng nhũ tương từ dung môi, từ nước...

Chương 5 ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG

5.1. VẬN TỐC PHẢN ỨNG

Vận tốc phản ứng hóa học được đo bằng biến thiên nồng độ chất phản ứng hoặc nồng độ sản phẩm trong một đơn vị thời gian:

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (5.1)$$

trong đó:

v = vận tốc trung bình của phản ứng hoặc sản phẩm

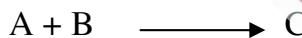
ΔC = biến thiên nồng độ chất phản ứng

Δt = khoảng thời gian nghiên cứu

Dấu (+) ứng với tính vận tốc theo chất cuối, dấu (-) ứng với tính vận tốc theo chất đầu. Vận tốc của phản ứng luôn luôn dương. Muốn tính vận tốc tại thời điểm nào đó, ta có:

$$v = \pm \frac{dC}{dt}$$

ví dụ, có phản ứng đồng thể:



Phản ứng xảy ra trong điều kiện thể tích không đổi ($V = const$). Gọi n_A , n_B , n_C là số mol của các chất A, B, C. Vận tốc phản ứng sẽ được tính theo công thức:

$$v = -\frac{dn_A}{dt} = -\frac{dn_B}{dt} = +\frac{dn_C}{dt}$$

Vận tốc phản ứng hóa học phụ thuộc vào nhiều yếu tố :

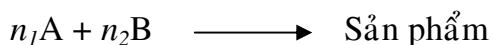
- Bản chất các chất tham gia phản ứng
- Điều kiện thực hiện phản ứng (nhiệt độ, áp suất, nồng độ các chất tham gia phản ứng, sự khuấy trộn, các chất xúc tác...).

5.1.1. Các ảnh hưởng đến vận tốc phản ứng

5.1.1.1. Ảnh hưởng của nồng độ

Phản ứng hóa học xảy ra ở nhiệt độ và áp suất, môi trường không đổi thì vận tốc phản ứng là hàm số của nồng độ :

Ta có phản ứng:



Nếu như nồng độ các chất tham gia phản ứng càng lớn, thì số va chạm càng lớn và số va chạm có hiệu quả giữa các phân tử tham gia phản ứng cũng lớn, dẫn đến vận tốc phản ứng càng lớn. Vậy vận tốc phản ứng tỷ lệ với số va chạm, có nghĩa là tỷ lệ với nồng độ chất phản ứng.

Vận tốc phản ứng hóa học tỷ lệ với tích số nồng độ các chất phản ứng với số mũ là hệ số của các chất trong phương trình phản ứng.

$$v = -\frac{dC}{dt} = kC_A^{n_1}C_B^{n_2} \quad (5.2)$$

trong đó:

C_A, C_B = nồng độ các chất phản ứng ở thời điểm khảo sát

n_1, n_2 = hệ số tỷ lượng của các chất phản ứng

k = hằng số tốc độ phản ứng.

Khi $C_A = C_B = 1 \text{ mol/lit}$ thì $v = k$ gọi là vận tốc riêng của phản ứng.

Vận tốc riêng phản ứng biểu hiện ảnh hưởng của bản chất hóa học của các chất phản ứng và phụ thuộc vào nhiệt độ với phản ứng đã cho và ở nhiệt độ không đổi k bằng một hằng số.

Nhiều phản ứng xảy ra trong môi trường không thể đạt được cân bằng một cách nhanh chóng, như là phản ứng khử trùng nước, sự truyền khí vào hoặc truyền khí ra từ nước, làm sạch các hợp chất hữu cơ, phân rã các đồng vị phóng xạ... Tốc độ phản ứng v được sử dụng để mô tả tốc độ tạo thành hoặc tốc độ biến mất của hợp chất.

5.1.1.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Vận tốc của phản ứng được biểu diễn bằng phương trình:

$$v = \pm \frac{dC}{dt} = kC_A^{n_1}C_B^{n_2} \quad (5.3)$$

Khi nhiệt độ thay đổi thì hằng số vận tốc k thay đổi. Theo Van't Hoff thì khi tăng nhiệt độ lên 10°C , vận tốc của phản ứng tăng lên từ 2 đến 4 lần.

Gia sử ở nhiệt độ T_1 vận tốc phản ứng là v_1 , khi tăng nhiệt độ phản ứng lên T_2 , theo Van't Hoff ta có :

$$v_2 = \gamma^{(T_2 - T_1)/10} \times v_1 \quad (5.4)$$

trong đó:

V_2 = vận tốc phản ứng ở nhiệt độ T_2

γ = hệ số nhiệt độ chỉ ra sự tăng vận tốc khi nhiệt độ tăng lên mươi độ, γ thường có giá trị từ 2-4.

5.1.1.3. Ảnh hưởng của chất xúc tác

1, Chất xúc tác

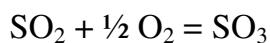
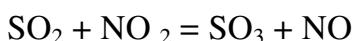
Chất xúc tác là chất làm thay đổi vận tốc phản ứng. Chất xúc tác kết hợp với chất phản ứng tạo thành hợp chất trung gian, nhưng sau phản ứng nó được khôi phục lại cả về trạng thái cũng như về lượng ban đầu.

Chất xúc tác được phân làm ba loại: chất xúc tác đồng thể, xúc tác dị thể và chất xúc tác men.

2, Xúc tác đồng thể

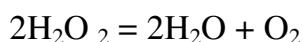
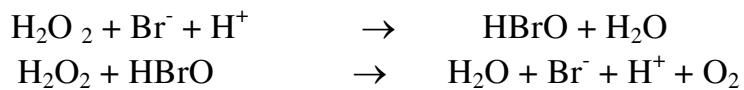
Chất xúc tác và chất phản ứng trong cùng một pha. Ví dụ tốc độ oxi hóa khí CO thành CO_2 khi có mặt một lượng nhỏ hơi nước như là chất xúc tác làm cho phản ứng tăng nhanh.

Sự oxi hóa khí SO_2 với xúc tác là NO_2 :



Xúc tác đồng thể ở pha lỏng là các xúc tác axit hoặc bazơ trong các phản ứng este hóa, xà phòng hóa...

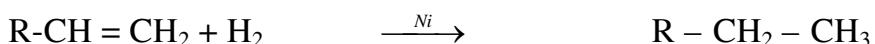
Ví dụ, sự thuỷ phân H_2O_2 khi có xúc tác Br^- :



3, Xúc tác dị thể

Xúc tác dị thể là chất xúc tác và chất phản ứng không cùng một pha. Xúc tác dị thể được sử dụng trong công nghiệp sản xuất axit sunfuric, tổng hợp amoniac, tổng hợp metanol. Với xúc tác dị thể thì chất xúc tác là pha rắn còn chất phản ứng là pha khí hay pha lỏng.

Ví dụ sự oxi hóa các olefin có sử dụng bột Ni hoặc bột Pt hay Pd làm xúc tác:



4, Xúc tác men

Men hay gọi là enzym là chất xúc tác sinh học có tính chọn lọc cao. Mỗi một enzym chỉ xúc tác cho một phản ứng sinh học.

Ví dụ phản ứng lên men đường thành rượu etylic và phản ứng lên men đường thành axit lactic cần có những men khác nhau.

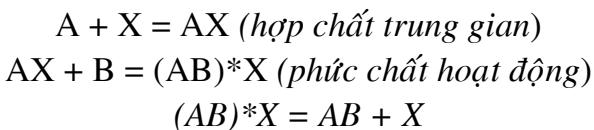
Xúc tác men thường xảy ra trong cơ thể sinh vật và hay được sử dụng trong công nghệ thực phẩm.

5, Cơ chế tác dụng của xúc tác

Theo thuyết hợp chất trung gian. ví dụ phản ứng:



Đầu tiên chất A (hoặc B) tác dụng với chất xúc tác X tạo ra hợp chất trung gian AX sau đó AX tác dụng với B tạo phức chất hoạt động và tiếp theo là sự phân hủy của phức chất tạo sản phẩm:



Nếu E_a là năng lượng hoạt hóa của phản ứng không có xúc tác, E_1 và E_2 là năng lượng hoạt hóa của giai đoạn tạo thành hợp chất trung gian và phức chất hoạt động: khi đó E_1 và $E_2 < E_a$.

Như vậy dưới tác dụng của chất xúc tác, năng lượng hoạt hóa E_1 và E_2 nhỏ hơn so với trường hợp phản ứng không có xúc tác. Phản ứng lúc này xảy ra nhanh hơn. Vận tốc phản ứng tăng mạnh.

Chất xúc tác không làm chuyển dịch cân bằng trong phản ứng thuận nghịch vì nó làm tăng vận tốc phản ứng thuận và phản ứng nghịch ở mức độ như nhau. Do vậy chất xúc tác chỉ làm phản ứng mau đạt đến trạng thái cân bằng.

Chất xúc tác có tính chọn lọc, mỗi chất xúc tác đặc biệt làm tăng mạnh vận tốc cho một hoặc một nhóm phản ứng xác định và mỗi phản ứng đều được xúc tác bằng chất xúc tác riêng biệt.

5.2. ĐỊNH LUẬT TÁC DỤNG KHỐI LƯỢNG

5.2.1. Nội dung của định luật tác dụng khối lượng

Chúng ta đã biết tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nồng độ của chất phản ứng, nhiệt độ, áp suất, tính chất của môi trường và các điều kiện khác.

Nếu giữ nhiệt độ của hệ không đổi, thì tốc độ của phản ứng được xác định bởi nồng độ của các chất cấu thành hệ, trước hết là các chất tham gia phản ứng. Trong một số trường hợp đặc biệt, nồng độ của sản phẩm cũng ảnh hưởng đến tốc độ của quá trình: nếu sản phẩm làm tăng tốc độ phản ứng thì được gọi là phản ứng tự xúc tác, còn nếu sản phẩm kìm hãm phản ứng thì gọi là phản ứng tự kìm hãm.

Tốc độ của phản ứng ở mỗi thời điểm tỷ lệ thuận với tích số nồng độ của các chất tham gia phản ứng với một số bậc xác định.

Phản ứng tổng quát:



Dạng toán học của định luật tác dụng khối lượng:

$$W = \frac{dC_A}{dt} = k C_A^{v_1} C_B^{v_2} C_D^{v_3} \quad (5.5)$$

Trong đó k là hằng số tốc độ phản ứng, k không phụ thuộc vào nồng độ. Các phản ứng khác nhau có k khác nhau và phụ thuộc vào nhiệt độ.

Nếu $C_A = C_B = C_D = 1$

thì :

$$W = k \quad (5.6)$$

Trong trường hợp này k được gọi là tốc độ riêng của phản ứng.

5.2.2. Cơ chế của phản ứng, bậc phản ứng

Bậc phản ứng là tổng số mũ các nồng độ trong phương trình động học:

$n = n_1 + n_2$; n nhận được các giá trị 0; 1; 2; 3. Phản ứng bậc 0 là phản ứng có vận tốc luôn luôn không đổi:

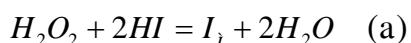
$$v = kC^0 = k \quad (5.7)$$

Phản ứng hóa học xảy ra rất phức tạp và trải qua nhiều giai đoạn. Giai đoạn nào chậm nhất quyết định vận tốc của phản ứng.

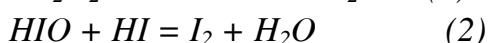
Phản ứng hóa học là sự kế tiếp của nhiều giai đoạn, mỗi giai đoạn là quá trình cơ bản. Tập hợp những quá trình cơ bản xảy ra trong phản ứng được gọi là cơ chế của phản ứng và cơ chế của phản ứng được xác định bằng thực nghiệm.

Do có nhiều giai đoạn nên bậc của phản ứng có thể là số nguyên hay phân số và có thể bậc phản ứng không trùng với hệ số tỷ lượng của phản ứng:

Ví dụ phản ứng:



Phản ứng bao gồm hai giai đoạn nối tiếp nhau:



Bằng thực nghiệm ~~cho~~ thấy rằng giai đoạn (1) xảy ra rất chậm so với giai đoạn (2) do vậy tốc độ của phản ứng do giai đoạn (1) quyết định:

$$v = k C_{H_2O} C_{HI}$$

Bậc của phản ứng là 2, còn tổng hệ số tỷ lượng của phản ứng (a) là 3.

5.2.3. Phản ứng hóa học bậc nhất

Phản ứng xảy ra theo sơ đồ:



Khi phản ứng xảy nhiệt độ t và thể tích V không đổi, theo định luật tác dụng khối lượng :

$$W = \frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad (5.8)$$

Lấy tích phân ta nhận được:

$$-\ln C_A = k_1 t + I$$

I là hằng số tích phân có thể xác định từ điều kiện đầu khi $t = 0$ và $C_A = C_{0A}$, do vậy:

$$I = -\ln C_{0A}$$

Thay I vào phương trình trên ta có:

$$\ln \frac{C_{0A}}{C_A} = k_1 t \quad (5.9)$$

trong đó:

$$C_A = C_{0A} - x$$

hay:

$$\ln(C_{0A} - x) = -k_1 t + \ln C_{0A}$$

Chuyển sang dạng mũ:

$$C_A = C_{0A} \cdot e^{-k_1 t} \quad (5.10)$$

Nếu gọi τ là thời gian khi nồng độ đầu bị giảm xuống e lần (nghĩa là $C_A = \frac{C_{0A}}{e}$)
phương trình (5.9) có dạng:

$$\ln \frac{C_{0A}}{C_{0A}/e} = k_1 \tau \quad \text{hay} \quad \tau = \frac{1}{k_1} \quad (5.11)$$

Thay τ vào phương trình (5.8) ta sẽ có:

$$W = \frac{dC_A}{dt} = \frac{C_A}{\tau} \quad (5.12)$$

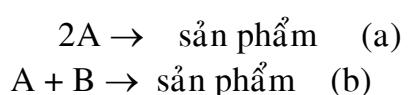
τ - thời gian sống trung bình của phân tử chất phản ứng trong phản ứng bậc 1.
Nếu đặt $C_{0A} / C_A = 2$ thời gian tương ứng với nó là $t_{1/2}$:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0.693}{k_1} \quad (5.13)$$

$t_{1/2}$ được gọi là thời gian bán huỷ, nghĩa là thời gian mà nồng độ chất phản ứng giảm đi một nửa.

5.2.4. Phản ứng bậc hai

Phản ứng bậc hai có dạng chung:



Trong trường hợp nếu $C_{0A} = C_{0B} = C_0$ thì phương trình tốc độ phản ứng có dạng:

$$W = -\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2 \quad (5.14)$$

Lấy tích phân theo điều kiện từ $C_A = C_{0A}$ khi $t = 0$ đến t và tương ứng với C_A

$$-\int_{C_{0A}}^{C_A} dC_A / C_A^2 = k_2 t$$

suy ra : $\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{0A}} = k_2 t$

hay:

$$\frac{1}{k_2} = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{0A}} \right) \quad (5.15)$$

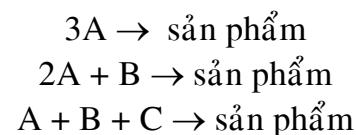
Chu kỳ bán huỷ $t_{1/2}$ của phản ứng bậc nhất được xác định theo công thức khi thay $C_A = C_{0A}/2$:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 C_{0A}} \quad (5.16)$$

Khác với phản ứng bậc nhất, chu kỳ bán huỷ của phản ứng bậc hai tỷ lệ nghịch với nồng độ ban đầu C_{0A} .

5.2.5. Phản ứng bậc ba

Các dạng tổng quát của phản ứng bậc ba như sau:



Biểu thức tốc độ trong ba trường hợp có thể viết:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_3 C_A^{3/2} \quad (5.17)$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_3 C_A^2 C_B \quad (5.17a)$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_3 C_A C_B C_C \quad (5.17 b)$$

Xét trường hợp đơn giản: $C_{0A} = C_{0B} = C_{0C}$

Lấy tích phân (5.17) và lưu ý điều kiện đầu $C_A = C_{0A}$ khi $t = 0$ ta có:

$$\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_0^2} = 2k_3 t \quad (5.18)$$

Thời gian bán huỷ $t_{1/2}$ có thể tính từ phương trình (5.18) bằng cách thay $C_A = \frac{C_{0A}}{2}$, ta có:

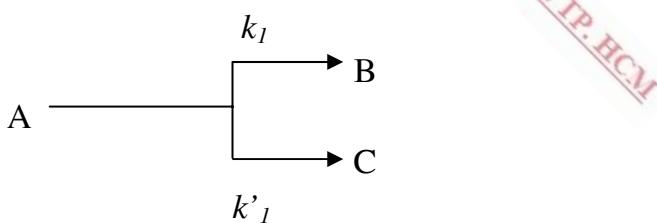
$$t_{1/2} = \frac{3}{2k_3 C_{0A}^2} \quad (5.19)$$

5.2.6. Phản ứng song song

Những phản ứng được gọi là song song khi một chất hay một số các hợp chất ban đầu phản ứng theo nhiều hướng khác nhau. Những phản ứng song song thường gặp có thể là bậc nhất, bậc hai hoặc bậc trộn lân của hai loại nói trên.

- Bậc nhất

Xét trường hợp 2 phản ứng bậc nhất đơn phân tử tự xảy ra theo sơ đồ:



Chất A phản ứng theo hai hướng khác nhau với hằng số tốc độ k_1 và k'_1 tương ứng. Theo sơ đồ phản ứng ta có thể viết:

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A \quad (5.20)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k'_1 C_A \quad (5.20a)$$

$$\frac{dC_B}{dt} + \frac{dC_C}{dt} = \frac{-dC_A}{dt} = (k_1 + k'_1) C_A \quad (5.21)$$

với C_A, C_B, C_C là nồng độ các chất

Chia (5.20a) cho (5.20), nhận được:

$$\frac{dC_C}{dC_B} = \frac{k'_1}{k_1}$$

Lấy tích phân ứng với điều kiện $C_{0B} = C_{0C} = 0$ khi $t = 0$:

$$C_C = C_B \frac{k'_1}{k_1} \quad (5.22)$$

Lấy tích phân phương trình (5.21) từ $C_A = C_{0A}$ khi $t = 0$:

$$(k_1 + k'_1) = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0A}}{C_A} \quad (5.23)$$

hay:

$$C_A = C_{0B} e^{-(k_1 + k'_1)t} \quad (5.24)$$

Theo điều kiện cân bằng vật chất, ta có:

$$C_{0A} = C_A + C_B + C_C \quad (5.25)$$

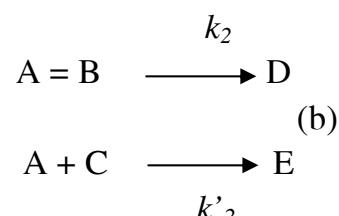
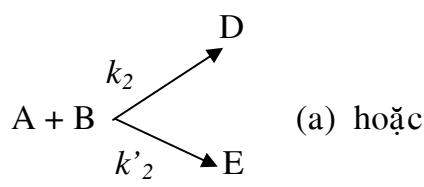
Từ các phương trình (5.23) đến (5.25) có thể tìm được sự phụ thuộc của nồng độ các chất theo thời gian:

$$C_B = \frac{k_1}{k_1 + k'_1} C_{0A} \left[1 - e^{-(k_1 + k'_1)t} \right]$$

$$C_C = \frac{k'_1}{k_1 + k'_1} C_{0A} \left[1 - e^{-(k_1 + k'_1)t} \right]$$

- **Bậc hai**

Xét trường hợp hai phản ứng bậc 2 lưỡng phân tử xảy ra theo sơ đồ:



a, Theo sơ đồ trên ta có thể viết:

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 C_A C_B \quad (5.26)$$

$$\frac{dC_E}{dt} = k'_2 C_A C_B \quad (5.26a)$$

$$\frac{dC_D}{dt} + \frac{dC_E}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = (k_2 + k'_2) C_A C_B \quad (5.27)$$

Chia (5.26) cho (5.26a) và sau khi lấy tích phân ta được:

$$\frac{C_E}{C_D} = \frac{k'_2}{k_2} \quad (5.28)$$

Sau khi lấy tích phân phương trình (5.27) :

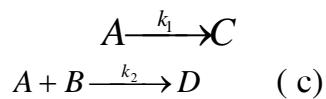
$$k_2 + k'_2 = \frac{1}{t(C_{0A} - C_{0B})} \ln \frac{C_{0B} C_A}{C_B C_{0A}} \quad (5.29)$$

k₂ + k'₂ = k (hằng số tốc độ chung của phản ứng sóng song bậc hai). Trong trường hợp tổng quát nếu phản ứng xảy ra theo nhiều hướng khác nhau thì :

$$k = \sum k_i$$

- *Bậc trộn lẫn*

Xét trường hợp hai phản ứng sóng song xảy ra theo sơ đồ:



Trong đó cùng một chất A tham gia đồng thời vào hai phản ứng bậc nhất và bậc hai

Theo sơ đồ phản ứng ta có thể viết:

$$-\frac{dC_B}{dt} = k_2 C_A C_B \quad (5.30)$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A C_B \quad (5.30a)$$

Chia hai phương trình cho nhau, thu được:

$$dC_A = \left(1 + \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{1}{C_B}\right) dC_B \quad (5.31)$$

Lấy tích phân (5.31):

$$C_A = C_{0A} - C_{0B} + \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{C_B}{C_{0B}} \quad (5.32)$$

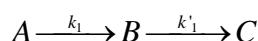
Sự suy giảm của chất B được xác định theo công thức sau khi thay (5.32) vào (5.31):

$$-\frac{dC_B}{dt} = k_2 C_B \left(C_{0A} - C_{0B} + C_B + \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{C_B}{C_{0B}} \right) \quad (5.33)$$

5.2.7. Phản ứng nối tiếp

Phản ứng nối tiếp là phản ứng tạo sản phẩm cuối không phải trực tiếp từ chất tham gia phản ứng đầu mà phải qua các giai đoạn tạo ra một số sản phẩm trung gian không bền. Các chất trung gian nói trên có trường hợp các phân tử thường, hay có trường hợp là các nguyên tử, hay gốc tự do có hoạt tính hóa học hơn các nguyên tử có hóa trị đã bảo toàn. Ví dụ phản ứng theo cơ chế gốc tự do trong quá trình oxi hóa hidro thành nước, phản ứng nối tiếp đơn giản khác như thủy phân este. Các quá trình phân hủy tự nhiên các chất phóng xạ, sự trùng hợp các chất cao phân tử cũng là các ví dụ điển hình của các phản ứng nối tiếp nhiều giai đoạn.

Phản ứng nối tiếp đơn giản nhất bao gồm hai giai đoạn bậc nhất được biểu diễn theo sơ đồ:



Trong đó hợp chất trung gian là B hình thành trong giai đoạn một với hằng số tốc độ k_1 và tiêu hao trong giai đoạn hai với hằng số tốc độ k_2 .

Giả thiết ở thời điểm đầu $t = 0$, nồng độ của chất A là C_{0A} , còn $C_{0B} = C_C = 0$. Theo điều kiện cân bằng vật chất, ở mọi thời điểm luôn có hệ thức:

$$C_{0A} = C_A + C_B + C_C \quad (5.34)$$

Theo sơ đồ phản ứng trên có thể viết:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad (5.35)$$

$$+\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k'_1 C_B \quad (5.36)$$

$$+\frac{dC_C}{dt} = k'_1 C_B \quad (5.37)$$

Lấy tích phân phương trình (5.35), thu được:

$$C_A = C_{0A} e^{-k_1 t} \quad (5.38)$$

Thay vào các phương trình (5.36) và giải phương trình vi phân tuyến tính sẽ xác định được nồng độ C_B theo công thức:

$$C_B = \frac{k_1}{k'_1 - k_1} C_{0A} (e^{-k_1 t} - e^{-k'_1 t}) \quad (5.39)$$

Nồng độ của C được tính theo phương trình:

$$C_C = C_{0A} \left(1 - \frac{k'_1 e^{-k_1 t}}{k'_1 - k_1} + \frac{k_1 e^{-k'_1 t}}{k'_1 - k_1} \right) \quad (5.40)$$

5.2.8. Các ví dụ bài tập về động học phản ứng

Ví dụ 5.1

Giả sử phản ứng kiểu $A + B \rightarrow C + D$ được nghiên cứu để xác định bậc phản ứng đối với các cấu tử khác nhau. Tốc độ chung ban đầu của phản ứng quan sát được đối với nồng độ đã cho của các cấu tử (trong bảng dưới đây). Cho biết bậc phản ứng đối với cấu tử A và cấu tử B

Thực nghiệm	[A] ban đầu	[B] ban đầu	Tốc độ ban đầu $M s^{-1}$
1	$3,28 \times 10^{-2} M$	$8,77 \times 10^{-3} M$	$2,85 \times 10^{-2}$
2	$4,92 \times 10^{-2} M$	$8,77 \times 10^{-3} M$	$4,28 \times 10^{-2}$
3	$4,92 \times 10^{-2} M$	$1,32 \times 10^{-2} M$	$6,42 \times 10^{-2}$
4	$3,28 \times 10^{-2} M$	$1,32 \times 10^{-2} M$	$4,28 \times 10^{-2}$

Giải

Tốc độ = $k \times [A]^m \times [B]^n$, So sánh tốc độ ban đầu thí nghiệm 1 với tốc độ ban đầu thí nghiệm 2:

$$(Tốc độ 2) / (Tốc độ 1) = (k \times [A_2]^m \times [B_2]^n) / (k \times [A_1]^m \times [B_1]^n)$$

$$(4,28 \times 10^{-2} / 2,85 \times 10^{-2}) = (4,92 \times 10^{-2} M)^n / (3,28 \times 10^{-2} M)^n$$

$1,50 = (1,50)^n$ do vậy, $n = 1$. Như vậy là phản ứng bậc một theo cấu tử A

So sánh tốc độ ban đầu của thí nghiệm 2 với tốc độ ban đầu của thí nghiệm 3:

$$(Tốc độ 3) / (Tốc độ 2) = (k \times [A_3]^m \times [B_3]^n) / (k \times [A_2]^m \times [B_2]^n)$$

$$(6,42 \times 10^{-2} / 4,28 \times 10^{-2}) = (1,32 \times 10^{-2} M)^m / (8,77 \times 10^{-3} M)^m$$

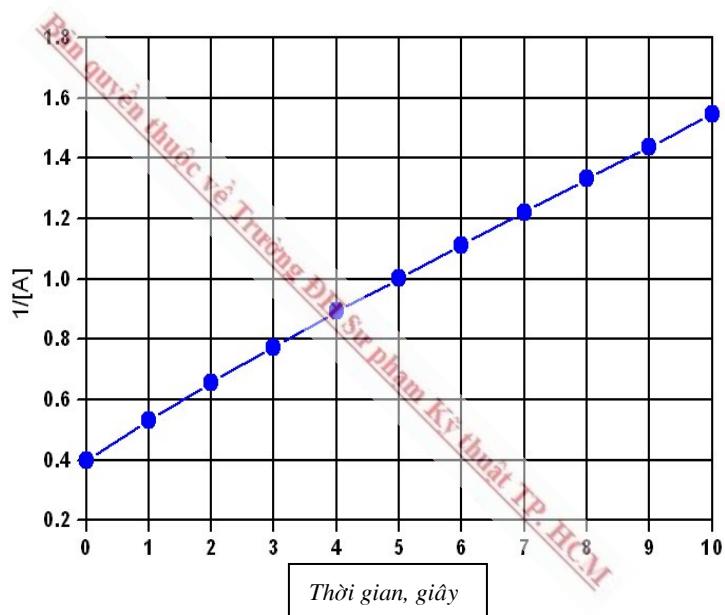
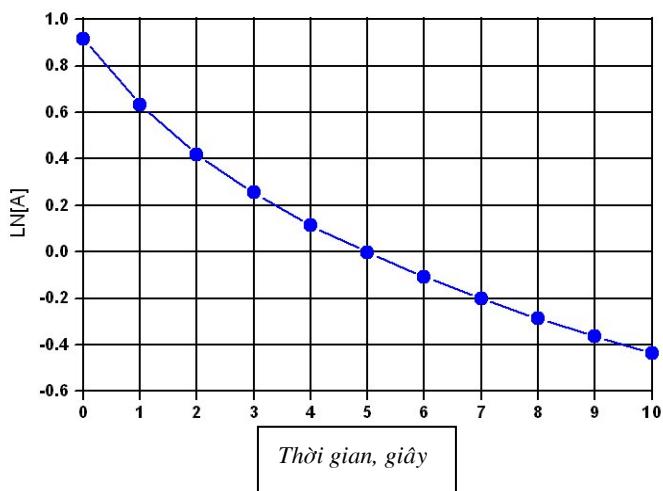
$1,50 = (1,50)^m$ do vậy, $m = 1$. Vậy là phản ứng bậc một theo cấu tử B

Phản ứng 3 và phản ứng 4 có thể sử dụng để xác định bậc phản ứng của cấu tử A

Ví dụ 5.2

Cho các nồng độ của [A] trong kiểu phản ứng đơn giản $A \rightarrow B$. Cho biết đâu là phản ứng bậc 0, bậc nhất hoặc phản ứng bậc hai. Vẽ đồ thị để giải thích. Xác định giá trị đối với hằng số tốc độ phản ứng bậc nhất hoặc phản ứng bậc hai.

Thời gian (giây)	Nồng độ [M]	ln[A]	1/[A]
0	$2,50 \cdot 10^0$	$9,16 \cdot 10^{-1}$	$4,00 \cdot 10^{-1}$
1	$1,88 \cdot 10^0$	$6,29 \cdot 10^{-1}$	$5,33 \cdot 10^{-1}$
2	$1,52 \cdot 10^0$	$4,21 \cdot 10^{-1}$	$6,56 \cdot 10^{-1}$
3	$1,29 \cdot 10^0$	$2,56 \cdot 10^{-1}$	$7,74 \cdot 10^{-1}$
4	$1,12 \cdot 10^0$	$1,17 \cdot 10^{-1}$	$8,89 \cdot 10^{-1}$
5	$9,98 \cdot 10^{-1}$	$-1,88 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^0$
6	$8,98 \cdot 10^{-1}$	$-1,07 \cdot 10^{-1}$	$1,11 \cdot 10^0$
7	$8,18 \cdot 10^{-1}$	$-2,01 \cdot 10^{-1}$	$1,22 \cdot 10^0$
8	$7,51 \cdot 10^{-1}$	$-2,86 \cdot 10^{-1}$	$1,33 \cdot 10^0$
9	$6,95 \cdot 10^{-1}$	$-3,65 \cdot 10^{-1}$	$1,44 \cdot 10^0$
10	$6,46 \cdot 10^{-1}$	$-4,37 \cdot 10^{-1}$	$1,55 \cdot 10^0$



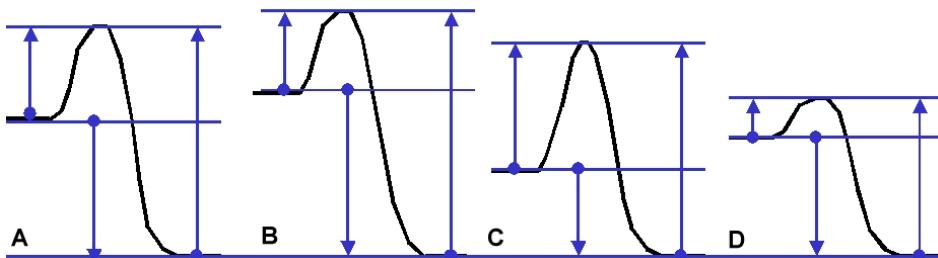
Giải:

Đồ thị của $1/[A]$ là đường thẳng, do vậy, phản ứng là phản ứng bậc hai theo A.
 Độ dốc = tăng về phía trước
 $\text{Độ dốc} = (1,55-0,400)/(10-0)$
 $\text{Độ dốc} = 0,115$

Như vậy, hằng số tốc độ bậc hai
 $= 0,115 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$

Ví dụ 5.3

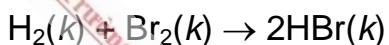
Cho các dạng biểu đồ đối với phản ứng kiểu $A \rightarrow B$. Hãy cho biết :



- a. Phản ứng nào có tốc độ chậm nhất? (C)
- b. Phản ứng nào giải phóng lượng năng lượng nhiệt thấp nhất? (C)
- c. Phản ứng nào có tốc độ phản ứng nghịch thấp nhất? (B)
- d. Phản ứng nào có tốc độ theo chiều thuận nhanh nhất? (D)

Ví dụ 5.4

Nếu phản ứng sau đây giữa hidro và brôm:



Được đề nghị tiến hành bởi các bước phản ứng cơ bản và tốc độ tương đối của chúng là:

Bước 1: $Br_2 \rightarrow 2Br$ (chậm)

Bước 2: $2Br + H_2 \rightarrow 2HBr$ (nhanh)

Cho biết bậc của phản ứng theo H_2 và Br_2

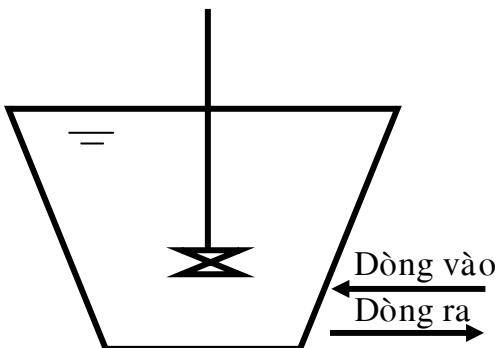
Giải:

Bước chậm xác định tốc độ của toàn bộ phản ứng. Như vậy, bậc 1 theo Br_2 , bậc 0 theo H_2 .

5.3. CẤU HÌNH CỦA BỂ PHẢN ỨNG

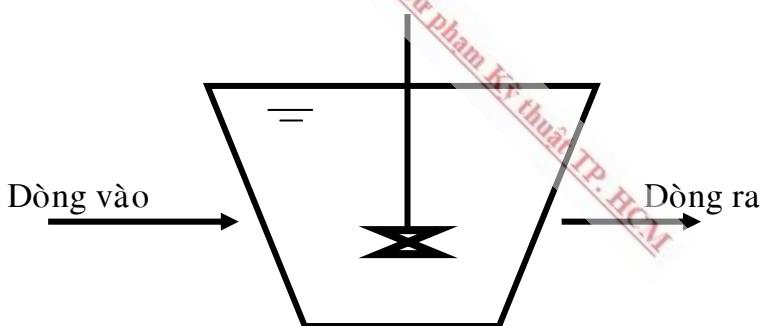
Trong công nghệ môi trường, đặc biệt trong xử lý nước thải và xử lý nước sinh hoạt, bể phản ứng thường có ba dạng như sau:

1.Bể phản ứng gián đoạn (Batch reactor – BR), chất phản ứng đi vào bể phản ứng trong một điều kiện thích hợp và phản ứng xảy ra trong suốt một chu kỳ riêng biệt. Lượng chất trong bể phản ứng được thảm ra. Thời gian càng lâu thì sự chuyển đổi các chất càng xảy ra hoàn toàn. *Hình 5.1* biểu diễn bể phản ứng gián đoạn.



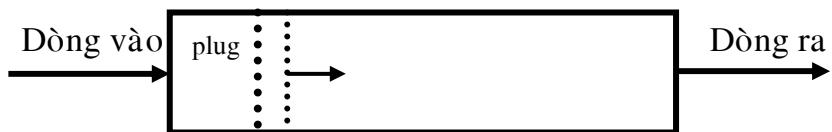
Hình 5.1. Bể phản ứng gián đoạn

2. Bể phản ứng khuấy liên tục (Continuously stirred tank reactor – CSTR) ở đó chất phản ứng liên tục (có thể một lần trong một ngày, một lần trong một giờ) cho vào bể phản ứng và sản phẩm (bao gồm cả chất không phản ứng) liên tục thải ra từ bể phản ứng được trộn đều. Do được trộn đều, hỗn hợp xem như đồng nhất theo nồng độ và không có sự chênh lệch nồng độ do vậy làm cân bằng nồng độ dòng chảy ra. Thời gian giữ lại trong bể tăng lên và do vậy làm tăng sự chuyển đổi của chất thải. Các bể phản ứng kiểu này thường được sử dụng trong xử lý nước thải và quá trình sục khí, (*Hình 5.2*).



Hình 5.2. Bể phản ứng khuấy liên tục (CSTR)

3.Bể phản ứng ống dòng (Plug flow reactor – PFR) ở đó dòng vào một đầu của bể phản ứng và sản phẩm được thải ra ở một đầu khác sau khi được giữ lại trong một thời gian tối thiểu ở trong hệ. Khoảng cách di chuyển dọc theo chiều dài của bể phản ứng là một hàm số của thời gian, phạm vi chuyển đổi chất thải phụ thuộc vào chiều dài của bể. Nghĩa là bể càng dài thì sự chuyển đổi càng lớn. Bể phản ứng kiểu này thường được sử dụng trong xử lý nước thải bùn hoạt tính (*Hình 5.3*).



Hình 5.3. Bể phản ứng ống dòng

5.3.1. Phân tích hoạt động của các bể phản ứng

Cơ sở phân tích hoạt động của các kiểu bể phản ứng là phương trình cân bằng khối lượng:

$$\text{Dòng vào} - \text{Dòng ra} + \text{Sinh ra} = \text{Tích lũy}$$

Sẽ có các trường hợp xảy ra sau đây:

1. Tích lũy có thể là dương hoặc âm.
2. Sự đưa vào có thể qua biên giới của hệ thống hoặc bởi phát sinh bên trong bể phản ứng vì các phản ứng.
3. Sự đi ra có thể là dòng chảy qua biên giới của hệ hoặc bằng sự tiêu thụ do phản ứng.

Cân bằng vật chất đối với chất A có thể được viết :

$$QC_{A_i} - QC_{A_0} + r_A V \frac{dC_A}{dt} \quad (5.41)$$

$$\text{Dòng vào} - \text{Dòng ra} + \text{Sinh ra} = \text{Tích lũy}$$

trong đó:

Q = tốc độ dòng, m^3/s

C_A = nồng độ của chất A, mg/l

C_{A_i} = nồng độ dòng vào, mg/l

C_{A_0} = nồng độ dòng ra, mg/l

V = thể tích của dịch lỏng trong bể phản ứng, m^3

r_A = tỉ lệ phản ứng của chất A, mg/l

Chú ý rằng quá trình gián đoạn và quá trình ống dòng được xem như là giống nhau để phân tích lò gián đoạn.

Quá trình gián đoạn $\Rightarrow Q = 0$ do vậy $V = \text{const.}$

Phương trình (5.41) trở thành:

$$r_A = \frac{dC_A}{dt}$$

Đối với phản ứng bậc 0:

$$r_A = -k_0$$

Trong đó k_0 là hằng số tốc độ phản ứng bậc không ($mg/l.s$). Do vậy:

$$-k_0 = \frac{dC_A}{dt}$$

và:

$$-k_0 \int_0^t dt = \int_{C_{A_i}}^{C_{A_0}} dC_A$$

$$C_{A_i} - C_{A_0} = k_0 t$$

Đối với phương trình bậc nhất:

$$r_A = -k_1 C_A$$

$$-k_1 C_A = \frac{dC_A}{dt}$$

$$-k_1 \int_0^t dt = \int_{C_{A_i}}^{C_{A_0}} \frac{dC_A}{C_A}$$

$$-k_1 t = \ln \frac{C_{A_0}}{C_{A_i}}$$

- Đối với bể phản ứng khuấy liên tục (CSTR)

Trong trường hợp trạng thái ổn định, sự tích lũy = 0. Do vậy:

$$V \frac{dC_A}{dt} = 0$$

Phương trình 5.41 trở thành:

$$QC_{A_i} - QC_{A_0} + r_A V = 0$$

$$-r_A \frac{Q}{V} (C_{A_i} - C_{A_0})$$

Đối với phương trình bậc 0:

$$r_A = -k_0$$

$$C_{Ai} - C_{A_0} = k_0 \frac{V}{Q}$$

Đưa đại lượng “ thời gian lưu thủy lực” HRT được định nghĩa:

$$\phi = \frac{V}{Q}$$

do vậy:

$$C_{Ai} - C_{A_0} = k_0 \phi$$

Đối với phương trình phản ứng bậc nhất:

$$r_A = -k_1 C_{A_0} \quad (5.42)$$

$$\frac{C_{Ai} - C_{A_0}}{C_{A_0}} = k_1 \phi$$

Phản ứng bậc một có thể xảy ra sau đó khi nồng độ đạt được C_{A_0} (nồng độ dòng ra).

- Các phản ứng bậc thay đổi – xử lý dòng ra

Loại bỏ các vật chất hữu cơ bởi các phản ứng của vi sinh vật được tiến hành trong một kiểu liên tục. Tốc độ của phản ứng được biểu diễn qua phương trình:

$$r_A = \frac{-k[A]}{K_S = [A]}$$

$$k = \frac{k_{\max} C}{K_S = C}$$

Trong đó :

k = tốc độ tiêu hủy của chất nền đặc thù, đơn vị khối lượng chất ô nhiễm được làm sạch trên đơn vị khối lượng vi sinh vật có mặt theo thời gian, (g/g ngày).

$C (=S)$ = nồng độ chất nền (BOD hoặc COD), g/l.

K_S = hằng số, nghĩa là nồng độ bão hòa một nửa của chất nền tại $k = k_{\max}/2$,

k_{\max} = tốc độ tiêu huỷ đặc thù cực đại.

Khi nồng độ chất nền thấp, phương trình bậc nhất sẽ là:

$$k = \frac{k_{\max} C}{K_s}$$

Khi nồng độ chất nền cao, phương trình bậc 0 sẽ là:

$$k = k_{\max}$$

Xét hai hệ thống xử lý nước thải:

- Bùn hoạt tính – CSTR
- Lọc nhỏ giọt – PFR

và hai dòng thải kiểu:

Nước thải sinh hoạt – với nồng độ BOD bằng 200 mg/l.

Nước thải công nghiệp với BOD bằng 4000 mg/l.

Các điều kiện vận hành như sau:

$$k_{\max} = 0,05 \text{ h}$$

$$K_s = 100 \text{ mg/l}$$

$$\emptyset_{AS} = 5h$$

$$\emptyset_{TF} = 0,1 \text{ h (sinh hoạt)}$$

$$\emptyset_{TF} = 0,2 \text{ h (công nghiệp)}$$

$$M_{AS} = 5000 \text{ mg/l (MLSS hoặc nồng độ vi sinh vật)}$$

$$M_{TF} = 50000 \text{ mg/l}$$

Xác định lối ra từ bể phản ứng của nồng độ dòng thải sử dụng cả hai kiểu phản ứng bậc nhất và kiểu động học thực.

(1) Bùn hoạt tính – CSTR – dòng thải sinh hoạt

(a) Xem xét kiểu phản ứng bậc nhất, xác định k :

$$k_1 = \frac{k_{\max} C}{K_s + C} \approx \frac{k_{\max} C}{K_s}$$

$$k_1 M = \frac{k_{\max} MC}{K_s}$$

trong đó: $M = \text{nồng độ khối lượng mg/l}$

$$k_1 M = \frac{0,05 \times 5000 \times C}{100} = 2,5C$$

do vậy $K_1 = 2,5$.

Phương trình bậc nhất đối với CSTR là phương trình :

$$k_1\phi = \frac{C_1 - C}{C}$$

trong đó $C_1 = nồng độ dòng thải chảy vào$ và $C = nồng độ dòng thải ra$

$$2,5\phi = \frac{200 - C}{C}$$

Đối với $\phi = 5$ h, nồng độ dòng thải ra là $C = 14,9 \text{ mg/l}$

(b) Xem xét động học thực

vì:

$$\frac{dC}{dt} \Rightarrow 0$$

$$QC_1 - QC + rV = 0$$

$$QC_1 - QC - V \frac{Mk_{\max} C}{K_s + C} = 0$$

$$\frac{Q}{V}(C_1 - C) = \frac{Mk_{\max} C}{K_s + C}$$

$$= \frac{5000 \times 0,05 \times C}{100 + C}$$

$$\frac{C_1 - C}{\phi} = \frac{250C}{100 + C}$$

$$\frac{200 - C}{5} = \frac{250C}{100 + C}$$

do vậy :

$$C = 17,1 \text{ mg/l}$$

Như vậy là mô hình phản ứng bậc nhất và động học thực là phù hợp.

(2) Bùn hoạt tính – nước thải công nghiệp

(a) Xét mô hình phản ứng bậc nhất:

$$2,5\phi = \frac{C_1 - C}{C}$$
$$2,5 \times 5 = \frac{400 - C}{C}$$
$$C = 296 \text{ mg/l}$$

(b) Xét động học thực:

$$\frac{C_1 - C}{\phi} = \frac{250C}{100 + C}$$

$$C = 2489 \text{ mg/l}$$

(thay $C = 296 \text{ mg/l} \Rightarrow \phi = 19,8\%$)

Mô hình bậc nhất không phù hợp với động học thực).

(3) Xét mô hình bậc nhất (dòng gián đoạn hoặc ống dòng)

(a) Xét mô hình phản ứng bậc nhất:

$$-k_1 t = \ln \frac{C}{C_1} \quad (5.43)$$

Giống như trên,

$$K_1 M = \frac{M k_{\max} C}{K_S} = \frac{50000 \times 0,05 \times C}{100} = 25C$$

Thay vào phương trình 5.43

$$-25 \times 0,1 = \ln \frac{C}{2000}$$

Do vậy: $C = 16,4 \text{ mg/l}$.

(b) Xét động học thực:

Trong quá trình gián đoạn, $Q = 0$, do vậy $V = \text{const}$, phương trình cân bằng vật chất (5.42) trở thành:

$$r = \frac{dC}{dt}$$

Do vậy:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{Mk_{\max} C}{K_C + C} = \frac{50000 \times 0,05 \times C}{100 + C} = \frac{2500C}{100 + C}$$

$$-2500 \int_0^t dt = \int_{C_{Ai}}^{C_{A0}} \frac{100 + C}{C} dC$$

$$-2500t = 100 \int_{C_{Ai}}^{C_{A0}} \frac{dC}{C} + \int_{C_{Ai}}^{C_{A0}} dC$$

$$2500t = 100 \ln \frac{C_{Ai}}{C_{A0}} + (C_{Ai} - C_{A0})$$

Đối với lọc chậm, $t = \phi = 0,1h$

và $C_{A1} = 200mg/l$

Giải ra được $C_{A0} = 64mg/l$

(đối với $C_{A0} = 16,4mg/l, \phi = 0,174h$).

(4) Lọc chậm – nước thải công nghiệp

(a) Mô hình bậc một, với thời gian giữ thủy lực là 0,2 h

$$-25 \times 0,2 = \ln \frac{C_{A0}}{4000}$$

$$C_{A0} = 27mg/l$$

(b) Đóng học thực:

$$4000t = 100 \ln \frac{4000}{C_{A0}} + (4000 - C_{A0})$$

Đối với $t = 0,2 h$

$$C_{A0} = 3220mg/l.$$

(đối với $C_{A0} = 27mg/l \Rightarrow t = 1,12h$)

Bảng tổng kết kết quả

Hệ xử lý	Kiểu nước thải	BOD dòng vào (mg/l)	Mô hình	BOD dòng ra (mg/l)
Bùn				
Hoạt tính	sinh hoạt	200	bậc 1	14,9
	công nghiệp	4000	động học thực	17,1
Lọc châm	sinh hoạt	200	bậc 1	29,6
	công nghiệp	4000	động học thực	2488

Theo các kết quả trên Bảng, có một số điểm bất thường như sau:

- Đối với dòng thải ra của nước sinh hoạt, mô hình bậc 1 là đủ cho CSTR, vì nồng độ chất phản ứng cân bằng với nồng độ ở lối ra.
- Mô hình bậc 1 không đúng đối với nước thải sinh hoạt khi sử dụng TF, vì kiểu phản ứng có một profile nồng độ. Nồng độ cao nhất ở lối vào và thấp nhất ở lối ra.
- Đối với nước thải có nồng độ cao, sự giả sử bậc một không thỏa mãn.

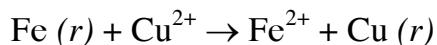
5.4. PHẢN ỨNG OXI HÓA KHỦ

5.4.1. Định nghĩa

Là phản ứng xảy ra trong dung dịch có sự trao đổi electron giữa chất oxi hóa và chất khử.

Ví dụ khi thêm mạt sắt vào dung dịch nước của các ion Cu^{2+} : màu xanh của ion Cu^{2+} biến mất và xuất hiện các ion Fe^{2+} được nhận ra bởi kết tủa màu lục nhạt khi thêm xút.

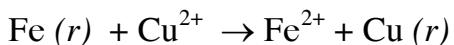
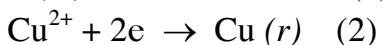
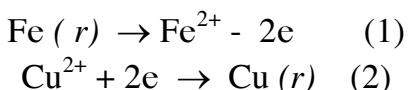
Phản ứng tổng cộng được viết:



Trong phản ứng này sắt bị oxi hóa bởi ion Cu^{2+} hay sắt chịu sự oxi hóa; một cách tương tự ion Cu^{2+} bị khử bởi sắt hay ion Cu^{2+} chịu sự khử.

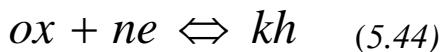
Sắt là chất khử và ion Cu^{2+} là chất oxi hóa.

Phản ứng tổng cộng thu được từ hai nửa phản ứng:



Trong phản ứng (1) sắt mất electron, nó là chất khử: người ta gọi chất khử là chất có khả năng cho electron. Trong phản ứng (2), Cu^{2+} nhận electron, nó là chất oxi hóa. Người ta gọi chất oxi hóa là chất có khả năng nhận electron.

Nếu ký hiệu ox là chất oxi hóa, kh là chất khử và gọi n là số electron trao đổi, ta có thể viết:



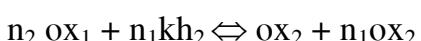
Đây là một nửa phương trình electron.

Cần chú ý bất kỳ chất oxi hóa nào cũng đều liên hợp với một chất khử và ngược lại: ta có một cặp oxi hóa – khử được ký hiệu là ox/kh (cặp oxi hóa – khử), ví dụ các cặp oxi hóa khử: Cu^{2+}/Cu , Fe^{2+}/Fe ...

Tổng quát, nếu dạng oxi hóa ox_1 của cặp $(ox/kh)_1$, oxi hóa dạng khử kh_2 của cặp $(ox/kh)_2$ ta có thể viết:



hay viết tổng cộng:



cần lưu ý rằng sự chuyển từ dạng oxi hóa sang dạng khử bởi phản ứng:

$ox + ne \Leftrightarrow kh$, là sự nhận electron, tức là sự khử. Tương tự như vậy, sự chuyển từ dạng khử sang dạng oxi hóa bởi phản ứng $kh \rightarrow ox + ne$, là sự mất electron, tức là sự oxi hóa.

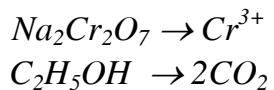
Cần phân biệt: chất oxi hóa, sự oxi hóa, chất khử, sự khử.

Ví dụ 5.5

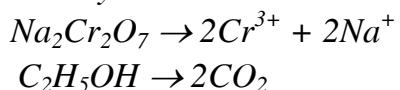
Cân bằng phản ứng oxi hóa khử $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ với ethyl ancol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) nếu sản phẩm của phản ứng là Cr^{3+} và CO_2 .

Giải:

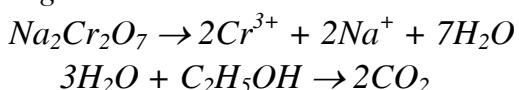
1. Cân bằng nguyên tử chính:



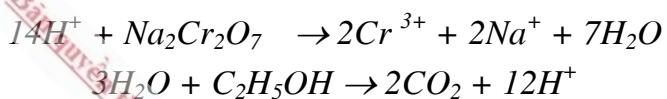
2. Cân bằng các ion không phải là chủ yếu:



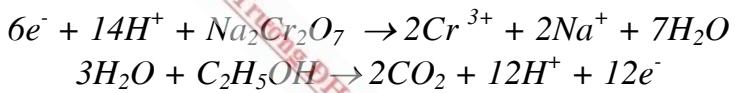
3. Cân bằng oxy với oxy trong nước:



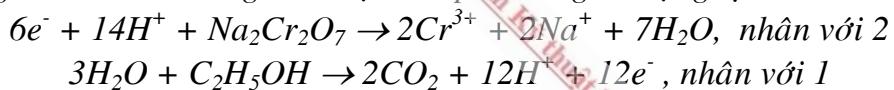
4. Cân bằng hidro với ion hidro:



5. Cân bằng điện tích với các electron:



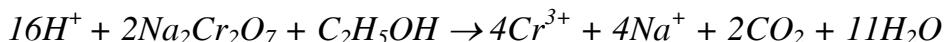
6. Cân bằng số electron trong mỗi một bán phản ứng và cộng lại với nhau:



Phương trình tổng cộng:



7. Giải ước hai vế ta có:



5.4.2. Phương trình Nernst

Cho một phản ứng oxi hóa – khử:



cặp oxi hóa – khử này có một thế oxi hóa – khử hay thế điện cực E . Thế này được xác định bằng công thức Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{kh}} \quad (5.45)$$

Nếu thay $T = 298$ K và dùng logarit thấp phân, ta có thể viết $2,30 \frac{RT}{F} = 0,059V$ tức là:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{kh}} \quad (5.46)$$

a_{ox} và a_{kh} là hoạt độ của dạng oxi hóa và dạng khử.

E^0 được xem như giá trị của thế oxi hóa – khử dạng oxi hóa và dạng khử có hoạt độ bằng 1. có nghĩa là khi chúng ở trạng thái tiêu chuẩn. Ta có E^0 là thế điện cực tiêu chuẩn. Đối với một cặp oxi hóa khử đã cho, E^0 chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

Các ví dụ áp dụng công thức Nernst :

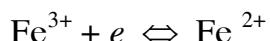
1, Xét phản ứng:



$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}]$$

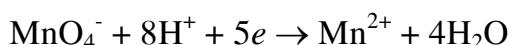
Dạng oxi hóa Cu^{2+} trong dung dịch, hoạt độ của nó được đo bởi nồng độ mol. Đối với chất rắn Cu, hoạt độ bằng 1.

2, Xét phản ứng:



$$E = E^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

3, Xét phản ứng:



$$E = E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Nước (hoạt độ bằng 1) không tham dự vào. Ngược lại đối với dạng oxi hóa, không được quen ion H^+ (thực tế H_3O^+).

4, Xét phản ứng:



$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \sqrt{PO_2} [H^+]^2$$

Oxy là khí, áp suất riêng của nó tham gia vào biểu thức Nernst.

5.4.3. Sức điện động của pin

Một cặp pin với chất oxi hóa OX_2 có thể oxi hóa chất khử kh_1

$$\begin{array}{l} n_1 \\ n_2 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} ox_2 + n_2 e \Leftrightarrow kh_2 \\ kh_1 \Leftrightarrow ox_1 + n_1 e \end{array} \right.$$

ví dụ ox_2 là $MnO_4^- + 8H^+$ và kh_1 là Fe^{2+} .

Khi các chất đều ở trong dung dịch ta có thể viết:

$$\begin{aligned} E_1 &= E_1^0 + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{[ox_1]}{[kh_1]}, \quad E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{[ox_2]}{[kh_2]} \\ E_{pin} &= E_2^0 - E_1^0 + 0,059 \left[\frac{1}{n_2} \lg \frac{[ox_2]}{[kh_2]} - \frac{1}{n_1} \lg \frac{[ox_1]}{[kh_1]} \right] \end{aligned} \quad (5.47)$$

- Khi đã biết các thế điện cực, ta có thể xác định dễ dàng bản chất của các điện cực của pin. Điện cực nào có thế cao hơn là điện cực dương của pin.

- Trong pin Daniel: hai điện cực là những vật dẫn điện đẳng thế nhưng ở hai thế khác nhau.

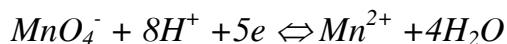
Giả sử có pin Daniel với $[Cu^{2+}] = [Zn^{2+}] = 1M$. ta có $E_{Cu} = E_{Cu}^0 = 0,34V$ và $E_{zn} = E_{Zn}^0 = -0,76V$:

$$E_{pin} = E^0 = E_{Cu}^0 - E_{Zn}^0 = 1,1 V.$$

+ Tính hằng số cân bằng của cặp oxi hóa - khử

Có các cặp oxi hóa khử Fe^{3+}/Fe^{2+} và MnO_4^- / Mn^{2+} . Đối với mỗi cặp ta có thể viết:

$$Fe^{3+} + e \Leftrightarrow Fe^{2+}, \quad E = 0,77 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$



$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Khi cân bằng:

$$0,77 + 0,06 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 1,51 + \frac{0,06}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Theo định nghĩa hằng số cân bằng K

$$K = \frac{[Mn^{2+}][Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-][Fe^{2+}]^5[H^+]^8} \quad (5.48)$$

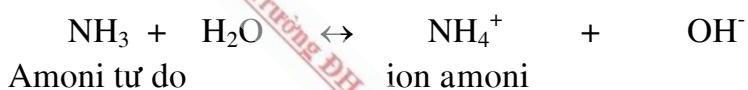
Do vậy có thể viết: $1,51 - 0,77 = \frac{0,56}{5} \lg K$ hoặc $\lg K = 61,7$

Tính $\Delta G^0 = -RT \ln K = -352 \text{ kJ.mol}^{-1}$

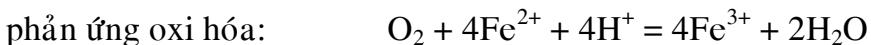
5.5. ÁP DỤNG PHẢN ỨNG OXI HÓA KHỦ TRONG KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

Phản ứng axit – bazơ là một số hợp chất là chất cho proton (H^+) trong khi các chất khác là chất nhận proton.

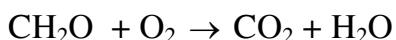
Ví dụ:



Nghĩa là amoni tự do nhận proton và biến thành ion amoni. Tương tự, các phản ứng oxi hóa khử liên quan đến chất cho electron (e^-) (hoặc chất khử) và chất nhận electron (oxi hóa). Trong dung dịch nước không có electron tự do, phản ứng oxi hóa luôn kết hợp với phản ứng khử. Khi cả hai phản ứng xảy ra trong một phương trình, được gọi chung là phương trình oxi hóa khử (redox equation). Các phương trình riêng biệt được gọi là phương trình một phần hai:

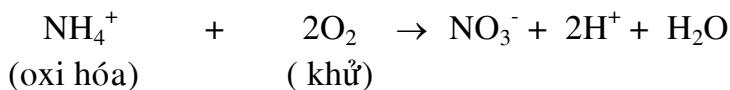


Hiện tượng oxi hóa khử có ý nghĩa quan trọng trong kỹ thuật môi trường của xử lý nước sinh hoạt và xử lý nước thải. Sự khử oxy bởi vật liệu hữu cơ trong nước sạch được biết qua phương trình phản ứng:



Sẽ có sự thiếu hụt oxy (sự khử) trong môi trường nước và sự thiếu hụt này không thích hợp cho sự sống trong môi trường nước.

Trong chu trình của nitơ, NH_4^+ bị oxi hóa thành NO_3^- trong nước theo phương trình:



5.5.1. Một số phản ứng oxi hóa khử phổ biến trong kỹ thuật môi trường

- Sự hòa tan và kết tủa của Fe và Mn, đặc biệt trong xử lý nước ngầm.
- Sử dụng clo và ozon như là tác nhân oxi hóa trong xử lý nước và xử lý nước thải để tiệt trùng.
- Trong xử lý nước thải, loại bỏ nitơ bằng quá trình nitric hóa hoặc de nitric hóa hoặc bằng vi sinh vật hoặc bằng các tác nhân hóa học khác.
- Vi sinh vật ký khí tiêu huỷ chất thải / bùn hoạt tính sinh ra khí metan.
- Trong các nhà máy xử lý nước thải đô thị và nước thải công nghiệp, sự oxi hóa các hợp chất hữu cơ đặc thù là làm giảm BOD và COD.
- Ăn mòn kim loại.

Mỗi một phản ứng được đặc trưng bằng thế oxi hóa khử được tính từ phương trình Nernst:

$$E_h = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

trong đó: E_h = thế oxi hóa khử cân bằng, Vol

$$\begin{aligned} E^0 &= \text{thế khử tiêu chuẩn ở pH} = 0 \text{ và ở } 25^\circ\text{C} \text{ và ở } 1 \text{ atm} \\ &= 1,23 \text{ V và } E^0 = E_h \text{ khi } [\text{Ox}] = [\text{Red}] \end{aligned}$$

$$R = \text{hằng số khí}, 8,314 \text{ J/mol}^\circ\text{K}$$

$$T = \text{nhiệt độ tuyệt đối}^\circ\text{K}$$

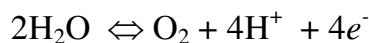
$$n = \text{số electron trao đổi}$$

$$F = \text{hằng số Faraday}, 96\,487 \text{ C/mol}$$

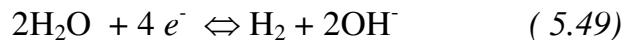
Vùng E_h trong môi trường tự nhiên là 0,6V (oxi hóa tốt) và -0,8 V (khử mạnh).
Nước bề mặt có E_h trong khoảng từ 0,2 đến +0,5V.

Xét phản ứng oxi hóa khử của nước:

Phản ứng oxi hóa :



Phản ứng khử:



Tương ứng với phương trình (5.49), ion hidro được giải phóng khi nước bị ôxi hóa, làm thay đổi nồng độ ion $[\text{H}^+]$ của nước, nghĩa là pH thay đổi.

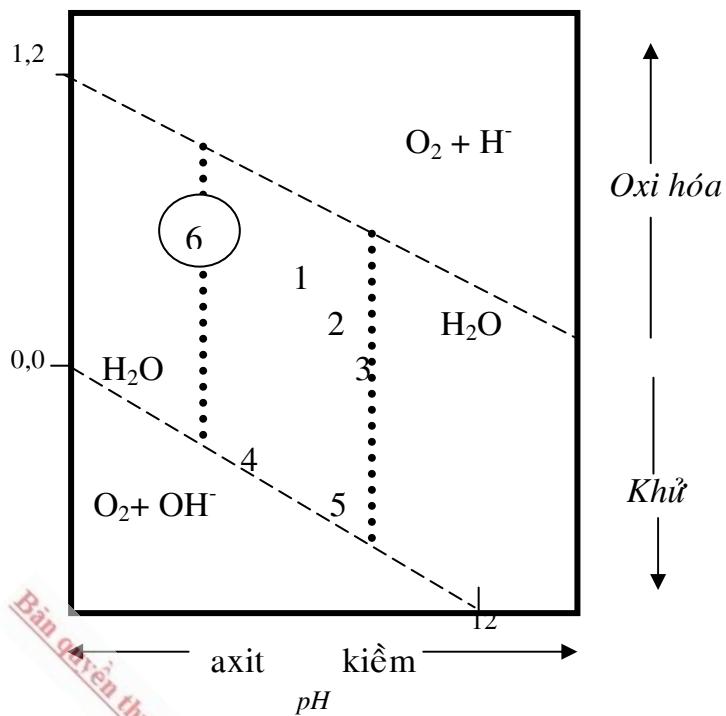
Vùng pH đặc trưng trong nước tự nhiên là từ 4 đến 9 được quyết định bởi các cấu tử của hệ carbonat: CO_2 , HCO_3^- và CO_3^{2-} . Trường hợp nước tự nhiên có pH thấp hơn 4 là do sự ôxi hóa các khoáng sunfit, nhưng rất ít gặp. Trường hợp pH > 9 cũng tương tự và sự tăng pH trong nước tự nhiên là do khoáng Na_2CO_3 hòa tan. Phương trình Nernst đối với nước tự nhiên như sau:

$$\begin{aligned} E_h &= E_0 + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{[O_2][H^+]^4}{[H_2O]^2} \right) \\ &= 1,23 + \left(\frac{8,314 \times 298}{4 \times 96487} \right) \ln ([O_2][H^+]^4) \\ &= 1,23 + 0,0148 \lg ([O_2][H^+]^4) \\ &= 1,23 + 0,0148 \lg [O_2] + 0,059 \log [H^+] \end{aligned}$$

Khí quyển chứa 21% lượng oxy, do vậy áp suất riêng phần của oxy bằng 0,21 atm (ở 25°C), ta có:

$$E_h = 1,23 + 0,0148 \lg [0,21] - 0,059 \text{pH} = 1,22 - 0,059 \text{pH}$$

Hình 5.4 là đồ thị biểu diễn thế E_h theo pH đối với một số môi trường nước tự nhiên. Có thể thấy rằng nước mưa có pH $\sim 5,7$, $E_h \approx 0,5$ V. Khi nước mưa chảy vào các dòng suối, E_h bị giảm chút ít tới $E_h \sim 0,4$ V tương ứng với pH $\sim 6,0$. Các giá trị chỉ có được nếu nước mưa khi di chuyển vào các dòng suối không bị ảnh hưởng bởi đất có tính axit hoặc ảnh hưởng bởi thảm thực vật. Nếu bị ảnh hưởng bởi các yếu tố nói trên, nước mưa giữ lại trong đất và đất trở thành ngập úng với pH $\sim 4,5$ và $E_h \sim 0$.



Hình 5.4. Sự phụ thuộc của E_h vào pH của môi trường nước

Ranh giới của các môi trường nước: 1- nước mưa, 2- nước sông, 3- nước đại dương
 4- nước ngập úng, 5- trầm tích biển, 6- nước bị ảnh hưởng bởi sự oxi hóa khoáng sulphit.

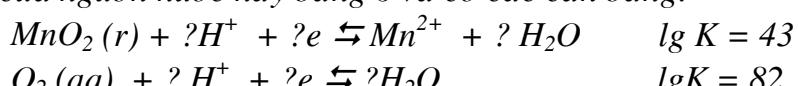
Ví dụ 5.6

Khi phân tích mẫu nước ngầm người ta xác định hàm lượng của Mn^{2+} là $10^{-8} M$. Hãy xác định:

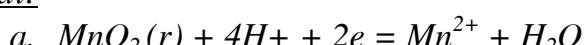
a, Cường độ oxi hóa khử của nguồn nước này.

b, Nồng độ oxy hòa tan (tính theo đơn vị mg/l) trong nước ngầm đó.

Cho biết pH của nguồn nước này bằng 6 và có các cân bằng:



Giải:



$$K = \frac{[Mn^{2+}]}{[H^+]^4 [e]^2} \Rightarrow \lg K = \lg[Mn^{2+}] - 4\lg[H^+] - 2\lg[e]$$

Theo điều bài ta có: $\lg[Mn^{2+}] + 4pH + 2p\epsilon = 43$

$$p\epsilon = \frac{43 - \lg[Mn^{2+}] - 4pH}{2} = \frac{43 + 8 - 4 \times 6}{2}$$

$p\varepsilon = 13,5$; $p\varepsilon$ được gọi là cường độ oxi hóa khử của môi trường.



$$K = \frac{1}{[H^+]^4 \cdot [O_2(aq)] \cdot [e]^4}$$

$$\Rightarrow \lg K = -4\lg[H^+] - 4\lg[e] - \lg[O_2(aq)]$$

Theo điều bài ta có: $4pH + 4p\varepsilon - \lg[O_2(aq)] = 82$
 $\Rightarrow \lg[O_2(aq)] = 4pH + 4p\varepsilon - 82 = 4 \times 6 + 4 \times 13,5 - 82 = -4$
 $\Rightarrow [O_2(aq)] = 3,2 \text{ mg/l.}$

Bản quyền thuộc về Trường ĐH Sư phạm Kỹ thuật TP.HCM

Chương 6

HÓA HỌC CỦA CÁC THÀNH PHẦN MÔI TRƯỜNG VÀ SỰ DI CHUYỂN CHẤT Ô NHIỄM TRONG HỆ THỐNG MÔI TRƯỜNG

6.1. KHÍ QUYẾN

Là lớp chắn bảo vệ bao gồm các khí bao quanh trái đất, giúp duy trì cuộc sống trên trái đất và bảo vệ nó khỏi môi trường không thuận lợi từ vũ trụ. Khí quyển hấp thụ hầu hết các tia vũ trụ và phần lớn các bức xạ điện từ từ mặt trời. Khí quyển chỉ truyền các tia có bước sóng nằm trong vùng tử ngoại gần, khả kiến, hồng ngoại gần (300 – 2500 nm) và sóng radio (0,10 – 40 μ), ngăn chặn các bức xạ tử ngoại phá huỷ các mô có bước sóng dưới 300 nm. Khí quyển đóng vai trò then chốt trong việc duy trì cân bằng nhiệt của trái đất thông qua sự hấp thụ các tia hồng ngoại phát ra từ mặt trời và phát xạ trở lại xuống bề mặt trái đất. Khí quyển là nguồn cung cấp oxy cần thiết cho sự sống trên trái đất và khí CO₂ cần thiết cho quá trình quang hợp của thực vật. Nó cũng là nguồn cung cấp nitơ, là chất mà các vi khuẩn cố định nitơ và các nhà máy sản xuất amoniac sử dụng để sản xuất nitơ ở dạng liên kết cần thiết cho cuộc sống. Khí quyển còn là môi trường quan trọng để thực hiện chu trình nước.

6.1.2. Thành phần của khí quyển

Khí quyển có chứa các cấu tử chính, các cấu tử phụ và các cấu tử chứa ở dạng vết. Thành phần của không khí khô, không bị ô nhiễm và ở lớp sát bề mặt đất có thể biểu diễn theo % tính theo thể tích như sau:

Các cấu tử chính:	N	78,09
	O	20,94
	Hơi nước	0,1 – 5
Các cấu tử phụ:	Ar	9,34. 10 ⁻¹
	CO ₂	3,25.10 ⁻²
Các cấu tử dạng vết:	Ne	1,8 .10 ⁻³
	He	5,24.10 ⁻⁴
	CH ₄	2.10 ⁻⁴
	Kr	1,14.10 ⁻⁴
	NO	2,5.10 ⁻⁵
	CO ₂	1,2.10 ⁻⁵
	NO ₂	1.10 ⁻⁵
	H ₂	5.10 ⁻⁵
	Xe	8,7.10 ⁻⁶
	NH ₃	1.10 ⁻⁶
	SO ₂	2.10 ⁻⁸

Các chỉ số của khí quyển thay đổi rõ rệt theo độ cao. Tỷ khối của khí quyển giảm mạnh cùng với sự tăng của độ cao. Áp suất sẽ giảm từ 1 atm đến mức 0 so với mức nước biển đến $3 \cdot 10^{-7}$ ở độ cao 100 km trên mực nước biển. Khối lượng tổng cộng của khí quyển là khoảng $5 \cdot 10^{15}$ tấn, gần bằng một phần triệu khối lượng trái đất.

6.1.3. Cấu trúc khí quyển

Khí quyển có thể chia thành bốn tầng như trong *Bảng 6.1*. Nó được mở rộng tới độ cao 500 km với nhiệt độ thay đổi từ -92°C đến 1200°C .

Bảng 6.1. Các tầng khí quyển

Tầng	Độ cao, km	Nhiệt độ, $^{\circ}\text{C}$	Các chất chính
Đối lưu	0 – 11	$15 \rightarrow -56$	$\text{N}_2, \text{O}_2, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$
Bình lưu	11-50	$-56 \rightarrow 2$	O_3
Trung lưu	50-85	$-2 \rightarrow -92$	$\text{O}_2^+, \text{NO}^+$
Nhiệt lưu	85-100	$-92 \rightarrow 1200$	$\text{O}_2^+, \text{O}^+, \text{NO}^+$

Tầng đối lưu: chứa 70% khối lượng khí quyển. Giới hạn trên của tầng đối lưu có thể thay đổi đến 1 km hoặc lớn hơn tùy thuộc vào các yếu tố như nhiệt độ, bản chất của bề mặt mặt đất... Không khí là không đồng nhất xét về phương diện tỷ khối và nhiệt độ. Tỷ khối giảm theo hàm mũ cùng với sự tăng độ cao. Tầng đối lưu có thành phần tương đối đồng nhất nếu như không có sự ô nhiễm không khí trong tầng này. Có thể thấy tầng đối lưu là tầng khá nhạy cảm do tác động của các hoạt động của con người.

Nhiệt độ của tầng đối lưu giảm đều đặn cùng với sự tăng độ cao. Không khí gần kề bề mặt đất bị đốt nóng bởi bức xạ từ trái đất. lớp lạnh (-56°C) ở phần trên cùng của tầng đối lưu được gọi là lớp dừng, lớp này đánh dấu bước ngoặt về sự thay đổi nhiệt độ.

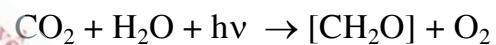
Tầng bình lưu: đây là tầng tiếp theo của tầng đối lưu và có tác dụng như lớp lá chắn bảo vệ cuộc sống trên trái đất khỏi tác dụng có hại của các tia tử ngoại từ mặt trời và đồng thời cung cấp nguồn năng lượng cho việc phân chia khí quyển thành vùng bình lặng bình lưu và vùng hỗn loạn đối lưu. Do có sự khuấy trộn ít trong tầng bình lưu nên thời gian tồn tại của các phân tử loại các tiểu phần trong vùng này là tương đối dài. Nếu như chất ô nhiễm bằng cách nào đấy đi được vào tầng bình lưu, chúng sẽ có ảnh hưởng độc hại lâu dài hơn nhiều so với ảnh hưởng của chúng ở tầng đối lưu.

Tầng trung lưu: có tốc độ tăng nhiệt độ âm, nghĩa là nhiệt độ giảm theo chiều cao. Điều này là do nồng độ thấp của các chất hấp thụ tia tử ngoại, đặc biệt là oxy và

oxit nitơ bị phân li thành nguyên tử và chịu sự ion hóa sau khi hấp thụ bức xạ mặt trời ở vùng tử ngoại xa.

6.1.4. Quá trình tiến hóa của khí quyển

Hơn một nghìn năm trước đây, núi lửa tổng hợp và thải ra CO₂, hơi nước, NH₃ và các khí khác ở sâu trong tâm của chúng. Phân tử sống đơn giản đầu tiên được tạo thành trong hỗn hợp khí quyển khử, những sự chiếu xạ mãnh liệt khí quyển bởi tia tử ngoại, cùng với sự chiếu xạ từ các nguồn hạt nhân phóng xạ đã cung cấp năng lượng cần thiết để tiến hành các phản ứng hóa học. Kết quả của các phản ứng này là sự tạo thành các phân tử tương đối phức tạp như axit amin. Các phân tử sống này nhận năng lượng từ quá trình lên men các chất hữu cơ sinh ra từ các quá trình hóa học và quang hóa. Cuối cùng chúng có thể sản xuất ra chất hữu cơ (CH₂O) thông qua quá trình quang hợp:



Như vậy giai đoạn này đã xảy ra sự chuyển hóa sinh hóa tổng thể dẫn tới sự hình thành khí quyển O₂. Khí quyển đã được chuyển từ bầu khí quyển mang tính khử sang bầu khí quyển mang tính oxi hóa.

Một lượng oxy nhất định có thể đã được dùng để tạo ra các cơ thể sống nguyên thủy. Nó được tạo thành ở tầng cao của khí quyển dưới tác dụng của tia lửa điện và bức xạ mặt trời. Thực vật là nguồn sản xuất oxy đầu tiên của trái đất nguyên thủy. Cùng với sự tăng nguồn cung cấp oxy thì các thực vật bậc cao hơn xuất hiện trên trái đất và phát triển kèm theo các quá trình kéo dài nhiều triệu năm làm tăng đáng kể số lượng động vật tiêu thụ oxy để giữ cân bằng oxy trong khí quyển. Thành phần khí quyển hiện nay gần giống thành phần khí quyển 500 triệu năm trước. Tuy nhiên vẫn có những thay đổi nhỏ do một số khí bị hấp thụ bởi đất trồi, các loại đá và các cơ thể sống hoặc thoát ra ngoài vũ trụ. Chu trình của việc sử dụng và tái sinh các khí trong khí quyển là một cân bằng rất đáng được chú ý. Cân bằng này bao gồm đất trồi, không khí, động vật, thực vật.

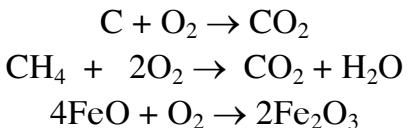
6.1.5. Hóa học về oxy và ozon

6.1.5.1. Oxy

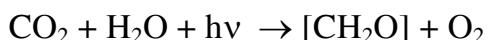
Hoạt tính hóa học của oxy đóng vai trò quan trọng trong tầng khí quyển thấp. Các dạng hợp chất bền hầu hết các nguyên tố là oxit. Các đại dương chứa oxit của hidro, trong khi vỏ trái đất chứa chủ yếu các oxit dạng rắn của silic, cacbon, Canxi, magie, sắt và nhôm.

Oxy tham gia rộng rãi vào các quá trình trên bề mặt trái đất. Nó tham gia vào các phản ứng đốt, bị tiêu thụ bởi các chất hữu cơ và một số quá trình ăn mòn khác.

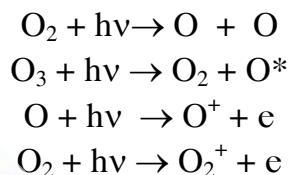
Ví dụ các phản ứng hóa học của oxy trong khí quyển:



Thực vật đưa oxy quay trở lại vào khí quyển thông qua quá trình quang hợp:

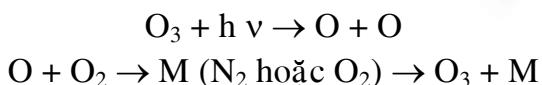


Trên tầng khí quyển cao các dạng tồn tại của oxy là O_2 , O , O^+ , O_2^+ và O_3 tức là phân tử, nguyên tử, ion, các nguyên tử và phân tử được hoạt hóa. Bức xạ tử ngoại gây ra sự phân li, sự ion hóa...:

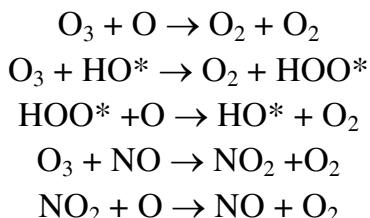


6.1.5.2. Ozon

Ozon là chất quan trọng trong tầng bình lưu, có tác dụng như là lá chắn bảo vệ cho sự sống trên trái đất. Nồng độ ozon tối đa là khoảng 10 ppm trong tầng bình lưu ở độ cao 25 – 30 km. Ozon có khả năng hấp thụ mạnh các tia tử ngoại ở vùng 220 – 230 nm. Chỉ một phần nhỏ các tia tử ngoại từ mặt trời xuống được tới tầng khí quyển thấp và mặt đất:

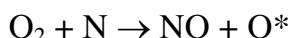
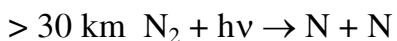


Cơ chế của quá trình phân huỷ ozon vẫn chưa được hiểu kỹ. Người ta cho rằng ozon bị phân huỷ bởi phản ứng với oxy nguyên tử, các gốc hidroxyl hoạt động và chủ yếu là bởi NO:

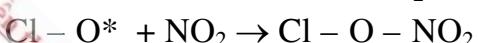
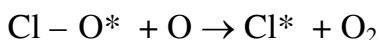


NO được sinh ra ở tầng bình lưu, dưới 30 km, bởi phản ứng của N₂O với các nguyên tử oxy hoạt động.

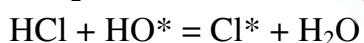
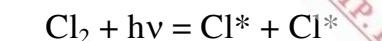
Và ở trên 30 km bởi phản ứng phân li N₂ → N



Bên cạnh NO_x thì clo cũng đóng vai trò tích cực trong việc phân hủy O₃ ở tầng bình lưu:



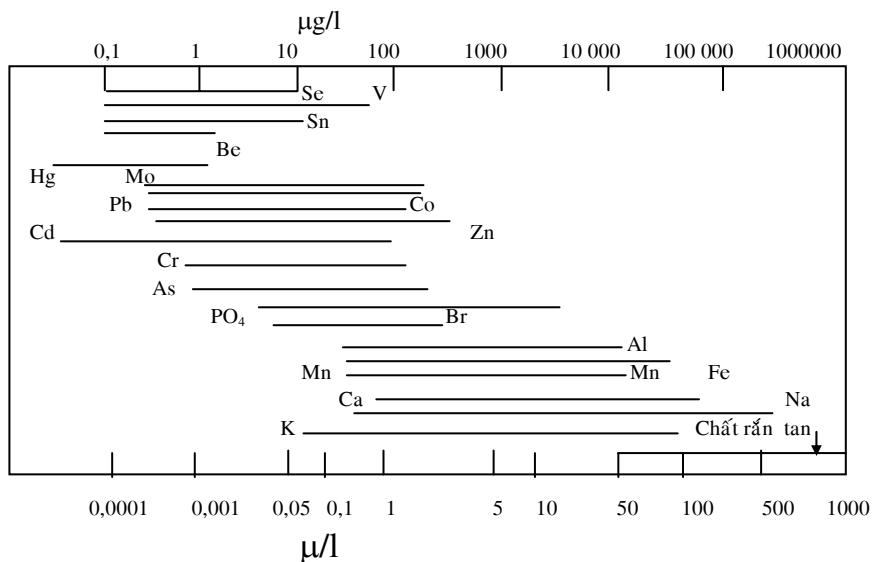
Các nguồn sinh ra clo chủ yếu từ khí CFC (clofluometan- CCl₂F₂) là chất làm lạnh. Chất này trơ ở tầng đối lưu và được khuếch tán lên tầng bình lưu và ở đó dưới tác dụng của bức xạ tử ngoại (≈200 nm) sinh ra Cl*. Ngoài ra núi lửa cũng là nguồn sinh ra clo. Núi lửa thải ra khí clo và HCl vào tầng bình lưu. Cl₂ dưới tác dụng của tia tử ngoại (300 – 400 nm) tạo thành Cl*, còn HCl phản ứng với HO* để cho Cl*:



6.2. THỦY QUYỀN

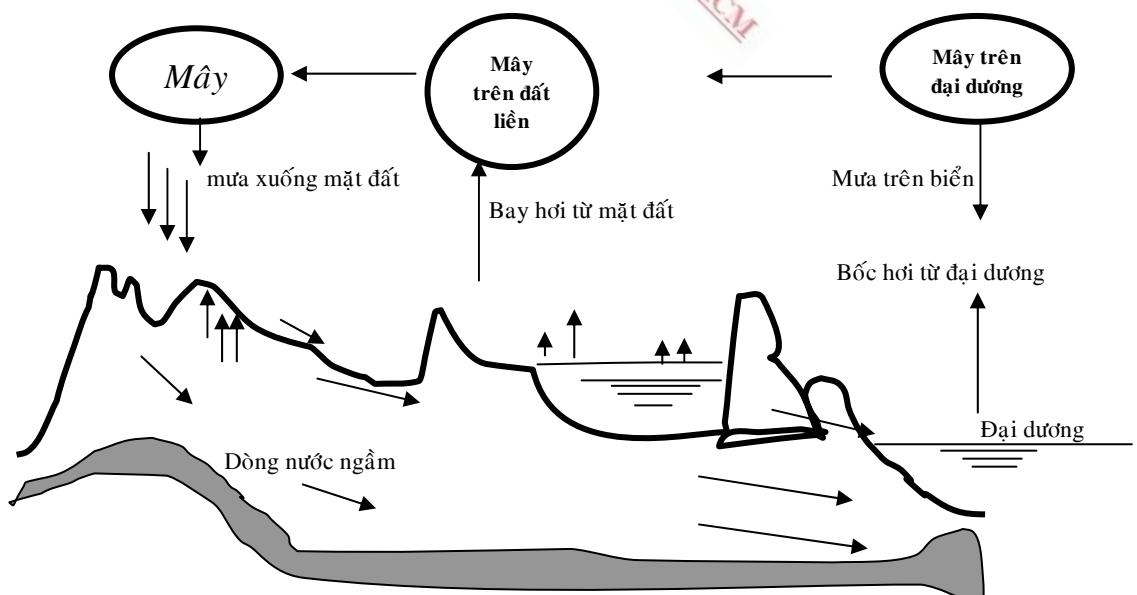
Thủy quyển bao gồm toàn bộ các dạng nguồn nước: đại dương, biển, sông, hồ suối, các tảng băng và nước ngầm. Khoảng 97% nguồn cung cấp nước của trái đất là các đại dương, mặc dù vậy hàm lượng muối cao trong nước đại dương không cho phép sử dụng chúng cho nhu cầu của con người. Khoảng 2% nguồn dự trữ nước nằm ở băng đóng ở hai đầu cực. Chỉ còn khoảng 1% là nguồn nước ngọt (bao gồm nước bề mặt và nước ngầm). Chính lượng nước này được sử dụng vào các mục đích khác nhau của con người. Thành phần các nguyên tố vô cơ ban đầu của nước bề mặt chưa bị ô nhiễm được minh họa trong *Hình 6.1*.

Nước bề mặt ngày càng trở nên bị ô nhiễm do thuốc trừ sâu và phân hóa học có trong nước thải công nghiệp, và chất thải của con người và động vật. Nguồn nước sinh hoạt bị ô nhiễm là nguồn gốc gây ra nhiều loại bệnh cho loài người.



Hình 6.1. Hàm lượng một số ion vô cơ trong môi trường nước

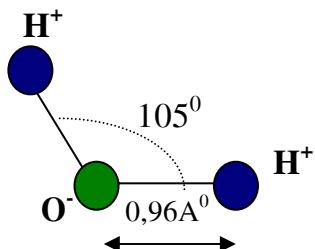
Chu trình thuỷ văn (hydrologic cycle) cung cấp nguồn nước cho toàn cầu (Hình 6.2). Khoảng 1/3 năng lượng của ánh sáng mặt trời được hấp thụ bởi bề mặt trái đất được sử dụng cho chu trình nước – sự bay hơi nước từ bề mặt các đại dương, sự tạo thành mây, sự ngưng tụ và chúng cung cấp cho chúng ta nguồn nước dùng. Cân bằng vật chất của lượng mưa hàng năm chỉ ra rằng khoảng 70% là bị mất đi bởi sự bay hơi trực tiếp và sự thoát hơi nước từ thực vật, trong khi đó lượng 30% còn lại đi vào các dòng chảy. Người ta đã tính được rằng, trong số này thì lượng nước được sử dụng bởi con người như sau: 8% cho thuỷ lợi, 20% cho mục đích sinh hoạt, 4% cho công nghiệp và 12% cho việc sản xuất điện. Như vậy, thuỷ lợi cho các mục đích nông nghiệp và các nhà máy thuỷ điện là những nơi tiêu thụ nước lớn nhất.



Hình 6.2. Chu trình thuỷ văn

6.2.1. Hóa lý của nước biển

Khoảng 3/4 bề mặt trái đất được bao phủ bởi nước, nước có những tính chất vật lý không bình thường so với H_2S , H_2Se và H_2Te , ví dụ, nước là chất lỏng ở nhiệt độ phòng, với điểm chảy 0^0C , điểm sôi 100^0C , moment lưỡng cực cao, hằng số điện môi cao, tỷ khối (1,0), nhiệt dung riêng (1cal/g.^0C), nhiệt hóa hơi lớn. Các tính chất bất thường này của nước là do liên kết hidro. Nghiên cứu nhiễu xạ tia X đối với các tinh thể nước đã chỉ ra cấu trúc sau của nước, *Hình 6.3*:



Hình 6.3. Cấu trúc của phân tử nước

Mỗi một phân tử nước được bao quanh bởi 4 phân tử nước đứng gần nhau tạo thành cấu trúc tứ diện.

Biển và đại dương là sản phẩm của quá trình trung hòa axit – bazơ khổng lồ trong các giai đoạn đầu của sự tạo thành trái đất. Các axit (HCl , H_2SO_4 , CO_2) thoát ra từ bên trong lòng đất thông qua hoạt động của núi lửa đã phản ứng với các bazơ được giải phóng do tác động của thời tiết đến các loại đá. Nước biển chứa lớn gấp khoảng 2000 lần so với các nguồn nước bề mặt.

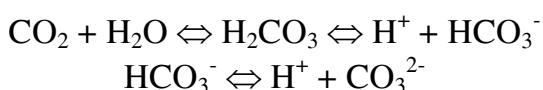
6.2.2. Cân bằng của nước biển

Cân bằng của nước biển cực kỳ phức tạp và khó khăn cho việc áp dụng các khái niệm nhiệt động học bởi vì giải quyết một hệ thống có các tham số không xác định như nhiệt độ trung bình 5^0C ($0^0C - 30^0C$), áp suất 200 atm (1atm trên bề mặt và 1000 atm ở đáy). Ta đã biết được rằng các đại dương chịu 0,5 triệu vòng quay trong thời gian 500 triệu năm, xem thời gian một vòng quay là 1000 năm. Điều ấy có nghĩa là pha lỏng được khuấy trộn hoàn toàn. Những tương tác thường xuyên với khí quyển, sinh quyển và các trầm tích đã bổ sung những đại lượng đặc biệt cho các quá trình cân bằng. Đó là các đại lượng pH và pE.

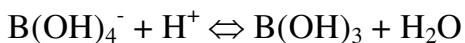
* pH

Độ pH của nước biển ($8,1 \pm 0,2$) trên toàn cầu là một vấn đề rất thú vị và hóc búa đối với các nhà hóa học. Người ta đã đưa ra các giả thiết sau đây:

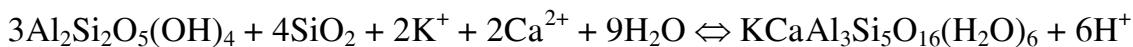
1, Tác dụng đệm của hệ H_2CO_3 - HCO_3^- - CO_3^{2-} :



2, Tác dụng đệm của hệ $\text{B}(\text{OH})_3^- - \text{B}(\text{HO})_4^-$:



3, Cân bằng trao đổi ion của cation tan với phần silicat chứa trong trầm tích của biển:



Cân bằng trao đổi ion này rõ ràng là yếu tố có tác dụng đệm chính trong nước biển.

***pE** : Cường độ oxi hóa khử

pH được xác định bằng phương trình:

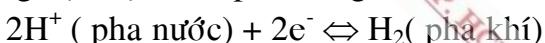
$$\text{pH} = -\lg (\text{aH}^+) \quad (6.1)$$

Tương tự pE được xác định bằng phương trình:

$$\text{pE} = -\lg (\text{a}\text{e}^-) \quad (6.2)$$

ae^- = hoạt độ của electron trong dung dịch nước

Việc xác định nhiệt động học dựa trên phản ứng:



Sự biến đổi năng lượng tự do của phản ứng này đúng bằng không khi toàn bộ các cấu tử của phản ứng có hoạt độ bằng 1. Phản ứng này là quan trọng tạo nên cơ sở cho năng lượng tự do tạo thành của toàn bộ các ion trong dung dịch nước, cũng như cho việc xác định những biến đổi năng lượng tự do của các quá trình oxi hóa khử trong nước. pE khó xác định hơn một chút so với pH. Ví dụ ở 25°C trong nước tinh khiết ở môi trường lực ion bằng 0, $\text{aH}^+ = 10^{-7}$ và $\text{pH} = 7,0$ nhưng $\text{a}\text{e}^- = 1,0$ và $\text{pE} = 0$ khi H^+ (pha nước) có hoạt độ bằng 1 nằm cân bằng với hidro ở áp suất 1 atm. Nếu như hoạt độ của electron tăng lên 10 lần, nghĩa là $\text{a}\text{e}^- = 10$ thì pE sẽ là $-1,0$.

Liên quan giữa pE và thế điện cực có thể biểu diễn từ phương trình Nernst:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{PU}]}{[\text{SP}]} \quad (\text{ở } 25^\circ\text{C})$$

PU= chất phản ứng

SP = sản phẩm

Từ lý thuyết nhiệt động học thì:

$$pE = \frac{E}{0,0591} \quad (\text{ở } 25^\circ\text{C})$$

và phương trình Nernst trở thành:

$$pE = pE^0 + \frac{1}{n} \times \lg \frac{[PU]}{[SP]} \quad (6.3)$$

Trong nước tự nhiên pE được xác định bằng phản ứng:



và:



Giới hạn độ bão hòa của nước được xác định bằng các phương trình như sau:

$$\begin{aligned} & \text{1/4O}_2 + \text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} \quad pE^0 = + 20,75 \\ & pE = pE^0 + \lg (P_{\text{O}_2}^{1/4} [\text{H}^+]) \\ & pE = 20,75 - \text{pH}. \end{aligned}$$

Đối với nước trung tính

Điều kiện ưa khí $P_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm}$, $pE = + 13,75$.

Cần phải so sánh với giá trị pE trong nước khí ở đó CH_4 và CO_2 được sinh ra do hoạt động của vi sinh vật. Nếu xem $\text{pH} = 7,0$ và $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{CH}_4}$ thì giá trị pE được tính ra là $+4,13$ và P_{O_2} là 10^{-72} atm .

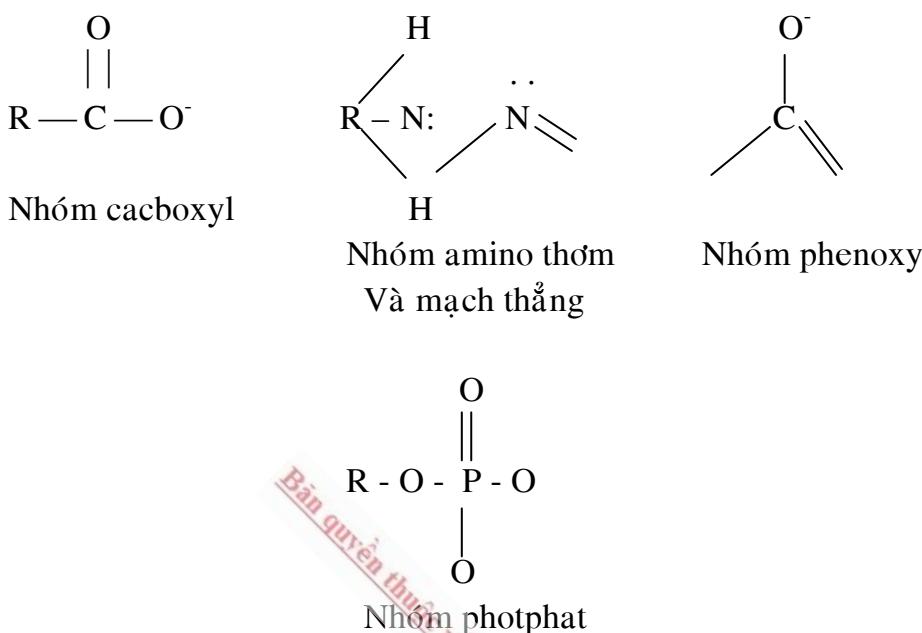
Đối với nước biển, pE được xác định bởi cân bằng với oxy của khí quyển (ở 25°C):

$$\begin{aligned} & \text{1/2O}_2(\text{khí}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} \\ & \lg K = \lg [\text{H}_2\text{O}] - \frac{1}{2} \cdot \lg (0,21) + 2\text{pH} + 2pE \\ & \lg K = -0,01 + 0,34 + 16,4 + 2pE \\ & \Rightarrow pE = 12,5. \end{aligned}$$

6.2.3. Sự tạo phức trong nước tự nhiên và nước thải

Những tác nhân tạo phức chelat có trong tự nhiên, như axit humic và các amino axit, cũng tồn tại trong nước tự nhiên và đất. Hàm lượng lớn của clorua trong nước biển dẫn tới sự tạo thành một số phức của clo. Các tác nhân tạo phức chelat tổng hợp như Natri tripolyphosphat Natri etylendiamin tetra axetat (EDTA), natri nitro triaxetay (NTA) và Natri xitrat được thả vào hệ thống nước từ các nguồn thải công

nghiệp. Các phối tử (*Hình 6.4*) được tìm thấy trong nước tự nhiên và nước thải chứa các nhóm chức hữu cơ khác nhau và chúng sẽ tạo phức với các ion kim loại:



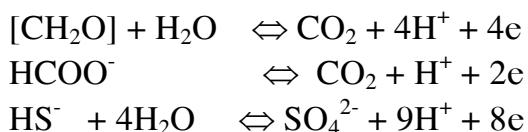
Hình 6.4. Một số phối tử hữu cơ có khả năng tạo phức chelat
ở trong nước và nước thải

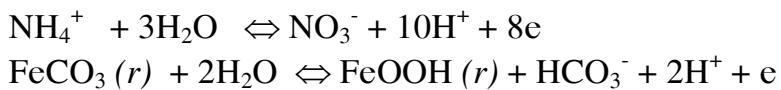
Các phối tử này tạo phức với hầu hết ion kim loại (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} ...).

6.2.4. Các vi sinh vật - chất xúc tác cho các phản ứng hóa học trong nước

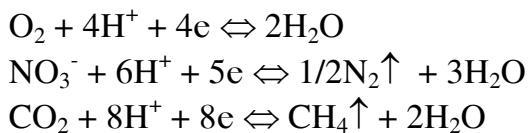
Các vi sinh vật, vi khuẩn, nấm, rong rǎo là các chất xúc tác sống. Chúng giúp cho một số lớn các quá trình hóa học xảy ra trong đất và nước. Phần lớn các phản ứng hóa học quan trọng xảy ra trong môi trường nước, đặc biệt là các phản ứng có sự tham gia của các chất hữu cơ và các quá trình oxi hóa khử xảy ra qua trung gian các vi khuẩn. Rong rǎo là nguồn sinh sản chính của các chất hữu cơ sinh học (biomass) trong nước. Các vi sinh vật dẫn tới sự tạo thành nhiều trầm tích và các vỉa quặng. Nấm và vi khuẩn được xem là các chất khử. Vi khuẩn xúc tiến cho nhiều phản ứng oxi hóa khử khác nhau và bằng cách đó cung cấp năng lượng cần thiết cho quá trình trao đổi chất và phân chia phát triển của chúng. Một số phản ứng oxi hóa khử quan trọng trong môi trường nước thuộc về loại này là:

- Phản ứng oxi hóa:





- Phản ứng khử:



Vi khuẩn tham gia vào nhiều quá trình sinh hóa trong nước và trong đất, đồng thời chúng cũng tham gia vào các chu trình của các nguyên tố quan trọng trong tự nhiên, bao gồm N, C và S. Chúng giúp cho sự tạo thành nhiều mỏ khoáng bao gồm các mỏ sắt và mangan.

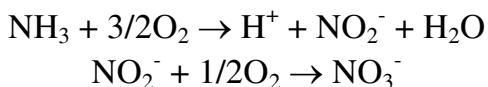
Chuyển hóa nitơ là một trong những chu trình quan trọng nhất được xúc tiến bởi vi sinh vật trong môi trường nước và đất. Nó được dựa trên bốn chuyển hóa quan trọng sau:

1, Cố định N nhờ đó mà phân tử N_2 chuyển thành N liên kết (chủ yếu nhờ vi khuẩn Rhizobium):

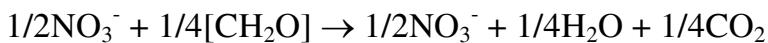


2, Nitrat hóa

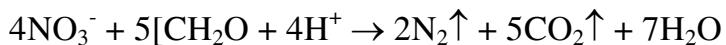
Đây là quá trình oxi hóa NH_3 thành NO_3^- (nhờ các vi khuẩn Nitrosomonos và Nitrobacter):



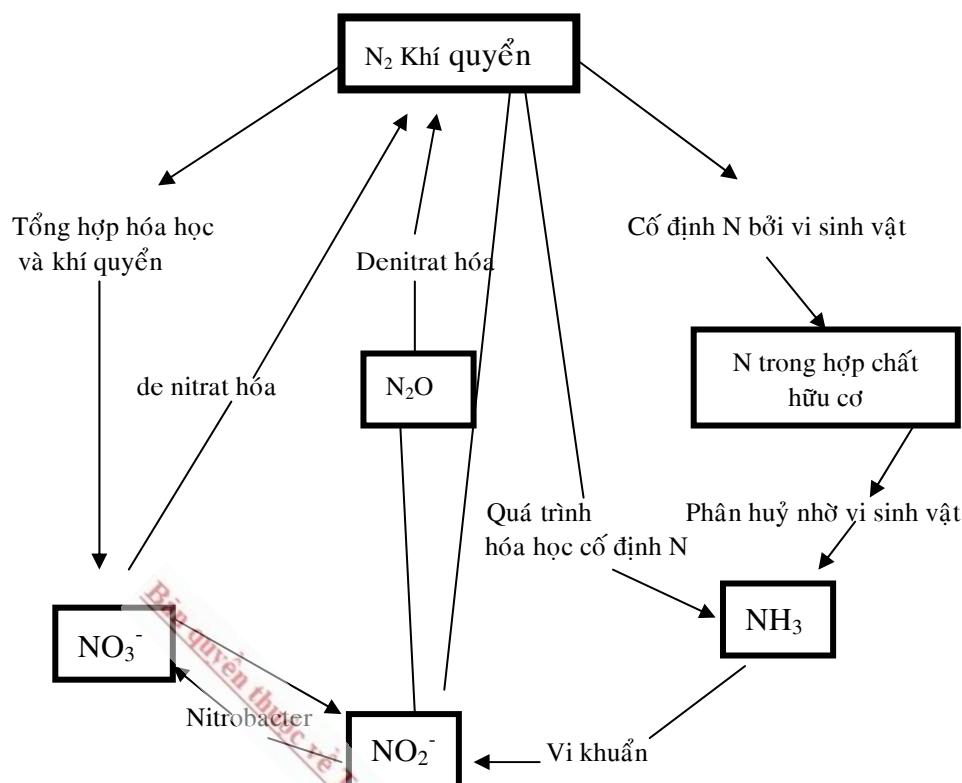
3, Sự khử nitrat:



4, Quá trình denitrat: quá trình này bao gồm các quá trình khử NO_3^- và NO_2 thành N_2 , tiếp đó là đưa trở lại N_2 vào khí quyển:



Quá trình của nitơ được minh họa trong *Hình 6.5*.



Hình 6.5. Chu trình nitơ

6.3. THẠCH QUYỀN

Là phần vỏ ngoài cùng của trái đất, có chứa các loại khoáng khác nhau. Trong thạch quyền thì đất là thành phần quan trọng nhất, nó là một hỗn hợp phức tạp các khoáng, các chất hữu cơ, không khí và nước. Ngày nay đất cũng đang bị ô nhiễm nặng nề do các hoạt động của con người.

Đất được hình thành từ sự phá vỡ của các vật liệu đá bởi quá trình phong hóa và hoặc quá trình xói mòn và có thể trải qua một số biến đổi trước khi lăng đọng. Các kiểu cấu trúc vĩ mô và vi mô của đất phụ thuộc các quá trình phá vỡ vật liệu đá, quá trình biến đổi và quá trình di chuyển và lăng đọng. Do vậy, có thể có nhiều kiểu đất khác nhau được hình thành từ một loại đá. Các điều kiện về thời tiết và thảm thực vật, thời gian phát triển cũng là những yếu tố tạo ra các loại đất khác nhau.

Quá trình phong hóa hóa học và phong hóa cơ học có thể là một yếu tố quan trọng của sự hình thành đất. Kết hợp với lực trọng trường, gió, nước..., đất lăng đọng và có những đặc trưng phân bố về kích thước hạt. Ví dụ, đất lăng đọng do dòng nước thường có các hạt thô và hình dáng thay đổi theo từng vùng. Nhưng

những vùng đất lăng đọng do gió chuyển tối thường có những hạt đồng nhất và tròn.

Thực vật ảnh hưởng đến đặc trưng của đất. Ví dụ khi rễ của cây bị chết bị phân huỷ để lại những lỗ trống, không khí và nước có thể đi vào. Rễ của thực vật đặc biệt là các loại cỏ giúp cho các hạt đất kết hợp với nhau làm giảm quá trình xói mòn. Sự đóng góp lớn của thực vật cho đất là bổ xung các chất hữu cơ. Vi sinh vật tập trung nhiều nhất trong các tầng đất bề mặt và có một vai trò hết sức quan trọng trong cải tạo đất, phân hủy các hợp chất hữu cơ trong đất để tạo thành chất mùn. Thực vật, động vật và vi sinh vật giúp cho đất giải phóng hoặc tái tạo các chất bổ dưỡng làm cho đất trở nên màu mỡ.

Hàm lượng các hợp chất hữu cơ trong đất thay đổi từ 1% đến 90%. Thông thường các tầng đất chứa khoảng 15% các chất hữu cơ. Chất mùn (humus) trong đất có khả năng hấp thụ một lượng lớn hơi ẩm. Do vậy, chất mùn càng nhiều trong đất thì lượng nước chứa trong đất càng lớn. Ngoài ra chất mùn làm tăng cao khả năng trao đổi cation trong đất. Dung tích trao đổi cation của chất mùn bằng 3000 meqkg^{-1} so với các loại khoáng sét như cao lanh: $30 - 150 \text{ meqkg}^{-1}$, illite là $600-1000 \text{ meqkg}^{-1}$, monmorillonite là $600-1000 \text{ meqkg}^{-1}$.

Đất vẫn tiếp tục bị thay đổi sau khi lăng đọng, đặc biệt vào điều kiện thời tiết. Trong các điều kiện thời tiết khô và nóng, lớp đất bề mặt bị khô, nước từ bên trong sẽ thoát lên bề mặt gây ra các hiệu ứng áp suất trong hệ thống mao dẫn làm vỡ cấu trúc của đất. Sự biến đổi hóa học cũng xảy ra trong đất làm tăng hàm lượng khoáng sét trong đất dẫn đến độ dẻo tăng lên và độ thấm thấu của đất giảm xuống.

6.3.1. Các tầng đất

Đất được chia thành các vùng hoặc là các tầng khác nhau về đặc trưng từ tầng đá gốc đến lớp đất bề mặt. Những tầng đất chính của đất bao gồm:

- *Tầng H.* Được tạo thành bởi sự tích lũy của các vật liệu hữu cơ lăng đọng trên bề mặt đất. Nói chung lớp đất tầng H chứa khoảng 20% vật liệu hữu cơ hoặc lớn hơn. Tầng H được bão hòa nước trong một thời gian dài.
- *Tầng O.* Tạo thành bởi sự tích lũy của các vật liệu hữu cơ, lăng đọng trên bề mặt, Lượng chất hữu cơ chứa khoảng 35% . Tầng O không được bão hòa nước trong một vài ngày trong năm.
- *Tầng A.* Tầng khoáng chất ở ngay dưới lớp bề mặt có hình thái đáp ứng sự hình thành của đất.
- *Tầng E.* Tầng khoáng chất màu xám tập trung phần cát và bùn.
- *Tầng B.* Tầng khoáng chất. Tầng B có những đặc trưng sau đây:
 - (a). Lớp bồi tích tập trung các khoáng sét, sắt, nhôm ...
 - (b). Nồng độ dư của secquioxides liên quan đến các nguồn vật liệu.
 - (c). Là tầng thấp nhất có thể hoặc không có thể nằm trên lớp đá gốc. Tầng này thường chứa các loại đá bị phong hóa hoặc là cát và bồi tích sỏi.

6.3.2. Đặc tính hóa học của đất

6.3.2.1. Các thành phần vô cơ trong đất

Cát, đất sét và đất thịt là những thành phần vô cơ chính của đất. Đất cát gồm những hạt cát có đường kính từ 50 – 2000 µm có khả năng thấm nước và các muối hòa tan nhưng khả năng hấp thụ rất kém. Đất thịt gồm những hạt có đường kính từ 2- 50 µm có lỗ cát, muối của can xi và aluminosilicat. Đất sét có đường kính < 2 µm là những hạt silicat hoặc aluminosilicat là kết quả của quá trình phong hóa. Đất sét có khả năng hấp thụ muối khoáng hòa tan khá tốt.

Có thể so sánh thành phần của các nguyên tố chính trong đất và các loại đá trên lớp vỏ trái đất:

Trong đất: O > Si > Al > Fe > C > Ca > K > Na > Mg > Ti.

Trong các loại đá: O > Si > Al > Fe > Ca > Mg = Na > K > Ti > P..

Các nguyên tố có mặt trong đất có thể tồn tại dưới dạng rắn, lỏng hoặc dạng khí. Độ rỗng của đất khác nhau tùy theo dạng đất và quá trình hình thành. Do vậy số lớn các nguyên tố trong đất có thể tồn tại ở nhiều pha khác nhau. Đất ở những vùng khô cằn, thành phần các nguyên tố vô cơ chiếm đến 90%. Trong những vùng ẩm ướt, trên bề mặt (có độ sâu 0,1 – 0,3 m) thành phần chất hữu cơ chiếm đa số. Cấu trúc của đất thay đổi theo thời gian thông qua quá trình phong hóa, các hoạt động sinh học và sự chảy của nước. do vậy, tỷ lượng hóa học của đất không phải là tuyến tính. Lượng oxy trong đất khoảng bằng 490g/kg và silic khoảng bằng 310 g/kg. Hai nguyên tố này chiếm đến 80% cấu thành của đất. Chúng không tồn tại dưới dạng đơn chất (O₂ và Si) mà kết hợp với nhau để tạo thành các khoáng chất, các khoáng vật chính có trong đất là quartz, feldspar, mica, amphibole, pyroxene và olivine có nguồn gốc từ đá gốc.

Phần không phải là trạng thái rắn của đất tạo nên đất là nước và không khí chiếm đến khoảng 30 – 60% tổng thể tích. Trong khi đó thành phần không khí của đất tương tự như thành phần không khí của khí quyển. Tuy nhiên, một số chất khí có hàm lượng raro khác biệt, ví dụ không khí khí quyển chứa 209500 ppm O₂, trong khi đó không khí trong đất chứa 20.000 ppm đến 200.000 ppm tập trung ở gần vùng có rẽ của thực vật. Tương tự, hàm lượng CO₂ trong khí quyển khoảng 300 ppm nhưng trong không khí của đất hàm lượng CO₂ có thể cao hơn, tới 3000–30000 ppm ở gần bề mặt và đạt tới 100000 ppm ở độ sâu hơn. Các chất khí khác cũng có sự thay đổi đó là do sự hoạt động mạnh mẽ của vi sinh vật trong đất.

Nước của đất được gọi là dung dịch đất. Dung dịch đất chứa các khoáng chất hòa tan các hạt keo và các hạt lơ lửng. Dung dịch đất có thể tồn tại một lượng nhỏ ở dạng hơi (< 3% theo thể tích của đất). Các khí khác tồn tại trong không gian của lỗ khô hoặc là bị hòa tan vào dung dịch đất. Lượng khí trong dung dịch đất phụ thuộc vào lượng khí trong khí quyển và cũng phụ thuộc vào hằng số khí của định luật Henry. Nếu áp suất riêng phần và hằng số khí của một chất khí đã được biết, lượng chất khí trong dung dịch đất ở điều kiện cân bằng có thể được xác định.

6.3.2.2. Các thành phần hữu cơ trong đất

Mặc dù các chất hữu cơ chỉ chiếm từ 2-5% tổng khối lượng của đất nhưng có một vai trò hết sức quan trọng trong các phản ứng hóa học của đất. Thành phần hữu cơ thường nằm trong lớp đất trên cùng gồm các khí sinh học (sinh khối), các chất do phân huỷ thực vật, động vật và chất mùn. Sự tồn tại thành phần hữu cơ trong đất phụ thuộc vào các yếu tố khí hậu, địa hình và tình trạng cải tạo đất.

Có thể xếp loại thành phần hữu cơ trong đất theo các chất mùn và các chất không phải mùn. Các chất không phải mùn bao gồm cacbuahidro, protein, aminoaxit, mỡ.... Các axit hữu cơ bậc thấp được khoáng hóa nhanh bởi các sinh vật nên thời gian sống của các chất không phải mùn rất ngắn. Ngược lại, các chất mùn có thành phần phức tạp, có tính axit và có màu tối. Các chất mùn là các hợp chất thơm đa điện ly và một phần là các hợp chất chứa hidro với khối lượng phân tử từ 300 đến 100.000. Các chất mùn là sản phẩm trung gian của quá trình khoáng hóa các chất hữu cơ trong bùn và ảnh hưởng tới khả năng hút nước, khả năng trao đổi ion của đất và khả năng liên kết các ion kim loại.

Có thể chia thành ba loại chất mùn dựa vào độ hòa tan của chúng:

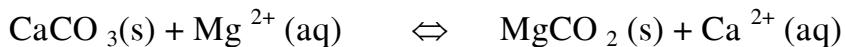
- Các axit humic có khối lượng phân tử từ 20.000 đến 100.000, có thể hòa tan trong môi trường kiềm và kết tủa khi axit hóa.
- Axit fulvic có khối lượng riêng nhỏ và có hàm lượng các nhóm chức axit cao, hòa tan được cả trong môi trường kiềm và môi trường axit.
- Humic gồm các chất cao phân tử còn lại không tan, có màu đen, xuất hiện do quá trình già hóa của axit humic và axit fulvic.

6.3.2.3 Ion trao đổi

Tương tác của pha rắn và pha lỏng của đất được xem là sự trao đổi của cation/anion trong môi trường đất. Các hạt sét trong đất sẽ tạo ra các hạt keo có kích thước từ 10^{-3} m đến $1\mu\text{m}$ lơ lửng trong dung dịch đất. Phần lớn các hạt keo của mang điện âm, phần còn lại mang điện tích dương ở lớp nước mỏng trên bề mặt của keo. Thực vật hấp thụ cation từ dung dịch đất chủ yếu trên gần bề mặt hạt keo, các ion này trao đổi với các ion khác hoặc trong quá trình tự nhiên hoặc là quá trình nhân tạo như tưới nước, bón vôi và phân. Ví dụ cho dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ đi qua một cột đất; ion Ca^{2+} sẽ bị rửa ra khỏi cột vì ion NH_4^+ chiếm ưu thế hơn trao đổi với ion Ca^{2+} trong dung dịch, bên trong cột đất. Đất cũng có thể phân biệt bằng dung tích trao đổi cation (CEC), nghĩa là ái lực đối với một loạt cation có khả năng trao đổi chính do đất lựa chọn. Đất thô có CEC thấp khoảng bằng 10 mmol / kg . Đất mịn có giá trị CEC cao, xấp xỉ 600 mmol/kg .

Phản ứng trao đổi ion có thể được định nghĩa là phản ứng có liên quan đến sự thay thế của một chất ion trong thành phần chất rắn bằng các chất ion khác lấy từ dung dịch nước khi pha rắn và pha lỏng tiếp xúc với nhau.

Ví dụ sự trao đổi của Mg^{2+} đối với Ca^{2+} :



Hằng số cân bằng của phản ứng được biểu diễn:

$$k = \frac{[MgCO_3][Ca^{2+}]}{[CaCO_3][Mg^{2+}]} \quad (6.4)$$

6.3.2.4. Độ mặn của đất

Dung dịch đất được coi như là mặn nếu độ dẫn điện (EC) lớn hơn $4000 \mu\text{s}/\text{cm}$. Độ mặn của đất chủ yếu có nguồn gốc bay hơi nước trong đất vượt quá sự kết tinh, các muối khoáng không bị rửa trôi mà tích lũy trong đất. Nguồn chính của độ mặn là phong hóa các khoáng chất; lôi cuốn hơi nước biển (những vùng gần bờ biển); muối hóa thạch và nguồn do con người tạo ra như bón phân, tưới nước...

Phong hóa hóa học và vật lý của đá và khoáng chất là nguồn chủ yếu của muối. Trong không khí ẩm ướt, muối được chiết ra và đi qua các tầng đất bởi nước mưa thâm nhiễm vào. Khi ở trong nước ngầm, chúng tiếp tục di chuyển tới sông và biển và đi vào chu trình thuỷ văn.

6.4. SỰ DI CHUYỂN CHẤT Ô NHIỄM TRONG HỆ THỐNG MÔI TRƯỜNG

6.4.1. Nguồn ô nhiễm, phát tán, tái tập trung và phân huỷ chất ô nhiễm

Tất cả các hoạt động của con người đều tạo ra chất ô nhiễm. Các cơ sở sản xuất công nghiệp, sản xuất nông nghiệp thải chất ô nhiễm vào nước sông, hồ, vào không khí. Chất thải chôn cất dưới đất đã làm ô nhiễm đất bề mặt, nước ngầm.

Nước và không khí là con đường chủ yếu để phát tán các hợp chất ô nhiễm, bao gồm các hợp chất hữu cơ ít tan trong nước, các hạt bụi có kích thước rất nhỏ có thể di chuyển trong không khí với quãng đường rất xa tính từ nơi xuất phát. Các hợp chất hữu cơ bay hơi hydrocarbon nhanh chóng bị phân huỷ nhưng sẽ đóng góp ô nhiễm mang tính chất địa phương ở dạng sương mù quang hóa. Nếu như hợp chất hữu cơ bền hoặc tốc độ phân huỷ chậm, ở trong tầng khí quyển thấp như trong trường hợp các chất hữu cơ chứa clo (Cl) và brôm (Br) sẽ di chuyển lên tầng bình lưu. Sự phân huỷ các hợp chất hữu cơ sẽ trở nên nhanh chóng dưới tác dụng của các bức xạ có bước sóng ngắn.

Phát tán chất ô nhiễm trong môi trường nước hoặc trong không khí sẽ tạo ra một cơ chế pha loãng chất ô nhiễm. Chúng ta đã biết ảnh hưởng của chất ô nhiễm đến môi trường đều liên quan trực tiếp đến nồng độ của chúng. Quá trình phát tán là một quá trình trải rộng chất ô nhiễm trong môi trường, như vậy chất ô nhiễm sẽ tác động rất nhỏ đến môi trường khi ở xa nguồn thải. Các chất ô nhiễm bị phân huỷ bởi hoạt động của vi sinh vật, bởi phản ứng quang hóa hoặc nhiều dạng phân huỷ khác

dẫn đến thay đổi nồng độ chất ô nhiễm, hoặc chất ô nhiễm tập trung lại tới mức độc hại trong các loài thuỷ sinh, trong trầm tích, trong thực vật...

Sau đây là các ví dụ về quá trình tái làm giàu chất ô nhiễm sau khi phát tán trong môi trường:

(a) Kim loại cadimi (Cd) có thể được tìm thấy trong các cơ quan của các loại sò, hến với nồng độ tới 2 triệu lần lớn hơn môi trường nước xung quanh, (Bảng 6.2).

(b) Thành phần chính của chất bảo vệ thực vật DDT (*p,p'*-dichlorodiphenyltrichloroethane) là chất ô nhiễm trên toàn thế giới vì hợp chất này được sử dụng rộng rãi trong nhiều thập kỷ và là chất rất khó phân hủy.

(c) Các chất phóng xạ như Cs -137, Pu - 239/240, Sr -90 từ vụ nổ hạt nhân nhà máy điện nguyên tử Trecnobuň (Ucraina) phát tán trong không khí và làm ô nhiễm trên phạm vi toàn cầu, ở Việt nam đã phát hiện được các chất phóng xạ này trong đất, trong trầm tích, thực vật và trong một số loài hải sản.

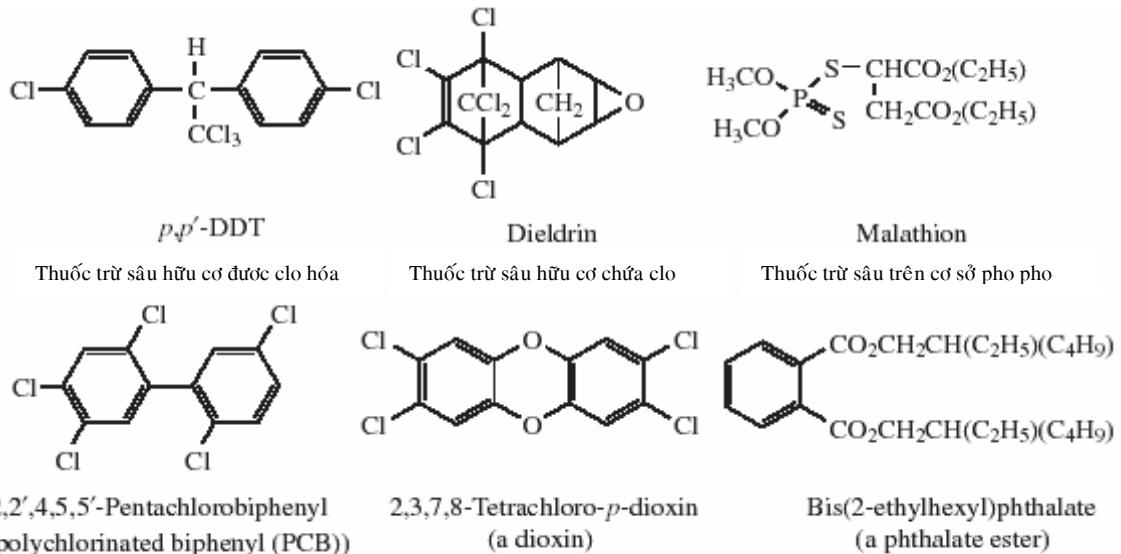
Bảng 6.2 Tỷ lệ hàm lượng kim loại được làm giàu trong sò biển so với hàm lượng kim loại trong nước
(nước có hệ số bằng 1)

Kim loại	Tỷ lệ so với nước trong con sò
Cd	2260 000
Cr	200000
Fe	291500
Pb	291500
Mn	55500
Mo	90
Ni	12000

6.4.2. Sự vận chuyển và tái tập trung các hợp chất hữu cơ trung hòa

Các hợp chất hữu cơ trung hòa dễ tái tập trung, do có độ bay hơi thấp và khối lượng phân tử tương đối cao ($M > 200$). Trong phân tử của chúng thường chứa các nguyên tử clo, *Hình 6.6*.

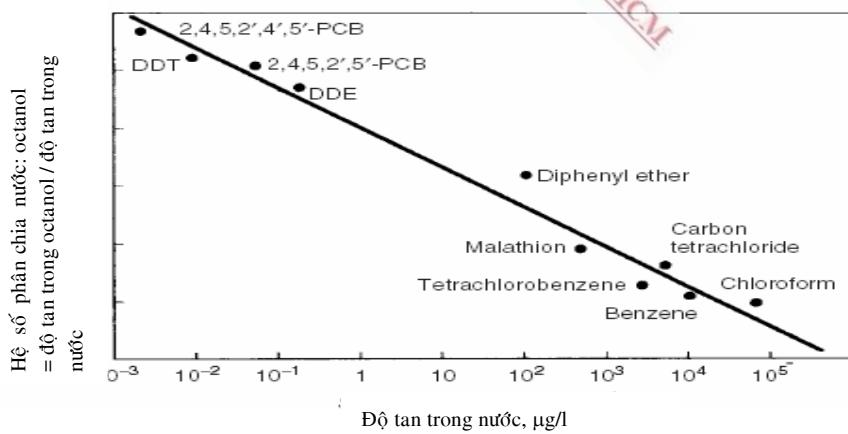
Các hợp chất hữu cơ có khối lượng phân tử tương đối thấp có thể tạo ra một số vấn đề ô nhiễm mang tính cục bộ. Hydrocacbon thải ra từ các động cơ ô tô là tác nhân gây ra hiện tượng sương mù quang hóa trong các thành phố lớn.



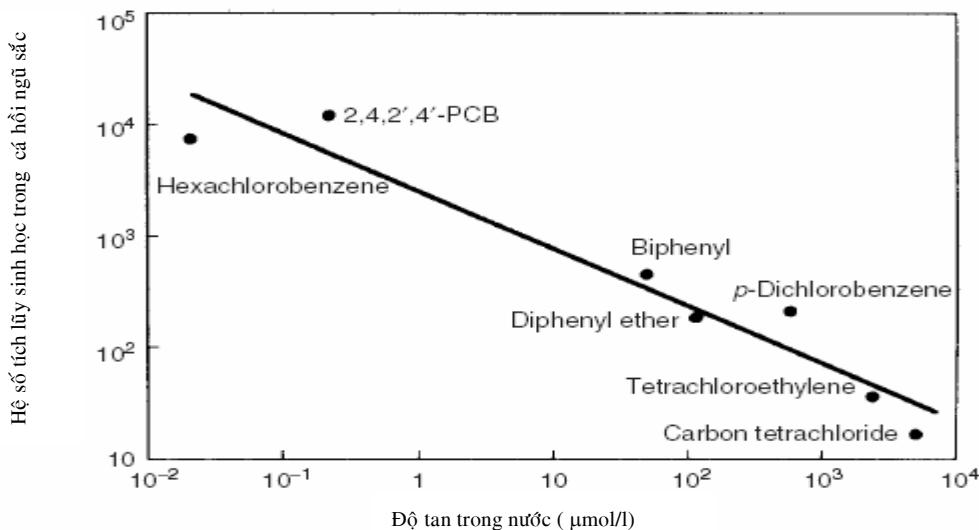
Hình 6.6 Một số ví dụ về các hợp chất hữu cơ trung hòa

6.4.3. Tái tập trung chất ô nhiễm bằng con đường sinh học

Trừ các hợp chất hữu cơ chứa các nhóm phân cực như các nhóm – OH, - NH₂, hoặc ion, phần lớn các chất hữu cơ khác tan rất chậm trong nước, ngay cả các hợp chất có những nhóm chức giống nhau, độ tan cũng giảm với sự tăng khối lượng phân tử. Khi độ tan trong nước giảm thì độ tan trong dung môi hữu cơ tăng lên (*Hình 6.7*). Như vậy các hợp chất hữu cơ sẽ tan rất tốt trong mô mỡ của các động vật có vú, trong môi trường bị ô nhiễm, các chất ô nhiễm sẵn sàng đi vào các mô mỡ của động vật đặc biệt là các mô mỡ ở thận vì đây là cơ quan tiếp xúc thường xuyên với các dịch lỏng trong cơ thể (*Hình 6.8*).



Hình 6.7. Hệ số phân chia theo độ tan dung dịch của các hợp chất hữu cơ có ý nghĩa môi trường.



Hình 6.8. Hệ số tích lũy sinh học theo độ tan của các tác nhân hóa học có ý nghĩa với môi trường.

Khả năng tích luỹ trong sinh vật được xác định bằng hệ số làm giàu sinh học, được định nghĩa như sau:

Nồng độ hợp chất trong sinh vật

$$\text{Hệ số làm giàu sinh học} = \frac{\text{Nồng độ hợp chất trong sinh vật}}{\text{Nồng độ hợp chất trong môi trường nước chung quanh}} \quad (6.4)$$

6.4.4. Tích lũy trong trầm tích

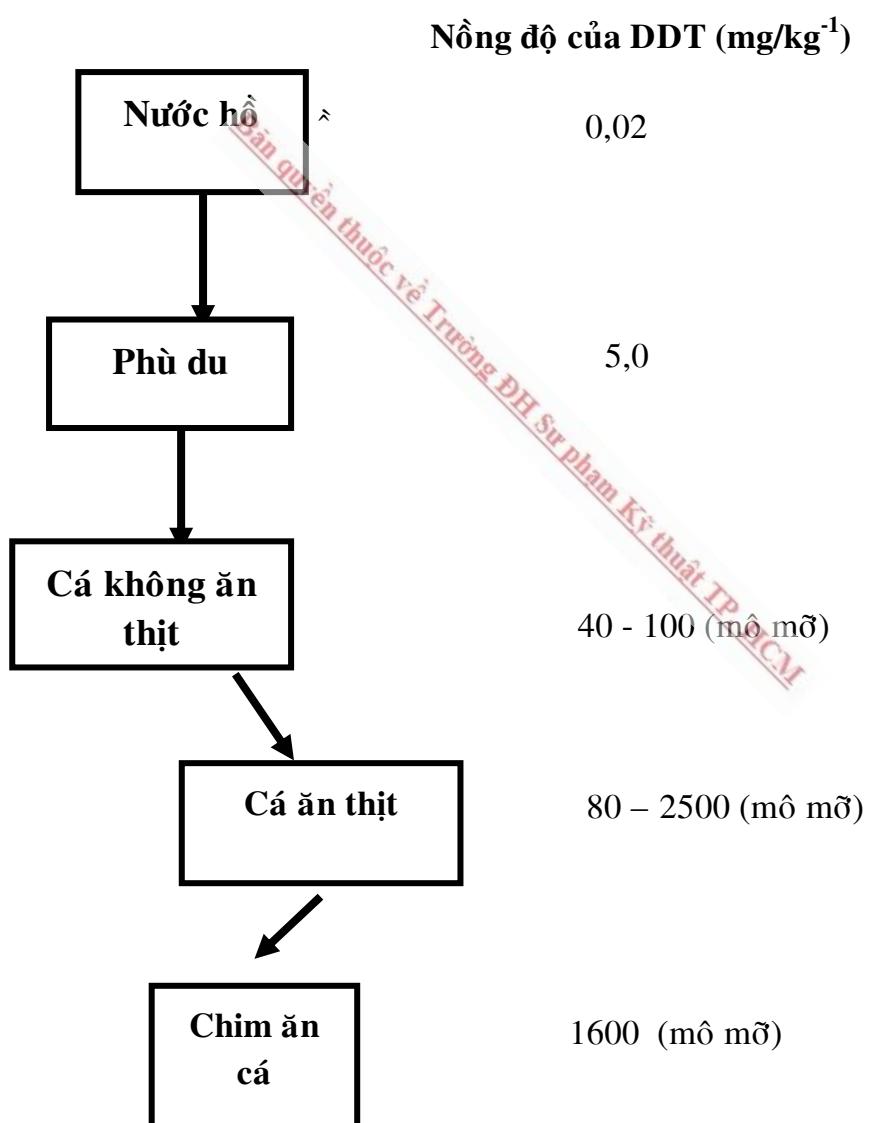
Hiện tượng tích luỹ trong trầm tích cũng liên quan đến độ tan thấp của các hợp chất hữu cơ có khối lượng phân tử cao trong nước, cùng với tính ký nước của các hợp chất hữu cơ không chứa nhóm chức phân cực. Các vật chất hữu cơ không hòa tan hoặc kết tủa trong nước sẽ bị gắn vào chất rắn. Diện tích bề mặt chất rắn càng lớn thì khả năng hấp phụ các hợp chất hữu cơ càng lớn.

6.4.5. Tích lũy sinh học mở rộng

Động vật sử dụng thực vật hoặc động vật khác làm thức ăn, dây truyền thực phẩm được hình thành, mỗi một cá thể phụ thuộc vào các cá thể khác để tồn tại. Nếu như chất ô nhiễm hiện diện ở cá thể đầu tiên thì quá trình tích lũy cho cá thể sau đó bắt đầu xảy ra.

Quá trình tích lũy chất ô nhiễm qua dây chuyền thực phẩm được minh họa trong *Hình 6.9*. Khái niệm dây chuyền thực phẩm xảy ra trong tự nhiên tương đối đơn giản đối với số cá thể chỉ có một nguồn thức ăn.

Vẫn còn có những điều chưa thể giải thích nổi tại sao nồng độ lớn nhất của chất ô nhiễm được tìm thấy ở chim săn mồi là một cá thể ở cuối dây chuyền thực phẩm hơn những sinh vật sống gần nguồn phát tán ban đầu chất ô nhiễm.



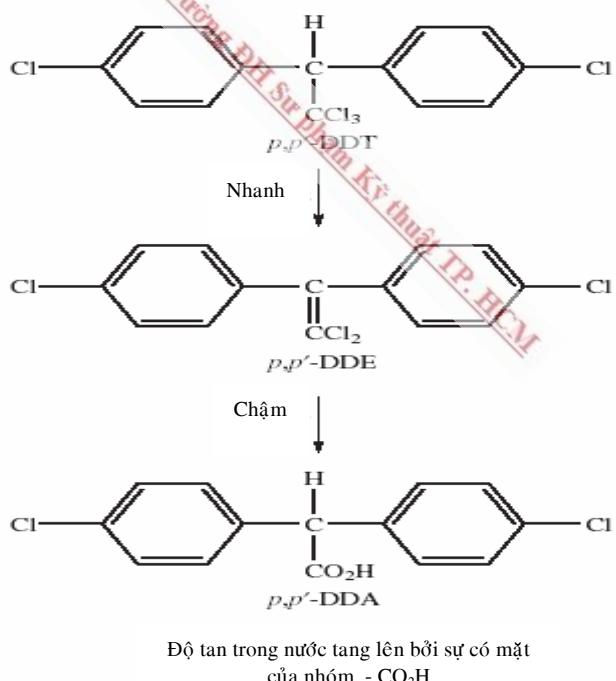
Hình 6.9. Minh họa một dây chuyền thực phẩm điển hình.

6.4.6. Phân huỷ

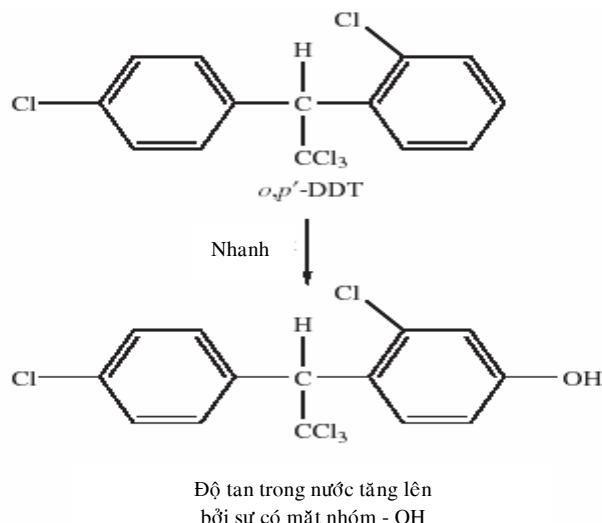
Một hợp chất hóa học có khuynh hướng chuyển vào sinh vật bởi những con đường đã trình bày ở trên, nó sẽ tạo nên sự tập trung nồng độ bên trong cơ thể sinh vật nếu như hợp chất đó nhanh chóng được chuyển hóa. Các hợp chất sẽ bị phân huỷ cho đến khi phân tử tạo ra tan được trong nước và bị đào thải ra ngoài. Độ tan có thể đạt được bởi phân tử được gắn nhóm phân cực hoặc có khối lượng phân tử rất thấp.

Tốc độ chuyển hóa phụ thuộc rất lớn vào cấu trúc của phân tử. Các hợp chất hữu cơ chứa clo (Cl) rất khó bị chuyển hóa và tồn dư rất lâu ở bên trong cơ thể sinh vật.

Ví dụ, Sự chuyển hóa hợp chất p,p'-DDT trong cơ thể sinh vật xảy ra theo hai giai đoạn (*Hình 6.10*). Giai đoạn thứ nhất xảy ra rất nhanh và chỉ mất vài ngày là kết thúc. Trong khi đó ở giai đoạn chuyển hóa thứ hai thì vô cùng chậm, có thể mất vài tháng trong một số loài. Một trong những hợp chất đồng phân o, p'-isomer của DDT được chuyển hóa rất nhanh như hợp chất o,p'-DDT (*Hình 6.11*), hợp chất này không bị tích lũy trong cơ thể sinh vật.



Hình 6.10 Sự chuyển hóa của p,p'-DDT



Hình 6.11. Chuyển hóa của o.p'-DDT

6.4.7. Di chuyển và tập trung lại các ion kim loại

Không giống như các hợp chất hữu cơ khi di chuyển trong môi trường bị phân huỷ thành những sản phẩm có tính chất vật lý và hóa học gần giống như hợp chất ban đầu, các ion kim loại tạo ra những sản phẩm rất khác nhau. Các ion kim loại của dãy kim loại chuyển tiếp được quan tâm nhiều nhất do chúng được sử dụng một lượng khổng lồ trong các ngành công nghiệp, đặc biệt là một số kim loại nặng (Pb, Cd và Hg) là những kim loại có hệ số tích lũy sinh học lớn trong sinh vật biển và có độ độc rất cao, không giống như các kim loại khác trong dãy chuyển tiếp, các kim loại Pb, Cd và Hg hoàn toàn không có chức năng sinh học.

6.4.8. Sự hòa tan

Các kim loại đi vào môi trường thường ở dưới dạng không tan ở trong nước thải công nghiệp. Sự lắng đọng từ khí quyển thông thường là dạng muối không tan. Tuy nhiên, độ tan của kim loại tăng lên khi giảm pH, Mưa axit đã làm tăng nồng độ ion kim loại bằng cách hòa tan kim loại nặng từ đất.

Các tác nhân tạo phức tồn tại trong tự nhiên như chất tẩy rửa, axit humic, axit fulvic cũng làm cho sự hòa tan của kim loại tăng lên, một số vi sinh vật có thể tiết ra các hợp chất có thể hòa tan kim loại.

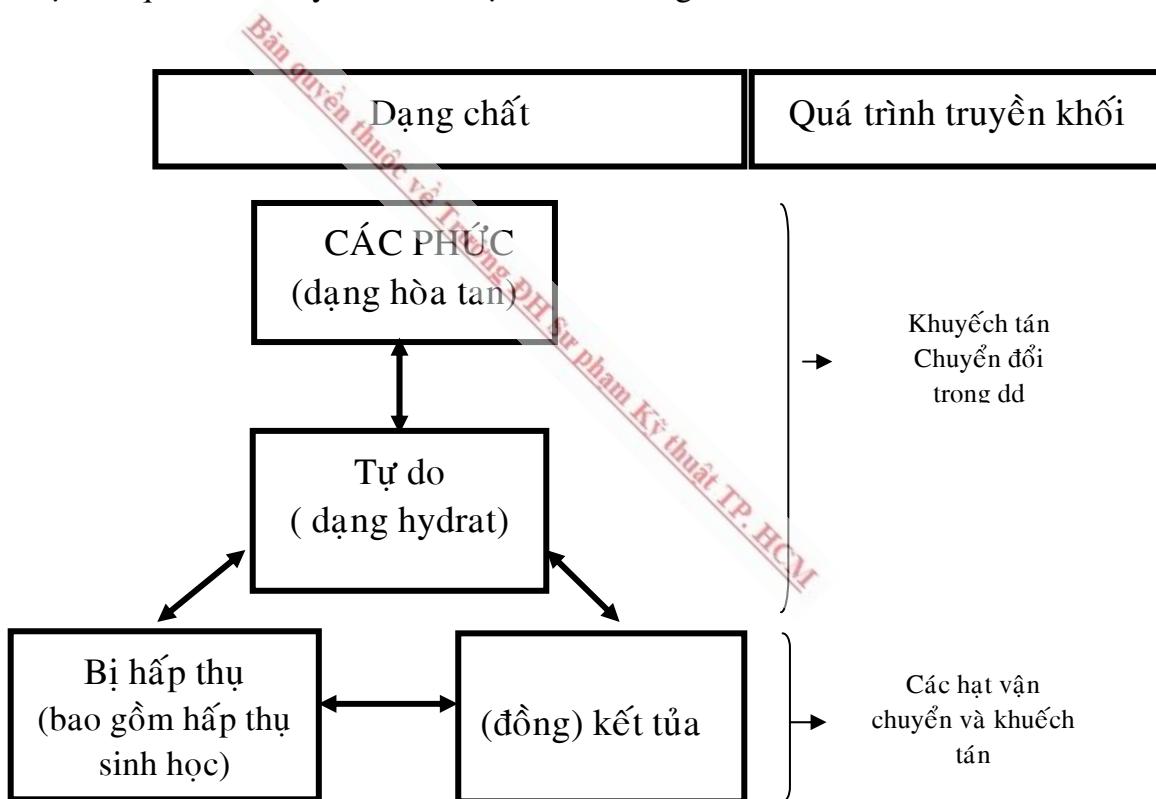
6.4.9. Lắng đọng trong trầm tích

Lắng đọng kim loại trong trầm tích xảy ra khi tăng pH, khoảng pH để ion kim loại kết tủa thay đổi đối với mỗi ion kim loại. Trong quá trình lắng đọng sẽ kèm theo hấp phụ, hấp thụ hoặc đồng kết tủa dẫn tới trầm tích được làm giàu kim loại. Các ion kim loại cũng tương tác với trầm tích theo một số cơ chế phản ứng như sau:

- Hấp phụ và hấp thụ

- Trao đổi ion (các khoáng sét là chất trao đổi ion tự nhiên)
- Tạo phức bên trong trầm tích

Thay đổi bản chất oxi hóa khử của nước (thể oxi hóa khử) có thể dẫn đến làm tan hoặc lắng đọng các ion kim loại. Hầu hết các ion kim loại chuyển tiếp có thể tồn tại các trạng thái oxi hóa khác nhau trong dung dịch (ví dụ ion sắt có thể tồn tại hai trạng thái oxi hóa Fe^{2+} và Fe^{3+}). Sắt tồn tại trong nước có tính axit nhẹ và ion Fe^{2+} chiếm ưu thế. Trong điều kiện oxi hóa kiềm, sắt bị oxi hóa và kết tủa như là $Fe(OH)_3$. Ở điều kiện khử, tất cả các ion chứa lưu huỳnh (như là SO_4^{2-}) bị khử thành S^{2-} , khi đó sẽ làm lắng đọng ion Pb^{2+} và Cd^{2+} ở dạng sunfit không tan. Các dạng hóa học của kim loại tồn tại trong môi trường ảnh hưởng đến phân bố, di chuyển và độc tố của kim loại. Quan hệ tồn tại giữa các thành phần của nguyên tố hóa học và quá trình truyền khói được mô tả trong *Hình 6.12*.



Hình 6.12. Mối quan hệ giữa các chất của nguyên tố hóa học và quá trình truyền khói

6.4.10. Hấp thụ bởi sinh vật

Chuỗi dây chuyền thực phẩm là một con đường cho kim loại thâm nhập vào cơ thể sinh vật. Nhiều kim loại giữ lại trong sinh vật như là các ion đơn giản. Các kim loại đặc biệt là cadmi và thuỷ ngân có thể chuyển thành hợp chất cơ kim. Các hợp chất cơ kim có đặc tính gần giống như các hợp chất hữu cơ cộng hóa trị và rất

thích hợp để được tích lũy trong mô mỡ. Phân bố của kim loại bên trong sinh vật rất phụ thuộc vào kim loại riêng biệt. *Bảng 6.3* có thể thấy sự khác biệt về phân bố của chì và cadmi trong con sò.

Bảng 6.3. Nồng độ nguyên tố vết trong các cơ quan riêng biệt của sò biển

Mẫu	Phần trăm cơ thể	Nồng độ (mg/kg)	
		Pb	Cd
Vỏ sò			
Ruột	10	52	< 20
Tế bào mỡ	17	8	2000
Ruột	1	28	< 20
Thận	1	137	< 20
Bộ phận sinh dục	20	78	< 20
Trầm tích	-	<5	< 20
Nước biển (mg/l)		3	0,11

6.4.11. Mức an toàn

Thí nghiệm về độ độc được tiến hành trên nhiều hợp chất có thể gây ra những vấn đề cho môi trường. Nói chung, phần lớn những thí nghiệm tiến hành chỉ trong thời gian ngắn, điều kiện chịu liều nguy hiểm cao (liều hoặc nồng độ chất ô nhiễm có thể gây phần trăm chết cho sinh vật thí nghiệm). Thông thường đơn vị liều LD₅₀ được sử dụng để nghiên cứu các chất ô nhiễm độc hại (LD₅₀ là liều gây chết 50% của mẫu sinh vật). Tuy nhiên, các thí nghiệm đôi khi không đáp ứng đúng với điều kiện ở ngoài môi trường, ở đó sinh vật bị chịu liều với nồng độ thấp và một thời gian dài. Ảnh hưởng của chất ô nhiễm có thể không gây chết nhưng làm giảm tốc độ phát triển hoặc làm tăng tỷ lệ đột biến theo chiều hướng xấu sau nhiều thế hệ.

Quan trắc các ảnh hưởng lâu dài không dễ dàng một chút nào ở bên ngoài phòng thí nghiệm và rất phức tạp vì sự hiện diện của các chất ô nhiễm khác hoặc các điều kiện khác không thể kiểm soát được.

Hiệu ứng của hai hoặc nhiều chất ô nhiễm có thể lớn hơn hoặc nhỏ hơn một chất ô nhiễm riêng biệt. Ví dụ, ảnh hưởng của sunfua dioxit (SO₂) và các hạt bụi trong một số dạng sương mù lớn hơn ảnh hưởng riêng biệt của hai thành phần này. Độ tố của amoniac trong nước giảm xuống với sự giảm pH và tăng lên khi nồng độ ion hidro tăng. Ion NH₄ tồn tại trong môi trường nước chiếm ưu thế trong điều kiện axit và ít độc hơn phân tử không mang proton (NH₃) chỉ chiếm ưu thế trong điều kiện bazơ.

Chương 7

ÁP DỤNG PHƯƠNG PHÁP HÓA LÝ TRONG CÔNG NGHỆ XỬ LÝ MÔI TRƯỜNG NƯỚC

7.1. PHƯƠNG PHÁP SA LẮNG

Sa lắng được định nghĩa là sự tách lồng – rắn bằng cách sử dụng lắng trọng lực để làm sạch chất rắn lơ lửng. Trong xử lý nước, quá trình sa lắng được sử dụng:

Kiểu I: Lắng các phần tử phân tán không tạo bông trong thể vẩn loãng. Điều này có thể nảy sinh do vì sự lắng đơn giản nước bề mặt trước khi xử lý bằng lọc cát.

Kiểu II: Lắng các phần tử tạo bông trong thể vẩn loãng. Kiểu này được sử dụng sau khi đồng tụ và tạo bông.

Các kiểu khác được xây dựng là sự kết hợp của kiểu I và kiểu II.

7.1.1. Lắng đọng các phần tử phân tán – Kiểu I

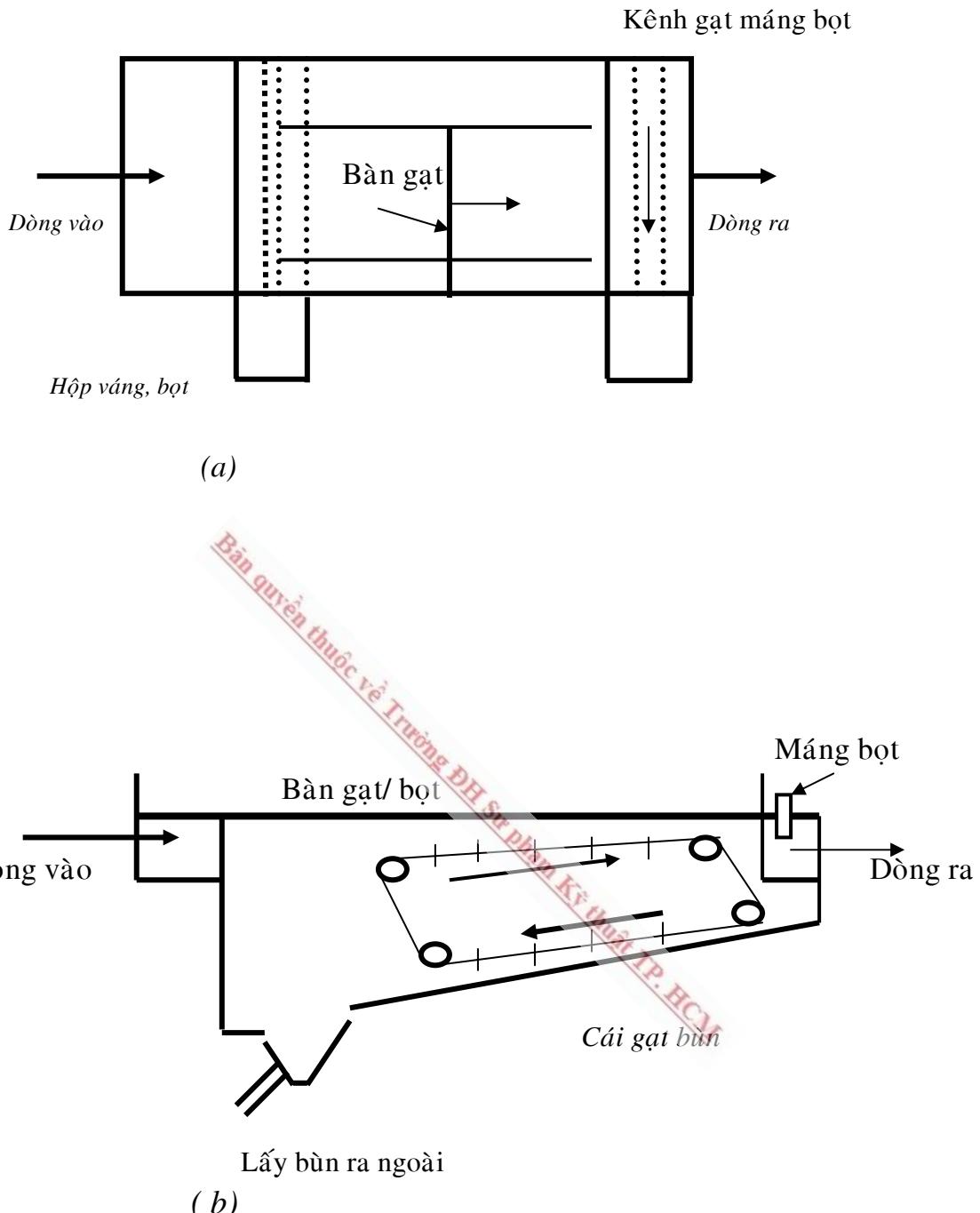
Có hai kiểu bể lắng: bể hình chữ nhật và bể hình tròn. Bể hình chữ nhật như trong *Hình 7.1a, 7.1b; 7.2a, 7.2b*. Kích thước bể hình chữ nhật có tỷ lệ giữa chiều dài và chiều rộng khoảng bằng 2 và có độ sâu theo trình tự là 1,5 – 6 m. Giếng để lấy bùn ra ngoài đặt ở đáy ngược dòng nước và bùn được lấy ra ngoài nhờ một bàn gạt di động.

Các tham số chính và các giá trị điển hình trong thiết kế bể lắng là:

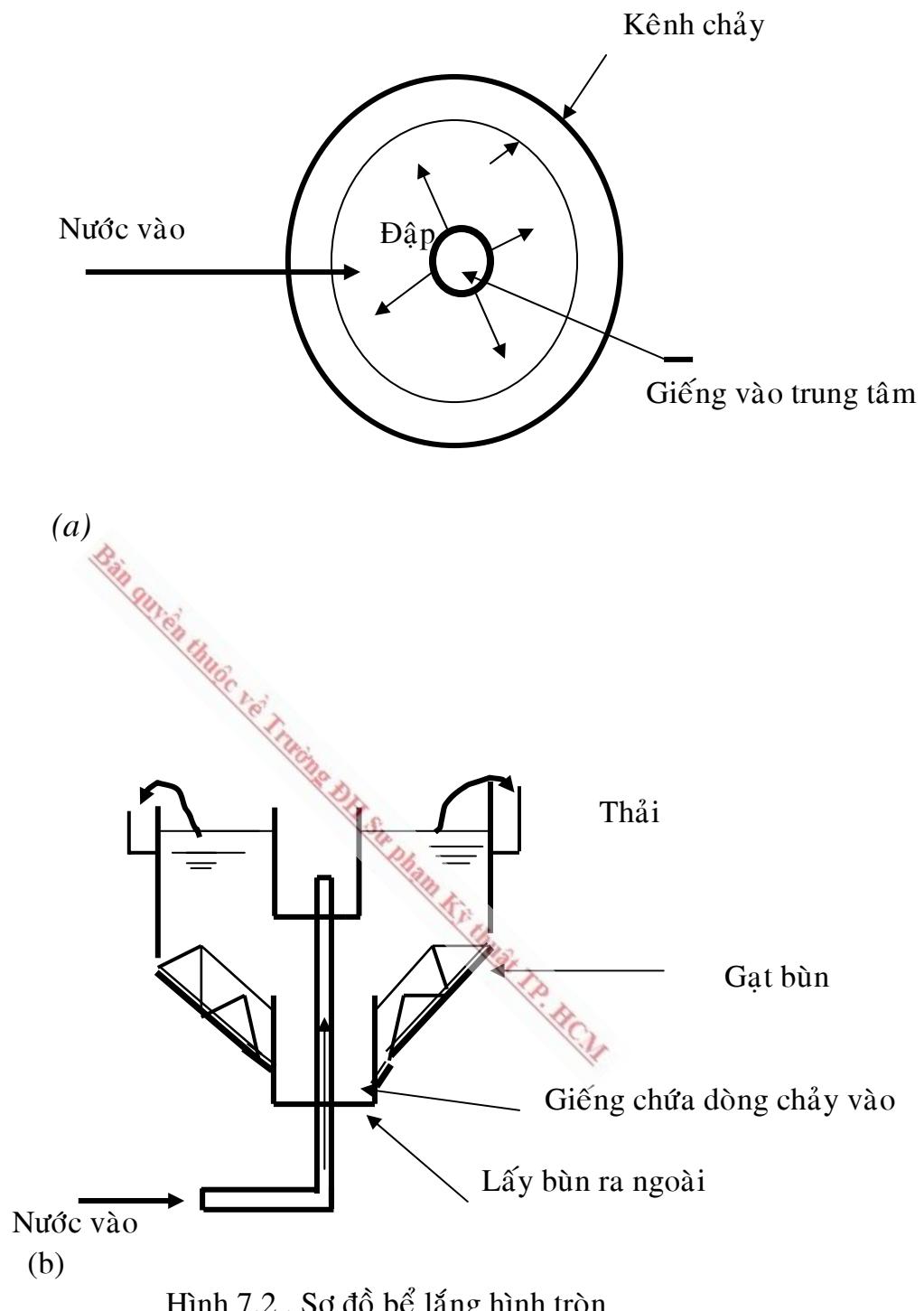
- Tốc độ dòng chảy bề mặt sấp xỉ $20 - 35 \text{ m}^3/\text{ngày/m}^2$
- Thời gian lưu từ 2-8 giờ
- Dòng chảy qua đậm $150 - 300 \text{ m}^3/\text{ngày/m}^2$

Các giá trị trên có thể thay đổi phụ thuộc vào hoặc là nước đã xử lý hoặc là nước thô để ăn uống hoặc đã ngưng tụ nước thô. Các bể lắng tương tự được sử dụng trong xử lý nước thải.

Trong kiểu sa lắng I, các phần tử lắng độc lập và nó được giả thiết rằng không có sự tạo bông hoặc ngưng tụ giữa các phần tử.



Hình 7.1. Sơ đồ bể lắng hình chữ nhật



Hình 7.2 . Sơ đồ bể lắng hình tròn

Phần tử sẽ gia tốc lắng xuống dưới theo chiều thẳng đứng cho đến khi lực kéo F_D tương đương với lực đẩy F_I , các phần tử lắng với vận tốc không đổi tuân theo định luật tốc độ Stoke, V_s .

Lực đẩy :

$$F_I + (\gamma_s - \gamma_w)V_{ol} \quad (7.1)$$

trong đó

γ_s = mật độ khối lượng của các hạt rắn $\rho_s g$

γ_w = mật độ khối lượng của nước $\rho_w g$

V_{ol} = thể tích của hạt

Lực kéo:

$$F_D = C_D A_s \rho_w \left(\frac{V_s^2}{2} \right) \quad (7.2)$$

trong đó:

C_D = hệ số kéo $\approx 0,4$ đối với hình cầu

$C_D = \frac{24\nu}{V_s d}$ cho dòng chảy thành lớp đối với $Re < 100$

A_s = tốc độ lắng Stoke

ν = độ nhớt động học $= \mu/\rho$

Khi cân bằng $F_I = F_D$

$$(\gamma_s - \gamma_w) \frac{\pi}{6} d^3 = \frac{24\nu}{V_s d} \frac{\pi}{4} d^2 \rho_w \left(\frac{V_s^2}{2} \right)$$

Giải ra ta được: $V_s = \frac{g}{18\mu} (S_p - 1) d^2$

trong đó: S_p = trọng lượng riêng của các phần tử

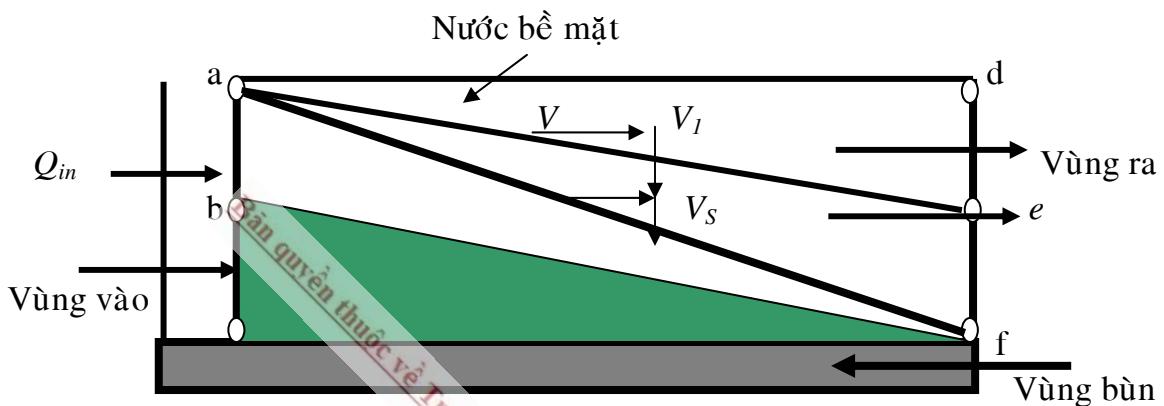
hoặc: $V_s = \frac{g}{18\mu} (\rho_s - \rho_w) d^2 \quad (7.3)$

Đây là định luật Stoke đối với tốc độ lắng của các phần tử phân tán và áp dụng cho $Re < 0,5$. Một bể để lắng đọng sơ bộ nước thô có những đặc tính như sau:

1. Áp dụng sa lắng kiểu I
2. Dòng chảy vào và ra đồng nhất
3. Có ba vùng bên trong bể
 - a, vùng vào
 - b, vùng ra
 - c, vùng bùn.

4. Phân bố các phần tử đồng nhất trong toàn bộ bể.
 5. Các phần tử trên đường vào vùng bùn, ở lại đây cho đến khi gạt khỏi đáy.
- Bể lắng dạng sơ bộ nước thô được minh họa trong *Hình 7.3*:
- Đối với bể tròn:*

$$\text{Thời gian lưu giữ } t = \frac{H}{V_s} = \frac{L}{V}$$



$$V = \text{Tốc độ nằm ngang} \quad V_s = \text{Tốc độ lắng Stoke} \quad W = \text{độ rộng} \\ L = \text{Chiều dài bể} \quad H = \text{chiều cao bể} - \text{độ xả bùn}$$

Hình 7.3. Mặt chiếu của bể lắng kiểu I

Chú ý: $L \geq 2W$ và $L \gg H$

Tốc độ ngang

$$V = \frac{Q}{WH}$$

$$t = \frac{WHL}{Q} = \frac{V_{ol}}{Q}$$

Do vậy:

$$\frac{V_{ol}}{Q} = \frac{H}{V_s}$$

$$V_s = \frac{Q}{LW} = \frac{Q}{A_p} \quad (7.4)$$

A_p = diện tích phẳng

Do vậy, tốc độ lăng V_s cân bằng với tốc độ tràn bể mặt đối với bể hình chữ nhật, cũng đúng với bể hình tròn.

Vấn đề còn lại là có bao nhiêu phần trăm các phần tử phân tán được lấy đi. Từ *Hình 6.3* có thể thấy rằng một phần tử trong bể ở điểm a , nếu lăng ở V_1 , sau đó rời khỏi bể ở điểm e . Một cách tương tự, một phần tử đi vào bể ở điểm b , lăng ở V_1 , rời khỏi bể ở điểm f . $V_1 > V_s$. Phần trăm các phần tử (lăng với V_1) được lấy ra :

$$X_1 = \frac{b - c}{a - c} = \frac{(V_1/V)L}{(V_s/V)L} = \frac{V_1}{V_s} \quad (7.5)$$

Chú ý rằng một phần tử đi vào ở điểm a (lớn hơn phần tử của phần trước), nếu như lăng ở V_s , sẽ ở trong bể ở điểm f , như vậy tất cả các phần tử với tốc độ lăng lớn hơn V_s sẽ lăng ở ngoài.

Do vậy, nếu như toàn bộ các phần tử có cùng một kích thước (tất cả đi vào ở điểm a) và lăng ở V_s thì theo lý thuyết sẽ được làm sạch 100%. Tuy nhiên, nước thường chứa các phần tử có kích thước trong một khoảng rất rộng và sự thiết kế thích hợp của bể lăng đòi hỏi phải phân tích sự phân bố kích thước các hạt trong cột.

Một cách đặc trưng, sự phân bố tần số của tốc độ lăng các hạt được tính cho mẫu nước. Trong một bể lăng bất kỳ, tất cả các phần tử với tốc độ lăng $> V_s$ sẽ cộng với phần đóng góp như là phần không biết của các phần tử nhỏ hơn với tốc độ lăng $< V_s$. Tổng các phân đoạn lăng là:

$$X_r = (1 - X_s) + \int_0^{x_s} \frac{V}{V_s} dx$$

Khi $(1 - X_s)$ là phần của các phần tử sẽ lăng với tốc độ lăng lớn hơn V_s và

$$\int_0^{x_s} \frac{V}{V_s} dx = \text{phần của các phần tử được tách khỏi với tốc độ nhỏ hơn } V_s.$$

Phương trình sa lăng phân tán sẽ là:

$$X_r = (1 - X_s) + \frac{1}{V_s} \sum V \Delta X \quad (7.6)$$

Ví dụ: 7.1

Một bể lắng kiểu I xử lý $36400 m^3/ngày$ nước thô, với tốc độ tràn bê mặt là $12 m^3/ngày/m^2$ và thời gian lưu 6 giờ. Nếu phân bố kích thước hạt cho trong bảng dưới đây, xác định toàn bộ được làm sạch khi trọng lực bằng 1,15.

Kích thước hạt, mm	0,1	0,08	0,07	0,06	0,04	0,02	0,01
Phân trăm phân khối lượng	10	15	35	65	90	98	100
$V_s, mm/s$	0,81	0,52	0,40	0,30	0,13	0,03	0,008
R_e	0,08	0,042	0,028	0,018	0,005	0,0006	0,00008

Giải:

Yêu cầu điện tích bê mặt = $Q/tốc độ tràn$

$$A_p = \frac{36400}{12} = 3033 m^2$$

$$L = W = 55 m = 60 \times 60$$

$$Độ sâu H = V_{st}$$

Tuy nhiên tốc độ lắng cân bằng với tốc độ tràn bê mặt (SOR)

$$SOR \text{ thực} = 36400 / (60 \times 60) = 10,1$$

$$\text{Do vậy: } H = 10,1 \times 6/24 = 2,57 m$$

$$H = 2,6 m$$

Kiểm tra tốc độ tràn đập (WOR)

$$\begin{aligned} WOR &= \frac{Q}{W} \\ &= 36400/60 \\ &= 606 m^3/ngày/m \end{aligned}$$

Trong phạm vi $WOR < 300 m^3/ngày/m$, độ rộng nền đóng lại 120 m

Ta có $V_e = V_s d/V$. $V =$ độ nhớt động học

Tốc độ lăng từ định luật Stoke với các hạt có trọng lượng riêng bằng 1,5 là

$$V_s = \frac{g}{18\mu}(\rho_s - \rho_w)d^2$$
$$= \frac{9,81}{18 \times 1,002 \times 10^{-3}}(1,15 - 1,0)d^2 = 81,6d^2$$

Khi $Re << 0,5$, áp dụng định luật Stoke. Tất cả các hạt sẽ được tách khỏi có tốc độ lăng lớn hơn tốc độ tràn bê mặt (SOR) (cộng với các phân đoạn khác) :

$$\begin{aligned} SOR &= 10,1 \text{ m}^3/\text{ngày} / \text{m}^3 \\ &= 10,1 \text{ m/ngày} \\ &= 0,12 \text{ mm/s} \end{aligned}$$

Có thể thấy rằng hơn 90% các phần tử (phần khối lượng) hoặc lớn hơn khoảng 0,04 mm được loại bỏ.

7.1.2. Sa lăng các phần tử tạo bông – kiểu II

Sa lăng kiểu II là sa lăng nhóm các hạt tạo bông. Các hạt tạo bông là các hạt được sự giúp đỡ của tác nhân hóa học để tới với nhau và tạo ra một hạt có kích thước lớn hơn. Đóng tụ là quá trình thứ nhất khi thêm tác nhân hóa học đóng tụ làm thay đổi điện tích của các hạt và sau đó tập hợp lại. Keo tụ là quá trình thứ hai thu nhận hỗn hợp đóng tụ để tạo thành bông lớn. Trong khi các hạt sa lăng, chúng cũng đóng tụ và tăng về kích thước và khối lượng trong quá trình sa lăng. Hiện tượng này xảy ra trong sa lăng của xử lý nước uống và nước thải bằng kỹ thuật đóng tụ. Vì kích thước và khối lượng tăng lên với chiều sâu, quá trình sa lăng khá phức tạp nên sẽ không thể phân tích trực tiếp như trong trường hợp bể kiểu I. Để xác định tốc độ sa lăng, các thí nghiệm trong phòng thí nghiệm được tiến hành bằng phương pháp cột. Cột thí nghiệm mở ra các điểm khác nhau, ở đó mẫu được lấy ra theo khoảng thời gian nhất định và nồng độ chất rắn lơ lửng được xác định. Cột có đường kính 100 – 200 mm có chiều cao cân bằng với chiều cao của bể (1-3 m). Cột được rót đầy mẫu đã được trộn đều biết trước hàm lượng tổng chất rắn, nồng độ chất rắn ban đầu tồn tại cho toàn bộ độ sâu. Để lấy mẫu trong quá trình sa lăng, phần trăm tách (chất rắn) được tính toán và vẽ đồ thị biểu diễn phần trăm sa lăng theo chiều sâu của cột với các đường cong làm sạch theo phần trăm tương đương, RA , RB , có thể áp dụng mối liên hệ của tốc độ tràn (cân bằng với tốc độ lăng) là:

$$V_s = \frac{H}{t_x} \times \text{hệ số tăng cường} \quad (7.7)$$

7.2. PHƯƠNG PHÁP ĐÔNG TỤ

Nước thô sau khi chấn lọc, có các tạp chất bẩn trong hạt lơ lửng và trong dung dịch, các vật chất tạo hạt lơ lửng có kích thước trong khoảng $10^{-7} - 10^{-1}$ mm. Các hạt keo sét vô cơ có kích thước trong khoảng từ 10^{-6} đến 10^{-3} mm và tạo thành cấu tử chiếm ưu thế của sự tạo thành các phần tử lơ lửng. Các cấu tử nhỏ là các keo hữu cơ hoặc các vi sinh vật, bởi vì chúng có kích thước rất nhỏ, có tốc độ sa lắng không đáng kể. Một trong những nhiệm vụ của xử lý nước là đẩy nhanh sự sa lắng của các chất lơ lửng. Sự sa lắng của các phân tử xảy ra khi tốc độ sa lắng của chúng đủ gây ra sa lắng trong một thời gian ngắn.

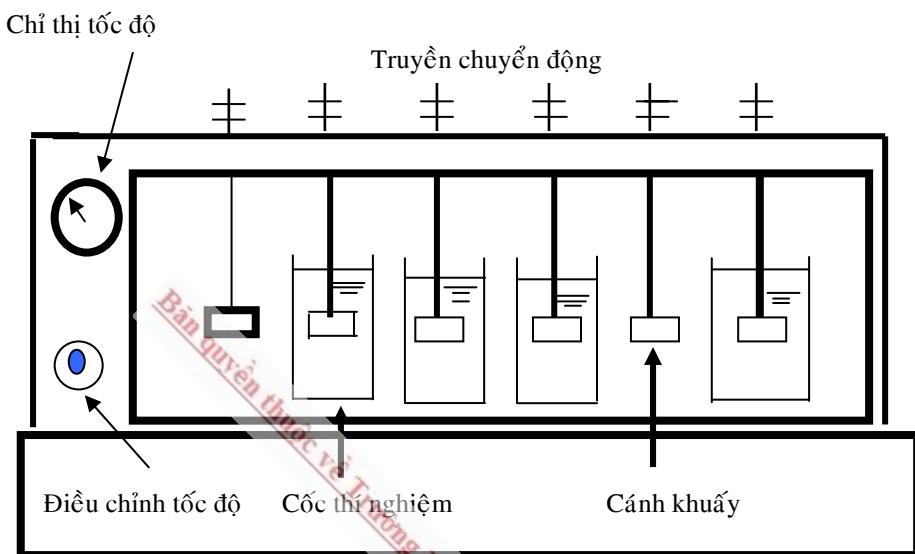
Quá trình đông tụ sử dụng các tác nhân hóa học đông tụ đã biết (muối của sắt và nhôm) để tăng tốc sự tích tụ các hạt. Trước khi nhận biết chất đông tụ lý tưởng, tính chất đặc biệt của các hạt lơ lửng phải được nhận dạng. Đó là: phân loại và điện tích. Phân loại là xác định xem có hay không các hạt lơ lửng có ái lực để hấp phụ nước. Các hạt có ái lực để hấp phụ nước là hạt ưa nước, các hạt không hấp phụ nước là hạt kỵ nước. Hầu hết các hạt lơ lửng mang điện tích âm. Điều này có nghĩa là chúng đẩy lẩn nhau và luôn ở trạng thái lơ lửng. Các phân tử giữ ở trạng thái lơ lửng được gọi là hạt bền. Nếu như điện tích tĩnh điện của chúng có thể thay đổi, chúng sẽ mất bền và hấp dẫn lẩn nhau, tập trung lại và sa lắng.

Các chất đông tụ hóa học (nhôm sunfat, sắt sunfat) được thêm vào nước thô và tiến hành trộn nhanh. Điều này được tiến hành trong bể được thiết kế có thể thay đổi với mục đích tạo ra bông tụ nhỏ, sau đó là hủy độ bền của các hạt lơ lửng ban đầu, tiếp theo là nối các hạt với nhau bởi các cầu nối.

Trước hết phải tạo ra vi hạt bông (bản thân bông này chưa có khả năng sa lắng). Tiếp theo là tạo ra bông đủ lớn để sa lắng dưới tác dụng của trọng lực. Quá trình tiếp theo là đưa “dung dịch bông” tới một quy trình tạo bông chậm. Quá trình này xảy ra trong bể trong khoảng thời gian từ 20 – 60 phút với tốc độ rung động rất thấp. Nếu như trộn hỗn hợp tạo bông bằng động cơ sẽ quá nhanh và gây phá vỡ vi hạt bông ban đầu. Nếu như sự gia tăng tạo vi hạt bông không được đảm bảo bởi một tác nhân đông tụ hóa học, có thể cho thêm chất trợ đông tụ như đã biết là các chất đa điện li.

Lượng chất đông tụ hóa học và hoặc chất trợ đông tụ cần cho chất lượng nước riêng biệt có thể xác định bằng cách sử dụng phương pháp jar test đưa ra trong *Hình 7.4*. Jar test là một thiết bị kiểm tra đơn giản được làm bằng một số cốc thuỷ tinh 1 lít với mẫu là nước thô. Cho vào mỗi cốc một lượng chất đông tụ khác nhau và tăng dần với sự trộn nhanh tiếp theo từ 20 – 60 giây. Cho phép các cốc đứng yên để sa lắng và chọn mẫu với các đặc trưng sa lắng tốt nhất để đông tụ. Nếu như

sự sa lắng hoặc vi hạt bông sinh ra không đủ thì đồng tụ có thể được trợ giúp với chất đa điện li (ở các liều khác nhau). Sau một loạt thí nghiệm, có thể xác định sự kết hợp liều tốt nhất của chất đồng tụ và trợ đồng tụ để đẩy mạnh sự phát triển kích thước tối ưu của bông.

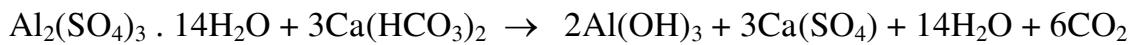


Hình 7.4. Thiết bị Jar test

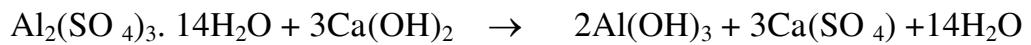
7.2.1. Chất đồng tụ

- Nhôm sunfat (alum)
- Sắt sunfat (ferric)
- Sắt clorua

Khi cho nhôm sunfat vào trong nước thô, phản ứng xảy ra:



Kết tủa dạng bông được tạo thành là nhôm hydroxit. Tuy nhiên nếu như không đủ độ kiềm trong nước, có thể cho vôi. Phản ứng xảy ra như sau:



Vùng pH tối ưu để tạo thành bông nhôm hydroxit là 4,8 đến 7,8. Trong vùng pH này bông không tan.

Các chất trợ đồng tụ được sử dụng:

- Đa điện li
- Vôi
- Hiệu chỉnh pH: vôi, axit H_2SO_4

Chất đa điện li là chất hóa học hữu cơ tổng hợp mạch dài (*SOC*) được sử dụng để tối ưu hoá sự ngưng tụ. Có thể là các hợp chất cation, anion hoặc đa cực. Phạm vi liều sử dụng từ 0,05 – 0,5 mg/l. Liều tối ưu của chất đồng tụ cộng với chất trợ đồng tụ (bao gồm liều hiệu chỉnh pH) có thể xác định bằng jar test.

Bảng 7.1 đưa ra quá trình chọn lọc chất đồng tụ / trợ đồng tụ xử lý nước với các mức khác nhau về độ đục và độ kiềm. Nước có độ kiềm và độ đục cao là nước dễ xử lý vì đã có sẵn bông. Nước có độ đục cao và độ kiềm thấp phải bổ xung vôi vào để tăng độ kiềm và tối ưu sự đồng tụ. Nước có độ đục và độ kiềm thấp sẽ khó xử lý, đòi hỏi phải hiệu chỉnh độ kiềm và liều sử dụng cao các chất đa điện li có khối lượng phân tử lớn. Thêm phèn nhôm sẽ làm giảm pH của nước.

Bảng 7.1. Chất đồng tụ và trợ đồng tụ sử dụng cho xử lý độ đục

Loại nước	Đặc tính nước	Phèn nhôm	Sắt sunfat	Đa điện cực
A	Độ đục cao > NTU Độ kiềm cao > 250 mg/l HCO_3^- (dễ xử lý)	Hiệu quả nếu pH từ 5-7	Hiệu quả nếu pH từ 5-7	Không cần
B	Độ đục cao Độ kiềm thấp < 50 mg/l HCO_3^-	Hiệu quả nếu pH từ 5-7 + vôi	Hiệu quả nếu pH từ 5-7 + vôi	Không cần
C	Độ đục thấp Độ kiềm cao	Chất đa điện li Cần trợ giúp	Chất đa điện li Cần trợ giúp	Cần thiết
D	Độ đục thấp < 1 NTU Độ kiềm thấp < 50 mg/l HCO_3^- (khó xử lý)	Chỉ có thể khi sử dụng vôi và chất trợ đồng tụ	Chỉ có thể với vôi và chất đa điện li	Cần thiết

Ví dụ 7.2.

Xác định lượng phèn nhôm, vôi và chất trợ đông tụ cần thiết sử dụng hàng ngày để đông tụ dòng chảy 200 l/s. nếu như jar test cho biết sự đông tụ tối ưu xảy ra trong 1 lit nước sử dụng 3 ml của dung dịch phèn nhôm 10 g/l ; 1,8 ml của dung dịch huyền phù vôi 5 g/l và 0,2 mg/l của chất đa điện li.

Giải:

Tốc độ chảy hàng ngày: $200 \times 60 \times 60 \times 24 = 17,28 \times 10^6$ lit

Lượng phèn nhôm cần thiết: $3 \text{ ml của } 10 \text{ g/l} = 30 \text{ mg/l} \times 17,28 \cdot 10^6 \text{ l} = 518,4 \text{ kg/ngày.}$

Lượng vôi cần thiết: $1,8 \text{ ml của } 5 \text{ g/l} = 9 \text{ mg/l} \times 17,28 \cdot 10^6 \text{ l} = 155,5 \text{ kg/ngày}$

Lượng chất đa điện li cần thiết = $0,2 \text{ mg/l} \times 17,28 \cdot 10^6 \text{ l} = 3,46 \text{ kg/ngày}$

Hạ tầng cho tạo bông và đông tụ

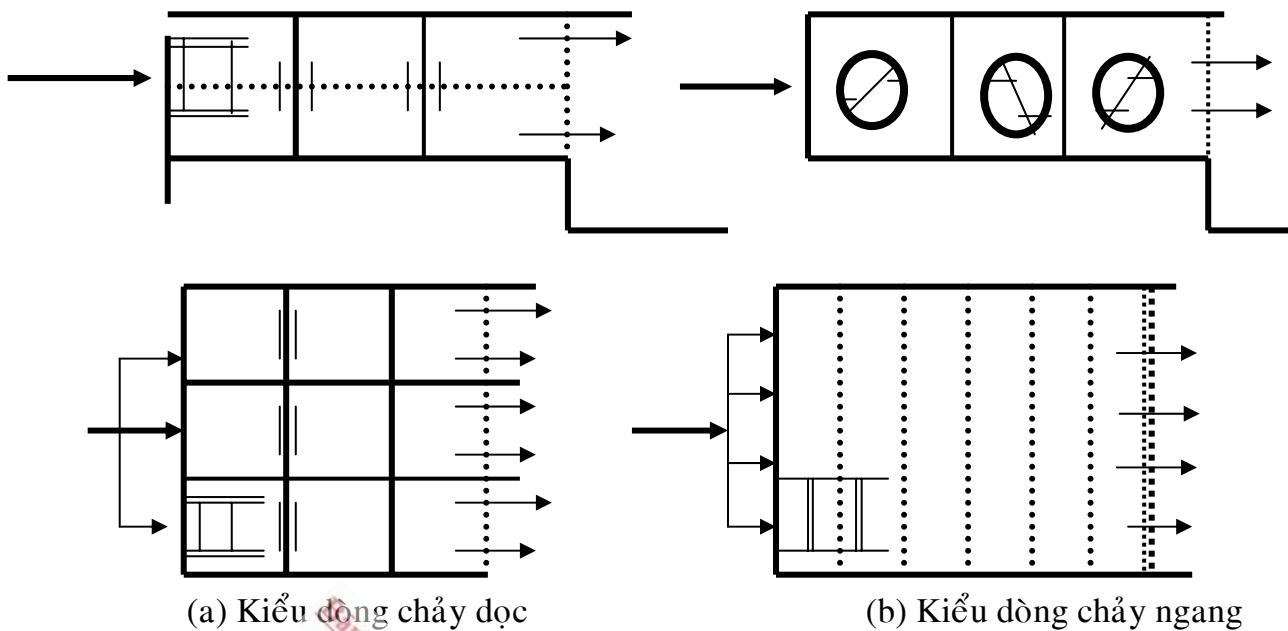
Cơ sở hạ tầng của nhà máy xử lý nước yêu cầu để tạo bông đông tụ bao gồm:

- Bộ phận trộn nhanh và đo liều chất đông tụ.
- Bộ phận đo liều và bể chuẩn bị chất đa điện li.
- Bể tạo bông.

Bộ phận trộn nhanh chất đông tụ: các cấu hình kiểu bể hoặc kiểu ống được sử dụng để bơm chất đông tụ và quy trình trộn nhanh trong thời gian ngắn từ 20 – 60 giây. Môi trường dịch chuyển cao có thể là nhảy thuỷ lực, phun phản lực, trộn cánh quạt, trộn bằng cách khuấy hoặc kết hợp

Bộ phận trộn chất đa điện li: chất đa điện li được chuẩn bị trong bể trộn để đạt được nồng độ thích hợp, sau đó được thêm vào trong quá trình xử lý ở khoảng cách ngắn phía dưới dòng chảy của bộ phận trộn nhanh chất đông tụ.

Bể tạo bông: trước khi đi đến giai đoạn này nước đang được đông tụ và các vi hạt bông được tạo thành. Mục đích của quá trình này là cho các vi hạt bông tập trung lại và tạo ra bông lớn. Thời gian lưu khoảng từ 20 – 60 phút gấp 50 lần lớn hơn thời gian trộn trong bể tạo bông và lắc nhẹ để cải thiện sự đồng đều của hỗn hợp. Quá trình trộn trong bể tạo bông không được nhanh vì dễ phá vỡ các vi hạt bông. Bể đông tụ được tiểu chuẩn hóa theo một trong hai kiểu, hoặc là kiểu dòng chảy dọc (thủy lực) hoặc dòng chảy ngang (cơ học) *Hình 7.5.*



Hình 7.5. Bể tạo bông.

Ví dụ 7.3

Xác định kích thước bể của bể tạo bông dòng chảy dọc đồng nhất về độ sâu để xử lý $36400 \text{ m}^3/\text{ngày}$. Thời gian lưu là 50 phút. Giả sử độ rộng của bể là 25 m chia thành 5 ngăn bằng nhau bằng tường bê tông.

Giải:

$$\text{Thể tích bể } V = \frac{36400}{24} \times \frac{50}{60} = 1264 \text{ m}^3$$

$$\text{Diện tích phần chiều dài của bể } A = \frac{1264}{25} = 50,5 \text{ m}^2$$

$$\text{Chiều dài} \times \text{độ sâu} = 50,5 \text{ m}^2$$

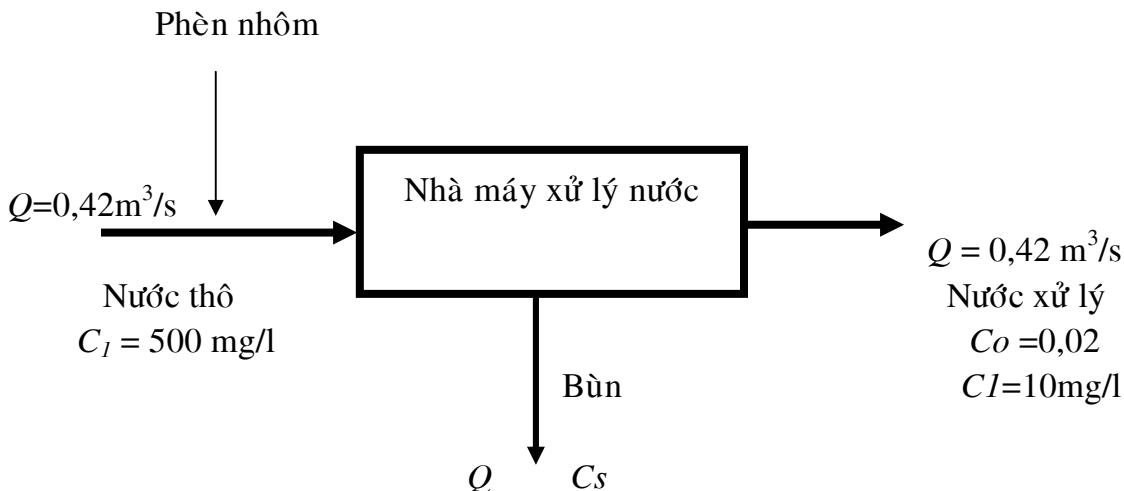
Các ô trong bể có tiết diện tương đương nhau: $5\text{m} \times 5\text{m}$ (độ sâu = 5 m)

$$\text{Do vậy chiều dài bể} = \frac{50,5}{5} = 10,1\text{m}$$

$$\text{Kích thước bể} = \text{chiều dài} \times \text{chiều rộng} \times \text{độ sâu} = 10,1\text{m} \times 5\text{m} \times 5\text{m}$$

Ví dụ 7.4

Một nhà máy xử lý nước bao gồm các đơn vị sau đây: đồng tụ, tạo bông, sa lăng, lọc và khử trùng. Nồng độ chất rắn lơ lửng của nước chưa xử lý bằng 500 mg/l . Nhà máy xử lý $36400 \text{ m}^3/\text{ngày}$. Phèn nhôm $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O]$ sử dụng làm chất đồng tụ với liều sử dụng là 50 mg/l . Tính lượng bùn rắn tạo ra hàng ngày nếu như phản ứng hoàn toàn của phèn nhôm thành nhôm hydroxit xảy ra và 98% tổng chất rắn được tách khỏi nước bằng sa lăng và lọc.



Giải:

Cân bằng vật chất đối với chất rắn lơ lửng:

$$\text{Tích lũy} = \text{Đầu vào} - \text{Đầu ra} + \text{Sinh ra trong hệ} - \text{Tiêu thụ trong hệ}$$

$$0 = \text{Đầu vào} - \text{Đầu ra} + 0 - 0$$

Do vậy: Đầu vào = Đầu ra

$$QC_I = QC_o + qC_s$$

$$QC_s = Q(C_I - C_o) = 0,42 \times 490 \times 10^3 \text{ mg/s} = 206 \text{ g/s}$$

Cân bằng vật chất tỷ lượng của phèn nhôm



Nghĩa là 594 g phèn nhôm cho 156 g nhôm hydroxit (bùn).

1 g phèn nhôm cho 0,26 g bùn.

$$\text{sử dụng } 50 \text{ mg/l phèn nhôm} = 50 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$$

$$= 50 \times 10^{-3} \times 0,42 \text{ mg/s} = 21 \text{ g/s}$$

$$21 \text{ g/s phèn nhôm} \rightarrow 21 \times 0,26 \text{ g/s của bùn} = 5,46 \text{ g/s}$$

Do vậy:

$$\text{Tổng chất rắn} = \text{lượng chất lơ lửng lấy đi} + \text{bùn hidroxit nhôm}$$

$$= 206 \text{ g/s} + 5,46 \text{ g/s}$$

$$= 211,5 \text{ g/s}$$

$$= 18274 \text{ kg/ngày}$$

$$\text{Tổng bùn rắn} = 18,3 \text{ tấn ngày.}$$

Cơ sở hạ tầng để đóng rắn đối với các phần tử tạo bông

Sự đóng rắn của các phần tử tạo bông (sa lăng hoặc làm trong) tạo ra một lượng bùn trong quá trình đóng tụ. Để lấy bùn ra ngoài, có hai phương pháp chủ yếu đưa ra trong Hình 7.6a, 7.6b và Hình 7.7. Có thể tách riêng hai bể tạo bông và sa lăng

với nhau hoặc chỉ sử dụng một bể cho cả hai mục đích. Trong trường hợp tách riêng biệt hai quá trình đồng tụ / sa lắng, bể tạo bông chảy một cách bình thường vào bể sa lắng và do vậy hai bể thường có cùng độ rộng (chỉ đối với bể hình chữ nhật)

Thiết bị làm sạch lớp bùn dòng chảy bên trên

Nước đi vào bể ở phía đáy được phân bố qua một loạt đường ống đục lỗ nằm gần ở đáy. Cần thiết phải rung động để tạo ra bông có hiệu quả bằng cách tạo dòng xoáy gây bởi dòng nước chảy phía dưới trợ giúp trong trường hợp đáy bể bằng bởi một thiết bị được thiết kế đặc biệt để tạo ra điều kiện dòng chảy bất thường. Dòng nước đồng tụ phía trên chảy qua vùng bùn lơ lửng để có thể tiếp xúc thêm và tụ tập các phần tử bông. Lớp trên cùng của vùng này được kiểm soát bởi một vùng tĩnh tạo ra gradien mật độ gây cho bùn chảy theo hướng vào trung tâm tập trung bùn có dạng hình nón. Bùn được rút ra một cách đều đặn để đảm bảo lớp bùn được duy trì ở mật độ thích hợp và lớp bùn tạo ra có độ dày tối ưu, bằng cách như vậy sẽ giảm được lượng nước thải. Khi dụng cụ làm sạch bùn làm việc tới một năng lực hoặc vượt quá khả năng của nó, mức trên cùng của lớp bùn có khả năng bị nâng lên và một ít nước với bông có thể bị gạt theo nước sạch. Điều này cực kỳ không thích hợp khi bông chứa Al(OH)_3 . Nhà máy vượt quá công suất thường gấp phải vấn đề này.

Tốc độ sa lắng của các phần tử :

$$V_s = \frac{g}{18\mu} (\rho_p - \rho_w) d^2$$

Tốc độ dòng chảy vào phía trên :

$$V_i = \frac{Q}{A_p}$$

trong đó: Q = tốc độ dòng chảy vào
và A_p = diện tích mặt phẳng

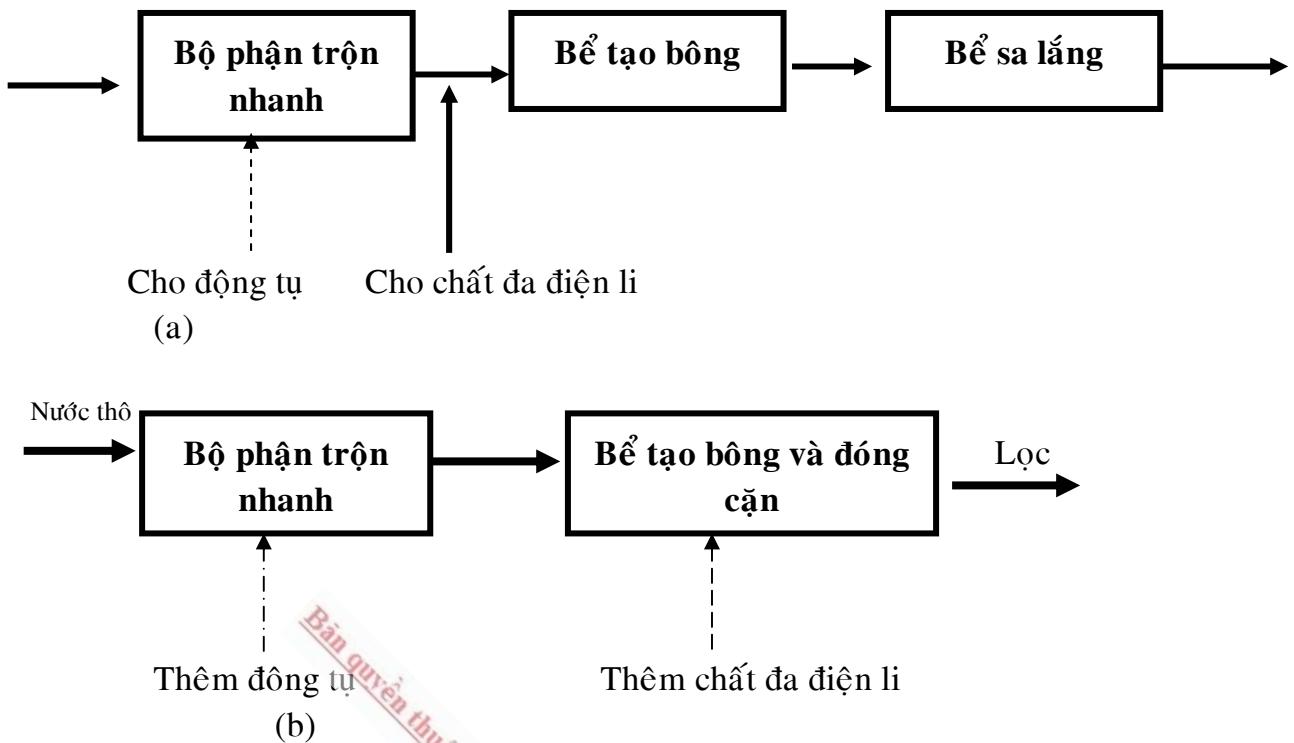
Trong giới hạn :

$$V_s = V_i$$

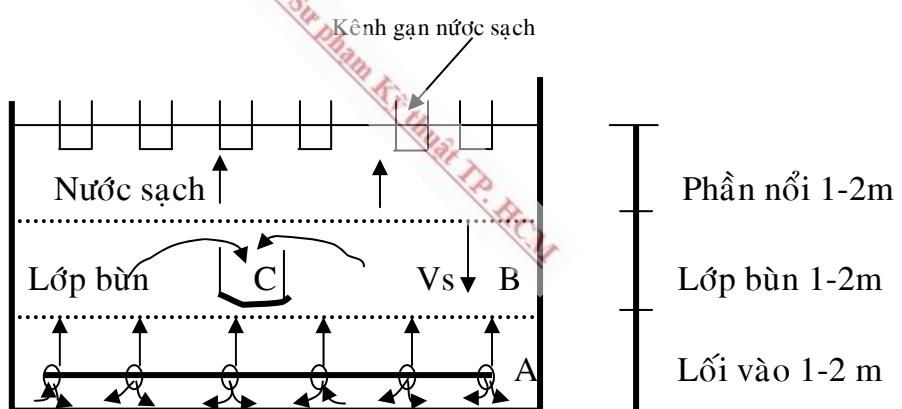
vậy :

$$V_s = \frac{Q}{A_p}$$

Các phần tử sẽ được làm sạch chỉ khi nếu tốc độ sa lắng vượt quá tốc độ dòng chảy.



Hình 7.6. Sơ đồ xử lý nước (a): Mỹ, (b): Anh



- A- lối vào
- B- lớp bùn
- C- vùng lấy bùn
- V_s - tốc độ sa lắng
- V_I - tốc độ dòng chảy bề mặt chảy vào

Hình 7.7. Sơ đồ làm sạch lớp bùn dòng chảy bề mặt – đáy bằng.

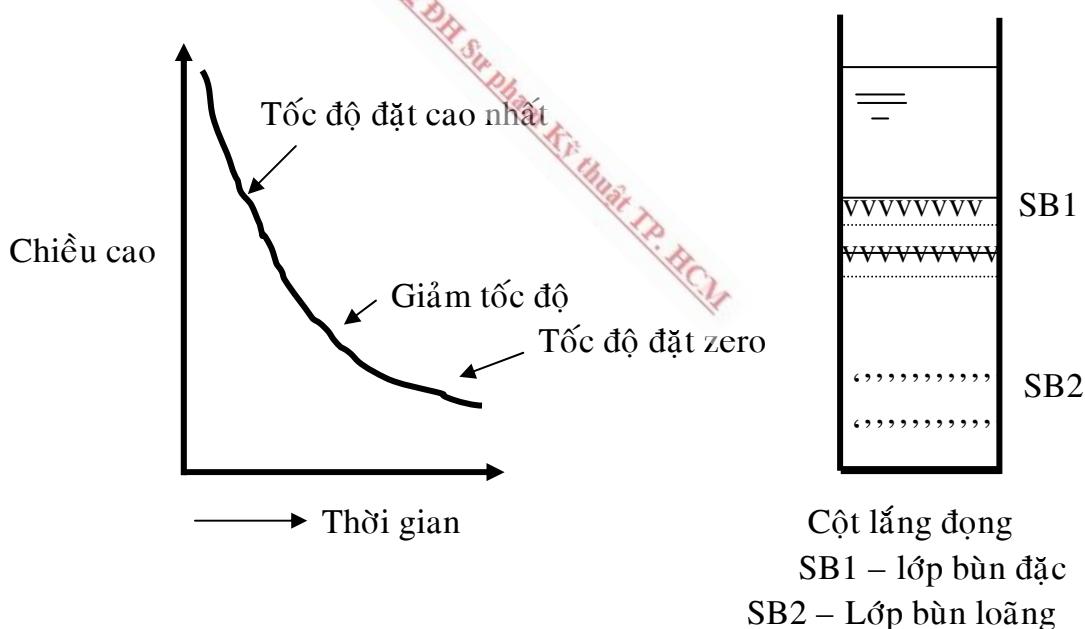
7.3. PHƯƠNG PHÁP LỌC

Lọc là một quá trình cho nước qua môi trường nhiều lõi với sự mong muốn nước lọc có chất lượng tốt hơn dòng nước chảy vào. Môi trường lọc có thể là cát. Lọc chậm bằng cát được công nhận với sự cải thiện chất lượng thẩm mỹ của nước và cũng làm sạch chất gây bệnh (pathogens).

Có nhiều hệ thống lọc và được phân loại như sau:

- Trọng lực, áp suất
- Nhanh, chậm hoặc lọc tốc độ thay đổi.
- Lọc bánh hoặc lọc sâu

Lọc trọng trường là quá trình nước đi qua phin lọc nhờ trọng lực. Lọc áp suất thường chứa trong bình mà nước được cho qua môi trường lọc dưới áp suất. Lọc cát chậm thường chảy với vận tốc 0,1 tới 0,2 m / giờ, trong khi lọc cát nhanh tốc độ chảy thường từ 5- 20 m/ giờ. Lọc bánh là quá trình lọc chậm như lọc cát chậm nhưng ở đây bánh lọc ~~được~~ xây dựng trên bề mặt lọc (lớp tiếp xúc không khí/ cát) và lọc qua bề mặt bởi hai cơ chế vật lý và sinh học. Lọc sâu là hầu hết độ sâu của môi trường lọc hoạt động trong quá trình lọc và chất lượng dịch lọc được cải thiện theo độ sâu (*Hình 7.8*).



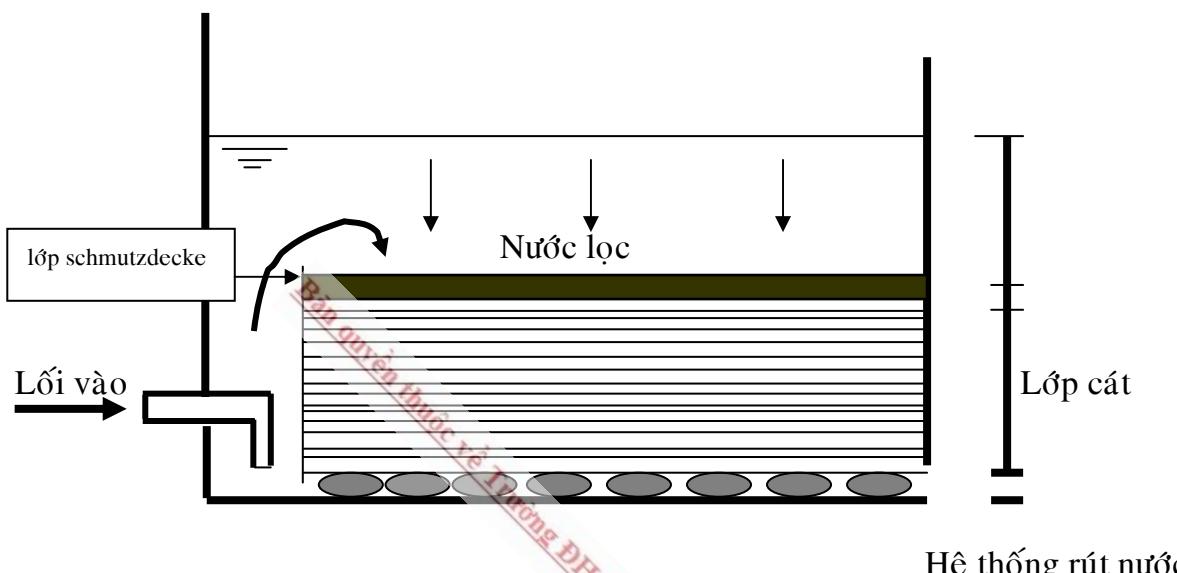
Hình 7.8. Hệ thống lọc

7.3.1. Lọc cát chậm

Sơ đồ lọc cát chậm đưa ra trong *Hình 7.9*. Cấu trúc điển hình của lọc cát chậm là một cái hộp hở bằng xi măng hình chữ nhật bao gồm:

- Lớp nước trên bề mặt
- Lớp cát mịn, ở dưới được đỡ bằng một lớp sỏi mỏng
- Cấu trúc lối vào và lối ra

Cấu trúc lối vào cho phép nước chảy trên lớp schmutzdecke mà không làm hỏng nó. Lớp này ở trên cùng của lớp cát chứa các vi sinh vật đang sống hoặc đã chết. Cấu trúc lối vào cũng được thiết kế để rút nước đục trong quá trình làm sạch, cho nước chảy qua cát lọc với thời gian lưu khoảng vài giờ đối với nước thô. Lớp lọc thường là cát mịn có kích thước từ 0,15 – 0,3 mm với hệ số đồng nhất không lớn hơn 2.



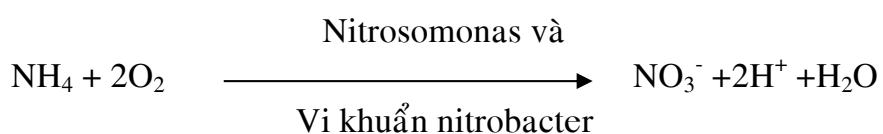
Hình 7.9. Lọc cát chậm

7.3.2. Cơ chế lọc và vận hành

Làm sạch chất bẩn chủ yếu ở lớp schmutzdecke. Cơ chế lọc là cơ chế vật lý và sinh học. Kích thước hạt cát tối ưu khoảng 0,2 mm và như vậy nó giữ lại có hiệu quả tất cả các phần tử có kích thước lớn hơn 0,02 mm. Tỷ lệ làm sạch chất bẩn phụ thuộc vào độ dày của lớp lọc các phần tử Cyst có kích thước từ 7-12 µm có thể làm sạch 96,8%. Lọc cát chậm ít thay đổi được màu của nước; chỉ làm giảm độ đục gây bởi các hạt rất mịn khoảng 25 %. Lọc cát chậm thường vận hành liên tục khoảng từ 2-6 tháng. Để sử dụng lại chỉ cần vét lớp bùn và bắt đầu lọc lại sau hai ngày.

7.3.3. Lọc trọng lực nhanh

Lọc trọng lực nhanh (RGF) được sử dụng để lọc nước đồng tụ hóa học và tạo ra nước sinh hoạt có chất lượng cao. Tách các phân tử lơ lửng bằng phương pháp vật lý đơn giản, một số hoạt động sinh học phân huỷ amoni thành nitrat như phản ứng nitrat hóa:



Cơ chế tách vật rắn trong lọc là sự kết hợp của sa lăng, sức căng, đính chặt và hút lẫn nhau. Các phần tử có kích thước nhỏ hơn không gian khe hở giữa các hạt cát được tách ra. Hệ thống lọc vận hành liên tục khoảng từ 2- 6 tháng. Làm sạch hệ thống lọc có thể sử dụng bằng cách rung cơ học hoặc nén khí khi cho dòng nước sạch chảy từ phía dưới lên trên bề mặt.

Lọc trọng lực nhanh có thể có các kiểu môi trường lọc:

- Môi trường đơn, thường là cát hoặc than anthracit
- Môi trường kép, thường là cát và than anthracit
- Đa môi trường, thường là cát, sỏi và anthracit

Bảng 7.2 đưa ra các đặc trưng môi trường trong phương pháp lọc trọng lực nhanh.

Bảng 7.2. Các đặc tính của môi trường lọc trọng lực nhanh

Kiểu môi trường	Môi trường	Độ sâu (m)	Kích thước hiệu dụng (mm)	Hệ số đồng nhất	Tốc độ lọc (m/h)
Đơn	Cát hoặc anthracit	0,7 0,7	0,6 0,7	< 2 < 2	10 10
Kép	Anthracit và cát	0,6 0,15	1,0 0,5	< 2 < 2	
Đa	Anthracit, cát và sỏi	0,5 0,2 0,1	1,0 0,5 0,2	< 2 < 2 < 2	12 15

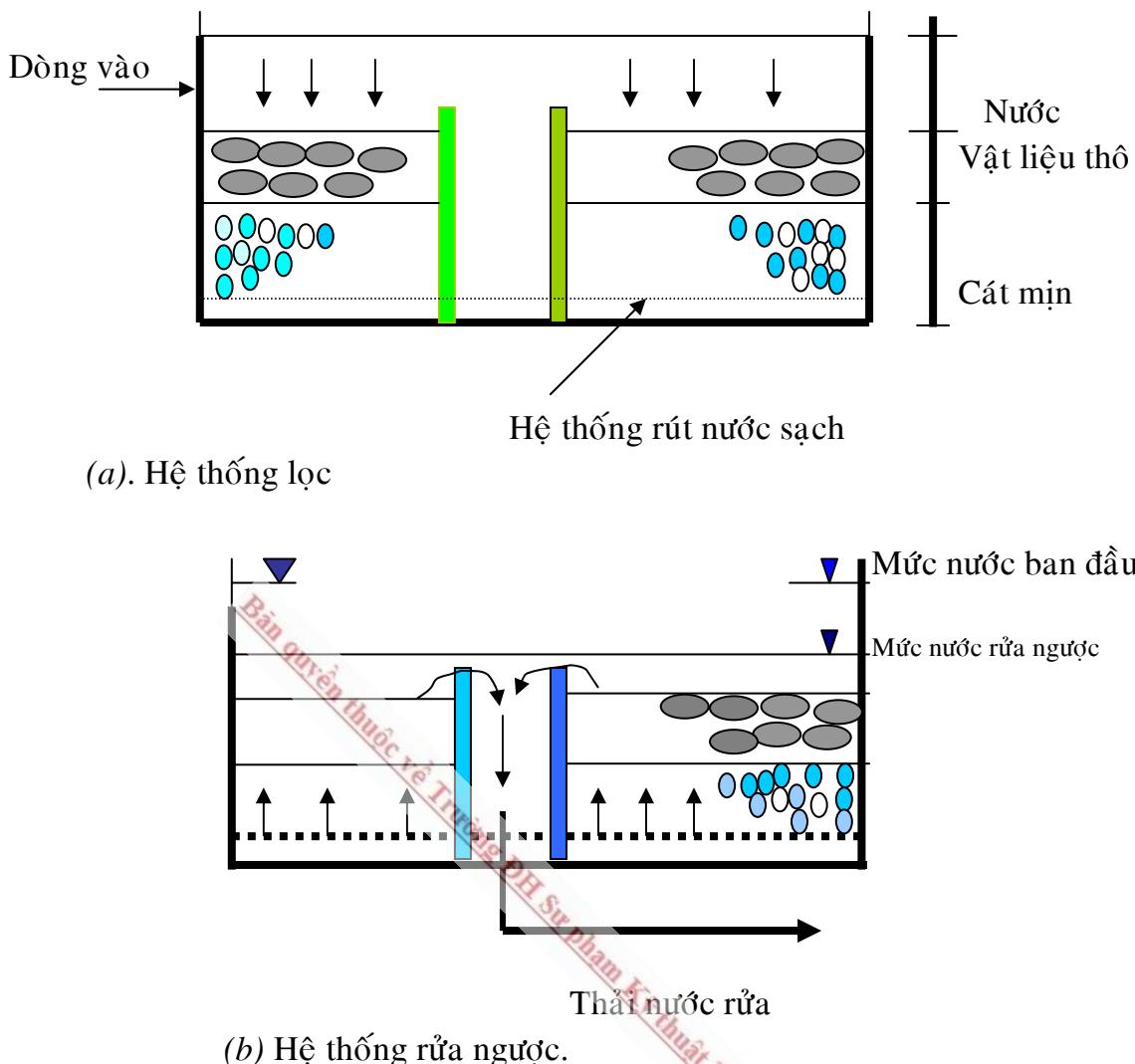
Hình 7.10a và 7.10 b là sơ đồ lọc trọng lực nhanh, lọc từ trên xuống dưới và rửa từ dưới lên trên. Lọc được thực hiện theo nguyên lý thủy lực và phương trình Darcy – Weisbach và Rose được sử dụng để thiết kế đơn vị lọc. Tốc độ rửa ngược thường là $> 0,3$ m/phút và nhỏ hơn $10D_{60}$ đối với cát và ít hơn $4,7 D_{60}$ đối với than anthracit; D_{60} là 60 % kích thước (mm). Tốc độ chính là tính linh động của lớp lọc .

$$V_f = V_t \times f^{4,5} \quad (7.8)$$

trong đó: V_f = tốc độ linh động tối thiểu

V_t = tốc độ tối môi trường rửa từ lớp lọc

f = trạng thái lõ.



Hình 7.10. Mô hình lọc nhanh

7.4. KHỬ TRÙNG

Khử trùng trong xử lý nước với mục đích tiêu diệt tất cả các vật chất sống trong nước.

Các quy trình xử lý nước như là đong tụ và lọc sẽ loại hơn 90% vi khuẩn và virut. Quá trình làm mềm nước bằng vôi cũng có thể tiêu trùng có hiệu quả nhờ pH cao. Tuy nhiên, chất lượng nước phải phù hợp với các tiêu chuẩn quy định và chống lại sự phát triển trở lại của vi sinh vật, bổ sung chất tiệt trùng là cần thiết. Các yêu cầu về chất tiệt trùng tốt là:

- Độc với vi sinh vật ở nồng độ dưới ngưỡng nồng độ độc đối với con người và cao hơn đối với động vật.
- Tốc độ tiêu diệt nhanh.
- Đủ bền để ngăn cản sự phát triển trở lại của sinh vật.

Tốc độ tiêu diệt vi sinh vật thường được xem là một phản ứng hóa học bậc nhất (định luật Chick).

$$\frac{dN}{dt} = -kN_t$$

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -kt$$

$$N_t = N_0 e^{-kt} \quad (7.9)$$

trong đó: N_t = số vi sinh vật ở thời gian t

N_0 = số vi sinh vật ở thời điểm zero

k = hằng số ~~tốc~~ độ đặc trưng kiểu chất tiệt trùng, vi sinh vật và các khía cạnh chất lượng nước của hệ.

Giai đoạn xác định tốc độ là ~~sự khuyếch tán chất diệt trùng vào tế bào của vi sinh vật~~. Điều này phải được hoàn tất trước khi nước đến được với người tiêu dùng. Ngay sau khi khử trùng, không phải là đã tiêu diệt được hoàn toàn vi sinh vật, vì N_t là số vi sinh giữ lại ở thời gian t , chỉ đạt tới zero khi thời gian tăng lên. Tuy nhiên vì N_0 nhỏ, nên 99,9 % vi sinh vật bị giết trong một thời gian thích hợp.

Dạng đường cong tiệt trùng đưa ra trong *Hình 7.8*. Các yếu tố sau đây có thể là nguyên nhân tiệt trùng có hiệu quả thấp :

- Độ đục
- Vi sinh vật kháng thuốc.
- Lượng vi sinh vật cao.
- Lắng đọng sắt và mangan
- Hợp chất oxi hóa.

Các virút có khả năng kháng thuốc cao hơn vi khuẩn và cần tăng nồng độ chất tiệt trùng và để thời gian kéo dài. Nước đục sinh ra các hạt keo, sắt và mangan lắng đọng có thể hấp thụ hết chất tiệt trùng. Các chất tiệt trùng sử dụng trong công nghiệp là:

- Clo dioxit
- Cloramin
- Ozon
- Bức xạ tử ngoại
- Khí clo

7.4.1. Clo dioxit

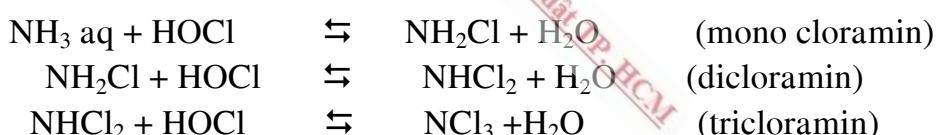
Theo lý thuyết clo dioxit có lực oxi hóa mạnh hơn 25 lần clo. Ở điều kiện bình thường, là một chất khí có màu vàng hoặc xanh vàng hoặc đỏ, hóa lỏng ở 10°C . Dung dịch trong nước không bền và bị phân huỷ, đặc biệt khi để ngoài ánh sáng. Khi nhiệt độ cao sẽ gây nổ, do vậy clo dioxit phải được điều chế ở gần nơi xử lý ngay sau khi sử dụng. Đặc tính của clo dioxit so sánh các đặc tính của clo có những khác biệt như sau :

- Không gây ra bất kỳ làm hỏng mùi vị của nước
- Tiệt trùng có hiệu quả trong khoảng pH rộng
- Tạo thành trihalogen metan (THM) không đáng kể
- Không phản ứng với amoni.

Ngược với các chất khử trùng khác, clo dioxit tạo thành các hợp chất vô cơ độc hại. Đã xác định được 50% ClO_2 sử dụng biến đổi thành clorit (ClO_2^-) và clorat (ClO_3^-), các chất này có thể gây ra methanoglobinemia ở trẻ em (giống như nitrat (NO_3^-), nếu nồng độ trong nước uống quá 0,1 mg/l).

7.4.2. Cloramin

Khi clo và amoni cùng có mặt trong nước, chúng phản ứng với nhau tạo thành sản phẩm cloramin. Ngược với clo tự do, cloramin ưa kết hợp với clo. Cloramin vô cơ bao gồm ba loại chất:

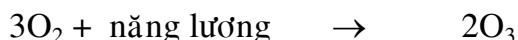


Các chất tạo thành là kết quả của sự kết hợp clo và amoni phụ thuộc vào một số yếu tố bao gồm tỷ lệ clo và amoni – nitơ, liều clo, nhiệt độ, pH và độ kiềm. Khi tỷ lệ cao của clo và amoni – nitơ đạt được, amoni bị oxi hóa thành khí nitơ hoặc lượng nhỏ nitrat. So sánh giữa cloramin và clo dioxit:

- Khử trùng ít hiệu quả hơn
- Có hiệu ứng làm lạnh
- Có hiệu ứng làm hỏng mùi và vị
- Hiệu quả sử dụng phụ thuộc vào pH; pH thấp có hiệu quả
- Không phản ứng với vật liệu hữu cơ hoặc phenol
- Duy trì được lâu dài được sự phát triển lại của vi sinh vật trong hệ thống phân bố.

7.4.3. Ozon

Ozon là một khí màu xanh và có mùi khó chịu. Nó là một trong những tác nhân oxi hóa rất mạnh và được sử dụng trong xử lý nước. Ozon có thể được tạo ra trong trường điện cường độ cao từ oxy trong dạng sạch hoặc là ion hóa không khí khô sạch:



Vì ozon là chất hóa học không bền cho nên nó thường được sản xuất ngay trên nơi xử lý và sử dụng ngay lập tức. Năng lượng tiêu thụ từ 10 – 20 kWh cho mỗi một lượng ozon cần thiết để tạo ra một liều từ 1 – 5 g / m³. Do vậy giá thành sẽ cao hơn từ 2- 3 lần giá thành sử dụng chloramin. Ozon có khả năng bẻ gãy các phân tử lớn như là các hydrocacbon thơm nhiều vòng (PAH), Phenol và chlophenol. Tuy nhiên không phải tất cả các hợp chất hữu cơ có thể bị khử hoặc thậm chí vô cơ hóa. Đặc tính tuyệt vời của ozon bao gồm:

- Hiệu ứng đặc biệt để giết virút
- Cải thiện màu và vị
- Biến đổi hầu hết các chất không phân hủy thành chất dễ phân hủy
- Hiệu ứng với vi hạt bông
- Độc lập với khoảng pH rộng
- Vi sinh vật mau phát triển lại
- Tạo thành một số hợp chất độc
- Không để lại tàn dư.

7.4.4. Bức xạ tử ngoại

Chiếu xạ với bức xạ UV là một phương pháp đầy hứa hẹn trong khử trùng nước. Phương pháp này tiêu diệt có hiệu quả đối với vi sinh vật và virut. Ánh sáng UV có bước sóng từ 200 – 390 nm, vùng hiệu quả nhất để tiêu diệt trùng rất ngắn trong khoảng từ 250 – 280 nm. Tại vùng này ánh sáng UV bị hấp thụ bởi DNA của vi sinh vật làm biến đổi vật liệu di truyền đến mức chúng không thể kéo dài sinh sôi. Ánh sáng của vùng sóng này có thể được tạo ra bằng đèn hơi thủy ngân áp suất thấp, phát ra bức xạ với bước sóng là 254 nm.

Đặc trưng tiêu diệt trùng bằng UV bao gồm:

- Nước phải sạch (không đục) và chỉ một lớp nước mỏng
- Không có tàn dư
- Oxi hóa - quang hóa của các hợp chất có thể xảy ra
- Không có vấn đề mùi và vị
- Không sử dụng tác nhân hóa học.

7.4.5. Khử trùng bằng clo

Clo là một chất khí có màu vàng xanh độc hại với con người và động vật. Vì có độ hoạt động cao nên ít gấp Cl₂ tự do trong tự nhiên nhưng tạo thành nhiều hợp chất đặc biệt là NaCl.

Clo có thể hóa lỏng ở nhiệt độ phòng, do vậy có thể cất giữ và vận chuyển, clo là một tác nhân oxi hóa, tẩy trắng và tiệt trùng rất hiệu quả.



HOCl là axit hypochloric. Phụ thuộc vào pH của nước, HOCl có thể phân li thành hypoclorit (OCl⁻)



Axit hypochloric và ion hypoclorit đại diện cho ion clo tự do là chất tiệt trùng chủ yếu được sử dụng. Phân tử HOCl là hợp chất có hiệu quả nhất trong quá trình tiệt trùng. Hiệu dụng của nó gấp 80 lần ion OCl⁻. Hình 7.11 cho thấy sự phân li của HOCl như là hàm của pH. Ở pH < 5, cân bằng của phản ứng phân li HOCl dịch chuyển về phía trái, nghĩa là giá trị pH càng thấp thì lượng Cl₂ càng nhiều trong nước. Ở pH > 5, nồng độ OCl⁻ tăng lên cho đến khi đạt được 100 % ở pH = 10.

Vùng pH tối ưu để áp dụng khử trùng nằm trong khoảng từ 6 – 8.

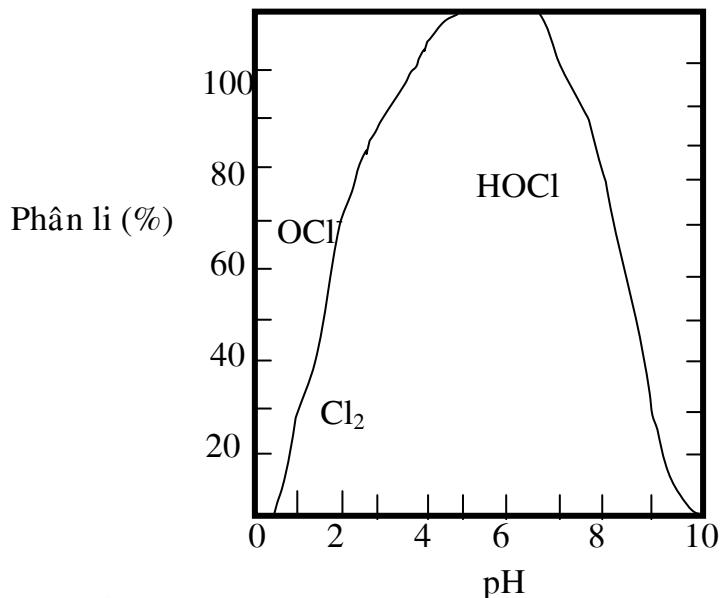
Cơ chế giết phatogen của Cl₂ có thể là:

- Thấm vào bên trong tế bào vi sinh vật với kết quả là khóa các enzym cần thiết.
- Phá vỡ lớp vỏ tế bào

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình là:

- Dạng hóa học clo
- pH
- Nồng độ
- Thời gian tiếp xúc
- Kiểu vi sinh vật
- Chất rắn lơ lửng
- Nhiệt độ

Hầu hết các hệ thống cung cấp sử dụng là hệ thống khí – dung dịch. Nghĩa là điều chế dung dịch clo từ khí clo và nước ngay tại nhà máy xử lý. Thay cho việc cho khí clo vào trong nước có thể sử dụng các hợp chất Ca(ClO)₂ hoặc NaClO₂ cho các cơ sở xử lý nước nhỏ.



Hình 7.11. Sự phân li của [HOCl] theo pH

Một lý do khác để chọn hypoclorit làm tác nhân khử trùng là nó an toàn hơn dùng khí clo. Clo là một khí độc và phải hết sức cẩn thận khi cất giữ khí này. Khi thoát ra ngoài không khí, khí clo sẽ bay rất thấp sát mặt đất và trải chậm ra xung quanh do vậy, ở những vùng có mật độ dân cư cao dùng hypoclorit có ưu thế hơn về mặt an toàn. Dung dịch hypoclorit trong nước có tính kiềm và như vậy là không thuận lợi trong khử trùng. Ngoài ra hợp chất $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ khó hòa tan, chứa khoảng 70 – 80 % lượng clo. Nó được sử dụng dưới dạng viên clo. Dung dịch NaClO_2 được sử dụng khá phổ biến. Dung dịch chứa 15 – 17 % clo và rất không bền, phân huỷ theo thời gian và khi để ngoài ánh sáng. Sử dụng hypoclorit có giá thành cao hơn sử dụng khí clo.

Đo chính xác lượng clo còn lại sau khi xử lý là một khâu quan trọng để sử dụng liều có hiệu quả khi khử trùng nước bằng khí clo. Lượng clo còn lại sau khi tiệt trùng tối thiểu phải bằng 0,1 mg/l. Mức cực đại không được vượt quá 0,3 mg/l (trừ trường hợp đặc biệt có thể cao tới 0,6 mg/l nhưng chỉ sử dụng trong thời gian ngắn).

Phương pháp sử dụng để tối thiểu lượng clo là đo thế oxi hóa. Mục đích là sử dụng lượng clo nhỏ nhất có thể khử trùng hoàn toàn, và tránh được các phản ứng khác không thuận tiện, nghĩa là màu và mùi của clo và tạo thành các hợp chất không thích hợp. Thế oxi hóa khử được xác định bằng phương trình Nenst :

$$E = E^0 + RT / nF \ln(\text{Ox}) / (\text{Red}) \quad (7.10)$$

E = thế oxi hóa khử

E^0 = thế áp điện cực hydro tiêu chuẩn

R = hằng số khí

F = hằng số Faraday

n = số electron dịch chuyển

Ox = nồng độ chất oxi hóa

Red = nồng độ chất khử

T = nhiệt độ tuyệt đối, K

Phương trình (7.10) cho biết sự phụ thuộc của thế oxi hóa khử vào nồng độ của cặp oxi hóa / khử. Điều này có nghĩa rằng nếu như một chất oxi hóa mạnh như oxy, clo... có mặt, thế khử là cao và dương. Nước ngầm không chứa oxy sẽ có giá trị âm. Thế oxi hóa khử trong nước có thể cho biết thông tin về khả năng khử trùng của nước. Giá trị thế oxi hóa khử thu được liên tục cho thông tin về số lượng vi sinh vật và giúp cho định liệu sử dụng clo. Nước có thế oxi hóa khử khoảng bằng 600 mV, không quan sát thấy vi khuẩn trong nước.

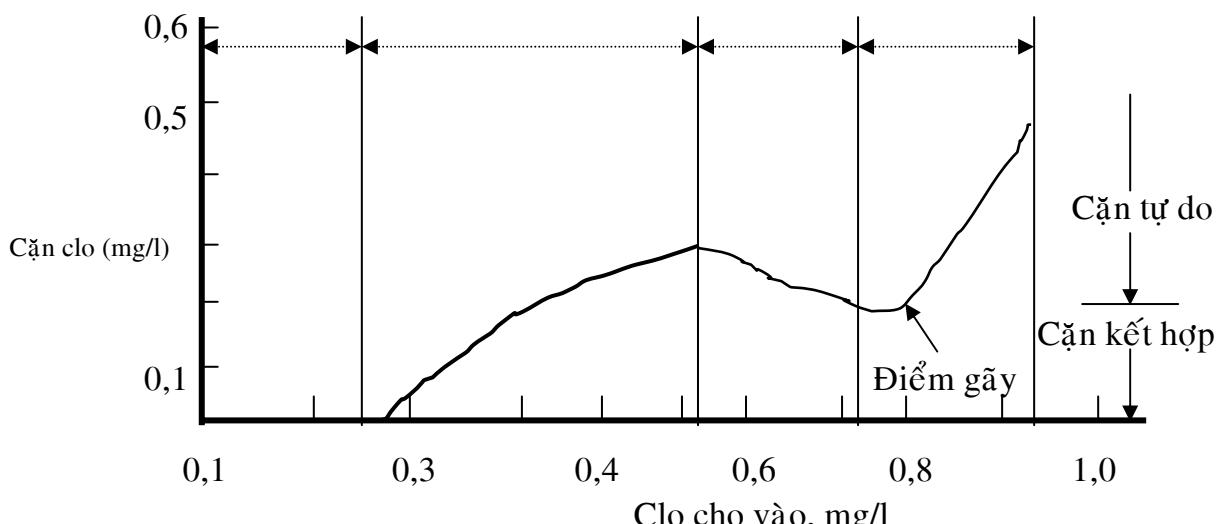
Vì tính hoạt động cao nên clo tác dụng với nhiều nguyên tố hóa học vô cơ và hữu cơ có mặt trong nước. Trong một số trường hợp, clo là tác nhân oxi hóa phá hủy các hợp chất này và được gọi là “điểm gãy” khử trùng bằng clo. Hình 7.12 đưa ra đường cong tổng quát của lượng clo cho vào theo lượng dư clo thu được trong quá trình đạt đến điểm gãy khử trùng bằng clo. Vật liệu oxi hóa (thậm chí một lượng nhỏ BOD) tiêu thụ clo trước khi nó thay đổi đến phản ứng tiệt trùng. Tại điểm gãy, các phản ứng này được hoàn tất và phản ứng khử trùng mới xảy ra. Thêm tiếp tục clo qua điểm gãy sẽ dẫn đến kết quả tăng tỷ lệ thuận lượng clo (hypoclorit không phản ứng).

Sản phẩm phụ của các chất hữu cơ oxi hoá bởi clo thường là những sản phẩm không mong muốn. Lượng nhỏ các hợp chất phenol phản ứng với clo tạo thành vấn đề màu và mùi. Clorophenol là hợp chất tạo thành do phản ứng của clo và phenol (mùi và vị y tế) với nồng độ thấp cỡ 1:200 vẫn có thể vẫn xác định được bằng mũi người.

Phản ứng quan trọng khác là sự tạo thành hydrocacbon halogen, bao gồm trihalogen metan (THM). Các sản phẩm phụ:

- Trihalogen metan
- Phenol clorinat
- Metan halogenat, etan và các ete
- Các hợp chất thơm đa nhân halogenat
- Aldehit và keton clorinat

Tất cả các sản phẩm này có thể gây bệnh ung thư và nguy hại đến đột biến gen.



Hình 7.12. Điểm gãy khử trùng bằng clo.

Ví dụ 7.5

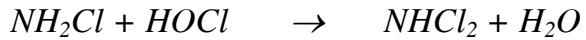
Để thu được căn tự do clo $0,5 \text{ mg/l}$, một liều 10 mg/l thêm vào bể xử lý nước $36400 \text{ m}^3/\text{ngày}$. Tính toán lượng Cl_2 và NH_3 cần thiết.

Giải:

Lượng Cl_2 đòi hỏi: $36400 \times 10 \times 10^{-3} \times 10^{-6} = 364 \text{ kg/ngày}$

Phản ứng tỷ lượng: $\text{NH}_3 + \text{HOCl} \rightarrow \text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$

1 mol NH_3 phản ứng với 1 mol HOCl tạo ra NH_2Cl (monochloramin). Tuy nhiên nếu liều áp dụng là 1:1 thì phản ứng sẽ tiếp tục tạo ra dicloramin :



Dicloramin không thích hợp cho mùi và vị của nước. Cho nên người ta hay áp dụng liều có tỷ lệ $\text{Cl}_2 / \text{NH}_3$ là 3: 1, hoặc 4: 1 để ngăn cản tạo thành dicloramin. Lượng NH_3 đòi hỏi là: $\approx 0,5 \text{ mg/l} \times 0,25 = 0,125 \text{ mg/l}$
 $= 36400 \times 0,125 \times 10^{-3} = 4,6 \text{ kg/ngày}$

Phương pháp khử trùng bằng clo trong hệ thống cấp nước có ý nghĩa liên quan đến khả năng khử trùng có hiệu quả tiêu diệt các vi sinh vật. Khí clo được phun vào bể hoặc đường ống với sự trộn nhanh ở sự hỗn loạn cao trong vài giây.

7.4.6. Khử trùng bằng Flo

Flo là nguyên tố vết trong tự nhiên nhưng phân bố lượng rất rộng trong nước. Nước ngầm có hàm lượng flo cao. Tuy nhiên, hầu hết nước bể mặt lượng flo là không đáng kể. Flo được cho vào nước dưới dạng:

- Natri florit, NaF
- Natri silicofluorit
- Axit Hydroflorit, HF

Hiện nay khử trùng bằng flo ít dùng và tuy thuộc vào từng nước trên thế giới.

7.5. XỬ LÝ BẰNG CÁC KỸ THUẬT OXI HÓA KHỬ, TRAO ĐỔI ION, HẤP PHỤ VÀ THẨM THẤU

Mục đích của các quá trình xử lý này là :

- Cải thiện chất lượng nước cao có thể chấp nhận được theo sự đòi hỏi của các ngành công nghiệp đặc biệt, như là đồ uống, dược phẩm.
- Để xử lý nước chứa các tác nhân hóa học đặc biệt hoặc vì ô nhiễm vi sinh vật tới mức tiêu chuẩn có thể chấp nhận, ví dụ làm sạch Fe và Mn, làm sạch tảo màu xanh, làm sạch các hợp chất hữu cơ đặc biệt.

Có khá nhiều kỹ thuật hóa học, vật lý và sinh học có thể sử dụng để đạt được các mục đích trên. Các kỹ thuật bao gồm:

- Tách sắt và mangan
- Trao đổi ion và hấp phụ ion vô cơ
- Hấp phụ các hợp chất hữu cơ
- Quá trình màng bao gồm thẩm thấu ngược
- Oxi hóa bao gồm cả oxi hóa học

7.5.1. Tách sắt và mangan

Sắt và mangan trong nước phân bố trong khoảng nồng độ rất rộng từ $\mu\text{g/l}$ đến mg/l và thường tồn tại với nhau, nhưng đôi khi chỉ có sắt và lượng mangan rất nhỏ. Sắt trong tự nhiên chiếm 4,7 % khối lượng lớp vỏ trái đất. Mangan phổ biến như cacbon và chiếm 0,08 % khối lượng vỏ trái đất. Hai nguyên tố sắt và mangan là những nguyên tố vi lượng cần thiết cho tất cả các sinh vật sống và lượng sắt cần thiết nhiều hơn mangan. Sắt đóng vai trò quan trọng trong sự tạo thành sắc tố máu đỏ. Mangan đối với động vật có vai trò hết sức quan trọng cho sự phát triển và chức năng của hệ thần kinh. Tuy nhiên, lượng dư của sắt và mangan cần phải được tách khỏi nước như những tạp chất khác và chúng có thể làm hư hỏng hệ thống phân phối nước.

Để hiểu biết tại sao sắt và mangan đi vào trong nước. Vì khuẩn sử dụng vật liệu hữu cơ làm thức ăn chuyển đổi thành CO₂ và H₂O. Để làm được điều này, vi sinh vật cần oxy, con đường dễ nhất để nhận oxy là lấy từ nước. Do vậy, nước dần dần mất oxy trên đường ngầm qua đất tới nước ngầm. sau khi sử dụng toàn bộ oxy trong nước vi sinh vật tìm kiếm nguồn oxy khác từ các oxit Fe₂O₃, và MnO₂. Do vậy sắt và mangan bị khử thành sắt (II) và Mn (II) và hòa tan trong nước; nước ngầm không chứa oxy được gọi là nước ngầm “khử”. Đặc tính của loại nước ngầm này là:

- Trong, không màu
- Có mùi, vị kim loại
- Không có oxy
- Thỉnh thoảng có mùi của H₂S

Khi nước “khử” tiếp xúc với không khí nó lấy oxy rất nhanh và Fe (II) bị oxi hóa sau một thời gian ngắn. Điều này có thể quan sát sự tạo thành các bông màu nâu sau đó kết tủa.

7.5.2. Các dạng sắt và mangan trong nước ngầm

Khi bị khử thành trạng thái oxi hoá +2, Fe và Mn có thể tạo thành hợp chất ion giống như là hydro cacbonat (bicacbonat), clorit, sunfat. Khi trong dạng ion, ion Fe (II) và Mn(II) lại bị dễ dàng bị oxi hóa bởi oxy. Trong sự có mặt của axit humic, Fe cũng có thể tạo thành phức bền, sắp xếp hình học phân tử lớn với nguyên tử trung tâm mang điện dương là Fe²⁺ hoặc Fe³⁺, bao quanh bởi các phối tử mang điện âm. Phức có độ bền rất cao.

Các dạng của sắt và mangan trong nước bề mặt

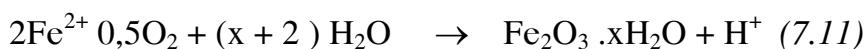
Hợp chất của Fe²⁺ không tìm thấy trong nước bề mặt. Sắt (Fe³⁺) có thể hòa tan trong nước bề mặt bởi tạo thành keo bao gồm các nhóm phân tử hydroxit sắt (III).

Các tính chất không thích hợp của sắt và mangan

Sắt là một nguyên tố không độc, nhưng không thích hợp về mặt thẩm mỹ làm cho nước có mùi khó chịu. Khi nước chứa nhiều sắt, nó gây ra những vết ố cho vải rất khó làm sạch. Thậm chí một lượng nhỏ của Fe và Mn cũng có thể tích lũy lượng lớn l้าง đọng trong hệ thống phân phối nước và có thể làm tăng lượng vi khuẩn sắt làm giảm thêm chất lượng nước bởi tạo ra độ nhớt với mùi khó chịu. Một số vi khuẩn khác cũng sử dụng bùn cát này để làm thức ăn và phát triển trong hệ thống phân phối nước.

Phương pháp chủ yếu để tách sắt từ nước là oxi hoá ion Fe²⁺ thành Fe³⁺ bằng cách sục khí, và lọc để tách kết tủa sắt.

Sự oxi hóa Fe²⁺ bằng oxy không khí tương đối chậm, Phản ứng hóa học như sau:



7.5.3. Quy trình làm sạch đối với nước có nồng độ sắt thấp

Nếu như lượng sắt trong nước tương đối thấp ($< 1 \text{ mg/l}$), tách sắt thường đạt được trong hệ thống lọc áp suất có chứa lớp cát đôi khi có kết hợp một lớp vật liệu đặc biệt như là “Polarit” hoặc một lõi sắt hoạt động như là chất xúc tác. Có thể sử dụng đá dolomit “Akdolit” thay cho cát như là môi trường lọc (chứa Ca/MgCO_3 và các oxit). Các vật liệu này có thể tách hiệu quả sắt có nồng độ thấp bằng cách kết tủa hydroxit sắt.

7.5.4. Quy trình tách sắt có nồng độ cao

Khi lượng sắt trong nước lớn ($> 10 \text{ mg/l}$) có thể sử dụng phương pháp đồng tụ trước khi lọc nhanh bằng cát. Tuy nhiên phương pháp này đòi hỏi thiết bị phức tạp và tốc độ lọc chậm. Phương pháp lọc nhiều lớp phin lọc với các vật liệu lọc khác nhau có thể đạt hiệu quả cao.

7.5.5. Tách sắt trong nước có đệm yếu

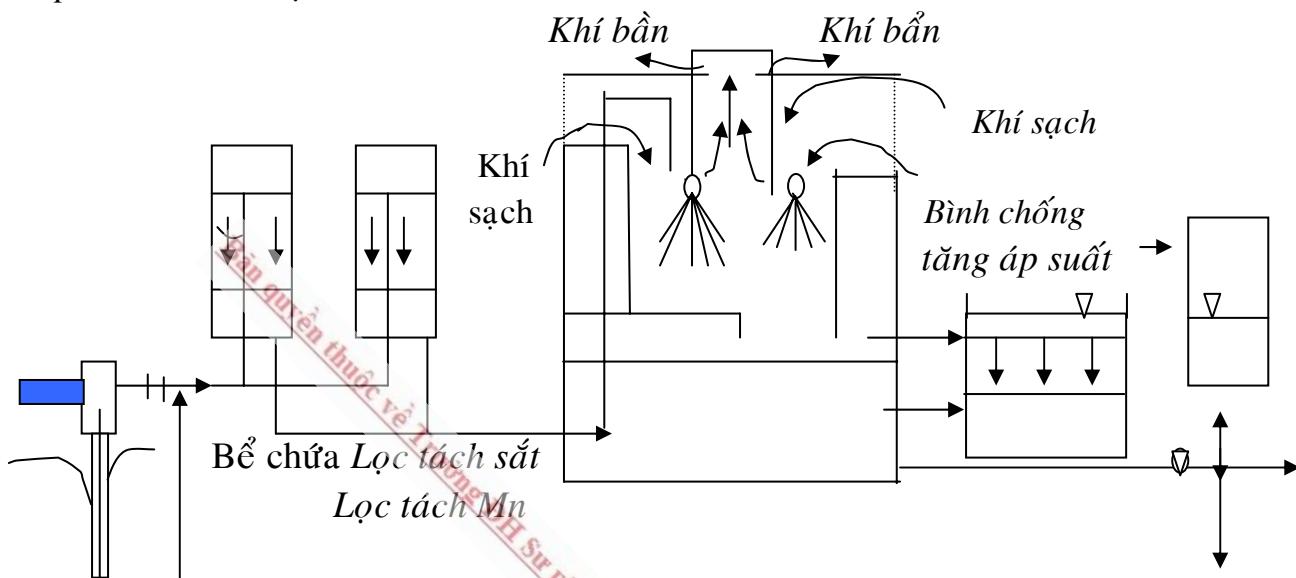
Nước được xem là khó tách sắt thường là nước có độ đệm yếu nghĩa là hàm lượng hydro cacbonat thấp. Sự tạo thành proton trong quá trình oxi hóa trong nước có đệm tốt không gây ra vấn đề gì, nhưng đối với nước có đệm thấp có thể bị axit hóa trong khi sục không khí vào nước, rất nhiều CO_2 bị mất, pH của nước tăng lên và sắt bắt đầu bị oxi hóa. H^+ sinh ra phản ứng với HCO_3^- tạo ra nhiều CO_2 hơn. Trong nước có đệm thấp, pH sẽ đạt được điểm dưới ở đó phản ứng dừng lại (tự ức chế). Bởi vì vẫn còn một lượng lớn ion Fe^{2+} còn lại, và cần thiết phải thêm oxy để cho phản ứng xảy ra hoàn toàn. Nhưng điều này sẽ không đúng vì sau khi thêm oxy, nó có thể làm mất bần ngay ion Fe^{3+} trong quá trình lọc. Lý do là tạo thành dung dịch keo ở đó khả năng làm kém bần có thể xảy ra khi vẫn còn lại đủ lượng ion Fe^{2+} . Sự đồng tụ xảy ra chỉ trong khoảng pH xác định và vùng pH trở nên hẹp hơn khi mà đệm bị giảm xuống. Ở trên và ở dưới vùng này dung dịch keo rất bền tồn tại cân bằng điện tích âm hoặc điện tích dương. Độ bền dung dịch keo cao đến mức có thể lọc qua một lớp lọc rất mỏng.

7.5.6. Tách mangan

Mangan tồn tại trong nước tự nhiên ở dạng ion Mn^{2+} . Không thể oxi hóa bằng cách sục khí trong khoảng pH bình thường, thậm chí lượng Mn tới 10 mg/l hoặc cao hơn. Oxi hóa Mn^{2+} có thể xảy ra khi pH được điều chỉnh từ 9 hoặc 10 trước khi sục khí, và lọc bằng vật liệu lọc chịu được kiềm. Quá trình oxi hóa Mn^{2+} phức tạp hơn quá trình oxi hóa Fe^{2+} . Mangan tồn tại ở nhiều trạng thái oxi hóa khác nhau (II, III, IV trong tự nhiên và V, VI, VII trong sản phẩm nhân tạo). Để làm sạch Mn, trong thực tế, phương pháp thích hợp là thêm dung dịch KMnO_4 như là tác nhân tác dụng trước khi lọc mà không thay đổi pH. Giá trị định lượng tỉ lượng là 1,9 kg

KMnO₄ / 1 kg Mn thường tìm được là quá cao (hoặc quá thấp), phụ thuộc vào quá trình khử và oxi hóa xảy ra đồng thời. Cho lượng KMnO₄ vào nước trong thời gian từ 3 ngày đến 1 tháng trước khi tách Mn được tiến hành. Mô hình tách sắt và mangan đưa ra trong *Hình 7.13*.

Tháp thải CO₂ và sục khí



Giếng khoan

Đường vòng làm giàu oxi

Hình 7.13. Sơ đồ nhà máy xử lý nước ngầm để tách sắt và mangan

7.5.7. Làm mềm nước bằng kết tủa hóa học

Độ cứng của nước gây ra bởi sự có mặt của bất kỳ kim loại đa hóa trị nhưng chủ yếu là Ca²⁺, Mg²⁺ và nhỏ hơn là Fe²⁺ và Mn²⁺. Độ cứng toàn phần thường được tính dựa trên nồng độ Ca²⁺ và Mg²⁺, có đơn vị mg/l theo CaCO₃. Độ cứng kết hợp phổ biến với nước ngầm hơn là nước bề mặt. *Bảng 7.3* đưa ra thang đo phân loại độ cứng của nước

Bảng 7.3. Độ cứng của nước

Độ cứng (mg/l CaCO ₃)	Mô tả
0 – 75	Mềm
75-150	Cứng trung bình
150 – 300	Cứng
> 300	Rất cứng

Các đặc tính của nguồn nước sẽ quyết định trước quá trình làm mềm. Bốn quá trình là:

- Quá trình bón vôi một giai đoạn được sử dụng khi nước thô có độ cứng Ca^{2+} cao và độ cứng Mg^{2+} thấp và không có độ cứng cacbonat.
- Quá trình thêm sô đa kiềm – vôi được sử dụng khi nước thô có độ cứng Ca^{2+} cao và độ cứng Mg^{2+} thấp và có một ít độ cứng không cacbonat.
- Quá trình kiềm sô đa – vôi dư được sử dụng khi nước thô có độ cứng Ca^{2+} cao và độ cứng Mg^{2+} cao và có độ cứng không cacbonat.

Ví dụ 7.6

Phân tích nước ngầm cho biết chất lượng nước sau đây. Xác định liệu của vôi nếu như làm mềm bằng vôi trực tiếp được sử dụng:

$$\text{PH} = 7,5$$

$$\text{Ca}^{2+} = 150 \text{ mg theo } \text{CaCO}_3$$

$$\text{Mg}^{2+} = 20 \text{ mg/l theo } \text{CaCO}_3$$

$$\text{Độ kiềm} = 200 \text{ mg/l theo } \text{CaCO}_3$$

Giải:

Liệu của vôi = nồng độ axit cacbonic + độ cứng canxi cacbonat

Nồng độ bicacbonat :

$$[\text{HCO}_3^-] = 200 \times \frac{61}{50} \times 10^{-3} \times \frac{1}{61} \\ = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Các hằng số phân li của axit cacbonic ở 10^0C

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{\text{H}_2\text{CO}_3^*} \\ = 4,47 \times 10^{-7} \text{ mol/l ở STP}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} \\ = 4,8 \times 10^{-11} \text{ mol/l}$$

Tổng nồng độ các gốc cacbonic

$$C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$C_T = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{\alpha_1}$$

$$\text{Ở đây: } \alpha_1 = \frac{1}{1 + [H^+]/K_1 + K_2/[H^+]}$$

$$= \frac{1}{1 + 10^{-7,5}/(4,47 \times 10^{-7}) + (4,8 \times 10^{-11})/10^{-7,5}} = 0,93$$

$$C_T = \frac{4 \times 10^{-3}}{0,93} = 4,29 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$[H_2CO_3^*] = C_T - [HCO_3^-] - [CO_3^{2-}]$$

$$= 4,29 \times 10^{-3} - 4,0 \times 10^{-3} = 0,29 \times 10^{-3}$$

$$= 29 \text{ mg/l dưới dạng } CaCO_3$$

Do vậy liều của vôi là : Liều của vôi = $29 + 150 = 179 \text{ mg/l dưới dạng } CaCO_3$
 $= 179 \times 37/50 = 133 \text{ mg/l dưới dạng } Ca(OH)_2$

7.6. TRAO ĐỔI ION

Nước cứng ($>50 \text{ mg/l CaCO}_3$) chứa lượng dư cation Ca^{2+} và Mg^{2+} . Quá trình làm mềm nước nghĩa là làm giảm độ cứng nhưng không phải là loại bỏ nó, có thể tiến hành bằng cách trao đổi các cation canxi và magie với natri. Nếu như Na_2R là nhựa trao đổi ion natri (R là một gốc hữu cơ), quá trình làm mềm nước sẽ là:



Quá trình trao đổi ion là thuận nghịch và hướng của phản ứng phụ thuộc vào nồng độ và mức bão hòa của nhựa. Một đơn vị làm mềm nước bao gồm một lớp nhựa cao khoảng từ $0,5 - 2 \text{ m}$ với tốc độ chảy khoảng 4 l/s m^2 . Dung tích làm mềm của nhựa trao đổi thay đổi từ 100 đến 1500 eq/m^3 .

Ví dụ: 7.7

Zeolit tổng hợp có dung tích 400 eq/m^3 và tốc độ "lọc" 4 l/s.m^2 được sử dụng để làm mềm nước với tốc độ chảy 10 l/s và độ cứng 4 meq/l ($250 \text{ mg/l dưới dạng } CaCO_3$). Bề dày lớp nhựa là $1,5 \text{ m}$ và 85% tỉ lệ trao đổi sử dụng trước điểm dừng. Xác định đường kính của môi trường trao đổi và thể tích nước qua trước khi tái tạo lại nhựa, và cũng xác định lại thời gian tái tạo.

Giải:

$$\text{Diện tích: } Q/V = 10/4 = 2,5 \text{ m}^2$$

$$\text{Đường kính cột } \phi = 1,78 \text{ m}$$

$$\text{Thể tích lớp nhựa: } 1,5 \times 2,5 \text{ m}^2 = 3,75 \text{ m}^2$$

$$\text{Tổng dung tích: } 3,75 \times 400 = 1500 \text{ đương lượng}$$

$$\text{Dung tích trao đổi yêu cầu} = 85\% \text{ của } 1500 = 1275 \text{ đương lượng.}$$

$$\text{Thể tích nước qua trước khi tái tạo: } (1275/4) \times 10^3 = 318750 \text{ l}$$

Thời gian chạy liên tục giữa các lần tái tạo nhựa:

$$= 318750 / 4 = 79687 \text{ s} = 22,1 \text{ giờ.}$$

Quá trình trao đổi ion cũng được sử dụng để tách các cation không thích hợp khác như Ba, Sr, Ra và các anion : F⁻, NO₃⁻, SiO₄³⁻, CrO₄²⁻ v.vv..

7.7. HẤP PHỤ

Một số tạp chất có thể bị hấp phụ trên chất hấp phụ rắn. Hấp phụ bao gồm cả quá trình vật lý và hóa học tích lũy các chất ở bề mặt tiếp xúc giữa pha lỏng và pha rắn. Các chất hấp phụ sử dụng trong xử lý nước công nghiệp bao gồm:

- Than hoạt tính –PAC hoặc GAC
- Oxit nhôm hoạt hóa
- Keo sét
- Các hydroxit
- Nhựa hấp phụ

Than hoạt tính (PAC) được sử dụng khá phổ biến để hấp phụ các chất hữu cơ mà chúng gây ra các vấn đề về mùi, vị và vi sinh vật. Than hoạt tính được sử dụng để hấp phụ tảo thường gây ra mùi, vị và màu không thích hợp. PAC có thể cho vào nước dưới dạng dung dịch đặc hoặc trong giai đoạn đồng tụ trước khi lọc. Liều sử dụng từ 1 – 100 g/ m³. Khi dùng PAC nó tạo ra bùn và không thể tái tạo.

Than hoạt tính dạng hạt (GAC) thỉnh thoảng được sử dụng làm lớp lọc tinh sau khi lọc. GAC tạo ra nước có chất lượng cao và có thể giảm mức clo.

Đặc tính có ý nghĩa của PAC là mật độ lớn và khả năng lọc. Khả năng lọc nghĩa là nó thỉnh thoảng được loại khỏi lớp lọc cát tạo cho việc dễ dàng làm sạch lớp lọc. Mật độ lớn nghĩa là khối lượng tỷ lệ thuận với dung tích hấp phụ. Mật độ lớn càng cao thì có dung tích hấp phụ càng cao.

7.8. OXI HÓA HÓA HỌC

Oxi hóa hóa học là kết quả của phản ứng khi hai hoặc nhiều chất hóa học được thêm vào với mục đích làm tăng trạng thái oxi hóa của một chất. Các quá trình oxi hóa và khử xảy ra trong cùng một phản ứng. Để một chất hóa học tăng trạng thái oxi hóa (mất electron) chất hóa học khác phải giảm electron (đạt được electron). Phương trình sau đây biểu diễn xạ oxi hóa khử của Fe²⁺ và HOCl. Fe²⁺ bị oxi hóa :



Sắt tăng trạng thái oxi hóa từ +2 lên +3, nghĩa là mất 1 electron, clo bị khử từ Cl +1 tới -1. Nghĩa là nhận 2 electron, 2 nguyên tử sắt tương ứng với 1 nguyên tử clo bị khử.

Trong xử lý nước, oxi hóa tự nhiên xảy ra trong thể nước mỏ, như là hồ, đầm chứa và bể sa lăng.

Oxi hóa hóa học được sử dụng khá phổ biến trong xử lý nước. Phương pháp cổ truyền vẫn là dùng clo nhưng gần đây clo được thay bằng các tác nhân khác vì clo phản ứng với các hợp chất hữu cơ tạo thành THM. Các chất oxi hóa được sử dụng với mục đích sau:

- Oxi hóa sắt
 - Oxi hóa mangan
 - Loại bỏ màu
 - Cải thiện vị
 - Cải thiện mùi
 - Trợ giúp đông tụ
- Các chất thay thế clo
- Cloramin
 - Ozon
 - Permanganat kali
 - Clo dioxit

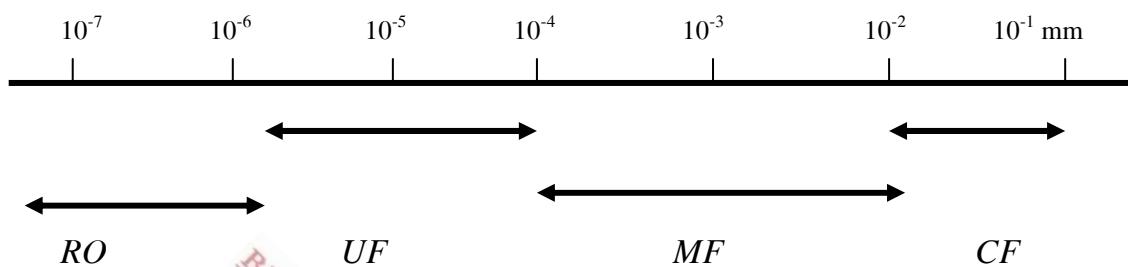
7.9 . KỸ THUẬT LỌC MÀNG

Các kỹ thuật lọc màng bao gồm:

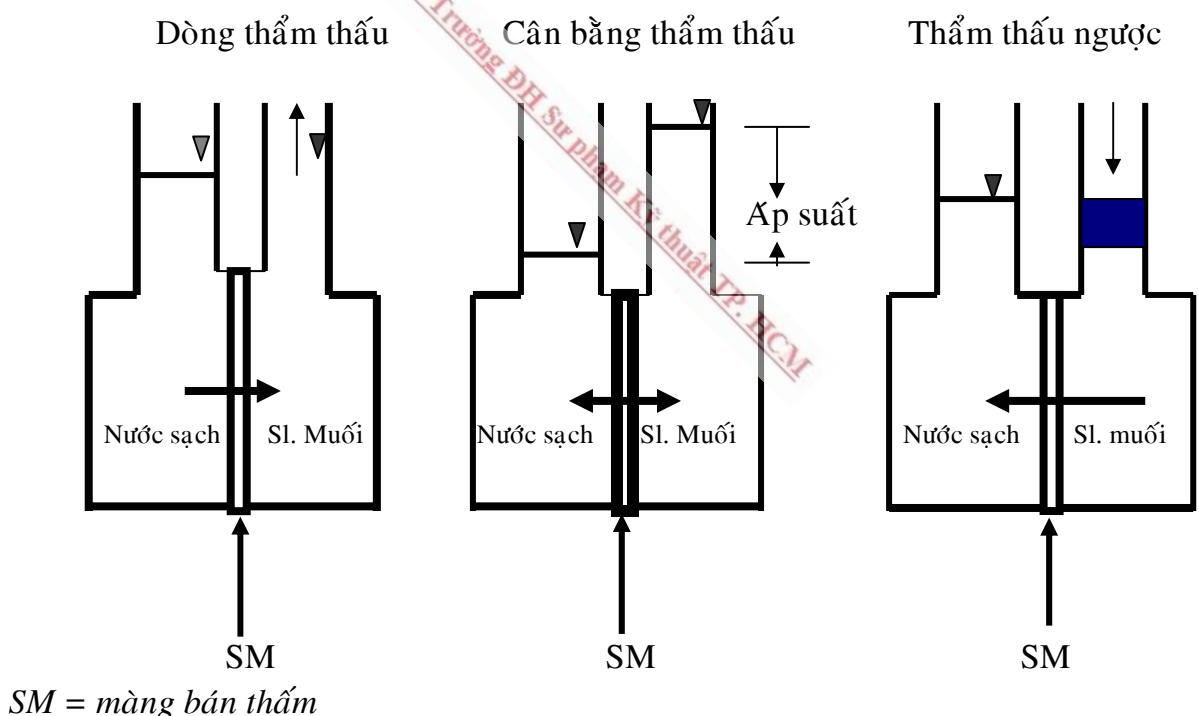
- Vi lọc (MF)
- Siêu lọc (UF)
- Thẩm thấu ngược (RO)
- Điện li (ED)

MF cho phép các phân tử lớn (kích thước $10^{-4} - 10^{-3}$ mm) đi qua màng lọc, vi khuẩn lớn hơn 10^{-4} mm bị ngăn lại khi qua màng lọc. Kích thước lỗ của MF từ $10^{-3} - 10^{-2}$ mm. Nói chung, kỹ thuật lọc thông thường là giữ được các phân tử có kích thước xấp xỉ nhỏ hơn một bậc kích thước lỗ của phin lọc. Đối với UF ngưỡng lọc lọc nằm trong vùng kích thước lỗ $10^{-6} - 10^{-4}$ mm. Thẩm thấu ngược rất khác với MF và UF. Đây là kỹ thuật khuyếch tán chất tan sử dụng màng bán thẩm có tác dụng như là một cái chắn các muối và các phân tử vô cơ hòa tan. Nó cũng nhốt các chất hữu cơ có khối lượng phân tử lớn hơn 100. Màng RO không có lỗ đồng nhất như trong MF và UF. RO được sử dụng trong khử mặn, Quá trình được minh họa

trong *Hình 7.14*. Trong *Hình 7.15* áp suất áp vào vượt quá áp suất thẩm thấu của dung dịch muối biển chống lại màng bán thẩm buộc nước chảy qua và để lại muối phía sau, nghĩa là tất cả ion bị giữ lại ở phía phải. Điện li (ED) là một quá trình màng tích điện khi các ion di chuyển qua màng từ dung dịch nồng độ thấp đến nồng độ cao hơn. Dòng nước tinh khiết chảy theo hướng tiếp tuyến của màng trong khi dòng ion chảy theo hướng thẳng đứng.



Hình 7.14. Quá trình tách màng



Hình 7.15. Sơ đồ thẩm thấu ngược.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. **Đào Văn Lượng**, Giáo trình Hóa lý, Tập 1, Phần nhiệt động học, Trường Đại học Bách Khoa TP.Hồ Chí Minh, 1993.
2. **Phạm Hùng Việt, Nguyễn Văn Nội, Nguyễn Bích Hà**, Giáo trình Hóa học môi trường cơ sở, Hà nội, 1996.
3. **Trần Đức HẠ**, Cơ sở hóa học quá trình xử lý nước cấp và nước thải, Nhà xuất bản Khoa học Kỹ thuật, Hà nội 2002.
4. **Phạm Nguyên Chuồng, Trần Hồng Côn, Nguyễn Văn Nội, Hà Hữu Thu, Nguyễn Diễm Trang, Hà Sỹ Uyên, Phạm Hùng Việt**, Hóa kỹ thuật, Nhà xuất bản Khoa học Kỹ thuật, Hà nội, 2002.
5. **Lê Huy Bá**, Sinh thái môi trường đất, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh, 2000.
6. **Nguyễn Đỉnh Chi**, Cơ sở Lý thuyết hóa học, Nhà xuất bản Giáo dục, 1995.
7. **Lê văn Cát**, Cơ sở hóa học và kỹ thuật xử lý nước, Nhà xuất bản Thanh niên, 1999.
8. **Huỳnh Thị Minh Hằng**, Địa chất môi trường, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh.
9. **Phạm Ngọc Đăng**, Môi trường không khí, Nhà xuất bản Khoa học Kỹ thuật, 2003.
10. **Trần Khắc Chương**, Hóa lý, tập II (động học và xúc tác), Trường đại học Bách khoa TP.Hồ Chí Minh. 1993.
11. **Hoàng Nhâm**, Hóa học vô cơ, tập I, Nhà xuất bản Giáo dục, tái bản lần thứ năm, 2003.
12. <http://www.grc.nasa.gov/WWW/K-12>.
13. **Joseph. P. Renoeds, John S. Jeris, Louis Theodore**, Handbook of Chemical and Environmental Engineering, Wiley – Interscience, A John Wiley & Sons, Inc., Published in Canada, 2002.
14. **R.E. Lester and R.M. Harrison**, Chlorinated Organic Micropollutants; Issues in Environmental Science and Technology, The Royal Society of Chemistry, 1996.
15. **Cooper's Comprehensive Environmental Desk Reference.**, Environmental Science – Dictionaries 3, Published in Canada, 1995.
16. **Frank N. Kemmer**, Nalco Chemical Company. The Nalco Water Handbook, Second Edition, McGraw – Hill Book Company, ISB No- 07-045872-3, USA, 1987.
17. **Raymon D. Ceeterman**, Water Quality and Treatment, American Water Works Association, Fifth Edition; Mc Graw – Hill, Inc. ISB.0-07-001659-3, USA, 1999.
18. **N.N Greenwood and A.Earnshaw**, Chemistry of the Elements, Second Edition School of Chemistry University of UK. 1998.

- 19. Gerard Kiely**, Environmental Engineering, International Edition 1998.
- 20. Davis. Cornwell**, Environmental Engineering, Third Edition, 1998.
- 21. Joseph A.Salvato, P.E., Dee; Nelson L. Nemerow, PhD., P.E., Franklin J. Agardy, PhD.**, Environmental Engineering, Fifth Edition, Wiley John Wiley & Sons, Inc, Canada, 2003.
- 22. Roger N. Reeve**, Introduction Environmental Analysis, John Wiley & Sons, LTD, University of Sunderland, UK, 2002.

Bản quyền thuộc về Trường ĐH Sư phạm Kỹ thuật TP.HCM

PHỤ LỤC
**TƯƠNG QUAN GIỮA CÁC HỆ ĐO LƯỜNG CỦA MỘT SỐ
ĐẠI LƯỢNG HÓA LÝ THƯỜNG SỬ DỤNG TRONG KỸ
THUẬT MÔI TRƯỜNG**

Hằng số khí,

$$\begin{aligned} &= 0,0821 \text{ l.atm. mol}^{-1}.K^{-1} \\ &= 8,31 \text{ J.mol}^{-1}K^{-1} \\ &= 62,4 \text{ l.torr.mol}^{-1}.K^{-1} \end{aligned}$$

Lực

$$1 N = 1 \text{ kg.m.s}^{-2}$$

$$F = m (\text{khối lượng}) \times \text{gia tốc}$$

Áp suất

$$P = \text{lực / diện tích}$$

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg/ms}^2$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$$

$$1 \text{ atm} = 101 \text{ kPa}$$

$$760 \text{ mm Hg} = 760 \text{ torr}$$

Độ dài

$$1 \mu\text{m} = 10^{-8} \text{ m}$$

$$1 \overset{\circ}{\text{A}} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ ft} = 0,3048 \text{ m}$$

$$1 \text{ in} = 25,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

Khối lượng

$$1 \text{ lb (pound)} = 0,454 \text{ kg}$$

Nhiệt độ

$$t^0 \text{K} = t^0 \text{C} + 273,15$$

$$t^0 \text{F} = \frac{9}{5}(t^0 \text{C} + 32)$$

$$t^0 \text{C} = \frac{5}{9}(t^0 \text{F} - 32)$$

Công suất

$$1 \text{ kg (lực)} m/s = 9,81 \text{ W}$$

$$1 \text{ erg/s} = 10^{-7} \text{ W}$$

$$1 \text{ Kcal/h} = 1,163 \text{ W}$$

$$1 \text{ lb (lực).ft/s} = 1,356 \text{ W}$$

$$1 \text{ Btu/s} = 1,065 \text{ kW}$$

Công năng lượng nhiệt lượng

$$1 \text{ kg (lực).m} = 9,81 \text{ J}$$

$$1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$$

$$1 \text{ kWh} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J} = 4,19 \text{ kJ}$$

$$1 \text{ Btu} = 1055,1 \text{ J} = 0,252 \text{ Kcal}$$

$$1 \text{ kWh} = 3415 \text{ Btu}$$

$$1 \text{ Kcal} = 3,968 \text{ Btu}$$

Lưu lượng

$$1 \text{ ft}^3/\text{s} = 28,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$$

Entropy

$$1 \text{ erg/(g.K)} = 10^{-4} \text{ J/(g.K)}$$

$$1 \text{ Btu/lb.}^{\circ}\text{F} = 4,19 \text{ kJ/(kg.K)}$$

Enthalpy

$$1 \text{ Kcal/kg} = 1 \text{ cal/g} = 4,19 \text{ kJ/kg}$$

$$1 \text{ Btu/lb} = 2326 \text{ J/kg} = 0,5556 \text{ Kcal/kg}$$

$$1 \text{ Kcal/kg} = 1,80 \text{ Btu/lb}$$

Nhiệt dung riêng

$$1 \text{ Kcal/(kg.K)} = 4,19 \text{ kJ/(kg.K)} = 1 \text{ Kcal/kg}^0 \text{C}$$