

MH 308 P

GS. TSKH. LA VĂN BÌNH

NHIỆT ĐỘNG TRONG HOÁ KỸ THUẬT

THƯ VIỆN T. BÌNH ĐỊNH
VY-05671
PHÒNG MƯỢN



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

HÀ NỘI - 2001

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÝ - HÓA 1000B TRẦN HUNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

LỜI NÓI ĐẦU

Cuốn giáo trình “NHIỆT ĐỘNG TRONG HOÁ KỸ THUẬT” này là tài liệu giúp cho sinh viên các ngành kỹ thuật có được hiểu biết về các quá trình chuyển hoá năng lượng dưới các dạng khác nhau như: công, nhiệt và nội năng khi thực hiện các quá trình biến đổi trạng thái và biến đổi chất, đặc biệt là các quá trình tổng hợp vật liệu và chế biến hoá học, có liên quan chặt chẽ với sự biến đổi năng lượng.

Với mục đích cung cấp những kiến thức cơ bản cho các kỹ sư công nghệ và cán bộ nghiên cứu trong việc lựa chọn quá trình công nghệ chế biến và tổng hợp các chất được thuận tiện và nhanh chóng, giảm bớt các khâu thí nghiệm tốn kém. Tài liệu này tổng hợp những bài giảng từ những năm 1970 đến 1999 cho sinh viên khối công nghệ của các trường đại học, nhằm giúp sinh viên có tài liệu học tập, nghiên cứu và vận dụng vào thực tiễn.

Chắc chắn lần đầu tiên xuất bản không tránh khỏi sai sót, rất mong nhận được những đóng góp của bạn đọc để tài liệu được hoàn chỉnh hơn. Xin cảm ơn mọi đóng góp của bạn đọc.

Tác giả

GS. TSKH La Văn Bình

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÝ - HÓA 1000B TRẦN HUNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

MỤC LỤC

Chương I

PHẦN MỞ ĐẦU

I.1. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU NHIỆT ĐỘNG	11
I.2. CÁC KHÁI NIỆM CƠ BẢN VÀ ĐẠI LƯỢNG NHIỆT ĐỘNG QUAN TRỌNG TRONG NHIỆT ĐỘNG KỸ THUẬT	13
I.2.1. Hệ và phân loại hệ	13
I.2.2. Trạng thái và phương trình trạng thái	13
I.2.3. Nội năng, công và nhiệt	16
I.2.4. Quá trình thuận nghịch và không thuận nghịch	17
I.2.5. Quan hệ toán học giữa các thông số nhiệt động	19

Chương II

CÁC ĐỊNH LUẬT CƠ SỞ

II.1. ĐỊNH LUẬT KHÔNG CỦA NHIỆT ĐỘNG	23
II.2. ĐỊNH LUẬT THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC	25
II.2.1. Nội dung định luật thứ nhất	25
II.2.1.1. Đối tượng nghiên cứu định luật thứ nhất của nhiệt động hoá học	25
II.2.1.2. Nội dung	26
II.2.2. Cơ sở hình thành định luật thứ nhất	27
II.2.2.1. Quá trình biến đổi theo chu trình kín	28
II.2.2.2. Quá trình biến đổi theo chu trình hở	28
II.2.3. Ứng dụng định luật thứ nhất	30
II.2.3.1. Quan hệ định luật thứ nhất với hàm trạng thái biến đổi	30
II.2.3.2. Quan hệ nhiệt dung trong các quá trình biến đổi	31
II.2.3.3. Quan hệ hiệu ứng nhiệt trong các quá trình	41
II.2.3.4. Tính công của quá trình biến đổi	56

II.3. ĐỊNH LUẬT THỨ HAI VÀ THỨ BA CỦA NHIỆT ĐỘNG	60
II.3.1. Nội dung định luật thứ hai	60
II.3.1.1. Quá trình tự xảy ra và không tự xảy ra	60
II.3.1.2. Các dạng hình thành khác nhau của định luật thứ hai	62
II.3.2. Biến đổi entropi trong các quá trình	67
II.3.2.1. Biến đổi entropi trong quá trình thuận nghịch	67
II.3.2.2. Biến đổi entropi trong quá trình không thuận nghịch	68
II.3.3. Quan hệ entropi với các thông số nhiệt động	68
II.3.4. Tiên đề Planck hay định luật thứ ba nhiệt động	70
II.3.5. Ứng dụng định luật thứ hai nhiệt động trong các hệ đẳng nhiệt	72
II.3.5.1. Chuẩn số cân bằng và tự xảy ra quá trình	72
II.3.5.2. Biến đổi entanpi trong một số quá trình cân bằng	75

Chương III

NGHIÊN CỨU NHIỆT ĐỘNG TRONG CÁC HỆ KHÍ

III.1. KHÍ LÝ TƯỢNG	81
III.1.1. Cân bằng của khí lý tưởng	81
III.1.2. Tính chất nhiệt động của khí lý tưởng	82
III.2. KHÍ THỰC	83
III.2.1. Phương trình trạng thái của khí thực	83
III.2.2. Phương trình trạng thái của hỗn hợp khí thực	85
III.3. ĐỘ BAY HƠI (FUGAT)	87
III.3.1. Quan hệ phụ thuộc của độ bay hơi vào áp suất	87
III.3.2. Phụ thuộc độ bay hơi vào nhiệt độ	88
III.3.3. Phương pháp tính độ bay hơi f	89
III.3.3.1. Phương pháp đồ thị	89
III.3.3.2. Phương pháp giải tích	90
III.3.3.3. Phương pháp gần đúng	91
III.3.3.4. Tính độ bay hơi cho hỗn hợp khí thực	92
III.4. TIẾT LƯU	93

III.5. PHƯƠNG PHÁP TÍNH TOÁN CÁC ĐẠI LƯỢNG NHIỆT ĐỘNG CỦA KHÍ THỰC	97
III.5.1. Phương pháp tính theo số liệu thực nghiệm	97
III.5.1.1. Dùng phương trình trạng thái	97
III.5.1.2. Dùng quan hệ $p - V - T$ và $C_p = \varphi(T)$	99
III.5.2. Tính toán các tính chất nhiệt động theo lý thuyết tương ứng	104
III.5.2.1. Quan hệ phụ thuộc $p - V - T$	105
III.5.2.2. Tính độ bay hơi	108
III.5.2.3. Entanpi	111
III.5.2.4. Hiệu ứng tiết lưu	112
III.5.2.5. Nhiệt dung	113

Chương IV

ỨNG DỤNG NHIỆT ĐỘNG ĐỂ NGHIÊN CỨU CÂN BẰNG PHA VÀ CÂN BẰNG HOÁ HỌC

IV.1. CÂN BẰNG PHA HỆ DỊ THỂ KHÔNG PHẢN ỨNG HOÁ HỌC	116
IV.1.1. Điều kiện chung của cân bằng dị thể	116
IV.1.2. Các trường hợp cân bằng trong hệ dị thể	118
IV.1.2.1. Cân bằng bất biến và đơn biến	119
IV.1.2.2. Cân bằng đa biến	121
IV.1.3. Cân bằng pha hệ dị thể nhiều cấu tử	122
IV.1.4. Ứng dụng trong các hệ dị thể	124
IV.1.4.1. Cân bằng lỏng - hơi hệ dị thể một cấu tử	124
IV.1.4.2. Cân bằng rắn - khí hệ dị thể một cấu tử	125
IV.1.4.3. Cân bằng rắn - rắn hệ dị thể một cấu tử	126
IV.2. CÂN BẰNG PHA HỆ CÓ PHẢN ỨNG HOÁ HỌC	128
IV.2.1. Liên hệ giữa hằng số cân bằng với thế đẳng áp	128
IV.2.2. Phương pháp xác định biến thiên thế đẳng áp	130
IV.2.2.1. Dựa vào định luật nhiệt để tính ΔG	131
IV.2.2.2. Xác định biến đổi thế đẳng áp nhờ pin điện	132
IV.2.3. Tính hằng số cân bằng hoá học	135
IV.2.3.1. Phương pháp trực tiếp xác định hằng số cân bằng qua nhiệt độ	135

IV.2.3.2. Phương pháp gián tiếp xác định hằng số cân bằng	139
IV.2.3.3. Các phương pháp khác xác định hằng số cân bằng	139
IV.3. CÂN BẰNG TRONG DUNG DỊCH	149
IV.3.1. Hình thành dung dịch – Dung dịch và chất hoà tan	149
IV.3.2. Dung dịch điện giải	150
IV.3.3. Tính chất nhiệt động của dung dịch	153
IV.3.3.1. Đại lượng riêng phần	153
IV.3.3.2. Phương trình cơ bản của đại lượng riêng phần	154
IV.3.3.3. Phương pháp tính đại lượng phân tử riêng phần	155
IV.3.4. Các phản ứng ion trong dung dịch	156
IV.3.5. Cân bằng dung dịch	161
IV.3.5.1. Cân bằng dung dịch	161
IV.3.5.2. Phương trình Henri và độ hoà tan	166
IV.3.5.3. Hoạt độ	170
IV.3.5.4. Cân bằng hai chất lỏng	174
IV.4. NHIỆT ĐỘNG HOÁ HỌC TRONG HỆ ĐIỆN HOÁ	176
IV.4.1. Đặc tính của hệ điện hoá	176
IV.4.1.1. Tính chất	176
IV.4.1.2. Thế điện cực	177
IV.4.2. Cân bằng trong hệ điện hoá	179
IV.4.2.1. Điều kiện cân bằng điện hoá	179
IV.4.2.2. Cân bằng trong hệ điện hoá	181

Chương V

ỨNG DỤNG NHIỆT ĐỘNG TRONG HOÁ KỸ THUẬT

V.1. GIỚI THIỆU CHUNG	190
V.2. DÙNG NHIỆT ĐỘNG ĐỂ XÉT KHẢ NĂNG VÀ ĐIỀU KIỆN QUÁ TRÌNH BIẾN ĐỔI	190
V.2.1. Xác định hướng của quá trình biến đổi	190
V.2.2. Chọn các điều kiện phản ứng	195
V.2.2.1. Chọn nhiệt độ phản ứng	195
V.2.2.2. Chọn áp suất phản ứng	196
V.2.2.3. Chọn thành phần chất phản ứng	198
V.2.2.4. Chọn xúc tác cho phản ứng	199

V.3. MỘT SỐ ỨNG DỤNG CỦA NHIỆT ĐỘNG TRONG KỸ THUẬT HOÁ HỌC	201
V.3.1. Quá trình hoá lỏng khí	201
V.3.2. Quá trình chưng cất chất lỏng bay hơi	205
V.3.3. Quá trình kết tủa	210
V.3.4. Quá trình kết tinh	213
V.3.4.1. Cảm ứng kết tinh	213
V.3.4.2. Tạo pha mới trong hệ đồng nhất	215
V.3.4.3. Sự xuất hiện mầm trong hệ dị thể	216
V.3.4.4. Tính thành phần cân bằng trong dung dịch khi có phản ứng tạo kết tinh	217
V.3.5. Quá trình chuyển hoá cân bằng	222
V.3.5.1. Phản ứng trong hệ khí	222
V.3.5.2. Phản ứng trong hệ lỏng (dung dịch)	226
V.3.5.3. Phản ứng ion trong dung dịch	229
V.3.5.4. Phản ứng trong hệ dị thể	231
V.3.5.5. Chuyển hoá cân bằng trong hệ phản ứng phức tạp	237
V.3.5.6. Xác định độ hoà tan các muối trong dung dịch cùng ion	240
V.3.5.7. Dùng nhiệt động học nghiên cứu tinh thể	243

Chương VI

NHIỆT ĐỘNG CHO QUÁ TRÌNH KHÔNG CÂN BẰNG

VI.1. CÁC KHÁI NIỆM CƠ BẢN	248
VI.1.1. Nhiệt bù $\delta Q'$	248
VI.1.2. Tốc độ xuất hiện entropi	249
VI.2. TỐC ĐỘ XUẤT HIỆN ENTROPI KHI TRUYỀN NHIỆT	251
VI.3. XUẤT HIỆN ENTROPI VỚI HỆ KHÔNG THUẬN NGHỊCH	253
VI.4. XUẤT HIỆN ENTROPI KHI CÓ DÒNG NHIỆT VÀ KHUẾCH TÁN	254
VI.4.1. Khuếch tán trong hệ nhiệt độ đồng nhất	257
VI.4.2. Khuếch tán trong hệ nhiệt độ không đồng nhất	258

PHẦN BÀI TẬP

Chương II. Các định luật cơ bản	260
Chương III. Nhiệt động học các hệ khí	262
Chương IV. Cân bằng pha và cân bằng hoá học	262
Chương V. Ứng dụng nhiệt động trong hoá kỹ thuật	266

PHẦN PHỤ LỤC

CÁC ĐỒ THỊ	268
CÁC BẢNG	275
Phụ lục 1	275
Phụ lục 2	300
Phụ lục 3	303
Phụ lục 4	305
Phụ lục 5	308
Phụ lục 6	309
Phụ lục 7	313
Phụ lục 8	314
Phụ lục 9	315
Phụ lục 10	316
Phụ lục 11	317
TÀI LIỆU THAM KHẢO	319

Chương I

PHẦN MỞ ĐẦU

1.1. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU NHIỆT ĐỘNG

Nhiệt động hoá học là một phần quan trọng của lý thuyết quá trình hoá học. Đối tượng nghiên cứu của nhiệt động hoá học không nhằm nghiên cứu cấu tạo nguyên tử của chất mà chủ yếu nhằm vào các hiện tượng vật lý thông qua các quá trình biến đổi hoá học thể hiện dưới dạng năng lượng. Thiết lập các phương trình toán học thể hiện mối liên quan giữa các đại lượng vật lý với nhau và đặc trưng trạng thái biến đổi của quá trình. Trên cơ sở đó các nhà nghiên cứu tìm ra các quy luật vật lý hoá học mới, phát triển thêm lý luận về định luật tuân hoàn, đi sâu vào bản chất của dung dịch, khí thực và vật liệu. Các thông tin về số liệu nhiệt động hoá học rất quan trọng và cần thiết trong nghiên cứu các quá trình biến đổi chất, quá trình lạnh, hấp phụ, trích ly, chưng cất, cô đặc... Các số liệu đó là cơ sở để giải quyết các vấn đề cơ bản của hoá lý thuyết và ứng dụng. Vì vậy có thể nói, không có nhiệt động hoá học không thể thực hiện đúng và có hiệu quả các quá trình trong kỹ thuật hoá học, như trong sản xuất các chất vô cơ, tổng hợp các chất hữu cơ, hoá dầu, luyện kim... Chỉ khi biết chắc chắn các giá trị nhiệt động của đối tượng nghiên cứu mới có thể có được hiệu suất tạo sản phẩm hoá học cao trong quá trình chế biến. Do đó có thể tính toán lý thuyết dựa trên cơ sở nhiệt động để tìm điều kiện tối ưu cho quá trình biến đổi chất, bỏ qua các giai đoạn trung gian không cần thiết mà bằng thực nghiệm bắt buộc phải qua. Từ đó rút ngắn được quá trình nghiên cứu và chọn được con đường thực hiện quá trình với hiệu suất cao.

Do tầm quan trọng như vậy của nhiệt động học, những năm gần đây môn học này đã phát triển theo các hướng:

a. Nghiên cứu lý thuyết để làm sáng tỏ bản chất của các quá trình biến đổi chất thông qua các số liệu thực nghiệm và nhiệt động.

b. Nhiệt động học thực nghiệm xác định giá trị các thông số nhiệt động của các chất và hỗn hợp giữa các chất, xác định các giá trị nhiệt động của các quá trình đặc trưng. Các giá trị đó có thể thu được nhờ thực nghiệm hoặc tính toán từ các số liệu thực nghiệm. Thí dụ xác định tính chất khí thực (định luật nhiệt động thứ nhất).

c. Nhiệt động học kinh nghiệm đưa ra các quy luật giả định khác nhau

gắn với tính chất của vật thể, hoặc phát triển từ các số liệu đã biết về chất nghiên cứu. Từ đó suy rộng các số liệu thực nghiệm nhằm diễn tả các quy luật khác nhau và thiết lập mối liên quan giữa các hiện tượng thành các biểu thức hoặc định luật mới.

Ba hướng đó thống nhất chặt chẽ với nhau và hỗ trợ lẫn nhau, thúc đẩy nhiệt động hoá học phát triển và đã thu được nhiều ứng dụng quan trọng trong nhiều lĩnh vực kỹ thuật.

Nếu như hoá lý thuyết là khoa học thiết lập mối liên hệ giữa hiện tượng vật lý và hoá học, giữa tính chất lý học và hoá học của vật chất thì nhiệt động hoá học không phải chỉ nhằm thiết lập được mối quan hệ đó mà cần phải hình thành được những quy luật chung của các quá trình biến đổi hoá học, từ đó cho biết chiều hướng có thể xảy ra và kết quả cuối cùng của quá trình phản ứng. Trong quá trình phản ứng có rất nhiều hiện tượng vật lý có thể xảy ra như: nhiệt, điện, ánh sáng...

Ví dụ, quá trình tổng hợp amoniac là một quá trình toả nhiệt:



còn phản ứng tạo oxyt nitơ từ oxy và nitơ lại là quá trình thu nhiệt:



Nhiệm vụ của nhiệt động hoá học là nghiên cứu các quá trình hoá học để xác định hiệu ứng nhiệt của các phản ứng đó, thiết lập quan hệ phụ thuộc giữa hiệu ứng nhiệt và điều kiện tiến hành quá trình. Khi nghiên cứu hiện tượng nhiệt của các phản ứng hoá học người ta dùng đến các đại lượng vật lý như entropi, entanpi, nhiệt dung..., cho phép thành lập chuẩn số chung về cân bằng và từ xảy ra quá trình phản ứng. Về mặt tốc độ phản ứng, nhiệt động học không nghiên cứu.

Để nghiên cứu nhiệt động học phải hiểu biết một số khái niệm liên quan quan trọng như năng lượng, nhiệt và công. Thuật ngữ nhiệt động xuất phát từ chữ Hy Lạp *thermo* - nhiệt và *dynamic* - động, kết hợp thành nhiệt động, vậy nhiệt động học là lĩnh vực khoa học về lực có quan hệ với nhiệt coi như khoa học về lực liên quan tới nhiệt, chứ không phải về sự chuyển động của nhiệt. Cho đến thế kỷ 19, các nhà bác học chưa hoàn toàn làm rõ được khái niệm khác nhau giữa lực và năng lượng. Nếu nói theo định nghĩa thì nhiệt động là khoa học nghiên cứu sự biến đổi tương hỗ lẫn nhau giữa nhiệt, công và các dạng năng lượng khác - thường gọi là nhiệt động, còn nếu dùng trong các ngành nhiệt thì gọi là nhiệt.

Nhiệt động học cổ điển hình thành trên cơ sở một số tiên đề rút ra từ thực nghiệm và quan sát. Ví dụ, trước thất bại của ý tưởng xây dựng động cơ vĩnh cửu, từ đó bằng con đường toán học và suy luận logic người ta đã thiết lập được rất nhiều quy luật nhiệt động riêng cho phép thể hiện chiều hướng xảy ra của các quá trình và tính chất của các chất khác nhau, mặc dù chưa

hình thành được mô hình vững chắc về khái niệm.

Về sau dựa trên khái niệm về động học phân tử với mô hình là khí lý tưởng đã có nhiệt động thống kê ra đời. Nhờ phương pháp thống kê nhiệt động học mà ta có thể nghiên cứu cấu tạo phân tử, cấu tạo chất bằng con đường thực nghiệm với các công cụ phân tích hoá lý hoặc dựa vào thuyết cơ học lượng tử.

I.2. KHÁI NIỆM CƠ BẢN VÀ CÁC ĐẠI LƯỢNG NHIỆT ĐỘNG QUAN TRỌNG TRONG NHIỆT ĐỘNG KỸ THUẬT

I.2.1. Hệ và phân loại hệ

Đối tượng cụ thể để nghiên cứu nhiệt động là một hệ bao gồm thể giới xung quanh của các sự vật hay hiện tượng xảy ra trên mặt đất. Hệ có thể giới hạn bởi các tính chất vật lý bên trong, bên ngoài của sự vật biến đổi. Hệ được gọi là hệ nhiệt động nếu tổng số các tính chất hay các cấu tử có năng lượng tác dụng tương hỗ với nhau và bản thân chúng có thể trao đổi năng lượng với bên ngoài. Sự trao đổi năng lượng với bên ngoài của hệ được thực hiện bằng cách truyền nhiệt và sinh công. Trong trường hợp hệ không trao đổi năng lượng và chất với hệ khác thì gọi là hệ cô lập.

Ví dụ, hệ có thể là các chất khí trong bình, tinh thể các chất... Mỗi hệ đặc trưng bằng một số thông số nhiệt động như: thể tích V , áp suất p , nhiệt độ T , mật độ khối ρ , nồng độ chất C Nếu hệ không biến đổi theo thời gian thì hệ tồn tại ở trạng thái cân bằng, nghĩa là nếu không có tác động từ ngoài vào hệ thì hệ không có sự trao đổi chất và năng lượng với bên ngoài. Nếu hệ gồm các phần có kích thước khác nhau được giới hạn bởi bề mặt phân chia thì hệ được gọi là hệ dị thể, còn nếu hệ không có giới hạn phân chia pha thì hệ đó gọi là hệ đồng thể. Mỗi phần của hệ dị thể đặc trưng bằng tính chất vật lý giống nhau ở mọi điểm gọi là pha, nhiều pha cũng có thể hợp lại thành một hệ.

Hệ bao gồm hai loại yếu tố có tính chất khác nhau:

Loại yếu tố thứ nhất mang tính chất công, gồm thể tích, khối lượng.

Loại yếu tố thứ hai mang tính chất lực đóng vai trò duy trì cân bằng trong hệ, gồm nhiệt độ, áp suất, nồng độ...

I.2.2. Trạng thái và phương trình trạng thái

Các thông số chung nêu trên xác định trạng thái của hệ. Tuy nhiên trạng thái của hệ không nhất thiết phải có đầy đủ các thông số. Trong một hệ độc lập, giữa các thông số sẽ có hàm liên quan xác định, vì vậy nếu biết một số thông số nào đó thì những thông số còn lại sẽ được xác định. Phương trình thể hiện quan hệ giữa các thông số cơ bản của hệ được gọi là phương trình trạng thái.

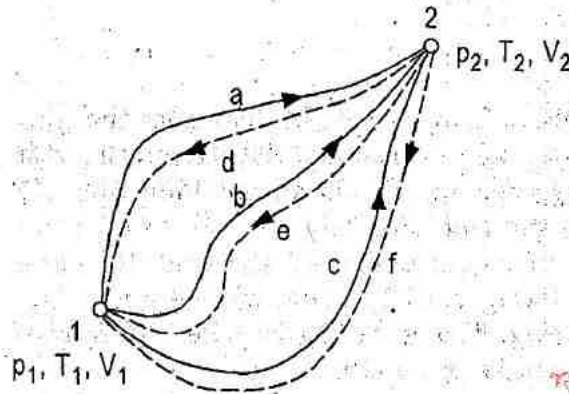
Ví dụ, các thông số cơ bản của một hệ đồng nhất là thể tích phân tử V , áp suất p , nhiệt độ T và dạng tổng quát của phương trình trạng thái có thể viết:

$$f(p, V, T) = 0 \tag{I.1}$$

Với khí lý tưởng phương trình trạng thái có dạng:

$$pV = RT \tag{I.2}$$

Xét về sự biến đổi các thông số của hệ như ở hình I.1.



Hình I.1

Ví dụ hệ ở trạng thái 1 có các thông số p_1, V_1, T_1 , khi thực hiện các quá trình biến đổi như: nén, giãn, đốt nóng... thông số qua các trạng thái trung gian a, b, c, để về tới trạng thái cuối cùng 2 với các thông số p_2, V_2, T_2 ...

Các trạng thái trung gian đó gọi là đường biến đổi của hệ. Trạng thái a, b, c ở trên đường đi từ (1) về (2) còn d, e, f ở trên đường đi từ (2) về (1). Các đường trên cũng đều xuất phát từ 1 và 2 và thực hiện một biến đổi tính chất nhất định của hệ. Ví dụ:

- biến đổi thể tích phân tử: $V_2 - V_1 = \Delta V \tag{I.3}$

hoặc biến đổi áp suất: $p_2 - p_1 = \Delta p$

Các biến đổi đó không phụ thuộc đường đi của quá trình từ trạng thái 1 về trạng thái 2. Theo quan điểm toán học, để khẳng định sự phụ thuộc tính chất biến đổi vào đường đi phải coi biến đổi vô cùng nhỏ tính chất đó của hệ là vi phân toàn phần. Ví dụ:

$$V = f(p, T)$$

thì $dV = df(p, T) = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT \tag{I.4}$

Như vậy biến đổi vô cùng nhỏ một thông số trong hệ sẽ được thể hiện bằng vi phân toàn phần của thông số đó.

Vì vậy nếu quá trình biến đổi từ 1 về 2 qua n trạng thái trung gian liên tục thì biến đổi toàn phần của một thông số nào đó sẽ bằng tổng các biến đổi nhỏ ở các đoạn trung gian của thông số đó. Nói cách khác, biến đổi toàn phần có thể diễn tả bằng tích phân:

$$\int_1^2 dV = \int_1^2 df(p, T) \text{ hay } V_2 - V_1 = \Delta V = \int_1^2 df(p, T)$$

Trong nhiệt động các hàm phụ thuộc thường được biểu diễn bằng đồ thị, do đó nếu coi phương trình:

$$pV = RT$$

là quan hệ phụ thuộc của p , V , T thì đồ thị của phương trình đó được thể hiện trên một mặt phẳng.

Phương trình trạng thái của khí lý tưởng (I.2) không phù hợp với khí thực, đặc biệt ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ tới hạn. Do đó Van der Waals đưa ra phương trình trạng thái của khí thực có kể đến thể tích chiếm chỗ của phân tử và lực tác dụng tương hỗ giữa các phân tử với nhau. Phương trình trạng thái của khí thực có dạng:

$$(V - b) \left(p + \frac{a}{V^2} \right) = RT \quad (I.5)$$

Với n phân tử ta có:

$$(V - nb) \left(p + \frac{na}{V^2} \right) = nRT \quad (I.6)$$

Hằng số a , b trong các phương trình trên liên quan tới thông số tới hạn: thể tích, nhiệt độ, áp suất.

Bất kỳ phương trình trạng thái nào chứa ba thông số đều có thể đưa về dạng tổng quát:

$$f(\pi, \varphi, \tau) = 0 \quad (I.7)$$

Do đó Dieteri đưa ra phương trình trạng thái có dạng:

$$p(V - b) = R.T.e^{-A/RT} \quad (I.8)$$

Phương trình này chính xác hơn phương trình Van der Waals nhưng phức tạp hơn vì có hằng số A khác với phương trình Van der Waals.

Bitty đưa ra phương trình trạng thái của khí thực có dạng:

$$B = R' \times \frac{(V+B)}{V^2} - \frac{A}{V^2} \quad (I.9)$$

trong đó:

$$A = A_0 \left(1 - \frac{a}{V} \right)$$

$$B = B_0 \left(1 - \frac{b}{V} \right)$$

$$R' = R \left(1 - \frac{c}{VT^3} \right)$$

Đó là phương trình trạng thái thực nghiệm chính xác, trong đó có 5 hằng số A_0, B_0, a, b, c .

Để đảm bảo độ chính xác của phương trình trạng thái của khí thực, nhiều tác giả đã xây dựng phương trình theo kiểu hàm mũ với các hệ số biến đổi. Năm 1901 Commerling đưa ra phương trình trạng thái của khí thực có dạng:

$$pV = RT + \theta(T) p + \theta(T) p^2 + \dots \quad (I.10)$$

trong đó hàm nhiệt độ $\theta(T)$ gọi là hệ số điều chỉnh.

Năm 1903 Bectolô đưa ra phương trình trạng thái của khí thực dưới dạng các thông số tới hạn:

$$pV = RT \left[1 + \frac{9 \cdot p \cdot T_{th}}{128 \cdot p_{th} \cdot T} \left(1 - 6 \frac{T_{th}^2}{T^2} \right) \right] \quad (I.11)$$

trong đó p_{th} và T_{th} là áp suất và nhiệt độ tới hạn.

Với hỗn hợp khí thực, ngoài áp suất, thể tích, nhiệt độ còn phải kể đến nồng độ mỗi cấu tử trong hỗn hợp khí. Như vậy phương trình trạng thái của hỗn hợp khí thực dưới dạng tổng quát có thể viết:

$$\varphi(p, V, T, N) = 0$$

hay có thể viết:

$$p = \Sigma \varphi_i(T, V, N) \quad (I.12)$$

trong đó $\varphi_i(T_i, V_i, N_i)$ có giá trị bằng áp suất các cấu tử tính theo phương trình trạng thái ở nhiệt độ và thể tích của khí chứa trong hỗn hợp.

1.2.3. Nội năng, công và nhiệt

Galilê coi năng lượng là đặc trưng sự chuyển động trong cơ học, còn Newton coi lực là nguyên nhân gây ra chuyển động và khi có chuyển động thì sẽ có tiêu hao năng lượng. Do đó khái niệm về năng lượng và công liên quan với nhau và có cùng thứ nguyên. Qua mỗi giai đoạn phát triển của vật lý, khái niệm về năng lượng càng thể hiện rõ nội dung vận động và tồn tại của vật chất. Vì vậy trong nhiệt động hoá học thường xét chủ yếu là quan hệ giữa công và nhiệt. Công và nhiệt là đặc trưng định lượng của hai dạng năng lượng trao đổi có quan hệ với môi trường xung quanh. Công của quá trình là năng lượng truyền từ vật này sang vật khác phụ thuộc nhiệt độ của hệ và không bị ràng buộc bởi sự chuyển chất từ hệ này sang hệ khác. Công (A) mà hệ thực hiện được do tác động của hệ với môi trường nhằm khắc phục trở lực bên ngoài làm phá hủy cân bằng trong hệ. Công đó tính bằng tích số lực tác

dụng với đoạn đường chuyển dịch tương ứng. Ví dụ, áp suất biến đổi thể tích, sức căng bề mặt, biến thiên bề mặt...

Nếu chỉ có áp suất là ngoại lực tác dụng vào hệ thì công chỉ là công khắc phục trở lực. Với quá trình biến đổi nhỏ thì áp suất bên ngoài tác dụng vào hệ coi như không đổi và công thực hiện được viết dưới dạng là $p dV$.

Công dương là công mà hệ thực hiện được trong môi trường (ví dụ công dẫn nở khí, hóa hơi, phân ly); còn công do ngoại lực thực hiện mang giá trị âm (ví dụ công nén khí).

Phần năng lượng truyền từ hệ này qua hệ khác khi tương tác với nhau chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ của hệ và không phụ thuộc sự chuyển chất từ hệ này sang hệ kia thì phần năng lượng đó gọi là nhiệt của quá trình. Nhiệt toả ra hay hấp thụ Q trong hệ là do sự phá hủy cân bằng nhiệt động giữa hệ với môi trường bên ngoài. Nhiệt đưa vào hệ thống (trong nhiệt động) quy định mang giá trị dương, còn nhiệt lấy đi mang giá trị âm.

Ví dụ hiệu ứng nhiệt của phản ứng phát nhiệt mang giá trị âm, còn hiệu ứng nhiệt của quá trình thu nhiệt mang giá trị dương.

1.2.4. Quá trình thuận nghịch và không thuận nghịch

Mỗi biến đổi của hệ đều liên quan ít nhất tới một thông số nhiệt động và quá trình biến đổi như vậy gọi là quá trình nhiệt động. Nếu hệ đang ở trạng thái cân bằng nhiệt động mà ta tác dụng một ngoại lực rất nhỏ và liên tục thì kết quả hệ sẽ thực hiện được một loạt các trạng thái cân bằng nối tiếp. Hệ sẽ thực hiện được quá trình cân bằng nếu công trong quá trình đó đạt được giá trị cực đại.

Quá trình cân bằng có các đặc trưng như sau:

- Cân bằng biến đổi từ hai phía (do hướng biến đổi được xác định bằng lực tác dụng vô cùng nhỏ vào hệ từ phía này hay từ phía kia).
- Cân bằng không có bất kỳ tổn thất năng lượng nào (hệ thực hiện được công cực đại).
- Cân bằng lực trong hệ do các lực tương tác gây ra.

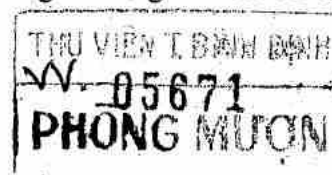
Chỉ khi cân bằng của quá trình dẫn khí mới có thể dùng được phương trình:

$$A = \int_1^2 p dV$$

Khi dẫn khí chưa đạt cân bằng thì biểu thức công có dạng bất đẳng thức sau:

$$A < \int_1^2 p dV$$

- Cân bằng nhiệt độ của hệ và môi trường bên ngoài chỉ có thể xảy ra



nếu hệ không có vỏ cách nhiệt.

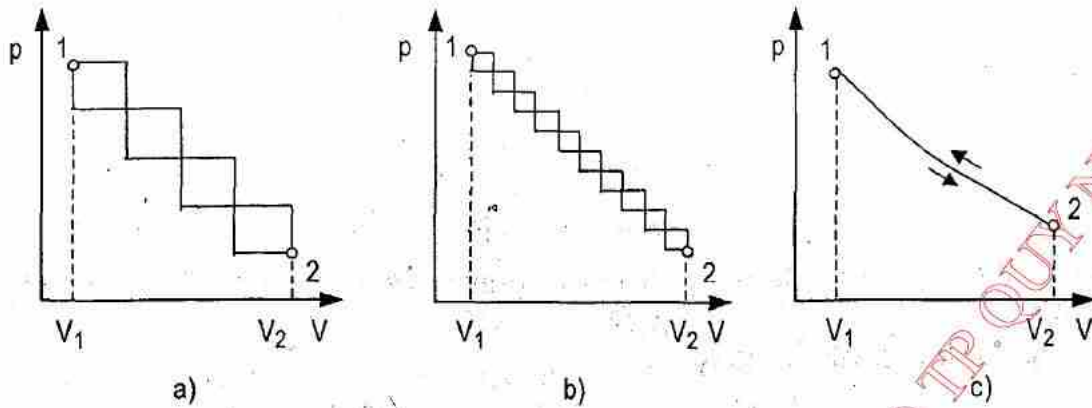
- Thời gian đạt cân bằng quá lâu do tốc độ phản ứng quá chậm. Khi cân bằng xảy ra rất chậm, có thể coi mức độ biến đổi đã gần kết thúc, còn lực tác dụng khi đó quá nhỏ không đủ làm dịch chuyển cả quá trình biến đổi nên coi hệ đã đạt đến cân bằng. Điều đó có thể giải thích do xuất hiện một biến đổi nhỏ của p và T trong bản thân hệ và giữa hệ với môi trường ngoài, để chống lại lực ma sát trong hệ. Thực tế trong nhiệt động hoá học đặc trưng này ít gặp nếu không nghiên cứu về thời gian diễn biến của quá trình biến đổi. Nếu quá trình cân bằng đạt được rất chậm thì không thể đưa quá trình theo hướng ngược lại để về trạng thái ban đầu như cũ vì quá trình coi như một chiều. Ví dụ, quá trình tích điện trong các tụ điện xảy ra rất chậm và có điện trở rất lớn nhưng không phải là quá trình cân bằng thuận nghịch. Cũng có thể có trường hợp ngược lại khi quá trình xảy ra với tốc độ rất lớn nhưng là quá trình cân bằng thuận nghịch (quá trình xảy ra rất nhanh trong điều kiện không có lực ma sát).

Quá trình gọi là không cân bằng nếu hệ tiến hành qua các trạng thái không cân bằng. Quá trình không cân bằng sẽ xảy ra trong hệ có lập khi chưa thiết lập được cân bằng mới. Vì vậy quá trình không cân bằng là quá trình một chiều. Khi đó công thực hiện được trong hệ không cân bằng (một chiều) nhỏ hơn so với công thực hiện quá trình cân bằng (hai chiều), vì có tổn thất năng lượng do ma sát khi xảy ra quá trình.

Hệ thực hiện được quá trình cân bằng và có thể trở về theo hướng ngược lại cũng ở trạng thái cân bằng thì hệ đó thực hiện được quá trình cân bằng thuận nghịch. Ngược lại nếu quá trình không thể trở lại trạng thái ban đầu thì quá trình đó gọi là quá trình không thuận nghịch.

Sự khác nhau giữa quá trình thuận nghịch và không thuận nghịch có thể diễn tả bằng ví dụ sau:

Quá trình dẫn khí trong bơm pitton được đặt trong máy điều nhiệt có độ dẫn nhiệt tuyệt đối. Nếu khí trong pitton được giữ cân bằng do nhiều quả cân có trọng lượng giống nhau đè lên bề mặt pitton, khi ta lấy từng quả cân có trọng lượng giống nhau khỏi bề mặt pitton thì thể tích sau mỗi lần nhắc quả cân đi sẽ thay đổi với một giá trị xác định. Mỗi lần nhắc quả cân áp suất sẽ thay đổi đột ngột và khí sẽ dẫn ra cho tới khi cân bằng với tải trọng còn giữ trên bề mặt pitton và thiết lập một cân bằng mới trong hệ. Nếu ta nhắc n quả cân thì hệ sẽ thiết lập n cân bằng mới. Quan hệ p và V trên đồ thị được diễn tả bằng đường gãy khúc (hình 1.2). Số đoạn gãy khúc bằng số lần nhắc quả cân ra khỏi mặt pitton. Ngược lại mỗi lần đặt quả cân lên mặt pitton sẽ làm tăng áp suất và giảm thể tích khí, cân bằng trong hệ bị phá vỡ tới khi thiết lập cân bằng mới. Do đó muốn đưa vị trí pitton về các vị trí ban đầu phải liên tục đặt các quả cân đã lấy ra và đường biểu diễn quan hệ $V-p$ cũng là các đường gãy khúc theo hướng ngược lại. Quá trình như vậy gọi là quá trình không thuận nghịch.



Hình 1.2. Sơ đồ thể hiện biến đổi thuận nghịch (C) và không thuận nghịch (A, B) từ 1 đến 2.

Khi trọng lượng quả cân trở thành vô cùng nhỏ thì số lần nhấc quả cân ra và đặt quả cân vào piston trở thành vô cùng lớn. Khi đó liên tục xảy ra quá trình thuận và quá trình nghịch, giữa quá trình thuận và nghịch có thiết lập một trạng thái cân bằng. Quá trình như vậy gọi là quá trình thuận nghịch.

Công của quá trình không thuận nghịch bằng:

$$A = \sum_{V_1}^{V_2} p_i \Delta V_i \tag{I.13}$$

Công của quá trình thuận nghịch bằng:

$$A = \int_1^2 p dV \tag{I.14}$$

Công bằng diện tích dưới đường cong của hàm liên tục trong dấu tích phân $\int p dV$.

Diện tích dưới đường cong liên tục sẽ lớn hơn diện tích dưới đường cong gãy khúc. Vì vậy công thực hiện trong quá trình thuận nghịch lớn hơn công tạo ra của quá trình không thuận nghịch. Nói cách khác là công thu được từ hệ trong quá trình thuận nghịch nhỏ hơn công thu được trong quá trình không thuận nghịch.

1.2.5. Quan hệ toán học giữa các thông số nhiệt động

Coi biến đổi độc lập tính chất bất kỳ nào đó của hệ vào các thông số còn lại đặc trưng cho hệ, thì sau biến đổi vô cùng nhỏ tính chất đó sẽ là vi phân toàn phần. Chúng ta chứng minh tính chất vi phân toàn phần đó.

Ví dụ, z là tính chất bất kỳ nào đó xác định bằng hai thông số x, y trong cùng một hệ. Khi đó về phương diện toán học coi z là hàm của hai biến số x, y viết dưới dạng:

$$z = \varphi(x, y)$$

Muốn z là vi phân toàn phần ta có thể viết:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \quad (I.15)$$

hay
$$dz = Mdx + Ndy \quad (I.16)$$

trong đó M, N cũng là hàm của y, x và là vi phân riêng phần của M theo y và N theo x .

So sánh I.15 và I.16 thấy:

$$M = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y; \quad N = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \quad (I.17)$$

Từ đó:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x &= \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \\ \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y &= \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \end{aligned} \right\} \quad (I.18)$$

Biết giá trị của đạo hàm không phụ thuộc vào thứ tự vi phân do đó:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y \quad (I.19)$$

Nếu trong phương trình (I.16), M và N không thoả mãn biểu thức (I.19) thì dz không phải là vi phân toàn phần.

Nếu hàm dưới dấu tích phân là vi phân toàn phần thì kết quả lấy tích phân không phụ thuộc đường đi mà chỉ phụ thuộc tọa độ điểm đầu và cuối.

$$z = \varphi(x, y)$$

$$z_2 - z_1 = \int_1^2 dz = \int_1^2 \varphi(x, y) = \varphi(x_2, y_2) - \varphi(x_1, y_1) \quad (I.20)$$

Tích phân theo đường cong kín của hàm vi phân toàn phần sẽ bằng không:

$$\oint dz = 0 \quad (I.21)$$

Đa số các quá trình nhiệt động xảy ra trong điều kiện biến đổi một thông số bất kỳ nào đó, cho nên nhiệt động học dùng rộng rãi trong các đạo hàm riêng. Các đạo hàm riêng liên quan với nhau theo một quan hệ nhất định:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1 \quad (I.22)$$

Muốn chứng minh điều đó ta có thể viết:

$$z = \varphi(x, y)$$

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

Khi $z = \text{const}$ thì có thể viết dưới dạng:

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y (\partial x)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x (\partial y)_z \quad (a)$$

Chia hai vế của (a) cho $(\partial y)_z$ ta có:

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \quad (b)$$

Nhân hai vế của (b) với $\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x$ có dạng:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + 1 = 0$$

hay:
$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1$$

Phương trình (I.22) cho phép tìm thấy bất kỳ một giá trị đạo hàm riêng nào nếu biết các đạo hàm riêng còn lại trong phương trình trạng thái có 3 biến số độc lập x, y, z hay hàm phụ thuộc.

Vi dụ:

Chứng minh rằng $dz = xdy + ydx$ là vi phân toàn phần.

Giải:

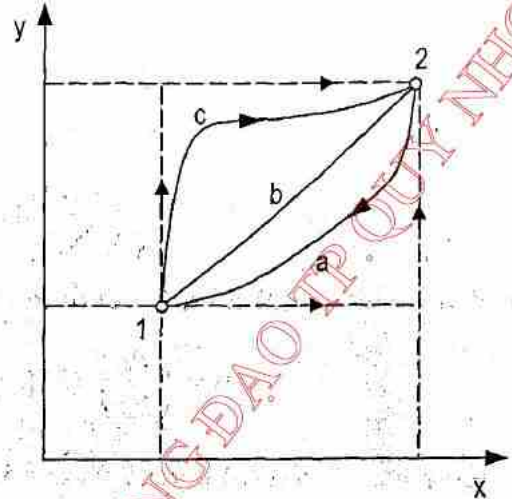
Từ phương trình (I.20) thấy rõ dz là vi phân toàn phần thì tích phân của hàm dưới dấu tích phân $\int \varphi(x, y)$ được mô tả bằng biểu đồ với hệ trục x và y .

Trên biểu đồ thể hiện 3 đường cong a, b, c trong hệ trục x, y nối hai điểm 1 và 2 (hình I.3).

Tích phân mỗi đường cong bất kỳ đều có dạng:

$$\int_1^2 (x dy + y dx) = \int_1^2 d(x + y)$$

và giá trị hàm dưới dấu tích phân đó bằng tổng hai diện tích. Một diện tích tạo thành của đường cong đã chọn và được giới hạn bằng hai đường thẳng từ điểm 1 và 2 tới trục hoành, diện tích thứ 2 do hai đường nằm ngang từ điểm 1 và 2 tới trục tung và trục hoành. Tổng biến đổi của z theo bất kỳ đường cong nào từ 1 đến 2 và trở lại vị trí đầu theo đường cong khác đều bằng không, nghĩa là tích phân của hàm dz theo đường cong kín đều bằng không.



Hình 1.3. Phụ thuộc biến đổi tính chất vào đặc trưng quá trình.

$$\oint dz = 0$$

Ví dụ, hệ gồm 1 mol khí CH₄ có các thông số x, y, z tương ứng với nhiệt độ, áp suất, tính chất của hệ, chẳng hạn entanpi H.

Giả sử hệ biến đổi từ một điểm tương ứng với trạng thái đầu có các thông số T₁, p₁, H₁ tới điểm 2 tương ứng T₂, p₂, H₂. Quá trình biến đổi theo hai cách:

- Đốt nóng đẳng áp từ T₁ đến T₂ sau đó nén đẳng nhiệt từ p₁ đến p₂;
- Nén đẳng nhiệt tới p₂ sau đó đốt nóng đẳng áp từ T₁ đến T₂.

Cả hai trường hợp biến đổi entanpi của CH₄ sẽ như nhau và tương ứng với phương trình (1.20) có giá trị:

$$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

Chương II

CÁC ĐỊNH LUẬT CƠ SỞ

II.1. ĐỊNH LUẬT THỨ KHÔNG CỦA NHIỆT ĐỘNG

Thông thường trong nghiên cứu nhiệt động học, người ta chỉ đề cập tới ba định luật cơ bản 1, 2 và 3, nhưng gần đây người ta còn đề cập đến định luật cân bằng nhiệt do Phaoler đề ra năm 1931 và phát biểu như sau:

Hai hệ thống ở trong cân bằng nhiệt với hệ thống thứ ba thì chúng sẽ có cân bằng nhiệt với nhau.

Với định luật này có nhiều cách nhìn khác nhau.

Thứ nhất, thế nào là cân bằng nhiệt? Chúng ta coi cân bằng nhiệt của các hệ nếu giữa chúng không có cách nhiệt và có trao đổi nhiệt.

Thứ hai, định luật này không áp dụng đối với cân bằng hoá học. Ví dụ, hệ I gồm amoniac, hệ II gồm hydroclorua và hệ III gồm nitơ thì giữa các hệ này sẽ tác dụng với nhau rất nhanh.

Thứ ba, định luật này đưa vào các chuẩn số giải tích về cân bằng nhiệt để xác định cân bằng của một vài tính chất thuộc hệ nghiên cứu đồng nhất với nhiệt độ.

Nếu định luật thứ không nghiên cứu với ba hệ có khả năng trao đổi nhiệt. Giả thiết rằng mỗi hệ đặc trưng bằng một số biến số xác định trạng thái, trường hợp cá biệt chỉ cần hai trong tổng số biến số (ví dụ áp suất, nhiệt độ). Nếu hai hệ có tác dụng nhiệt tương hỗ với nhau thì tính chất của mỗi hệ sẽ thay đổi. Cân bằng nhiệt của hai hệ sẽ được thiết lập khi có sự biến đổi tương quan của bốn biến số đặc trưng trạng thái trong hệ.

Ví dụ, với hệ I và II có thể viết:

$$f_1(p_1, V_1, p_2, V_2) = 0 \quad (\text{II.1})$$

Với hệ II và III cũng viết tương tự:

$$f_2(p_2, V_2, p_3, V_3) = 0 \quad (\text{II.2})$$

Với hệ I và III cũng viết:

$$f_3(p_1, V_1, p_3, V_3) = 0 \quad (\text{II.3})$$

Tất cả các biến số liên quan trong mỗi phương trình trên đều có thể rút ra nhờ hệ hai phương trình tương ứng. Với hai phương trình chứa trong tập hợp hàm liên quan có thể rút ra hai biến số.

Ví dụ, từ phương trình (II.1) và (II.2) ta rút ra $y(p_2, V_2)$. Tương tự như vậy từ (II.1) và (II.3) rút ra $x(p_1, V_1)$, từ (II.2) và (II.3) rút ra $z(p_3, V_3)$. Thay các giá trị x, y, z bằng các hàm giá trị p, V tương ứng vào (II.1), (II.2), (II.3) ta có các hàm sau:

$$f_1(x, y) = 0 \quad (\text{II.4})$$

$$f_2(y, z) = 0 \quad (\text{II.5})$$

$$f_3(x, z) = 0 \quad (\text{II.6})$$

Bây giờ về nguyên tắc có thể rút một trong ba biến số trong hai phương trình bất kỳ, ví dụ từ II.5 và II.6 có thể rút ra theo z sẽ thu được:

$$z = X(x) \quad \text{và} \quad z = Y(y)$$

Như vậy

$$X(x) = Y(y)$$

trong đó: X là hàm của p_1 và V_1 ; Y là hàm của p_2 và V_2

Do đó

$$f_1(p_1, V_1) = f_2(p_2, V_2)$$

Nếu biến đổi hai phương trình khác tương tự như vậy, ví dụ (II.4) và (II.5) sẽ có:

$$f_1(p_1, V_1) = f_2(p_2, V_2) = f_3(p_3, V_3) \quad (\text{II.7})$$

Từ đó coi rằng hàm ảo của biến số tính chất duy trì sự tồn tại của hệ nghiên cứu có dạng:

$$\varphi(p_1, V_1) = 0 \quad (\text{II.8})$$

Hàm này có tính chất như sau: Hai hệ bất kỳ ở cân bằng nhiệt sẽ đặc trưng cùng một giá trị của hàm φ .

Cần lưu ý định luật thứ không khẳng định sự tồn tại của phương trình trạng thái như biểu thức (II.7) mà viết dưới dạng tổng quát như sau:

$$f(p, V, T) = 0 \quad (\text{II.9})$$

Về mặt nhiệt động thuận tuý thì hàm đó chưa thật chính xác, do đó cần phải lưu ý tới số liệu thực nghiệm hoặc lý thuyết về sự tương tác giữa các phân tử.

II.2. ĐỊNH LUẬT THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC

II.2.1. Nội dung định luật thứ nhất

II.2.1.1. Đối tượng nghiên cứu

Định luật thứ nhất của nhiệt động hoá học nghiên cứu các hiện tượng biến đổi năng lượng trong các quá trình biến đổi hoá học hoặc các phản ứng hoá học xảy ra trong những điều kiện khác nhau dựa trên cơ sở định luật bảo toàn năng lượng của Lômônôxốp.

Năm 1940, Dejoum đưa ra nguyên lý thực nghiệm được gọi là nguyên lý tương ứng và phát biểu như sau: “*Công và nhiệt hoàn toàn tương ứng với nhau*”. Theo tác giả thì thực nghiệm thấy rằng, dùng một lượng công cơ học để đốt nóng một khối lượng nước xác định nóng lên 1° sẽ thu được một lượng nhiệt tương ứng. Sau đó Thomson phát biểu lại: “*Nếu từ một nguồn nhiệt thu được hay mất đi tổn cũng một lượng công cơ học, thì sự mất và được cũng chỉ có một lượng nhiệt tương ứng mà thôi*”.

Các phát biểu của Dejoum - Thomson về sau đã được dùng làm cơ sở hình thành định luật thứ nhất của nhiệt động. Sau đó ít lâu Caratedor phát biểu lại nguyên lý tương ứng như sau: “*Hệ động thể hoặc dị thể biến đổi đoạn nhiệt từ trạng thái đầu đến trạng thái cuối cũng chỉ tốn một công như nhau, không phụ thuộc trạng thái cân bằng trong hệ*”. Phần công thực hiện quá trình biến đổi đó gọi là phân thay đổi nội năng của hệ. Vì vậy giữa công, nhiệt và nội năng có một sự liên hệ mật thiết với quá trình biến đổi trạng thái trong hệ.

– Theo thuyết phân tử, nội năng của hệ bao gồm động năng và thế năng của các hạt chứa trong hệ.

– Theo nguyên lý tương ứng thì nội năng được thể hiện qua nhiệt dung vì công tiêu hao dùng để đốt nóng một khối lượng nước xác định lên 1° . Vì vậy nhiệt dung được coi như một đại lượng đo lượng nhiệt dùng để làm thay đổi nhiệt độ khi đốt nóng một khối lượng xác định.

Nhiệt dung là hàm các điều kiện biến đổi năng lượng, vì vậy có các dạng nhiệt dung tương ứng với các điều kiện biến đổi khác nhau: Nhiệt dung đẳng áp C_p , nhiệt dung đẳng tích C_v và nhiệt dung trung bình \bar{C} .

Tuy nhiệt dung không thể hiện đầy đủ ý nghĩa của nội năng, nhưng phản ánh được đặc trưng trạng thái biến đổi. Do đó nhiệt dung đóng vai trò quan trọng khi nghiên cứu định luật thứ nhất của nhiệt động hoá học. Đặc biệt nhiệt dung đẳng tích C_v được coi như đại lượng đo tốc độ biến đổi nội năng của đơn vị khối lượng khi thay đổi nhiệt độ.

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) \quad (\text{II.10})$$

trong đó E là năng lượng của hệ.

Như vậy có thể nói, định luật thứ nhất của nhiệt động nghiên cứu mối quan hệ giữa nhiệt và công liên quan tới năng lượng làm biến đổi trạng thái của hệ. Thông số đặc trưng cho quá trình biến đổi trạng thái của hệ là nội năng (gián tiếp qua thông số nhiệt dung).

II.2.1.2. Nội dung

Theo Caratedor thì công thực hiện quá trình biến đổi đoạn nhiệt từ trạng thái đầu đến trạng thái cuối là do phần thay đổi nội năng của hệ:

$$\Delta U = \int_1^2 \delta A \quad (\text{II.11})$$

ΔU - phần nội năng thay đổi khi biến đổi trạng thái;

δA - công thực hiện quá trình biến đổi.

Để thực hiện quá trình biến đổi trạng thái thì tổng số phần nội năng thay đổi với công tiêu hao phải bằng phần nhiệt cấp từ ngoài vào:

$$\delta Q = dU + \delta A \quad (\text{II.12})$$

Biểu thức (II.12) thể hiện nội dung định luật thứ nhất của nhiệt động hoá học dưới dạng phương trình biến đổi vô cùng nhỏ các đại lượng. Hiệu số $Q - A$ xác định sự biến đổi một vài tính chất của hệ. Tính chất đó gọi là hàm trạng thái của năng lượng và được đặc trưng bằng phần tăng của nhiệt để thực hiện công trong hệ để cho $Q - A > 0$. Phần tăng đó gọi là năng lượng dự trữ bên trong của hệ hay gọi là nội năng. Giá trị tuyệt đối của nội năng không thể xác định được vì không thể đưa hệ về trạng thái thừa năng lượng. Khi cần có thể tính các tính chất của hệ bằng cách đưa hệ về trạng thái có năng lượng (nội năng) bằng không ($U = 0$).

Trường hợp tổng quát coi năng lượng của hệ là hàm trạng thái và gồm có ba phần:

- Động năng chuyển dịch hệ;
- Thế năng xác định vị trí của hệ;
- Nội năng.

Trong nhiệt động hoá học thường xét các hệ không chuyển động và có lập với bên ngoài, khi đó năng lượng toàn phần của hệ bằng nội năng (thế năng và động năng bằng không). Vậy nội năng trong hệ nhiệt động bao gồm:

- Động năng chuyển động các phân tử;
- Năng lượng tương tác giữa các phân tử;
- Năng lượng hoá học trong nội phân tử;
- Năng lượng kích động;

- Năng lượng hạt nhân;
- Năng lượng bức xạ và hấp dẫn của các hạt vật chất có trong hệ.

Khi đó nhiệt truyền cho hệ dùng để làm tăng nội năng $\Delta U = U_2 - U_1$ và khắc phục trở lực biến đổi trạng thái của hệ, nghĩa là để thực hiện công và khắc phục trở lực:

$$Q = \Delta U + A \quad (\text{II.13})$$

Công A có thể là công sản ra hay thu vào nhằm đảm bảo cân bằng năng lượng trong hệ. Công đó bao gồm công chống lại ngoại lực tác động vào hệ và công chống lại trở lực bên trong của hệ, gọi là công hữu ích. Nếu áp suất bên ngoài tác động làm thay đổi liên tục thể tích trong hệ thì công chống lại ngoại lực viết dưới dạng tích phân:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (\text{II.14})$$

Trong trường hợp thể tích biến đổi, tương ứng với mỗi giá trị áp suất xác định thì công chống ngoại lực viết dưới dạng tổng:

$$A = \sum p_i \Delta V_i$$

Vì vậy có thể viết cân bằng năng lượng trong hệ dưới dạng:

$$dU = \delta Q + \delta A \quad (\text{II.15})$$

Cần phải hiểu là nếu biến đổi vô cùng nhỏ nội năng dU và là đại lượng vi phân toàn phần thì δQ và δA chỉ là lượng nhiệt và công biến đổi rất nhỏ. Công và nhiệt không phải là hàm trạng thái, do đó không phải là hàm của thông số trạng thái. Giữa công và nhiệt không có hàm phụ thuộc với các thông số nhiệt động. Vì vậy công và nhiệt chỉ tính cho toàn bộ quá trình chứ không tính cho trạng thái được. Như vậy trong các dạng năng lượng thì chỉ có nội năng mới là hàm trạng thái. Công và nhiệt được coi như các dạng truyền năng lượng do đó biến đổi năng lượng của hệ tiến hành được là do sự truyền năng lượng từ ngoài vào.

Công có tính chất vĩ mô còn nhiệt mang tính chất vi mô. Sự khác nhau căn bản giữa nhiệt và công không phải ở thứ nguyên về năng lượng cho nên không phân tích ở định luật thứ nhất. Sự khác nhau có ý nghĩa cơ bản sẽ khảo sát trong định luật thứ hai của nhiệt động học.

Để hiểu rõ bản chất của công khi biến đổi trạng thái phải nghiên cứu đặc điểm quá trình biến đổi trạng thái, nghĩa là biến đổi theo chu trình kín hay hở.

II.2.2. Cơ sở hình thành định luật thứ nhất

Nội dung định luật thứ nhất nghiên cứu mối liên hệ giữa công liên quan

tối năng lượng làm biến đổi trạng thái của hệ. Quan hệ giữa công và nhiệt lại tùy thuộc đặc điểm quá trình biến đổi. Do đó muốn hình thành định luật thứ nhất có thể dựa vào nguyên lý tương ứng của Dejour - Thomson phát biểu rồi đưa ra các đẳng thức cân bằng năng lượng trong hệ. Ngoài ra cũng có thể dựa vào đặc điểm quá trình biến đổi để vận dụng nguyên lý tương ứng, xây dựng các biểu thức toán học thể hiện mối liên quan giữa nhiệt và công.

II.2.2.1. Quá trình biến đổi theo chu trình kín

Nếu quá trình nhiệt động xảy ra theo chu trình kín và theo nguyên lý tương ứng, muốn đảm bảo cân bằng nhiệt trong hệ thì tỷ lệ giữa nhiệt và công đối với mỗi quá trình biến đổi đều như nhau và bằng một hằng số, không phụ thuộc đặc trưng và bản chất của hệ. Tỷ lệ đó viết dưới dạng:

$$\frac{\Sigma Q_1}{\Sigma A_1} = \frac{\Sigma Q_2}{\Sigma A_2} = \frac{\Sigma Q_3}{\Sigma A_3} = \dots = \text{const} \quad (\text{II.16})$$

trong đó: Q_i - tổng đại số giá trị nhiệt của tất cả quá trình biến đổi trong hệ i ($i = 1, 2, 3, \dots$);

A_i - tổng đại số công tiến hành trong hệ i để chống lại mọi trở lực;

const - đương lượng cơ và nhiệt, giá trị tùy thuộc vào thứ nguyên của công và nhiệt.

Phương trình (II.16) thiết lập sự tương ứng giữa nhiệt và công. Khi nhiệt Q và công A dùng cùng đơn vị là calo hay Jun khi đó hằng số const trong phương trình (II.16) sẽ bằng 1.

Khi chọn đúng quy tắc về dấu của Q và A thì const sẽ có giá trị dương. Khi đó (II.16) có thể viết dưới dạng:

$$\Sigma Q_i = \Sigma A_i \quad (\text{II.17})$$

$$\text{hay: } Q = A \quad \text{và} \quad Q - A = 0 \quad (\text{II.18})$$

Như vậy theo (II.17) và (II.18) ta thấy trong chu trình kín toàn bộ nhiệt chuyển thành công. Nói cách khác, chỉ có động cơ vĩnh cửu mới thực hiện được chu trình như vậy. Thực tế không thể có được một động cơ có khả năng lặp lại nhiều lần cùng một chu trình lại có khả năng sinh công trong hệ. Điều kết luận của nguyên lý tương ứng chỉ có thể áp dụng trong điều kiện hệ hoàn toàn cô lập và không có nội lực, khi đó công và nhiệt sẽ hoàn toàn chuyển hoá lẫn nhau. Đối với các quá trình xảy ra không hoàn toàn cô lập và có nội lực bên trong chống lại thì không thể chuyển cả công và nhiệt, một phần năng lượng tiêu hao để khắc phục trở lực bên trong và bên ngoài chống lại quá trình biến đổi trạng thái.

II.2.2.2. Quá trình biến đổi theo chu trình hở

Quá trình biến đổi trạng thái theo chu trình hở giữa công và nhiệt có sự khác nhau, vì ngoài khả năng biến nhiệt thành công còn có quá trình biến

đổi bản thân hệ.

Để hiểu rõ bản chất quá trình biến đổi theo chu trình hở ta phân chu trình kín từ a đến b thành hai phần I và II (hình II.1).

Khi biến đổi qua đường I từ a đến b hệ sẽ thu được một lượng nhiệt Q_1 và thực hiện một công A_1 , còn khi biến đổi theo đường II từ a đến b sẽ có lượng nhiệt tương ứng Q_2 và công thực hiện A_2 . Cộng hai phần I và II lại sẽ được một chu trình hở. Theo (II.18) thì cân bằng năng lượng của quá trình có thể viết:

$$Q_1 + Q_2 = A_1 + A_2 \quad (\text{II.19})$$

$$\text{hay } Q_1 - A_1 = A_2 - Q_2 \quad (\text{II.20})$$

Bây giờ nếu phần II thực hiện biến đổi theo hướng từ b đến a chứ không theo chiều từ a đến b như cũ. Khi đó nhiệt thu được và công thực hiện phải đổi dấu. Vì vậy khi biến đổi từ trạng thái a đến b theo hai đường khác nhau thì cân bằng năng lượng có dạng:

$$Q_1 - A_1 = -(A_2 - Q_2) = Q_2 - A_2 \quad (\text{II.21})$$

Tương tự như vậy ta có thể chứng minh đối với các đường biến đổi khác nhau của $a - b$ thì hiệu số nhiệt và công của chúng là một đại lượng không đổi. Khi biến đổi theo chu trình hở ta có:

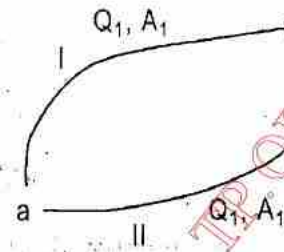
$$Q_i - A_i = \text{const} \quad (\text{II.22})$$

Hằng số const có thể dương hoặc âm do đó nhiệt thu được của hệ khi biến đổi trạng thái $a - b$ có thể lớn hơn hoặc bé hơn công thực hiện. Năng lượng của hệ không mất đi mà chỉ chuyển từ dạng này sang dạng khác. Vì vậy nếu nhiệt dư so với công thì hệ phải thu lấy, còn công dư so với nhiệt thì hệ phải lấy thêm năng lượng dự trữ chứa trong hệ. Do đó đại lượng $Q - A$ xác định tính chất biến đổi năng lượng của hệ. Nếu hệ nghiên cứu trong điều kiện tĩnh và cô lập thì tính chất biến đổi năng lượng đó là nội năng. Phần nội năng dự trữ có thể được bổ sung hoặc tiêu hao đi khi thực hiện quá trình biến đổi. Giá trị tuyệt đối của nội năng không được khẳng định rõ, nhưng biến thiên nội năng dự trữ ΔU trong nhiều trường hợp có thể đo được chính xác.

Chúng ta biết nhiệt mà hệ thu được chỉ dùng để tăng nội năng và thực hiện công biến đổi trạng thái của hệ. Do đó theo cân bằng năng lượng có thể viết:

$$Q = \Delta U + A$$

Trong ba đại lượng Q , A , ΔU thì chỉ có nội năng U mới là hàm trạng thái do sự biến đổi của nó không phụ thuộc đường đi của quá trình biến đổi. Ngược lại nhiệt Q và công A phụ thuộc đường đi, với những đường đi khác



Hình II.1

nhau thì công thực hiện và nhiệt thu được có các giá trị khác nhau. Biểu thức (II.13) có thể viết dưới dạng biến đổi nhỏ như sau:

$$\delta Q = dU + \delta A \quad (\text{II.23})$$

Phần công thực hiện trong hệ gồm có công chống lại ngoại lực (công dẫn) pdV và công khắc phục nội lực do có liên quan tới cấu trúc bên trong của hệ, phần công khắc phục nội lực là công hữu ích. Do đó tổng quát phương trình toán học của định luật thứ nhất nhiệt động có thể viết:

$$\delta Q = dU + pdV + \delta'A_{\max} \quad (\text{II.24})$$

II.2.3. Ứng dụng định luật thứ nhất

II.2.3.1. Quan hệ định luật thứ nhất với hàm trạng thái biến đổi

- Khi thực hiện quá trình biến đổi đoạn nhiệt $\delta Q = 0$ thì (II.23) chuyển thành dạng:

$$-dU = \delta A$$

Nếu bỏ qua nội lực thì $\delta A = pdV$, do đó:

$$-(U_2 - U_1) = \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

nghĩa là công thực hiện được do giảm nội năng.

- Khi biến đổi đẳng tích thì $dV = 0$, biến đổi tương tự có:

$$\left. \begin{array}{l} \delta Q_V = dU_V \\ \text{hay } Q_V = \Delta U_V \end{array} \right\} \quad (\text{II.25})$$

- Khi biến đổi đẳng áp thì $dp = 0$, biến đổi bỏ qua nội lực của phương trình (II.24) có dạng:

$$\delta Q = d(U + pV) = dH \quad (\text{II.26})$$

Như vậy Q_p chỉ là hàm trạng thái của hệ dưới dạng hàm nhiệt động entanpi H . Ví:

$$H = U + pV \quad (\text{II.27})$$

Hàm H có giá trị bằng nội năng cộng với tích số áp suất và thể tích và gọi đó là entanpi. Với quá trình biến đổi trạng thái thì biến thiên entanpi có dạng:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \quad (\text{II.28})$$

Vì phân phương trình (II.27) có $dH = dU + pdV + Vdp$ rồi kết hợp với phương trình (II.24) sẽ thu được phương trình sau:

$$\delta Q = dH - Vdp \quad (\text{II.29})$$

hay:

$$Q = \Delta H - \int_1^2 Vdp \quad (\text{II.30})$$

Khi $p = \text{const}$ thì từ (II.29) ta có:

$$\delta Q_p = dH_p \quad (\text{II.31})$$

hay:

$$Q_p = (\Delta H)_p \quad (\text{II.32})$$

Như vậy Q phụ thuộc đường đi của quá trình còn ΔU và ΔH không phụ thuộc đường đi của quá trình biến đổi trạng thái. Từ (II.32) ta thấy rõ entanpi rất quan trọng khi biến đổi đẳng áp:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1)$$

Phương trình (II.29) cũng chính là biểu thức toán học của định luật thứ nhất nhiệt động học. Vì vậy nếu bỏ qua công khắc phục nội lực thì ta có hai biểu thức toán học diễn tả định luật thứ nhất của nhiệt động học như sau:

$$\left. \begin{aligned} \delta Q_v &= dU_v + pdv \\ \delta Q_p &= dH - Vdp \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.33})$$

Biểu thức thứ nhất sử dụng khi biến số độc lập là V và T , còn biểu thức thứ hai trong (II.33) sử dụng khi biến số độc lập là p và T . Ở cả hai phương trình biến số T nằm dưới dạng ẩn số thông qua U và H . Thông số nhiệt động phản ảnh quan hệ phụ thuộc entanpi và nội năng vào nhiệt độ là nhiệt dung đẳng áp C_p và đẳng tích C_v . Vì vậy có thể dùng định luật thứ nhất để nghiên cứu các quy luật nhiệt động hoá học trong đó hai đại lượng chủ yếu là nhiệt dung và entanpi của các quá trình biến đổi hay còn gọi là hiệu ứng nhiệt của các quá trình biến đổi trong hệ.

II.2.3.2. Quan hệ nhiệt dung trong các quá trình biến đổi

1. Nhiệt dung trong các quá trình biến đổi trạng thái

Phân trên đã giới thiệu biến đổi nội năng của hệ cùng pha có thành phần cố định thường được xác định qua nhiệt dung.

Nhiệt dung thường đặc trưng cho điều kiện và trạng thái biến đổi. Nếu hệ cùng pha biến đổi trong khoảng nhiệt độ từ T_1 đến T_2 thì tính nhiệt dung theo nhiệt độ trung bình:

$$C_{T_1+T_2} = \frac{Q}{T_2 - T_1} \quad (\text{II.34})$$

trong đó Q là lượng nhiệt làm cho nhiệt độ của hệ thay đổi từ T_1 đến T_2 nhưng không làm thay đổi thành phần pha trong hệ.

Nhiệt dung ứng với biến đổi nhiệt độ vô cùng nhỏ gọi là nhiệt dung thực:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (\text{II.35})$$

Khi đó phải hiểu $\delta Q/dT$ không phải là đạo hàm của nhiệt theo nhiệt độ mà phải hiểu là lượng nhiệt vô cùng nhỏ gây ra biến đổi nhiệt độ. Vì vậy nhiệt dung thực và nhiệt dung trung bình có liên hệ với nhau theo công thức:

$$C_{T_1+T_2} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT \quad (\text{II.36})$$

Biết lượng nhiệt trao đổi phụ thuộc đặc trưng quá trình, do đó để xác định nhiệt dung của khí cần phải chỉ rõ điều kiện biến đổi của nó. Với các chất kết tinh hoặc chất lỏng không nhất thiết phải nói đến chế độ đốt nóng hay làm lạnh, muốn xác định nhiệt dung của chúng chỉ cần thông số nhiệt độ. Giá trị nhiệt dung thay đổi từ $+\infty$ (với quá trình đẳng nhiệt có cấp nhiệt từ ngoài) đến $-\infty$ (với quá trình đẳng nhiệt có lấy nhiệt đi). Khi biến đổi đoạn nhiệt thì nhiệt dung bằng 0. Từ phương trình (II.35) có thể rút ra công thức quan trọng đối với các quá trình biến đổi.

Đối với quá trình biến đổi đẳng tích, theo (II.25) và kết hợp với (II.35) ta có:

$$C_v = \frac{\partial Q_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (\text{II.37})$$

Đối với quá trình đẳng áp, kết hợp (II.26) với (II.35) ta có:

$$C_p = \frac{\partial Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (\text{II.38})$$

Từ (II.38) rút ra quan hệ phụ thuộc sau:

$$Q_p = \Delta H_p = H_{T_2} - H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (\text{II.39})$$

Quan hệ trên thể hiện nhiệt tiêu hao để đốt nóng đẳng áp 1 mol chất từ T_1 đến T_2 . Chú ý lượng nhiệt đó giống như hiệu ứng nhiệt, nhưng giá trị có thể không trùng nhau. Nếu mở rộng khoảng nhiệt độ khảo sát từ 0°K đến $T^\circ\text{K}$ và kể tới khả năng chuyển pha trong khoảng nhiệt độ đó thì sẽ có quan hệ phụ thuộc sau:

$$Q_p = \Delta H_p = H_T - H_0 = \int_0^{T_x} C_{p1}^R dT + \Delta H_T + \int_{T_x}^{T_c} C_{p2}^R dT + \Delta H_c + \int_{T_c}^{T_s} C_p^L dT + \Delta H_h + \int_{T_s}^T C_p^K dT \quad (II.40)$$

Trong đó chất rắn từ $0^\circ K$ đến T_x ở trạng thái kết tinh I có nhiệt dung C_{p1}^R , tới nhiệt độ nóng chảy có trạng thái kết tinh II ứng với nhiệt dung C_{p2}^R , sau đó chuyển từ trạng thái kết tinh sang trạng thái lỏng có C_p^L rồi hoá hơi ứng với C_p^K .

Người ta dùng phương trình (II.40) để xây dựng các biểu đồ nhiệt và các bảng số liệu cho các chất nguyên chất, các hỗn hợp và các dung dịch.

2. Quan hệ phụ thuộc nhiệt dung với nhiệt độ

a. Với các tinh thể

– Phương trình Einstein

Theo lý thuyết lượng tử, năng lượng dao động tuyến tính được thể hiện bằng phương trình sau:

$$\epsilon = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = k \frac{\beta\nu}{e^{\beta\nu/T} - 1} \quad (II.41)$$

trong đó:

$$\beta = \frac{h}{k}$$

h – hằng số Planck;

k – hằng số Boltzmann;

ν – tần số dao động đặc trưng cho mỗi chất.

Nói chung các nguyên tử chất rắn dao động khác dao động tuyến tính, số bậc tự do khi dao động trong tinh thể là ba do đó nội năng một nguyên tử gam của chất xác định theo công thức:

$$U = 3R \frac{\beta\nu}{e^{\beta\nu/T} - 1} \quad (II.42)$$

Vì phân phương trình trên theo T sẽ được phương trình nhiệt dung Einstein:

$$C_v = 3R \frac{(\beta\nu/T)^2 e^{\beta\nu/T}}{(e^{\beta\nu/T} - 1)^2} \quad (II.43)$$

Tần số dao động cần thiết để tính nhiệt dung có thể xác định nhờ các phương pháp như: quang phổ, theo độ nén...

Thông thường tần số dao động tính theo phương trình:

$$\nu = 2,8 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_{ch}}{M \cdot V^{2/3}}} \quad (II.44)$$

trong đó: T_{ch} - nhiệt hoá lỏng của tinh thể;
 M - trọng lượng phân tử chất rắn;
 V - thể tích phân tử của chất rắn.

Khi thành lập công thức tính tần số dao động đã phải giả thiết biên độ dao động các hạt tạo thành tinh thể tăng theo nhiệt độ cho tới khi tinh thể chưa bị phá huỷ (chưa hoá lỏng). Phương trình (II.44) cho kết quả chính xác khi xác định nhiệt dung ở nhiệt độ cao. Trong khu vực nhiệt độ trung bình và thấp, sai số với thực nghiệm khá lớn. Sai số lớn là do khi xây dựng phương trình đã coi các nguyên tử trong tinh thể dao động độc lập lẫn nhau, do đó ở nhiệt độ rất thấp các hạt dao động rất gần nhau có ảnh hưởng lẫn nhau. Muốn tính chính xác C_V phải thành lập phương trình có nhiều thành phần, mỗi thành phần tương ứng với một nhóm nguyên tử có tần số dao động như nhau.

Nếu quy định $\beta \cdot \nu = \theta$ có thứ nguyên nhiệt độ gọi là nhiệt độ đặc trưng, trong đó bao hàm tần số dao động mỗi chất. Từ công thức (II.43) ta thấy, nhiệt dung là hàm đơn giá trị (T/θ) , nghĩa là khi cùng một giá trị không thứ nguyên T/θ thì nhiệt dung các chất khác nhau đều bằng nhau. Vì vậy nếu mỗi chất có quan hệ phụ thuộc nhiệt dung vào nhiệt độ thể hiện bằng một đường cong khác nhau thì khi thể hiện qua tỷ lệ nhiệt độ với θ sẽ được cùng một đường cong như nhau đối với các chất. Như vậy xây dựng đường cong $C_V = \varphi(T/\theta)$ để tính toán sẽ đơn giản hơn: Giả thiết một giá trị C_V , theo giá trị đó xác định T/θ trên đồ thị từ đó tìm θ . Sau đó bằng phép tính ngược lại có thể tìm giá trị C_V ở bất kỳ nhiệt độ nào. Trong tính toán thường dùng bảng hàm số Einstein (xem phần Phụ lục).

- Phương trình Debye

Xuất phát từ quan niệm về đặc trưng dao động và mối liên quan giữa các chuyển động nhiệt của nguyên tử trong mạng tinh thể, trong đó mỗi nguyên tử (ion) liên kết với nhau bằng các nhóm lực. Khi tới gần $0^\circ K$, tần số dao động của nguyên tử rất nhỏ, khi đó năng lượng liên kết mỗi nối các nguyên tử trong mạng tinh thể lớn hơn năng lượng chuyển động nhiệt gây ra dao động của nguyên tử trong tinh thể. Dao động đó gây ra sự đàn hồi tuyệt đối. Sự tương tác chặt chẽ của các hạt đưa đến các phổ có tần số từ nhỏ nhất ($\nu \approx 0$) đến tần số xác định đặc trưng cho mỗi chất. Để tính nhiệt dung, Debye đưa ra công thức sau:

$$C_V = \frac{12R\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 = 464,5 \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 = aT^3 \quad (\text{II.45})$$

C_V - nhiệt dung đẳng tích.

Phương trình Debye cho kết quả chính xác hơn phương trình Einstein ở vùng nhiệt độ rất thấp (gần 0°K).

Để tính toán có thể dùng bảng số liệu Debye tiện lợi hơn bảng Einstein (xem Phụ lục).

- Phương trình Taraxôp

Đối với các chất có cấu tạo lớp và mạch (thạch anh, hydrocacbon mạch thẳng...) Taraxôp đưa ra phương trình sau:

$$C_V = 43,272 \left(\frac{T}{\theta_2}\right)^2 = bT^2 \quad (\text{II.46})$$

$$C_V = \pi^3 R \left(\frac{T}{\theta_1}\right) = cT \quad (\text{II.47})$$

Giá trị hàm Taraxôp có trong bảng Phụ lục. Phương trình Taraxôp khác phục sự gián đoạn giữa phương trình bậc 3 của Debye với tính độc lập của nhiệt dung theo nhiệt độ của khí đơn nguyên tử. Phương trình này cho khả năng tính toán nhiệt dung và entanpi các chất mà trước đây phải dùng phương pháp thế để tính nhờ hàm Einstein hoặc Debye. Theo quan hệ phụ thuộc $C_V = \varphi(T)$ có thể giải thích cấu trúc của hợp chất, đặc biệt các chất ở trạng thái thủy tinh vì các chất này phân tích bằng tia Ronghen không phải lúc nào cũng cho kết quả giống nhau.

b. Với chất khí

Với khí đơn nguyên tử $C_V = \frac{3}{2}R = \text{const}$. Với khí nhiều nguyên tử C_V biến đổi theo nhiệt độ. Trường hợp tổng quát có dạng:

$$C_V = C_{TT} + C_q + C_{đđ} + C_{đt} \quad (\text{II.48})$$

Nhiệt dung chuyển động tịnh tiến C_{TT} với các khí bằng $\frac{3}{2}R$. Nhiệt dung chuyển động quay C_q tính toán trên nguyên tắc phân bố đều năng lượng. Với các khí từ hai nguyên tử trở lên có cấu tạo mạch thẳng thì $C_q = \frac{3}{2}R$.

Nhiệt dung chuyển động dao động C_{dd} của chất khí có thể dùng công thức Einstein như với chất rắn vì chất khí có khoảng cách giữa phân tử lớn và dao động có thể coi như không có sự tương tác giữa các nguyên tử:

$$C_{dd} = R \sum^{3m-(3+n)} (\beta v/T)^2 \cdot \frac{e^{\beta v/T}}{(e^{\beta v/T} - 1)^2} \quad (II.49)$$

Nếu bỏ qua năng lượng kích động điện từ thì phương trình chung của nhiệt dung có dạng:

$$\begin{aligned} C_p = C_v + R &= \frac{3}{2}R + \frac{n}{2}R + R + \sum^{3m-(3+n)} (\beta v/T) \cdot \frac{e^{\beta v/T}}{(e^{\beta v/T} - 1)^2} \\ &= \frac{5+n}{2}R + \sum \varphi\left(\frac{\theta}{T}\right) \end{aligned} \quad (II.50)$$

trong đó: m - tổng số nguyên tử trong phân tử;
 n - số chuyển động quay tự do;
 $\varphi\left(\frac{\theta}{T}\right)$ - hàm Einstein.

Với khí hai nguyên tử cấu tạo thẳng, số chuyển động quay giả định bằng $3m - (3+2)$; với các khí đa nguyên tử khác thì số chuyển động quay giả định bằng $3m - (3+3)$. Để tính thành phần $\varphi\left(\frac{\theta}{T}\right)$ dùng số liệu trong bảng của hàm Einstein (xem Phụ lục). Muốn tính chính xác nhiệt dung của các chất khí ở nhiệt độ cao phải chú ý tới năng lượng kích động điện từ và khả năng quay của các nhóm trong phân tử phức tạp.

Với các chất khí ở áp suất thấp, có thể dùng phương pháp bình phương nhỏ nhất để tìm quan hệ phụ thuộc: $C_p = \varphi(T)$.

Biết các số liệu thực nghiệm về nhiệt dung luôn luôn có sai số hệ thống và ngẫu nhiên, do vậy cần phải tìm sự phụ thuộc nhiệt dung vào nhiệt độ để sai số nhỏ nhất.

Theo lý thuyết xác suất cần phải tìm hệ số phương sai của phương trình $C_p = \varphi(T)$ để tổng bình phương hiệu số giữa hàm giá trị quan sát với tính toán là nhỏ nhất. Do đó sai số sẽ nhỏ nhất khi biểu thức sau nhỏ nhất:

$$\sum [(C_p)_i - \varphi(T)_i]^2$$

Giả thử phương trình nhiệt dung phụ thuộc nhiệt độ có dạng:

$$C_p = a + bT$$

Ký hiệu sai khác giá trị hàm tính toán và thực nghiệm qua:

$$\Delta_i = (C_p)_i - [\varphi(T)_i]$$

Do đó:
$$\sum [(C_p)_i - (a + bT_i)]^2 = \sum (\Delta_i)^2 = \varphi(a+b)$$

Hàm nhiều biến sẽ cực tiểu nếu đạo hàm riêng của hàm số đó sẽ bằng 0, vì vậy:

$$\left[\frac{\partial \varphi(a,b)}{\partial a} \right]_b = \sum 2[(C_p)_i - a - bT_i] (-1) = 0$$

$$\left[\frac{\partial \varphi(a,b)}{\partial b} \right]_a = \sum 2[(C_p)_i - a - bT_i] (-T_i) = 0$$

Cuối cùng thu được hệ hai phương trình với hai ẩn số là a và b, nghĩa là các hệ số phương sai của phương trình nhiệt dung:

$$\sum (C_p)_i - na - b \sum T_i = 0$$

$$\sum (C_p)_i - a \sum T_i - b \sum T_i^2 = 0$$

trong đó n là số điểm thí nghiệm khảo sát. Từ đó rút ra a và b.

Nếu trong phương trình phụ thuộc nhiệt dung có dạng $C_p = a + bT + cT^2$ hay $C_p = a + bT + cT^{-2}$, bằng cách tương tự có thể xác định được ba hệ số a, b, c (hay a, b, c'). Các giá trị a, b, c hay c' đối với mỗi chất khí đã được xác định và ghi thành các bảng số liệu.

c. Với chất lỏng

Đối với chất lỏng vì chưa có lý thuyết hoàn chỉnh về trạng thái lỏng do đó chưa có nhiều kết luận về nhiệt dung trong chất lỏng. Thực nghiệm cho thấy rằng, nhiệt dung chất lỏng thường cao hơn nhiệt dung chất rắn và chất khí. Gần đúng có thể coi nhiệt dung riêng của chất lỏng bằng $0,4 \div 0,6 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{K}$ (riêng NH_3 và H_2O có giá trị $\approx 1 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{K}$; Hg $\approx 0,03 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{K}$; $\text{SiCl}_4 \approx 0,2 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{K}$).

Trong trường hợp không có số liệu thực nghiệm, để xác định nhiệt dung riêng của các hợp kim, thủy tinh và dung dịch, có thể dùng công thức gần đúng sau đây:

$$C \approx \frac{g_1 C_1 + g_2 C_2 + \dots}{100} \quad (\text{II.51})$$

trong đó: g_i - phần trăm trọng lượng các chất;
 C_i - nhiệt dung riêng của mỗi chất.

Để tính nhiệt dung ở trạng thái lỏng phải dựa vào thực nghiệm. Do phương pháp này không thể khái quát hoá phương pháp tính nhiệt dung của chất lỏng được. Vì vậy muốn tính nhiệt dung ở trạng thái lỏng với mọi chất có thể dựa vào nhiệt dung của nó ở trạng thái rắn hoặc khí và quan hệ nhiệt dung cân bằng (ở trạng thái biến đổi) với nhiệt độ.

3. Tính nhiệt dung

Để tính nhiệt dung phải căn cứ vào trạng thái và đặc trưng cấu tạo của chất. Đối với các chất vô cơ có cấu tạo đơn giản, có thể căn cứ vào trạng thái của chất để sử dụng các công thức tính toán phù hợp. Với các chất hữu cơ do cấu tạo phức tạp phải sử dụng quy tắc riêng để tính nhiệt dung.

a. Đối với các chất rắn

Nhiệt dung phân tử của chất rắn có thể coi bằng tổng số nhiệt dung các nguyên tử trong chất rắn, và có thể dùng phương pháp đồ thị hoặc phương trình Debye để tính. Muốn vậy phải biết nhiệt độ đặc trưng θ của chúng hay hàm Einstein T/θ . Sau đó vẽ đồ thị quan hệ $C_V = \varphi\left(\frac{\theta}{T}\right)$, từ đó ứng với mỗi giá trị T/θ sẽ có một giá trị thích hợp với các chất rắn. Bởi vì các chất có cùng một giá trị T/θ thì sẽ có một giá trị nhiệt dung như nhau. Biết C_V có thể tính được giá trị C_p theo công thức gần đúng sau:

$$C_p = C_V \left(1 + 0,0214 C_V \frac{T}{T_{ch}}\right)$$

trong đó T_{ch} là nhiệt độ chảy lỏng.

b. Đối với chất khí

Với khí lý tưởng có thể dùng phương trình:

$$C_p = \frac{5+n}{2} R + \sum_n \varphi\left(\frac{\theta}{T}\right)$$

Với khí thực có thể dùng phương trình thực nghiệm thu được theo phương pháp bình phương nhỏ nhất có dạng:

$$C_p = a + bT + cT^{-2}$$

trong đó các hệ số a , b , c đặc trưng cho mỗi chất.

Giá trị tần số dao động biến đổi theo nhiệt độ và xác định nhờ phân tích quang phổ hoặc theo quan hệ phụ thuộc hàm Einstein.

Ví dụ, tính nhiệt dung phân tử thực của CH_4 ở $T = 1300^\circ K$ và $p = \text{const}$ bằng phương pháp hàm Einstein. Cho biết CH_4 có 4 bậc tự do chuyển động dao động của các nguyên tử trong phân tử.

Khí	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4
CH ₄	1870(3)	2170(2)	4320(3)	4400

Số trong ngoặc là số có giá trị sinh ra dao động giống nhau trong phân tử.

Giải: Coi số chuyển động quay tự do $n = 3$; số bậc tự do chuyển động dao động $n' = 4$. Vậy nhiệt dung đẳng áp CH₄ ở 1300°K xác định theo công thức:

$$C_p = \frac{5+3}{2} 8,314 + 3\varphi \frac{1870}{1300} + 2\varphi \frac{2170}{1300} + 3\varphi \frac{4320}{1300} + \varphi \frac{4400}{1300}$$

$$= 33,3 + 3\varphi (1,44) + 2\varphi (1,67) + 3\varphi (2,23) + \varphi (3,38)$$

Giá trị $\varphi = \frac{\theta}{T}$ tra ở bảng hàm Einstein, thay vào có:

$$C_p = 33,3 + 3 \times 7,016 + 2 \times 6,61 + 3 \times 3,56 + 3,47 = 81,7 \text{ J/mol.độ}$$

Chúng ta biết khi chuyển pha ta có quan hệ:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \tag{II.52}$$

hay:
$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right) + p \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right) + \Delta V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right) \tag{II.53}$$

Khi đạt cân bằng chuyển pha với hệ một cấu tử dị thể có thể viết đối với pha α và pha β :

$$V^\alpha dp - S^\alpha dT = V^\beta dp - S^\beta dT \tag{II.54}$$

Từ đó:
$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{cb} = \frac{S^\beta - S^\alpha}{V^\beta - V^\alpha} \tag{II.55}$$

Khi biến đổi đẳng áp và đẳng nhiệt ở trạng thái cân bằng thuận nghịch thì:

$$\Delta S = S^\beta - S^\alpha = \frac{Q_p}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

Do đó
$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{cb} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \tag{II.56}$$

Thay $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{cb}$ từ (II.56) vào (II.53) ta có:

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \frac{\partial \Delta U}{\partial T} + p \frac{\partial \Delta V}{\partial T} + \frac{\Delta H}{T} \tag{II.57}$$

Mặt khác ta có:

$$C_{cb}^{\beta} - C_{cb}^{\alpha} = \left(\frac{\partial U^{\beta}}{\partial T} + p \frac{\partial V^{\beta}}{\partial T} \right) - \left(\frac{\partial U^{\alpha}}{\partial T} + p \frac{\partial V^{\alpha}}{\partial T} \right) = \frac{\partial \Delta U}{\partial T} + p \frac{\partial \Delta V}{\partial T} \quad (\text{II.58})$$

Kết hợp phương trình (II.57) và (II.58) ta có:

$$C_{cb}^{\beta} - C_{cb}^{\alpha} = \frac{\partial \Delta H}{\partial T} - \frac{\Delta H}{T} \quad (\text{II.59})$$

Nếu pha β là pha hơi còn pha α là pha lỏng thì ta cũng có thể viết tương tự:

$$C_{cb}^{\text{hơi}} - C_{cb}^{\text{lỏng}} = \frac{\partial \Delta H_{bh}}{\partial T} - \frac{\Delta H_{bh}}{T} \quad (\text{II.60})$$

Vì vậy nếu biết được nhiệt hoá hơi của chất lỏng và quan hệ giữa nhiệt hoá hơi với nhiệt độ thì ta có thể tính được nhiệt dung của chất lỏng, còn nhiệt dung của chất khí ta tính như đã trình bày ở trên.

Riêng đối với các hợp chất hữu cơ cũng có thể tính nhiệt dung theo mối liên kết. Thực nghiệm chứng minh rằng các nhóm nguyên tử trong hợp chất cùng một dãy đồng phân thì có cùng một tính chất, vì vậy nhiệt dung của chúng khi đó như nhau. Xuất phát từ quan điểm đó, tính nhiệt dung các phân tử ở trạng thái khí như tổng nhiệt dung các cấu tử hợp thành. Do vậy Rossner đã đưa ra công thức tính nhiệt dung phân tử khí các hợp chất chứa cacbon, hydro và oxy như sau:

$$C_p^{\circ} = 4R + \sum q_i E_{vi} + (3n - 6 - \sum q_i) \frac{\sum q_i E_{\delta i}}{\sum q_i} \quad (\text{II.61})$$

trong đó: n - số nguyên tử cacbon trong hợp chất;

q_i - số liên kết;

E_{vi} và $E_{\delta i}$ - hàm Einstein với mỗi liên kết i , đặc trưng năng lượng của tần số chuyển động dao động mỗi nối và tần số biến dạng δ .

Phương pháp tính nhiệt dung của các chất hữu cơ theo các nhóm nguyên tử hay theo mỗi liên kết cho kết quả gần đúng, sai số so với thực nghiệm vào khoảng 5 ÷ 15%. Để tính toán chính xác hơn, Anderson đề nghị dùng phương pháp nhóm thế để tính nhiệt dung các chất hữu cơ. Tác giả coi phân tử mỗi hợp chất như một vài dẫn xuất thu được do thay thế các nguyên tử bằng các nhóm xác định trong phân tử ban đầu. Ví dụ cấu trúc của parafin được coi như phân tử metan ban đầu đã thay thế các nguyên tử hydro bằng các nhóm nguyên tử xác định.

Vì vậy phương pháp tính theo nhóm thế có thể dùng để tính gần đúng nhiệt dung các chất khí dựa trên nhiệt dung hydrocarbon ban đầu. Muốn vậy hydrocarbon chọn ban đầu phải có cấu tạo gần với cấu tạo của hợp chất nghiên cứu. Ví dụ, tính nhiệt dung của parafin mạch thẳng ở dạng khí từ butan đến hexan theo nhóm CH_2 , giá trị của nó có thể tính đến mạch cacbon $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$.

II.2.3.3. Quan hệ hiệu ứng nhiệt trong các quá trình

1. Sự phụ thuộc hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ - Phương trình Kirchhoff

Để biến đổi hệ có thể thực hiện đồng thời với hai biến số p , T nhưng cũng có thể tiến hành biến đổi theo hai quá trình, mỗi quá trình biến đổi theo một biến số p hoặc T . Vì vậy có thể nghiên cứu quan hệ phụ thuộc ΔH phản ứng vào nhiệt độ và áp suất. Tuy nhiên áp suất chỉ ảnh hưởng lớn tới hiệu ứng nhiệt khi giá trị của nó lớn. Do đó quan tâm chủ yếu ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu ứng nhiệt.

Biến đổi hiệu ứng nhiệt theo nhiệt độ ứng với phương trình (II.29) được diễn tả bằng phương trình của Kirchhoff (1858) như sau:

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right]_p = \Delta \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \Sigma(C_p)_e - \Sigma(C_p)_d = \Delta C_p \quad (\text{II.62})$$

ΔC_p - hiệu số nhiệt dung phân tử các chất tính theo phương trình phản ứng tỷ lượng.

Phương trình (II.62) cho kết quả chính xác khi áp suất mỗi cấu tử không đổi khi biến đổi nhiệt độ. Từ (II.62) ta thấy rõ ảnh hưởng của ΔH theo giá trị tuyệt đối của ΔC_p . Còn dấu của hiệu ứng nhiệt xác định bằng dấu của ΔC_p . Khi $\Delta C_p > 0$ hiệu ứng nhiệt tăng theo nhiệt độ; khi $\Delta C_p < 0$ thì ΔH giảm khi tăng nhiệt độ; còn khi $\Delta C_p = 0$ nhiệt độ không ảnh hưởng tới hiệu ứng nhiệt. Do vậy đặc trưng biến đổi của hiệu ứng nhiệt theo nhiệt độ phụ thuộc đặc trưng biến đổi của nhiệt dung theo nhiệt độ. Từ (II.62) có thể tìm được hiệu ứng nhiệt của phản ứng ở bất kỳ nhiệt độ nào nếu biết được quan hệ phụ thuộc nhiệt dung vào nhiệt độ và hiệu ứng nhiệt chuẩn theo công thức:

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT \quad (\text{II.63})$$

2. Định luật Gecst

Cơ sở của nhiệt động hoá học là khái niệm về hiệu ứng nhiệt. Từ trước tới nay nói hiệu ứng nhiệt ta hiểu đó là nhiệt do phản ứng hoá học thực hiện, còn nó thu nhiệt hoặc tỏa nhiệt thì không thể biết được. Hiệu ứng nhiệt của

quá trình không phụ thuộc trạng thái trung gian và được xác định ở trạng thái đầu và cuối quá trình với các điều kiện sau:

- Thể tích hay áp suất của hệ trong quá trình không đổi.
- Không thực hiện công nào ngoài công giãn đẳng áp.
- Nhiệt độ sản phẩm phản ứng bằng nhiệt độ ban đầu của chất tham gia phản ứng.

Khi tiến hành phản ứng trong các điều kiện trên thì hiệu ứng nhiệt là một đại lượng xác định và phụ thuộc vào đặc trưng xảy ra quá trình hoá học. Với điều kiện trong trường hợp (a) nhiệt hoá học phân ra hiệu ứng nhiệt đẳng tích Q_V và đẳng áp Q_P .

Với trường hợp (b), ví dụ trong ắc quy chì thực chất sự phóng điện là do phản ứng hoá học xảy ra của oxyt chì trong axit sunfuric, lượng nhiệt toả ra bị biến đổi và phụ thuộc công đã thực hiện của quá trình. Như vậy theo điều kiện a thì khi thể tích không đổi không thể thực hiện được công, còn khi áp suất không đổi thì chỉ có công giãn. Như vậy với trường hợp (b) cho biết điều kiện tiến hành quá trình và biết giá trị về công hoặc nhiệt tạo ra chứ không phải hiệu ứng nhiệt. Với trường hợp (c), phản ứng điều kiện xảy ra quá trình như đẳng nhiệt. Riêng với trường hợp (a) phản ứng trạng thái xảy ra một cách rõ rệt.

Ta xét trường hợp phản ứng hoá học xảy ra trong thể tích không đổi. Hệ gồm hai trạng thái I và II. Trạng thái I có hỗn hợp gồm 1 phân tử nitơ và 3 phân tử hydro chiếm thể tích V ở nhiệt độ T và áp suất p với nội năng U_1 .

Trạng thái II có hai phân tử amoniac cũng chứa trong thể tích V, ở nhiệt độ T nhưng với áp suất khác áp suất p và với nội năng U_2 .

Theo định luật thứ nhất nhiệt động, do V = const nên công A = 0, nhiệt toả ra Q_V bằng biến đổi nội năng của hệ: $Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U$.

Trường hợp phản ứng thực hiện ở áp suất không đổi thì quá trình liên quan tới biến đổi thể tích và công giãn (hoặc nén) $A_p = p(V_2 - V_1)$. Khí tổng hợp amoniac thể tích sản phẩm V_2 nhỏ hơn thể tích chất phản ứng V_1 ; nghĩa là trong quá trình tổng hợp thể tích khí bị giảm cần có áp suất ngoài để thực hiện công với hệ.

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

hay:
$$Q_p = (U_2 - pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

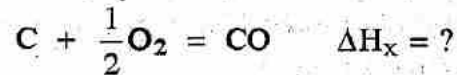
trong đó:
$$H = U + pV$$

Vậy entanpi coi như năng lượng toàn phần, nghĩa là bao gồm nội năng U và năng lượng công pV. Từ những khái niệm trên đã hình thành định luật Gecst phát biểu như sau: "Hiệu ứng nhiệt của phản ứng hoá học xảy ra ở điều kiện đẳng áp và đẳng tích chỉ phụ thuộc trạng thái đầu và cuối, không

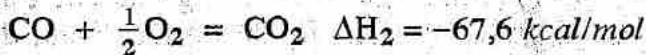
phụ thuộc trạng thái trung gian của quá trình biến đổi, công duy nhất tạo ra chỉ dùng để khắc phục trở lực". Với khái niệm entanpi, không những dùng để chỉ hiệu ứng nhiệt của các phản ứng hoá học mà còn dùng để chỉ nhiệt biến đổi trạng thái ở điều kiện đẳng áp (quá trình bay hơi, hoá lỏng...).

Định luật Gecst cho phép xác định hiệu ứng nhiệt phản ứng mà không cần đo trực tiếp.

Ví dụ, tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng tạo oxyt cacbon từ oxy và cacbon:



Phản ứng này rất khó tiến hành ở trạng thái chỉ tạo sản phẩm CO nguyên chất, vì trong phản ứng luôn luôn tạo thành một lượng CO₂. Do đó để tính hiệu ứng nhiệt có thể đo hiệu ứng nhiệt của các phản ứng sau:

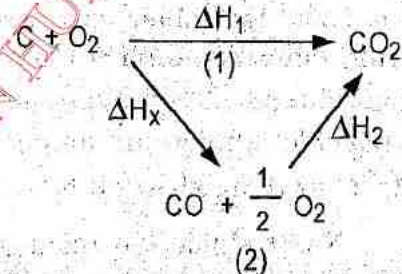


Theo định luật Gecst có thể viết:

$$\Delta H_1 = \Delta H_x + \Delta H_2$$

$$\Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

$$= -94 + 67,6 = -26,6 \text{ kcal/mol}$$



Khi nghiên cứu định luật Gecst đã cố định những điều kiện và trạng thái tiến hành quá trình, do đó quan hệ giữa hiệu ứng nhiệt với nhiệt độ và áp suất trong định luật Gecst không đề cập. Trong tính toán kỹ thuật thường gặp phải các quá trình tiến hành không đẳng nhiệt và không đẳng áp, vì vậy xét mối quan hệ giữa hiệu ứng nhiệt với nhiệt độ và áp suất là cần thiết. Mặc dù hiệu ứng nhiệt phụ thuộc nhiệt độ nhiều hơn phụ thuộc áp suất nhưng không nên bỏ qua ảnh hưởng của áp suất tới hiệu ứng nhiệt. Tuy vậy từ định luật Gecst cũng rút được một số hệ quả quan trọng phục vụ cho tính toán nhiệt phản ứng. Các hệ quả đó như sau:

- Nhiệt tạo thành các hợp chất không phụ thuộc phương pháp tạo ra các chất ban đầu.
- Nhiệt phân huỷ các hợp chất bằng nhiệt tạo thành các hợp chất đó với dấu ngược lại.
- Sản phẩm tạo thành từ hai quá trình khác nhau sẽ có hiệu ứng nhiệt khác nhau, giá trị khác nhau đó bằng nhiệt chuyển từ hệ thống này sang hệ thống khác (hay trạng thái này sang trạng thái khác).

d. Hiệu ứng nhiệt phản ứng bằng tổng đại số nhiệt các chất phản ứng hợp thành từ các đơn chất hoặc tổng đại số nhiệt cháy các chất phản ứng.

3. Ứng dụng tính hiệu ứng nhiệt

a. Hiệu ứng nhiệt chuẩn

Để tính toán nhiệt phản ứng cần phải đưa tất cả các hiệu ứng nhiệt về cùng một điều kiện, nếu không sẽ không thể cộng đại số các giá trị hiệu ứng nhiệt được. Sở dĩ như vậy là vì hiệu ứng nhiệt phụ thuộc nhiệt độ và áp suất. Nếu giá trị hiệu ứng nhiệt lấy ở điều kiện $p = 1 \text{ at}$ và $t = 25^\circ\text{C}$ thì giá trị đó gọi là giá trị chuẩn và ký hiệu là ΔH_{298}° .

Ngoài ra cần phải bổ sung điều kiện là không phải ở $p = 1 \text{ at}$ và $t = 25^\circ\text{C}$ mọi khí đều có tính chất giống nhau, vì giữa khí thực và khí lý tưởng có sự khác nhau nhất định. Nếu khí hoàn toàn không có sự tương tác lẫn nhau thì ở trạng thái chuẩn tính chất của chúng phải như nhau. Sở dĩ chọn nhiệt độ $t = 25^\circ\text{C}$ làm nhiệt độ chuẩn vì rất nhiều đặc tính quan trọng của các quá trình được xác định ở nhiệt độ đó, ngoài ra ở nhiệt độ đó dễ tiến hành đo nhiệt lượng. Trước kia người ta đã dùng nhiệt độ chuẩn 18°C mặc dù sự sai khác 7°C không ảnh hưởng tới hiệu ứng nhiệt, nhưng dùng nhiệt độ chuẩn 25°C dễ dàng khảo sát hơn.

Nhiệt chuẩn tạo thành tính cho trạng thái các đơn chất hay nguyên tố bền vững ở điều kiện chuẩn. Nhiệt chuẩn tạo thành các ion trong dung dịch tính theo nồng độ gam-ion và có giá trị bằng đơn vị; đối với dung dịch vô cùng loãng nhiệt tạo thành ion bằng 0. Tổng nhiệt tạo thành ion bằng nhiệt tạo thành hợp chất đó trong dung dịch phân ly hoàn toàn. Hiện nay người ta đã biết được nhiệt tạo thành chuẩn của hơn 8000 chất, trong đó có khoảng 2000 hợp chất hữu cơ.

b. Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng hoá học

Năm 1840 Gecst cho rằng, hiệu ứng nhiệt hay entanpi của phản ứng hoá học là đại lượng cộng tính, không phụ thuộc các giai đoạn trung gian của phản ứng mà chỉ phụ thuộc trạng thái đầu và cuối của phản ứng. Theo quy tắc đó entanpi của phản ứng (ΔH_r) được xác định theo biểu thức:

$$\Delta H_r = \sum v_i H_i^\circ \quad (\text{II.64})$$

trong đó:

v_i - số phân tử mỗi chất tham gia phản ứng; mang dấu dương đối với mỗi sản phẩm tạo ra và mang dấu âm với nguyên liệu đưa vào phản ứng.

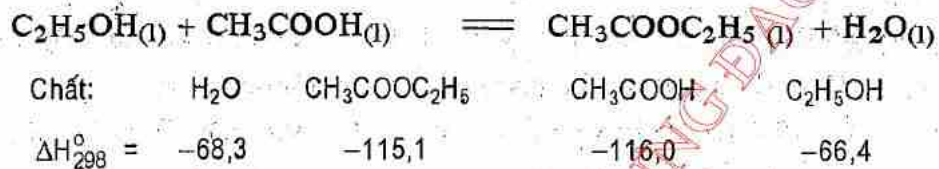
H_i^0 - entanpi của cấu tử i ở trạng thái chuẩn.

Để tính entanpi tạo thành các chất sau phản ứng, người ta dùng biểu thức:

$$\Delta H_f^0 = \sum v_i \cdot \Delta H_{fi}^0$$

trong đó:

ΔH_{fi}^0 - biến thiên entanpi của cấu tử i so với trạng thái chuẩn. Bởi vì entanpi ở trạng thái chuẩn của các nguyên tố bằng 0. Vì vậy để tính entanpi của các chất tạo thành phải dùng biến đổi entanpi ở 298°K làm số liệu chuẩn. Ví dụ cho phản ứng:

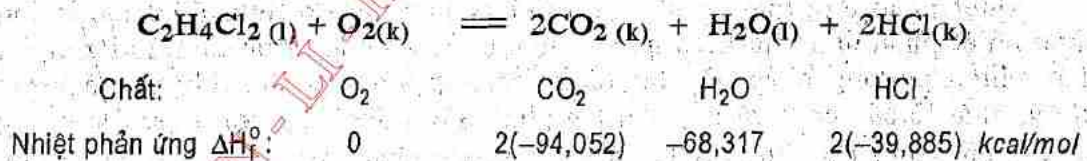


$$\Delta H_f^0 = -68,3 - 115,1 + 116,0 + 66,4 = -1,0 \text{ kcal/mol}$$

Do đó để tính entanpi của phản ứng hoá học có thể dựa vào các phương pháp gần đúng dưới đây:

b₁. Xác định entanpi tạo thành các chất theo giá trị entanpi cháy

Một trong các phương pháp quan trọng để tính entanpi tạo thành các hợp chất hữu cơ là đo nhiệt cháy của chúng trong oxy, vì đa số các chất hữu cơ cháy trong oxy để đo bằng calorimet. Tuy vậy phương pháp tính theo nhiệt cháy có nhược điểm là giá trị nhiệt tạo thành của đa số các chất hữu cơ nhỏ hơn nhiều so với giá trị nhiệt cháy, do đó sai số cho phép có ảnh hưởng lớn tới kết quả tính nhiệt tạo thành. Ví dụ:



Biết nhiệt cháy của phản ứng $\Delta H_{TC}^0 = -297,68 \text{ kcal/mol}$. Theo phương trình (II.64) ta có:

$$-297,68 = 2(-94,052) + 2(-39,885) + (-68,317) - \Delta H_f^0 \text{ C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$$

Từ đó rút ra: $\Delta H_f^0 \text{ C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 = -38,5 \text{ kcal/mol}$.

Vậy nhiệt phản ứng ΔH_{fi} tính theo nhiệt cháy của $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ là $-38,5 \text{ kcal/mol}$.

Ngoài ra cũng có thể dựa vào trạng thái của chất cháy để tính nhiệt cháy, đối với các chất có khả năng kết hợp với oxy để thực hiện quá trình oxy hoá. Với dạng nhiên liệu rắn như than đá, Mendêlêep đưa ra công thức tính nhiệt cháy như sau:

$$\Delta H_c = 81 C + 300 H - 26 (O-S) - 6 (9H-K) \text{ kcal/kg}$$

trong đó: C, H, O, S, K - thành phần phần trăm khối lượng cacbon, hydro, oxy, lưu huỳnh và nước chứa trong than.

Với dạng nhiên liệu lỏng, Carasi đưa ra công thức tính nhiệt cháy của chúng như sau:

$$\Delta H_c = -26050 (4C + H - P) + \sum k_i \Delta_i \text{ cal/mol}$$

trong đó: 26050 - nhiệt phá huỷ các liên kết C-C và C-H để tạo CO₂ và nước;

4C + H - số điện tử chuyển chỗ của nhóm parafin;

P - số điện tử chuyển chỗ riêng biệt trong phân tử mỗi chất;

k_i - hệ số đồng dạng của chất;

Δ_i - hệ số bổ sung do thay thế điện tử làm ảnh hưởng tới cấu trúc điện tử của parafin.

Với các hợp chất hydrocarbon nói chung, có thể sử dụng công thức gần đúng sau đây của Conovan để tính nhiệt cháy lý thuyết:

$$\Delta H_c = - (47020 m + 10500 n + x) \text{ cal/mol}$$

trong đó: m - số nguyên tử oxy cần để đốt cháy chất đã cho;

n - số phân tử nước tạo thành;

x - hệ số bổ sung phụ thuộc cấu tạo mạch cacbon trong chất đã cho.

b₂. Tính entanpi tạo thành theo nhiệt phản ứng hoá học

Nhiệt phản ứng thường nhỏ hơn nhiệt cháy, do đó tính nhiệt tạo thành theo nhiệt phản ứng cho kết quả không chính xác bằng tính theo nhiệt cháy. Tuy nhiên phương pháp này lại rất thích hợp với các chất không có nhiệt cháy, nhất là các chất vô cơ, phương pháp này thích hợp hơn so với phương pháp trên. Giả sử ở nhiệt độ T₁ có entanpi của phản ứng ΔH_{f1}, nếu phản ứng tiến hành rất nhanh tới nhiệt độ T₂ thì ta coi hỗn hợp chất phản ứng được đốt nóng từ T₁ đến T₂ và coi phản ứng xảy ra chủ yếu ở nhiệt độ T₂. Entanpi phản ứng ở nhiệt độ T₂ là ΔH_{f2}.

$$\Delta H_{f1} = \sum v_i \Delta H_{f1-i}$$

$$\Delta H_{f2} = \sum v_i \Delta H_{f2-i}$$

Biến đổi entanpi trong quá trình phản ứng có thể viết dưới dạng:

$$\Delta H_{f_2} - \Delta H_{f_1} = \sum v_i [\Delta H_{f_{i-2}} - \Delta H_{f_{i-1}}]$$

Giá trị $[\Delta H_{f_2} - \Delta H_{f_1}]$ là biến thiên entanpi của chất do biến đổi nhiệt dung của chúng trong phạm vi nhiệt độ phản ứng.

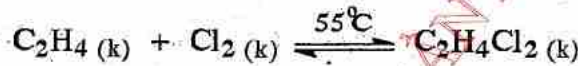
Nếu quá trình phản ứng tiến hành ở trạng thái đẳng áp thì hiệu ứng nhiệt của phản ứng có thể viết:

$$\Delta H_{f_2} - \Delta H_{f_1} = \sum v_i \int_{T_1}^{T_2} (\Delta C_p)_i dT \quad (II.65)$$

trong đó $\sum v_i$ là tổng đại số các hợp chất trong phản ứng.

Ví dụ cho phản ứng clo hoá etylen ở nhiệt độ 55°C với các chất tham gia phản ứng ở trạng thái khí. Biến đổi nhiệt dung đẳng áp các chất tham gia phản ứng trong khoảng nhiệt độ $298 + 355^\circ\text{K}$ có giá trị trung bình $\Delta C_p = 0,4 \text{ cal/mol}\cdot^\circ\text{K}$. Xác định entanpi ở phản ứng ở 55°C nếu biết entanpi chuẩn $\Delta H_f^\circ = -43676 \text{ cal/mol}$.

Giải: Phản ứng clo hoá etylen viết dưới dạng:



$$\Delta H_{f_2} - \Delta H_{f_1} = [1 + (-2)] \cdot \int_{298}^{355} (\Delta C_p)_i dT = -1 \cdot \int_{298}^{355} \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_{f_{355}} - \Delta H_{f_{298}} = -0,4 \times (355 - 298) = -22,8 \text{ cal/mol}$$

Vậy: $\Delta H_{f_{355}} = -43676 - 22,8 = -43698,8 \text{ cal/mol}$

b3. Xác định entanpi theo số liệu cân bằng

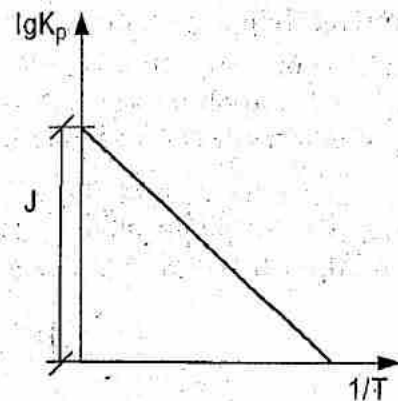
Nhờ phương trình của Van't Hoff có thể dựa vào hằng số cân bằng của phản ứng để tính toán gần đúng entanpi theo phương pháp này khi coi entanpi của phản ứng không phụ thuộc nhiệt độ trong giới hạn nghiên cứu. Vì vậy công thức gần đúng theo phương trình Van't Hoff có dạng:

$$\lg K_p = \frac{-\Delta H_f}{4,5758 T} + J$$

hay: $\lg K_p = -\frac{A}{T} + J$

trong đó:

K_p - hằng số cân bằng của phản ứng;



Hình II.2

$\overline{\Delta H_f}$ - entanpi trung bình của phản ứng trong khoảng nhiệt độ khảo sát;

J - hằng số tích phân;

A - hệ số phương trình.

Nếu xây dựng đồ thị $\lg K_p - 1/T$ thì trên đồ thị sẽ được đường thẳng, hệ số góc của thẳng trên đồ thị sẽ tương ứng với giá trị $\overline{\Delta H_f} / 4,5758$ hay hệ số A của phương trình, còn giao điểm của đường thẳng với trục tung sẽ cho giá trị hằng số J của phương trình.

Để tính chính xác phải coi ΔH_f là hàm của nhiệt độ. Do đó có phương trình tổng quát dưới dạng:

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H_T dT}{RT^2} \quad \text{hay} \quad \ln K_p = \int \frac{\Delta H_T}{RT^2} dT + J \quad (\text{II.66})$$

Nếu nhiệt dung các chất ban đầu và sản phẩm phản ứng là hàm của nhiệt độ và viết dưới dạng:

$$C_p = a + bT + cT^2$$

thay thế ΔC_p là hàm của nhiệt độ vào giá trị của nó dưới dấu tích phân sau đó tích phân hai vế phương trình trên ta được:

$$\lg K_p = \frac{-\Delta H^\circ}{4,5758 T} + \frac{\Delta a}{1,9873} \lg T + \frac{\Delta b}{9,1514} T + \frac{\Delta c}{27,454} T^2 + J$$

Từ đó ta có:

$$\frac{\Delta H^\circ}{4,5758 T} - J = \lg K_p + \frac{\Delta a \lg T}{1,9873} + \frac{\Delta b T}{9,1514} + \frac{\Delta c T^2}{27,454} \quad (\text{II.67})$$

Vế phải của (II.67) gọi là hàm tổng ký hiệu dấu $\Sigma \varphi$. Vì vậy hàm tổng khi đó chỉ phụ thuộc nhiệt độ, ứng với mỗi nhiệt độ các chất phản ứng sẽ cho một giá trị của hàm tổng. Nếu xây dựng đồ thị hàm tổng với $1/T$ sẽ được đường thẳng, giao điểm của đường thẳng đó với trục hoành sẽ cho biết giá trị ΔH° , còn tung độ của đường thẳng cắt trục $\Sigma \varphi$ sẽ cho giá trị hằng số tích phân J. Độ chính xác của phương pháp trên phụ thuộc vào độ chính xác của phương trình đường thẳng qua các điểm trên đồ thị.

Nếu hàm nhiệt động, nhiệt dung, entropi và entanpi của các chất ban đầu và sản phẩm phản ứng biết được chính xác thì entanpi của phản ứng có thể tính theo hàm năng lượng Gibbs:

$$\frac{\Delta H_{r298}^\circ}{T} = -R \ln K_p + \Sigma \nu_i \left(\frac{G_T^\circ - H_{298}^\circ}{T} \right)_i$$

Ví dụ, tính ΔH của phản ứng:



Cho biết: ở $T_1 = 490^\circ\text{C} = 763^\circ\text{K}$ có $p_{\text{CO}_2} = 59,0 \text{ mmHg}$; ở $T_2 = 540^\circ\text{C} = 813^\circ\text{K}$ có $p_{\text{CO}_2} = 747 \text{ mmHg}$.

Giải:

Vì phản ứng dị thể nên:

$$K_p(1) = p_{\text{CO}_2}(1) \text{ ở } T_1 = 763^\circ\text{K}$$

$$K_p(2) = p_{\text{CO}_2}(2) \text{ ở } T_2 = 813^\circ\text{K}$$

Ta có:

$$\ln \frac{K_p(2)}{K_p(1)} = \ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

(coi $\Delta H = \text{const}$ trong khoảng nhiệt độ T_1 đến T_2).

Vậy:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] = -\frac{\Delta H}{R} \left[\frac{T_1 - T_2}{T_2 \cdot T_1} \right]$$

Thay số vào ta có:

$$\ln \frac{747}{59} = -\frac{\Delta H}{8,314} \left[\frac{763 - 813}{763 \times 813} \right]$$

$$2,54 = -\frac{\Delta H}{8,314} \times \frac{(-50)}{620319} = \frac{\Delta H}{12406,38 \times 8,314}$$

$$\Delta H = 261992,474 \text{ J/mol}$$

$$\approx 261,99 \text{ kJ/mol.}$$

b4. Xác định entanpi theo năng lượng liên kết

Quá trình tổng hợp các chất từ các đơn chất đều có thể coi có sự chuyển nối tiếp từ trạng thái đơn chất về khí đơn nguyên tử rồi tạo hợp chất từ các khí đơn nguyên tử đó. Giai đoạn tạo khí đơn nguyên tử cần công tiêu hao làm đứt mối liên kết hoá học, còn giai đoạn tạo hợp chất thì sản ra năng lượng để tạo liên kết mới. Vì vậy entanpi tạo chất khí có thể xác định theo công thức gần đúng sau:

$$\Delta H_{\text{tt}} = [\sum (\eta_i \epsilon_i)_d + \sum n_i Q_{\text{th}}] - (\sum \mu_i \epsilon_i)_{\text{sp}}$$

$$\Delta H_{f298}^{\circ} = 4(Q_{th})C + 5 \epsilon_{H-H} + \frac{1}{2} \epsilon_{O-O} - 10 \epsilon_{C-H} - 2 \epsilon_{C-C} - 2 \epsilon_{C-O}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{f298}^{\circ} (k) &= 4 \times 125 + 5 \times 103,2 + \frac{1}{2} \times 117,2 - 10 \times 86,5 - 2 \times 62,8 - 2 \times 75 \\ &= -56,10 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\Delta H_{f298}^{\circ})_{(l)} (C_2H_5)_2O &= (\Delta H_{f298}^{\circ})_{(k)} (C_2H_5)_2O - \Delta H_h \\ &= -56,1 - 6,404 = -62,504 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

Ví dụ 2:

Tính nhiệt tạo thành styren rắn ở 25°C theo hệ số bổ sung nhóm thế. Cho biết nhiệt bay hơi của nó là 8,910 kcal/mol, nhiệt hoá lỏng $\Delta H_{hl} = 2,61 \text{ kcal/mol}$. Công thức cấu tạo styren $C_6H_5CH=CH_2$.

Giải: Chọn chất cơ bản là benzen có: $\Delta H_{f298}^{\circ} = 19,8 \text{ kcal/mol}$.

Dẫn xuất thay thế	Công thức cấu tạo	Số loại liên kết	Hệ số bổ sung
- Thay H thứ nhất bằng nhóm CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₃	1 - 5	-4,51 kcal/mol
- Thay H thứ hai bằng nhóm CH ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₃	1 - 2	-6,09
- Thay thế liên kết đôi	C ₆ H ₅ -CH=CH ₂		+29,99
- Thay liên kết bằng vòng thơm benzen	C ₆ H ₅ -CH=CH ₂		-5,10
Tổng hệ số bổ sung			14,29 kcal/mol

Cộng ΔH_{f298}° chất đơn giản với hệ số bổ sung cho các nhóm thế sẽ được nhiệt tạo thành styren ở trạng thái khí.

$$\Delta H_{f298}^{\circ} \text{ styren (k)} = 19,8 + 14,29 = 34,09 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{f298}^{\circ} \text{ styren (r)} = 34,09 - 8,91 - 2,61 = 22,57 \text{ kcal/mol}$$

Để tính theo phương pháp nhóm thế qua hệ số nhiệt bổ sung phải tính:

- Nhiệt tạo thành các chất cơ bản.
- Nhiệt thay thế hydro thứ nhất bằng nhóm CH₃.
- Nhiệt thay thế hydro thứ hai bằng nhóm CH₃.
- Nhiệt các liên kết cùng loại.
- Nhiệt thế một hoặc hai nhóm CH₃ bằng các nhóm khác.

Một trong những phương pháp tính chính xác entanpi của hydrocarbon

là phương pháp hồi quy theo quan hệ nhiệt tạo thành với năng lượng các loại liên kết. Phương pháp dựa trên cơ sở sử dụng năng lượng nhiệt hoá của các liên kết. Entanpi nguyên tử hoá các hydrocarbon no có thể viết dưới dạng:

$$\Delta H_{a298}^{\circ} = N_{CH} \cdot \epsilon_{CH} + N_{CC} \cdot \epsilon_{CC} + X_{CCC} - D\beta_{CCC} + SA \quad (II.68)$$

trong đó: N_{CH} , N_{CC} - số mối nối C-H và C-C trong phân tử;

ϵ_{CH} , ϵ_{CC} - năng lượng nhiệt hoá các mối nối C-H, C-C;

X_{CCC} - năng lượng tương hỗ của nguyên tử cacbon cạnh nhau kết hợp với các nguyên tử cacbon nhất định;

β_{CCC} - năng lượng tác dụng ba chiều giữa ba nguyên tử cacbon, mỗi một nguyên tử có thể kết hợp với hai nguyên tử cạnh nó;

D - số tác dụng tương hỗ 3 chiều;

A - năng lượng tác dụng tương hỗ của Gos-butan;

S - số tác dụng tương hỗ Gos-butan

Phương pháp này dựa trên giả thiết rằng entanpi tạo thành hydrocarbon no có thể bằng cách cộng gia số cố định của metyl với năng lượng tương tác khi xác định entanpi tạo thành metan.

Như vậy với hydrocarbon no C_nH_{2n+2} ở dạng khí, có thể tính entanpi tạo thành theo công thức sau:

$$\Delta H_{f298}^{\circ} = \Delta H_{f(CH_4)k}^{\circ} + (n-1) \left[\Delta H_{f(C_2H_6)k}^{\circ} - \Delta H_{f(CH_4)k}^{\circ} \right] - X_{CCC} - D\beta_{CCC} + SA$$

Ví dụ, với loại hydrocarbon no sau khi thay thế các giá trị tương ứng trên có:

$$\Delta H_f^{\circ} = -15,54 - 2,35 n - 2,58 X + 0,65 D + 0,5 S \quad (II.69)$$

(n là số nguyên tử cacbon có trong phân tử hydrocarbon loại naphtalen C_nH_{2n} có công thức tương tự).

$$\Delta H_{f298}^{\circ} = n \left[\Delta H_{f(C_2H_6)k}^{\circ} - \Delta H_{f(CH_4)k}^{\circ} \right] - X_{CCC} - D\beta_{CCC} + SA - E_s$$

E_s - năng lượng biến dạng của phân tử mạch vòng.

Ví dụ, với các loại parafin mạch vòng ta có công thức sau:

$$\Delta H_{f298}^{\circ} = -2,35 n - 2,58 X + 0,5 S + 0,65 T + E_s \quad (II.70)$$

Chú ý:

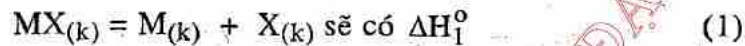
Đối với các chất vô cơ, nhiệt tạo thành các tinh thể có thể coi như nhiệt tạo thành các hợp chất từ các nguyên tố cùng một dãy hay một phân nhóm của bảng tuần hoàn Mendêlêep và tính cho một đương lượng gam. Năm 1948, Capustin đưa ra công thức gần đúng để tính entanpi tạo thành các chất vô cơ như sau:

$$\Delta H_f = \omega [a \cdot lgz + b] \quad (\text{II.71})$$

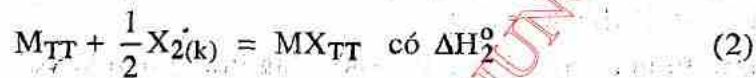
trong đó: ω - hoá trị;
 z - số thứ tự trong bảng tuần hoàn;
 a, b - hằng số thực nghiệm.

Cũng có thể dựa vào năng lượng liên kết của các nguyên tố để tính entanpi tạo thành các chất. Muốn vậy ta tính năng lượng cần thiết để phân huỷ chất đó thành các đơn chất.

Ví dụ, để tính năng lượng tạo hợp chất halogen MX trước hết ta chuyển về trạng thái khí và lập phản ứng phân giải:



Để tìm entanpi ΔH_1° , phải biết entanpi tạo tinh thể MX_{TT}



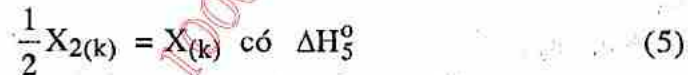
Entanpi chuyển pha của muối từ kết tinh sang thể khí:



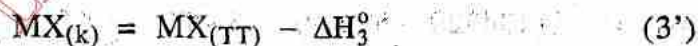
Entanpi chuyển pha của kim loại từ kết tinh sang khí:



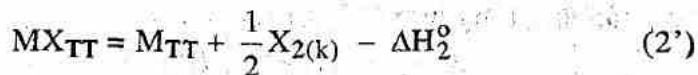
Entanpi phân ly phân tử halogen thành nguyên tử:



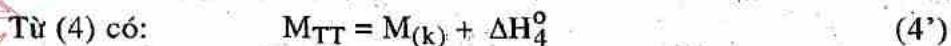
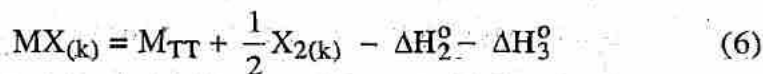
Muốn giải hệ phương trình trên phải kết hợp với phương trình tính ΔH_1° . Muốn vậy phải tách một phương trình nào đó trong hệ phương trình trên mà ở đó chứa các chất ở vế trái phương trình (1), nghĩa là chứa $MX_{(k)}$. Thỏa mãn yêu cầu đó là phương trình (3):



Rút MX_{TT} từ phương trình (2) ta có:



Thay MX_{TT} từ (2') vào (3') có:



$$\text{Từ (5) có: } \frac{1}{2} X_{2(k)} = X_{(k)} + \frac{1}{2} \Delta H_5^{\circ} \quad (5')$$

Thay các giá trị M_{TT} và $\frac{1}{2} X_{2(k)}$ từ (4') và (5') vào (6) có:

$$MX_{(k)} = M_{(k)} + \Delta H_4^{\circ} + X_{(k)} + \frac{1}{2} \Delta H_5^{\circ} - \Delta H_2^{\circ} - \Delta H_3^{\circ} \quad (6')$$

Vế trái của phương trình (6') bằng vế phải của phương trình (1). Do đó ta cho vế phải của (1) và (6') bằng nhau sẽ rút ra ΔH_1° :

$$M_{(k)} + X_{(k)} + \Delta H_1^{\circ} = M_{(k)} + X_{(k)} - \Delta H_2^{\circ} - \Delta H_3^{\circ} - \Delta H_4^{\circ} + \frac{1}{2} \Delta H_5^{\circ}$$

$$\text{hay } \Delta H_1^{\circ} = -\Delta H_2^{\circ} - \Delta H_3^{\circ} + \Delta H_4^{\circ} + \frac{1}{2} \Delta H_5^{\circ}$$

Từ đó tìm được entanpi tạo hợp chất MX (về giá trị bằng entanpi phân giải hợp chất đó thành đơn chất).

Tương tự như vậy có thể dựa vào năng lượng liên kết để tính entanpi của phản ứng hoá học với các chất vô cơ theo công thức sau:

$$\Delta H_f^{\circ} = - \left(\sum \Delta H_{\varepsilon_2}^{\circ} - \sum \Delta H_{\varepsilon_1}^{\circ} \right) \quad (\text{II.72})$$

trong đó $\Delta H_{\varepsilon_1}^{\circ}$ và $\Delta H_{\varepsilon_2}^{\circ}$ là entanpi liên kết của sản phẩm phản ứng và của nguyên liệu tham gia phản ứng hoá học.

Ví dụ 1:

Cho phản ứng:



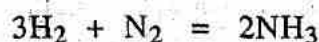
$$\Delta H_f^{\circ} = - \left[(\Delta H_{\text{H-F}}^{\circ} + \Delta H_{\text{Cl-Cl}}^{\circ}) - (\Delta H_{\text{Cl-F}}^{\circ} + \Delta H_{\text{H-Cl}}^{\circ}) \right]$$

Theo bảng tra được các giá trị entanpi liên kết. Do đó thay vào công thức ta có:

$$\Delta H_f^{\circ} = - [(134320 + 57000) - (59000 + 102200)] = -30120 \text{ cal/mol}$$

Ví dụ 2:

Cho phản ứng tổng hợp NH_3 từ N_2 và H_2 :



$$\Delta H_f^{\circ} = - \left[2 \times 3 \Delta H_{\text{N-H}}^{\circ} - 3 \Delta H_{\text{H-H}}^{\circ} - \Delta H_{\text{N}\equiv\text{N}}^{\circ} \right]$$

$$= - [2 \times 3 \times 96046 - 3 \times 107820 - 229153] = -23663 \text{ cal/mol}$$

Entanpi tạo thành một phân tử NH_3 ở trạng thái khí bằng:

$$\Delta H_{f\text{NH}_3}^{\circ} (k) = - \frac{23663}{2} = -11832 \text{ cal/mol}$$

Bảng II.1. Năng lượng phá huỷ liên kết các loại, kcal/mol

Liên kết	E	Liên kết	E
H-H	103,2	C=O (xeton)	156,0
H-C	85,6	C=O (aldehyt)	150,0
N-H (NH ₃)	83,3	C=O (CO ₂)	181,0
H-O	110,0	$\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ (HCOOH)	348,0
H-F	147,5	$\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ (các axit khác)	360,0
H-P	63,0	$\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OC} \end{array}$ (formiat)	313,0
H-S	82,0	$\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OC} \end{array}$ (ete khác)	327,0
H-Cl	102,1	C-F	104,0
H-Br	87,4	C-Si	57,6
H-I	71,6	C-S	54,0
C-C	62,8	C=S (CS ₂)	117,5
C=C	101,2	C-Cl	70,0
C≡C	128,2	C-Br	57,0
C-N	53,5	C-I	43,0
C=N	84,0	N-N	27,0
C≡N (HCN)	146,0	S-S	102,6
C≡N (nitril)	149,0	S-Cl	57,2
C≡N (izonitril)	139,0	Cl-Cl	57,8
C-O (rượu)	75,0	Cl-Br	46,1
C-O (ete)	75,0	Cl-	51,0
C=O (CH ₂ O)	144,0	Br-Br	46,1
N≡N	80,0	I-I	36,2
N-O	61,0	F-F	64,6
N=O	108,0	Thăng hoa cacbon kim cương	125,0
$\begin{array}{c} \text{N}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	169+186		
N-Cl	38,4		
O=O	117,2		
O-Cl	49,3		

II.2.3.4. Tính công của quá trình biến đổi

1. Nén và giãn khí trong điều kiện nhiệt độ không đổi

Muốn vậy phải duy trì nhiệt độ của xylanh không đổi và piston trượt không gây ma sát. Muốn giãn phải giảm dần áp suất bên ngoài. Áp suất giảm tỷ lệ nghịch với thể tích do đó đối với khí lý tưởng có:

$$p = \frac{nRT}{V} \quad \text{và} \quad \delta A = pdV$$

Công của quá trình giãn 1 mol khí có thể viết dưới dạng:

$$\delta A = pdV \quad \text{từ đó} \quad A = \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

$$\text{hay:} \quad A = \int_{V_1}^{V_2} RT \cdot \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Như vậy công giãn đẳng nhiệt khí lý tưởng tỷ lệ với nhiệt độ tuyệt đối và xác định bằng tỷ số thể tích cuối và đầu của quá trình.

Tính chất quan trọng của khí lý tưởng là nội năng của nó không phụ thuộc thể tích hay áp suất, nội năng chỉ phụ thuộc nhiệt độ: $U = f(T)$. Do đó:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0; \quad \frac{\partial U}{\partial p} = 0.$$

Để chứng minh rõ thêm nội năng không phụ thuộc áp suất và thể tích, Gay Lussac đã làm thí nghiệm với hai bình cầu bằng đồng đặt trong bể nước, một bình chứa không khí nén ở áp suất 20 at và một bình chân không, nối với nhau qua van. Khi hai bình có nhiệt độ như nhau, bắt đầu mở van và không khí cao áp bị giãn ra, chuyển sang bình chân không. Khi đó không thấy nhiệt độ bể nước tăng, nghĩa là bình không hấp thụ và tỏa nhiệt khi giãn. Do đó $Q = 0$ và quá trình giãn khí tiếp theo không sinh công, do bình có độ chân không nên không tốn công khắc phục ngoại lực, công $A = 0$. Theo định luật thứ nhất của nhiệt động, ta có quan hệ:

$$Q = \Delta U + A$$

Biến đổi nội năng $\Delta U = 0$, như vậy rõ ràng nội năng của khí không phụ thuộc thể tích và áp suất. Sau này Dejoum chứng minh rằng kết luận của Gay Lussac chưa thỏa đáng bởi vì Dejoum quan sát được khi giãn khí có biến đổi nhiệt độ mặc dù trong điều kiện giãn ở chân không. Hiện tượng đó được gọi là hiệu ứng Dejoum - Thomson. Hiệu ứng này càng nhỏ nếu áp suất khí đem

dẫn càng thấp và nhiệt độ ban đầu càng cao. Từ đó kết luận nội năng không phụ thuộc thể tích và áp suất chỉ đúng cho khí lý tưởng. Như vậy, trong quá trình đẳng nhiệt khí lý tưởng nội năng của nó không đổi $U_2 - U_1 = 0$. Vì vậy theo định luật thứ nhất có thể viết $Q = A$.

Để thực hiện công dẫn trong điều kiện đẳng nhiệt, khí cần phải thu một lượng nhiệt tương đương của bình điều nhiệt.

Theo công thức tính công dẫn trên thì công dẫn đẳng nhiệt của khí lý tưởng có thể viết cho n mol khí như sau:

$$A = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = Q$$

2. Xét quá trình đẳng tích

Trường hợp này ta giữ cố định vị trí piston trong xylanh rồi chuyển xylanh cùng với piston từ điều kiện có nhiệt độ thấp đến điều kiện có nhiệt độ cao hơn. Công pdV trong điều kiện đẳng tích bằng 0, do đó $\delta Q = dU$ hay $Q_V = \Delta U$. Nghĩa là tất cả nhiệt thu được ở thiết bị điều nhiệt đều dùng để thay đổi nội năng của khí. Nhiệt dung của hệ khí đó được xác định bằng quan hệ:

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_v = \left(\frac{\delta U}{\delta T} \right)_v$$

Khí lý tưởng có nội năng không phụ thuộc thể tích nên có thể viết $dU = C_v dT$ đối với một phân tử khí hoặc viết dưới dạng $dU = n C_v dT$ cho n phân tử khí. Nội năng biến đổi từ T_1 đến T_2 có thể tính theo công thức:

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_v dT \quad (\text{II.73})$$

3. Với quá trình dẫn khí đẳng áp

Muốn giữ piston trong xylanh ở áp suất p nhất định thì piston phải trượt được trong xylanh khi nhúng nó vào nhiều bình điều nhiệt khác nhau để nâng nhiệt độ từ từ, khí dần bị đốt nóng và thay đổi thể tích từ V_1 đến V_2 ứng với p không đổi. Công thực hiện quá trình có thể viết:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1)$$

Với khí lý tưởng thì: $V_i = n \frac{RT}{p}$

Do đó:
$$A = nR p (T_2 - T_1) \frac{1}{p}$$

hay:
$$A = nR (T_2 - T_1)$$

Nhiệt dung thực của quá trình dẫn đẳng áp có thể xác định theo quan hệ:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Phần $\frac{\partial U}{\partial T}$ thể hiện nhiệt thu được để tăng nội năng, còn $p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)$ là nhiệt cấp dùng để sinh công chống lại áp suất bên ngoài khi hệ bị đốt nóng để dẫn nở thể tích.

Như vậy với khí lý tưởng ta có thể viết:

$$C_p = \frac{dU}{dT} + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = C_v + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Thay $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)$ rút ra từ phương trình trạng thái của khí lý tưởng ta có:

$$C_p = C_v + R$$

hay:
$$C_p - C_v = R$$

4. Đối với quá trình dẫn đoạn nhiệt (nén đoạn nhiệt)

Với quá trình đoạn nhiệt, hệ được cô lập với môi trường xung quanh, do đó:

$$Q = 0 \text{ hay } \delta Q = 0$$

Theo định luật thứ nhất ta có:

$$dU + \delta A = 0$$

hay
$$\delta A = -dU = p dV$$

Thay $dU = C_v dT$ vào ta có:

$$C_v dT + p dV = 0$$

Với khí lý tưởng thay $p = RT/V$ và biến đổi ta có:

$$C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0$$

Nếu C_v không phụ thuộc nhiệt độ ta có thể tích phân và thu được:

$$C_v \ln T + R \ln V = \text{const}$$

const là hằng số tích phân.

Kết hợp lại ta có:

$$\ln T^{C_v} \cdot V^R = \text{const}$$

Nếu hằng số là logarit thì có thể biến đổi $\ln T^{C_v} \cdot V^R$ thành:

$$T^{C_v} \cdot V^R = \text{const}$$

Thay nhiệt độ trong phương trình trạng thái của khí lý tưởng có:

$$p^{C_v} \cdot V^{C_v} \cdot V^R = \text{const} R^{C_v}$$

$$p^{C_v} \cdot V^{R+C_v} = \text{const} R^{C_v}$$

Biến đổi có:

$$p^{C_v} \cdot V^{C_v} = \text{const} R^{C_v}$$

Nhân hai vế với $\frac{1}{C_v}$ ta có:

$$p \cdot V^{\frac{C_p}{C_v}} = \text{const} \cdot R = \text{const}$$

hay:

$$p V^\gamma = \text{const}, \text{ trong đó } \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

Công quá trình dẫn đoạn nhiệt có thể tính theo công thức chung:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\text{const}}{V^\gamma} dV = \frac{\text{const} V_2 - \text{const} V_1}{1-\gamma}$$

Biết rằng hằng số tích phân $\text{const} = p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$. Do đó:

$$A = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma}$$

Với khí lý tưởng dễ dàng thay $pV = RT$, do đó có thể viết:

$$A = nC_v(T_1 - T_2)$$

Ví dụ:

Có 100 g CO_2 ở áp suất $p_1 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$. Xác định nhiệt, công, nội năng và entanpi của quá trình nén đoạn nhiệt từ p_1 đến $p_2 = 2,026 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$.

Giải: Coi CO_2 tuân theo khí lý tưởng, nhiệt đẳng áp $C_p = 37,1 \text{ J/mol} \cdot \text{độ}$; $C_v = 28,8 \text{ J/mol} \cdot \text{độ}$; $\gamma = C_p/C_v = 37,1 / 28,8 = 1,29$.

Khi nén đoạn nhiệt: $Q = 0$, ta có:

$$A = -\Delta U = nC_v (T_1 - T_2) = \frac{nRT}{\gamma} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right]$$

$$A = -\Delta U = \frac{2,27 \times 8,314 \times 273}{1,29 - 1} \left(1 - \frac{2,026}{1,013} \right)^{\frac{1,29-1}{1,29}} = -2970 \text{ J} = -2,97 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta U = \Delta(pV) = \Delta U + p_2 V_2 - p_1 V_1$$

Với $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$ thay vào có:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + p_1 V_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] = \\ &= 2,97 + 1,013 \cdot 10^5 \times 0,0509 \left[\left(\frac{2,026}{1,013} \right)^{\frac{1,29-1}{1,29}} - 1 \right] \times 10^{-3} = 3,83 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Kết quả: $A = -2,97 \text{ kJ}$; $\Delta U = 2,97 \text{ kJ}$; $\Delta H = 3,83 \text{ kJ}$.

II.3. ĐỊNH LUẬT THỨ HAI VÀ THỨ BA CỦA NHIỆT ĐỘNG

II.3.1. Nội dung định luật thứ hai

II.3.1.1. Quá trình tự xảy ra và không tự xảy ra

Định luật thứ nhất của nhiệt động thiết lập được quan hệ tương đương giữa các dạng năng lượng khác nhau: nội năng, nhiệt và công. Nếu hệ cô lập với môi trường xung quanh thì nội năng của hệ không đổi. Như vậy theo định luật thứ nhất thì quá trình bất kỳ nào cũng có thể xảy ra và đạt cân bằng, vì mất dạng năng lượng này sẽ chuyển sang dạng năng lượng khác với một giá trị tương đương. Như vậy định luật thứ nhất có mâu thuẫn với việc nâng một vật nặng hay xoắn một lò xo nhờ năng lực bên ngoài. Vậy thì tại sao bản thân vật chất nằm trên mặt đất không thể nâng lên cao được mặc dầu có sự làm lạnh của không khí xung quanh.

Tất cả những vấn đề đó nếu chỉ dừng ở định luật thứ nhất thì sẽ không hiểu được. Hoặc vấn đề nhiệt có thể truyền từ vật nguội sang vật nóng được không vì đó chỉ là sự phân bố lại năng lượng trong nội tại hệ? Ngược lại bình nước sẽ không bao giờ sôi được nếu chúng ta đặt nó trên một bếp không có nhiệt. Vậy định luật thứ nhất có mâu thuẫn gì với các quá trình trong tự nhiên không? Định luật thứ nhất không mâu thuẫn với các hiện tượng xảy ra trong tự nhiên nhưng nó không làm sáng tỏ được khả năng và xác suất của

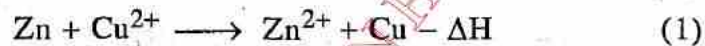
quá trình này hay quá trình khác có liên quan đến sự biến đổi năng lượng hay phân bố lại năng lượng. Khi quan sát thế giới xung quanh ta có thể nhận thấy có hai khả năng diễn ra quá trình biến đổi: quá trình tự xảy ra và quá trình không tự xảy ra.

Với quá trình tự xảy ra tuy không tiêu hao công bên ngoài nhưng phải chứa trong đó những điều kiện xác định (ví dụ thế năng trong cơ học). Bản thân quá trình có thể sinh công và công này tỷ lệ với lượng nhiệt biến đổi của quá trình.

Ví dụ các quá trình tự xảy ra: Sự trộn lẫn các khí với nhau, nhiệt truyền từ vật nóng sang vật lạnh, biến năng lượng dự trữ của ắc quy thành nhiệt...

Với quá trình không tự xảy ra, muốn thực hiện được phải tiêu hao một lượng công tỷ lệ với sự biến đổi năng lượng của quá trình. Ví dụ, phân tách hỗn hợp khí thành các thành phần riêng biệt, truyền nhiệt từ vật lạnh đến vật nóng, tích điện cho ắc quy bằng nhiệt...

Để hiểu rõ bản chất của quá trình tự xảy ra ta lấy ví dụ kẽm hoà tan trong dung dịch đồng sunfat:



Khi nhúng thanh kẽm vào dung dịch đồng sunfat, trên thanh kẽm có lớp đồng bám vào, có nghĩa là quá trình hoà tan kẽm thay thế đồng ở trong dung dịch theo phản ứng (1) và toả nhiệt $\Delta H < 0$. Nếu bây giờ ta cấp nhiệt cho dung dịch thì cũng không có quá trình ngược lại, tức là quá trình không tự xảy ra được. Nhưng nếu bây giờ ta tiến hành phản ứng theo cách khác, ví dụ nếu ta nhúng thanh kẽm vào dung dịch kẽm sunfat và thanh đồng vào dung dịch đồng sunfat (sẽ tạo pin Danièle) giữa hai dung dịch có tấm màng ngăn để giữ chúng không trộn với nhau. Như vậy giữa hai thanh kim loại (điện cực) xuất hiện một hiệu điện thế, nối hai điện cực bằng dây dẫn sẽ có dòng điện dùng để sinh công. Khi đó cực kẽm bị hoà tan còn đồng trong dung dịch sunfat lại được thoát ra bám vào thanh đồng (cực đồng).

Để thực hiện quá trình ngược lại:



cần phải có nguồn điện năng cấp từ bên ngoài (do ắc quy cung cấp).

Quá trình tự xảy ra trong hệ sẽ dần tiến tới trạng thái cân bằng, khi đó lực gây ra sự biến đổi sẽ cân bằng lẫn nhau trong hệ. Khi hệ ở trạng thái cân bằng thì không thể thực hiện được quá trình biến đổi thấy được mà chỉ có sự biến đổi vi mô để đảm bảo hệ luôn ở trạng thái cân bằng. Vì vậy chúng ta quan tâm đến trạng thái cân bằng bên của mỗi quá trình biến đổi. Khi đó một biến đổi nhỏ của thông số nhiệt động đều có xảy ra biến đổi trong hệ. Trong cơ học thì cân bằng bên là hòn bi nằm ở hố thế năng, trong hoá học thì cân bằng bên là cân bằng của phản ứng thuận nghịch...

Như vậy có thể có nhiều loại quá trình tồn tại trong tự nhiên:

- Quá trình tự xảy ra;
- Quá trình cân bằng;
- Quá trình không tự xảy ra.

Để hiểu rõ bản chất của từng quá trình và khả năng xảy ra của chúng, phải tiến hành nghiên cứu định luật thứ hai của nhiệt động.

II.3.1.2. Các dạng hình thành khác nhau của định luật thứ hai

Định luật thứ hai nhiệt động xuất phát trên cơ sở nghiên cứu nguyên lý làm việc của máy nhiệt nhằm chuyển nhiệt thành công. Người đặt cơ sở lý thuyết cho máy nhiệt là Carnot kỹ sư công binh Pháp, ông công bố phát minh đó năm 1824, đến nay ta thường gọi chu trình Carnot. Sau đó được Clapeyron (năm 1834) thể hiện ý tưởng của Carnot thành các biểu thức toán học và thể hiện chu trình Carnot trên đồ thị theo quan hệ giữa áp suất và thể tích. Trên đồ thị gồm hai quá trình dẫn nén đẳng nhiệt, và dẫn nén đoạn nhiệt của khí lý tưởng. Chu trình đó gọi là máy nhiệt lý tưởng. Hiệu suất tác dụng hữu ích của chu trình thể hiện bằng biểu thức:

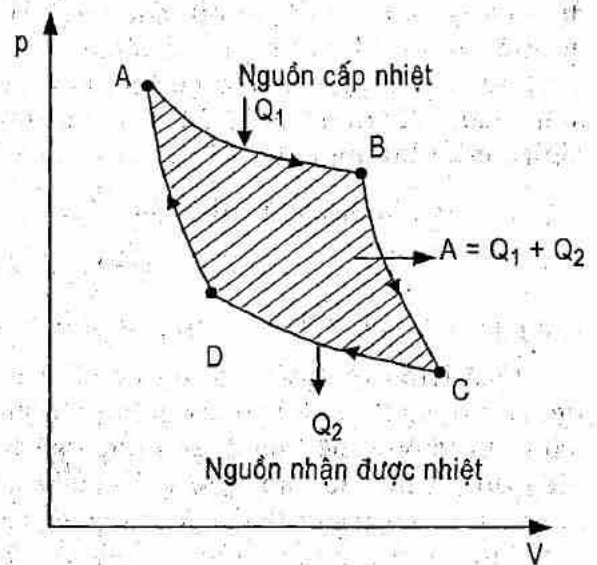
$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (\text{II.74})$$

trong đó:

Q_1 - nhiệt nhận được do vật nóng cấp với nhiệt độ T_1 ;

Q_2 - nhiệt truyền cho vật lạnh với nhiệt độ T_2 .

Như vậy thấy rõ hiệu suất của máy nhiệt tỷ lệ với hiệu nhiệt độ $T_1 - T_2$ và $\eta = 1$ chỉ khi nào nhiệt độ máy lạnh T_2 đạt 0°K . Giá trị hiệu suất của máy nhiệt càng lớn nếu nhiệt độ nguồn nóng càng cao. Với biểu thức (II.74) có thể coi đó là sự hình thành định luật thứ hai đầu tiên của nhiệt động. Carnot và Clapeyron coi nhiệt là chất lỏng vĩnh cửu đặc biệt chứa trong vật thể với mức độ lớn hoặc nhỏ. Về sau Clausius (1850) và Kelvin (1851) cho rằng cần phải xem lại về khái niệm nhiệt của Carnot và phát biểu lại định luật thứ hai cho chính xác hơn. Theo



Hình II.3. Máy nhiệt theo chu trình Carnot

Clausius, “không có khả năng chế tạo máy nhiệt chỉ truyền nhiệt từ vật lạnh hơn đến vật nóng hơn theo một chu trình kín”, “không có khả năng chế tạo máy nhiệt chỉ lấy nhiệt từ nguồn nhiệt và biến nó thành công tương đương theo một chu trình kín”.

Do đó hình thành hai cách phát biểu định luật hai của nhiệt động. Tuy cách phát biểu khác nhau nhưng các tác giả trên đều thống nhất với nhau là toàn bộ nhiệt thu được của nguồn nhiệt đều chuyển thành công. Như vậy các phát biểu cũ không chặt chẽ về phương diện toán học và vật lý vì không thể hiện chung cho các hệ trong nhiệt động học. Năm 1909, nhà toán học và cơ học Hy Lạp Caratedor đã phát biểu lại cho chặt chẽ hơn các khái niệm ban đầu và gọi là nguyên tắc không đạt tới đoạn nhiệt như sau: “khi hệ gần tới trạng thái cân bằng nhiệt động sẽ có số trạng thái khác xuất hiện không giống số trạng thái đầu tiên đã thực hiện trong quá trình đoạn nhiệt (cân bằng hay tự xảy ra)”. Nguyên tắc này có thể coi là cơ sở để hình thành định luật thứ hai nhiệt động hoàn chỉnh hơn. Trên cơ sở đó Caratedor đã xây dựng nhiệt động học thuần túy logic và toán học bằng cách thêm các khái niệm về xác suất nhiệt động. Chúng ta biết trong hệ có thể tồn tại rất nhiều thông số nhiệt động với mức năng lượng khác nhau. Mỗi mức năng lượng duy trì sự tồn tại của một trạng thái vi mô bên trong hệ. Số trạng thái vi mô duy trì sự tồn tại trạng thái vĩ mô của hệ được gọi là xác suất nhiệt động, ký hiệu là ω . Vì vậy có thể coi xác suất nhiệt động biểu thị cho mức độ nhiễu loạn quyết định sự tồn tại của hệ. Hàm trạng thái của hệ phụ thuộc vào xác suất nhiệt động ω chính là độ nhiễu loạn của hệ hay còn gọi là entropi, ký hiệu là S . Vì vậy giữa entropi S và xác suất nhiệt động ω có mối liên hệ trực tiếp với nhau. Sự khác nhau giữa xác suất toán học với xác suất nhiệt động của trạng thái ở chỗ: Xác suất toán học chỉ có giá trị dao động giữa không và có hay 1 và 0, còn xác suất nhiệt động luôn luôn lớn hơn 1 vì xác suất nhiệt động của trạng thái bằng tỷ lệ xác suất nhiệt động của trạng thái vi mô với tổng số trạng thái vi mô có thể tồn tại với mức độ năng lượng khác nhau. Muốn tìm xác suất nhiệt động của trạng thái cần phải tính số tổ hợp của các phân tử có thể có trong phân bố không gian. Số tổ hợp tính bằng số hoán vị của các hạt có trong hệ. Nếu hệ có N phân tử thì số hoán vị giữa các phân tử có thể có $N!$. Mỗi số hoán vị sẽ tạo ra một trạng thái vi mô mới trong mỗi ô của không gian pha (thể tích nguyên tố trong không gian tồn tại pha). Như vậy sẽ có $N!$ ô không gian được hoán vị. N_i là số phân tử trong ô i của không gian pha.

Theo khái niệm đó xác suất nhiệt động có thể viết:

$$\omega = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots}$$

trong đó $N_i = N_1 + N_2 + N_3 + \dots$; $N_i!$ là giai thừa N nguyên tử ở ô i .

Khi hệ biến đổi trạng thái sẽ kèm theo biến đổi entropi S trong hệ cô lập. Các quá trình tự nhiên đều có xu hướng chuyển từ trạng thái xác suất nhiệt động nhỏ sang trạng thái xác suất nhiệt động lớn, nghĩa là tiến tới trạng thái cân bằng của hệ thì xác suất nhiệt động đạt giá trị cực đại. Vì vậy xác suất nhiệt động càng lớn thì càng dễ duy trì sự tồn tại của trạng thái trong hệ. Muốn đạt giá trị xác suất nhiệt động lớn trong hệ cô lập chỉ có thể giảm số phân tử hoán vị tới mức thấp nhất trong các ô không gian pha. Giá trị đó đạt được khi: $N_1 = N_2 = N_3 = \dots$ bằng giá trị nhỏ nhất.

Trong quá trình biến đổi thuận nghịch, xác suất nhiệt động ở trạng thái đầu trùng với giá trị xác suất nhiệt động ở trạng thái cuối và trạng thái trung gian, bởi vì các trạng thái trung gian đó là cân bằng động có xác suất cực đại và giống nhau. Như vậy biến đổi trong quá trình thuận nghịch và cô lập thì entropi và xác suất nhiệt động đạt giá trị cực đại. Ngược lại quá trình biến đổi thuận nghịch nhưng có trao đổi nhiệt với bên ngoài thì entropi sẽ biến đổi, bởi vì khi hệ nhận nhiệt hoặc cho nhiệt sẽ làm thay đổi độ nhiễu loạn của phân tử trong hệ. Trên cơ sở đó tạo khả năng xác định biến thiên entropi ΔS qua nhiệt lượng Q mà hệ thu được hay truyền đi khi thực hiện quá trình biến đổi. Như vậy giữa entropi và xác suất nhiệt động có một mối liên hệ xác định. Biết entropi có tính chất hiệu chỉnh trong hệ cô lập, entropi trạng thái này tăng thì entropi ở trạng thái kia giảm đi. Vì vậy entropi của hệ có thể chia thành hai phần riêng rẽ độc lập lẫn nhau: $S = S_1 + S_2$.

Theo tính chất xác suất, biến thiên phức tạp sẽ bằng tích xác suất các biến số đơn giản độc lập. Vì vậy với hệ cô lập có thể viết xác suất nhiệt động dưới dạng:

$$\omega_{1+2} = \omega_1 \cdot \omega_2$$

hay:
$$\varphi(\omega_{1+2}) = \varphi(\omega_1) + \varphi(\omega_2) = \varphi(\omega_1 \cdot \omega_2)$$

$\varphi(\omega_{1+2})$ - xác suất nhiệt động của hệ thứ nhất có entropi S_1 và hệ thứ hai có entropi S_2 .

$\varphi(\omega_i)$ - xác suất nhiệt động của hệ i .

Biết entropi là hàm xác suất nhiệt động:

$$S = \varphi(\omega)$$

Do đó entropi của hệ cũng có thể viết:

$$S = \varphi(\omega_1 \cdot \omega_2) = \varphi(\omega_1) + \varphi(\omega_2)$$

Lấy đạo hàm riêng xác suất của hệ theo ω_1 và ω_2 ta được:

$$\varphi'(\omega_1) = \varphi'(\omega_1 \cdot \omega_2) \cdot \omega_2$$

$$\varphi'(\omega_2) = \varphi'(\omega_1 \cdot \omega_2) \cdot \omega_1$$

Chia hai vế của hai phương trình cho nhau ta được:

$$\frac{\varphi'(\omega_1)}{\varphi'(\omega_2)} = \frac{\omega_2}{\omega_1}$$

hay: $\varphi'(\omega_1) \cdot \omega_1 = \varphi'(\omega_2) \cdot \omega_2 = \text{const}$

Tổng quát có thể viết: $\varphi'(\omega_i) \cdot \omega_i = \text{const}$

hay $\varphi'(\omega_i) = \frac{\text{const}}{\omega_i}$

Lấy tích phân hai vế của hàm xác suất nhiệt động sẽ được:

$$\varphi(\omega_i) = \int \frac{\text{const}}{\omega_i} d\omega_i = k \cdot \ln \omega_i = \text{const} \cdot \ln \omega_i \text{ hay } \varphi(\omega_i) = k \cdot \ln \omega_i$$

trong đó k là hệ số tỷ lệ, k chính là hằng số Boltzmann.

Như vậy ta đã chứng minh được mối quan hệ phụ thuộc giữa xác suất nhiệt động với entropi của hệ bằng phương trình sau:

$$\varphi(\omega_i) = k \cdot \ln \omega_i = S_i$$

Viết dưới dạng vi phân ta có:

$$dS_i = k \cdot d \ln \omega_i \quad (\text{II.75})$$

Nếu nhân hai vế của phương trình (II.75) với T sẽ có: $T \cdot dS = T \cdot k \cdot d \ln \omega$.

Nếu trong hệ có nhiều điểm có giá trị nhiệt độ khác nhau thì trong hệ sẽ thực hiện công biến đổi để làm cho nhiệt độ các điểm trong hệ đồng nhất hay cân bằng nhiệt độ trong hệ. Phần công đó có được là do sự truyền nhiệt từ phần này qua phần khác của hệ, làm cho entropi trong các phần của hệ biến đổi cho đến khi nào nhiệt độ trong hệ đồng nhất thì entropi ngừng biến đổi. Giá trị nhiệt lượng thu được bằng tích số nhiệt độ với số đơn vị entropi biến đổi trong hệ. Vì vậy ta có thể viết kết luận trên dưới dạng phương trình cân bằng năng lượng sau:

$$\delta Q = T \cdot dS = T \cdot k \cdot d \ln \omega \quad (\text{II.76})$$

Phương trình này là biểu thức toán học của định luật thứ hai nhiệt động.

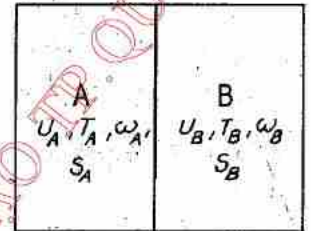
Như vậy nội dung định luật thứ hai là nghiên cứu điều kiện và khả năng xảy ra quá trình biến đổi và phát biểu như sau:

Các hệ cô lập đều hướng tới trạng thái có khả năng tồn tại lớn nhất một cách khách quan không phụ thuộc ý thức con người.

Nói cách khác, quá trình xảy ra trong hệ cô lập đều hướng tới trạng thái

có giá trị entropi cực đại, do đó phương trình entropi phản ánh hướng đi có khả năng nhất của quá trình biến đổi. Ngược lại, nếu quá trình biến đổi có giá trị entropi bị giảm đi thì quá trình đó không thể tự xảy ra được trong hệ cô lập. Với điều kiện đó entropi mang tính chất tuyệt đối. Vì vậy thực chất định luật thứ hai là nghiên cứu sự biến đổi của entropi và mối liên quan của nó trong các quá trình biến đổi với các thông số nhiệt động khác.

Ví dụ xét trường hợp truyền nhiệt của hai vật A và B trong hệ cô lập (hình II.4). Thời điểm đầu hai vật đều có các giá trị nhiệt động: nội năng U, nhiệt độ T, xác suất nhiệt động ω và entropi S. Nếu bây giờ trong hệ có sự truyền nhiệt, ví dụ từ vật A đến vật B, thì khi thể tích vật A và B cố định, nội năng của A giảm bao nhiêu thì nội năng B tăng bấy nhiêu và bằng lượng nhiệt đo được trong hệ:



Hình II.4

$$\delta Q = -dU_A = dU_B$$

Phân nhiệt đó dùng để duy trì trạng thái tồn tại của hệ, biểu hiện mức độ nhiễu loạn của hệ với giá trị nhiệt độ T nào đó đạt được ở trong hệ. Dựa trên biểu thức $\delta Q = T \cdot k \cdot \ln \omega$ ta có thể viết:

- với vật A có:
$$-\frac{\delta Q}{T_A} = k \cdot \ln \omega_A = dS_A \quad (a)$$

- với vật B có:
$$\frac{\delta Q}{T_B} = k \cdot \ln \omega_B = dS_B \quad (b)$$

Tổng nhiệt biến đổi trong A và B:

$$\frac{\delta Q}{T_A} + \frac{\delta Q}{T_B} = k \cdot \ln \omega_A + k \cdot \ln \omega_B \quad (c)$$

hay:
$$\frac{\delta Q}{T_A \cdot T_B} (T_A - T_B) = k \cdot \ln(\omega_A \cdot \omega_B) = d(S_A + S_B) \quad (c')$$

Tích số $\omega_A \cdot \omega_B$ là số chuyển trạng thái phân bố xác suất trong hệ cô lập. Nhìn biểu thức thấy rõ, chỉ khi nào $T_A > T_B$ thì nhiệt truyền từ A đến B. Nếu $T_A < T_B$ thì δQ có giá trị âm, nhưng vế phải của phương trình (c') là đại lượng luôn luôn dương. Do đó với quá trình truyền nhiệt muốn tự xảy ra thì phải tăng giá trị $\omega_A \cdot \omega_B$ và tổng entropi trong hệ. Quá trình truyền nhiệt sẽ tiếp tục tới khi nào $T_B = T_A$, khi đó $d(S_A - S_B) = 0$. Nghĩa là tổng biến đổi entropi của quá trình khi cân bằng sẽ đạt giá trị cực đại. Như vậy định luật thứ hai nói tới entropi của các quá trình tự xảy ra hoặc bắt buộc xảy ra theo một hướng xác định.

II.3.2. Biến đổi entropi trong các quá trình

Biết định luật thứ nhất xác định bằng hàm nhiệt động là nội năng U trong hệ cô lập. Với định luật thứ hai thì hàm đặc trưng là entropi, biến đổi của entropi cần phải xem xét với mọi quá trình xảy ra trong hệ cô lập.

II.3.2.1. Biến đổi entropi trong quá trình thuận nghịch

Theo qui ước, nhiệt nhận được từ nguồn phải có dấu dương còn nhiệt từ nguồn phát truyền đi mang dấu âm. Như vậy theo (c), khi cân bằng có thể viết:

$$-\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \text{ hay } \sum \frac{Q}{T} = 0$$

Nếu Q_1 và Q_2 biến đổi rất nhỏ thì có thể viết:

$$\int \frac{\delta Q_1}{T_1} + \int \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0$$

Bất cứ chu trình nào cũng có thể chia thành nhiều chu trình Carnot nhỏ, cho nên phương trình (c) cũng có thể áp dụng cho bất kỳ quá trình thuận nghịch nào. Mỗi chu trình nhỏ của nguồn nhiệt coi $T = \text{const}$, do đó có thể tìm được tổng lượng nhiệt biến đổi trong hệ:

$$\sum \frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0$$

Với toàn chu trình thì tổng lượng nhiệt biến đổi theo chu trình kín có thể viết dưới dạng (từ 1 về 2 và từ 2 về 1) sau:

$$\int_1^2 \frac{Q_1}{T_1} + \int_2^1 \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

hay

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (d)$$

nghĩa là tổng đại số nhiệt đưa vào quá trình kín hay thuận nghịch bằng 0.

Theo tính chất hàm dưới dấu tích phân thì hàm dưới dấu tích phân trong phương trình (d) là đại lượng vi phân toàn phần, nghĩa là hàm vi phân đơn trị của trạng thái, hàm đó trong nhiệt động gọi là entropi S và được diễn tả bằng phương trình:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (II.77)$$

Hàm trạng thái đó của hệ được xác định bằng tỷ lệ nhiệt vô cùng nhỏ truyền cho hệ với nhiệt độ nhiệt động của hệ trong quá trình cân bằng. Đối

với quá trình biến đổi trạng thái của hệ, từ trạng thái 1 đến trạng thái 2 thì biến đổi entropi của hệ có dạng:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{Q}{T}$$

Như vậy ta đã tìm được hàm đặc trưng cho quá trình biến đổi thuận nghịch.

II.3.2.2. Biến đổi entropi trong quá trình không thuận nghịch

Khi trạng thái đầu và cuối trùng nhau, biểu thức (d) có thể viết cho quá trình thuận nghịch và không thuận nghịch. Biến đổi entropi trong hai quá trình đó đều như nhau, còn công thực hiện trong quá trình không thuận nghịch nhỏ hơn công thực hiện trong quá trình thuận nghịch; lượng nhiệt hệ thu được trong quá trình không thuận nghịch nhỏ hơn lượng nhiệt thu được trong quá trình thuận nghịch. Ngược lại, nhiệt lượng toả ra trong quá trình không thuận nghịch lớn hơn lượng nhiệt toả ra trong quá trình thuận nghịch. Công và nhiệt giữa hai quá trình biến đổi có sự khác nhau, nhưng biến thiên entropi của hệ ở cả hai quá trình đều như nhau. Do đó phương trình entropi trong quá trình không thuận nghịch được viết dưới dạng:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

$$dS > \frac{\delta Q}{T}$$

Dấu không cân bằng của entropi biểu thị cho các quá trình biến đổi không thuận nghịch. Khi nghiên cứu biến đổi entropi trong hệ cô lập với quá trình thuận nghịch và không thuận nghịch chúng ta thấy ở quá trình thuận nghịch không có sự biến đổi entropi, còn quá trình không thuận nghịch sẽ làm tăng entropi trong hệ, khi hệ đạt cân bằng thì entropi đạt giá trị cực đại. Ngược lại, nếu nghiên cứu quá trình biến đổi trong hệ không cô lập thì quá trình tự xảy ra khi entropi giảm. Vì vậy entropi có thể coi như một chuẩn số để xác định cân bằng của hệ.

II.3.3. Quan hệ entropi với các thông số nhiệt động

Để giải quyết các nhiệm vụ cụ thể có liên quan tới việc sử dụng entropi, phải thiết lập mối quan hệ phụ thuộc giữa entropi với các thông số nhiệt động khác (chỉ giới hạn một số thông số cơ bản).

Theo định luật thứ nhất và thứ hai của nhiệt động, ta có thể viết được phương trình liên hệ của entropi với một số thông số nhiệt động khác. Kết hợp phương trình (II.23) với phương trình (II.77) ta có được các phương trình sau:

$$dU = TdS - pdV \quad (II.78)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (II.79)$$

Các phương trình này thể hiện sự kết hợp toán học giữa định luật thứ nhất và thứ hai của nhiệt động và dùng để tính toán cho các quá trình thuận nghịch.

Nếu có hàm trạng thái $\varphi(T, V, S) = 0$, ta có thể có mối liên hệ của entropi với T và V . Theo tính chất hàm phụ thuộc, tích đạo hàm riêng của các biến số bằng -1 . Đối với hàm $\varphi(T, V, S) = 0$ ta có:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -1 \quad (\text{a})$$

Mặt khác, theo tính chất U là vi phân toàn phần thì từ (II.78) có thể rút ra:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad \text{dựa trên cơ sở (I.19)} \quad (\text{b})$$

Thay (a) vào (b), nghĩa là kết hợp hai phương trình đó lại với nhau và qua biến đổi ta có:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (\text{II.80})$$

Tương tự như vậy nếu hàm liên quan có dạng $\varphi(p, T, S) = 0$ ta có thể rút ra biểu thức khác bằng cách chứng minh tương tự và sử dụng các tính chất của biểu thức (I.19) và (I.16):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (\text{II.81})$$

Ta đã có quan hệ phụ thuộc giữa hai định luật thứ nhất và thứ hai của nhiệt động như sau:

$$TdS = \delta Q = CdT$$

Từ đó ta có thể tìm được nhiệt dung của quá trình đẳng áp và đẳng tích theo entropi:

$$\frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad (\text{II.82})$$

$$\frac{C_v}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \quad (\text{II.83})$$

Mặt khác từ II.79 ta có thể rút ra quan hệ phụ thuộc entanpi theo áp suất như sau:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \quad (\text{II.84})$$

Thay giá trị $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ từ (II.81) vào (II.84) rút ra:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \quad (\text{II.86})$$

Tương tự như vậy ta cũng rút ra quan hệ phụ thuộc $\left(\frac{\partial C}{\partial p}\right)_T$ từ phương trình sau:

$$C = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

Biết: $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ lấy vi phân hai vế theo ∂T khi p không đổi, ta có:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$$

Từ đó rút ra: $\left(\frac{\partial C}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \quad (\text{II.87})$

II.3.4. Tiên đề Planck hay định luật thứ ba nhiệt động

Các công thức dẫn ra ở định luật thứ hai nhiệt động chỉ có thể xác định được biến thiên của entropi, chứ không xác định được giá trị tuyệt đối của entropi khi có quá trình xảy ra. Với ý nghĩa đó thì entropi không khác gì các hàm nhiệt động. Thực ra bản chất của entropi không phải là một hàm nhiệt động thông thường mà là một hàm có liên quan tới độ nhiễu loạn trạng thái của phân tử trong hệ. Chúng ta biết rằng ở không độ tuyệt đối, chất ở trạng thái rắn có entropi nhỏ nhất. Với các kết luận ở định luật thứ hai thấy rõ, khi biến đổi chất từ trạng thái này sang trạng thái khác đều dẫn tới tăng entropi. Năm 1911 Planck chứng minh rằng, ở không độ tuyệt đối chất ở trạng thái rắn không những có giá trị entropi nhỏ nhất mà phải bằng 0. Từ đó tiên đề Planck hay định luật thứ ba nhiệt động ra đời và phát biểu như sau: "Entropi hình thành các tinh thể chất nguyên chất ở không độ tuyệt đối bằng không".

Cần phải nhấn mạnh rằng, chất cần phải tinh khiết, còn tinh thể phải không có khuyết tật; nếu có tạp chất và khuyết tật trong mạng tinh thể sẽ làm tăng entropi. Chúng ta biết ở khu vực nhiệt độ thấp sẽ mất mối liên hệ

của các hiện tượng nhiệt với môi trường xung quanh (nhiệt dung, thể tích, entropi). Vì vậy nhiệt động hoá học dựa trên thuyết của Debye coi nhiệt dung không những chỉ tiến tới 0 khi T tiến tới 0 mà còn giảm giá trị rất nhanh. Theo Nernst thì hiệu ứng nhiệt phụ thuộc theo nhiệt độ sẽ tiến tới không khi giảm nhiệt độ tới 0°K. Với các lý luận trên không đủ giải thích tiên đề Planck. Về sau có nhiệt động thống kê coi entropi là mức độ hỗn loạn của trạng thái phân tử trong hệ.

Theo thuyết đó thì tinh thể với mạng lý tưởng ở không độ tuyệt đối là một polyme có thứ tự sắp xếp nhất định chứ không phải hỗn loạn. Do đó entropi của nó phải bằng 0. Chất có độ hỗn loạn cao thì entropi của nó lớn (ví dụ trạng thái chuyển động hỗn loạn của khí). Vì vậy nếu chấp nhận tiên đề Planck thì có thể xác định entropi ở trạng thái cân bằng từ trạng thái kết tinh ở không độ tuyệt đối về trạng thái kết tinh tiêu chuẩn. Giá trị tính được của entropi khi đó không phải là hiệu số entropi mà là giá trị entropi tuyệt đối của chất ở trạng thái chuẩn S_T^0 . Nếu trạng thái chuẩn lấy ở $T = 298,15^{\circ}K$ thì ký hiệu S_{298}^0 .

Bảng II.2 cho giá trị entropi tiêu chuẩn của một số chất.

Bảng II.2. Giá trị entropi tiêu chuẩn của một số chất

Chất rắn	$S_{298}^0, cal/dộ.mol$	Chất lỏng	$S_{298}^0, cal/dộ.mol$
Ag	10,20	Br ₂	36,40
AgCl	23,00	HNO ₃	37,19
AgBr	25,60	H ₂ O	16,73
AgI	27,60	Hg	18,17
Al	6,77	Khí CH ₄	44,47
As	8,40	Khí CO	47,20
Graphit	1,37	Khí CO ₂	51,08
Ca	9,45	Khí Cl ₂	53,29
CaO	9,50	Khí F ₂	48,49
CdO	12,37	Khí H ₂	31,21
Cu	7,97	HCl	44,64
Fe	6,49	Khí H ₂ S	49,13
I ₂	27,76	Khí N ₂	45,77
S-khối	7,62	Khí NO	50,34
Si	4,51	Khí O ₂	49,01
SiO ₂	10,00		

II.3.5. Ứng dụng định luật thứ hai nhiệt động trong các hệ đẳng nhiệt

II.3.5.1. Chuẩn số cân bằng và tự xảy ra quá trình

Định luật thứ hai nhiệt động viết dưới dạng $dS \geq 0$ đã là một chuẩn số:

Thứ nhất: Cho các quá trình tự xảy ra trong hệ cô lập khi $dS > 0$.

Thứ hai: Cho quá trình cân bằng trong hệ cô lập, khi đó có entropi cực đại $dS = 0$ hay $d^2S < 0$.

Xuất phát từ các chỉ số đó cho phép xác định hay xây dựng lý thuyết về cân bằng trong các hệ hoá lý. Để sử dụng các chuẩn số này cần phải thực hiện quá trình biến đổi trong điều kiện cô lập. Vì vậy bằng cách dùng chuẩn số này để nghiên cứu quá trình biến đổi sẽ phức tạp và không thuận tiện. Do đó Gibbs đã vận dụng định luật thứ hai nhiệt động cho các hệ không cô lập nhưng vẫn giữ ở nhiệt độ không đổi và có một trong hai thông số thể tích, áp suất cố định.

a. Xét trường hợp đẳng tích, đẳng nhiệt

Để quá trình có thể xảy ra, ta dựa vào định luật thứ nhất và thứ hai nhiệt động để viết biểu thức toán học:

$$TdS \geq dU + \delta A$$

Dấu bằng ứng với quá trình cân bằng; dấu lớn hơn cho quá trình tự xảy ra.

Khi đó δA là công nguyên tố do hệ thực hiện được không phải chỉ có công để biến đổi thể tích. Từ đó rút ra:

$$\delta A \leq TdS - dU.$$

Khi này dấu nhỏ hơn ($<$) ứng với quá trình tự xảy ra. Nếu hệ có $T = \text{const}$, khi biến đổi vô cùng nhỏ từ trạng thái 1 đến trạng thái 2 thì công tiêu hao sẽ là tổng các nguyên tố δA trên các đoạn đường biến đổi vô cùng nhỏ đó từ 1 đến 2. Vì vậy tổng công δA có thể tính bằng cách tích phân theo đường đi từ 1 đến 2 như sau:

$$\int_1^2 \delta A \leq T \int_1^2 dS - \int_1^2 dU$$

$$A_T = T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) \quad (\text{II.88a})$$

S_i và U_i – entropi và nội năng của hệ ở trạng thái biến đổi i .

Công thức thoả mãn cho bất kỳ quá trình biến đổi đẳng nhiệt nào của hệ trong đó kể cả phản ứng hoá học. Từ (II.88a) ta có thể viết:

$$A_T \leq (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2) \quad (\text{II.88b})$$

Biểu thức (II.88b) có dạng hiệu hai nhóm tính chất tương tự biến đổi của hệ - nhóm đầu và nhóm cuối.

Vì nhóm tính chất cũng là tính chất của hệ và gọi là thế đẳng nhiệt đẳng tích, ký hiệu bằng chữ F (trước kia hay gọi năng lượng tự do):

$$F \equiv U - TS \tag{II.89}$$

Từ đó có thể viết dưới dạng:

$$A_T \leq F_1 - F_2 \leq -\Delta F$$

Thực chất F có thứ nguyên là năng lượng chứ không phải là thế.

Theo Gibbs, công hệ thực hiện được trong điều kiện đẳng nhiệt bằng hoặc nhỏ hơn thế đẳng nhiệt. Nói cách khác, công cực đại ở điều kiện cân bằng sẽ bằng độ giảm thế đẳng tích:

$$(A_T)_{\max} = F_1 - F_2 = -\Delta F \tag{II.90}$$

Trong quá trình không cân bằng thì công do hệ thực hiện được nhỏ hơn độ giảm thế đẳng tích:

$$(A_T)_{\max} < -\Delta F$$

Ở đây cần phải hiểu rằng quá trình cân bằng và không cân bằng đều thực hiện ở cùng một trạng thái của hệ, còn ΔF ở cả hai trường hợp đều như nhau vì F biến đổi không phụ thuộc đường đi.

Nếu biến đổi vô cùng nhỏ trong hệ thì sẽ thực hiện được công nguyên tố:

$$\delta A \leq -dF$$

Các công thức trên đều coi nguyên nhân biến đổi trong hệ là do tác dụng của một lực nói chung (có thể có cả điện, từ...). Vì vậy để khảo sát giới hạn lực ở đây chỉ do áp suất bên ngoài tác dụng, khi đó có công:

$$\delta A = pdV$$

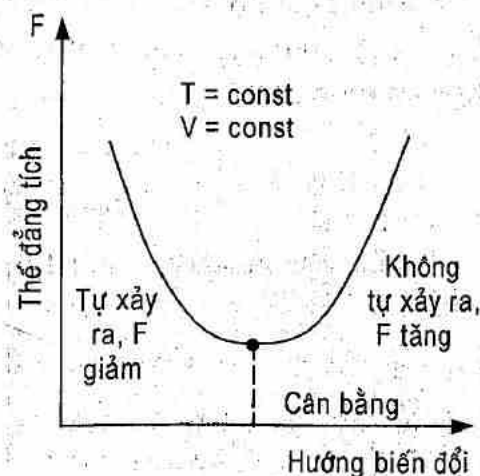
Từ đó có thể viết dưới dạng:

$$pdV \leq -dF$$

Nếu hệ được nghiên cứu trong điều kiện đẳng nhiệt và đẳng tích thì:

$$dV = 0$$

Hệ chỉ có áp suất bên ngoài tác động vào trong điều kiện đẳng tích và đẳng nhiệt sẽ không thực hiện được công, do đó $A = 0$.



Hình II.5. Quan hệ thế đẳng tích và hướng quá trình

$$\begin{aligned} 0 &\leq -dF \\ \text{nghĩa là: } dF &\leq 0 \end{aligned}$$

Dấu bằng ứng với quá trình cân bằng, còn dấu nhỏ hơn của dF ứng với quá trình tự xảy ra. Như vậy chỉ có áp suất gây ra biến đổi hệ ở trạng thái đẳng nhiệt và đẳng tích thì thể đẳng tích hoặc bị giảm đi hoặc không đổi. Do đó thể đẳng tích F có thể làm chuẩn số cân bằng và cho quá trình tự xảy ra.

Khi quá trình cân bằng có thể viết: $dF = 0$ hay $d^2F > 0$

Hình II.5 thể hiện biến đổi thể đẳng tích F theo hướng của quá trình.

Khi F giảm dần thì quá trình tự xảy ra và F bắt đầu tăng thì quá trình không tự xảy ra. Khi F đạt giá trị cực tiểu thì hệ đạt cân bằng.

b. Xét trường hợp đẳng nhiệt, đẳng áp

Cũng như trường hợp đẳng tích, đẳng nhiệt ở đây phải dùng một khái niệm mới là thể đẳng nhiệt, đẳng áp ký hiệu G (hay còn gọi là năng lượng tự do Gibbs) và cũng là một thông số nhiệt động của hệ. Kết hợp định luật thứ nhất và thứ hai rồi biến đổi ta có:

$$\delta Q = dU + p dV + \delta A'_{\max}$$

$$\text{hay: } \delta A'_{\max} = dU - T dS + p dV$$

Vì p không đổi nên có thể viết:

$$\delta A'_{\max} = d(U - TS + pV)$$

$$\text{trong đó: } G \equiv U - TS + pV$$

Khi biến đổi đẳng nhiệt, đẳng tích, công cực đại của quá trình bằng độ giảm thể đẳng tích. Khi biến đổi đẳng nhiệt, đẳng áp thì công toàn phần để biến đổi hệ gồm có hai thành phần: công hữu ích A'_T và công dẫn của hệ $p(V_2 - V_1)$. Như vậy theo (II.90) có thể viết mối liên quan giữa công và thể đẳng tích dưới dạng:

$$(A_T)_{\max} = F_1 - F_2 = (A'_T)_{\max} + p(V_2 - V_1)$$

$$\text{hay } (A'_T)_{\max} = (F_1 + pV_1) - (F_2 + pV_2) \quad (\text{II.91})$$

Vế phải của phương trình (II.91) là hiệu thể đẳng áp trong hai trạng thái của hệ:

$$(A'_T)_{\max} = G_1 - G_2 = -\Delta G$$

Như vậy, công hữu ích cực đại của hệ khi biến đổi đẳng nhiệt, đẳng áp bằng độ giảm thể đẳng áp trong quá trình cân bằng.

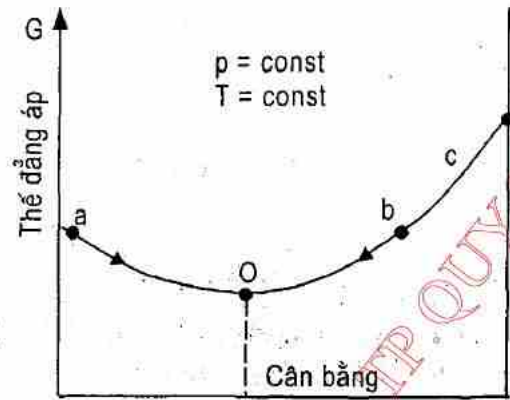
Đối với quá trình tự xảy ra thì công hữu ích sẽ nhỏ hơn độ giảm thể đẳng áp.

Nếu hệ không có nội lực tác động thì công hữu ích không cần công để khắc phục nội lực ở trong hệ, nghĩa là công đó bằng 0.

$$0 \leq -\Delta G \text{ hay } \Delta G \geq 0$$

Nếu như biến đổi vô cùng nhỏ, có thể viết: $dG \leq 0$

Như vậy có thể phát biểu: Nếu hệ biến đổi trong điều kiện đẳng nhiệt, đẳng áp mà không có một lực tác động nào ngoài áp suất thì thế đẳng áp sẽ bị giảm đối với quá trình tự xảy ra và không đổi đối với quá trình cân bằng.



Chất ban đầu Sản phẩm phản ứng

Hình II.6. Biến đổi thế đẳng áp theo mức độ phản ứng

Trên hình II.6 thể hiện ý nghĩa của quá trình biến đổi thế đẳng áp trong điều kiện $T = \text{const}$ và $p = \text{const}$.

Vì vậy thế đẳng áp cũng có thể dùng làm chuẩn số biến đổi cho quá trình tự xảy ra hay cân bằng.

$$dG = 0; \quad d^2G > 0$$

Bảng II.3 tóm tắt điều kiện thực hiện một số chuẩn số.

Bảng II.3. Điều kiện thực hiện một số chuẩn số

Điều kiện biến đổi	Chuẩn số quá trình tự xảy ra của hệ	Chuẩn số cân bằng của hệ
1. Hệ đoạn nhiệt ($U = \text{const}; V = \text{const}$)	Tăng entropi $dS > 0$	Entanpi lớn nhất $dS = 0; d^2S < 0$
2. Hệ đẳng nhiệt - khi $T = \text{const}; V = \text{const}$ - khi $T = \text{const}; p = \text{const}$	- Giảm thế đẳng tích $dF < 0$ - Giảm thế đẳng áp $dG < 0$	- Thế đẳng tích lớn nhất $dF = 0; d^2F > 0$ - Thế đẳng áp lớn nhất $dG = 0; d^2G > 0$

II.3.5.2. Biến đổi entropi trong một số quá trình cân bằng

Sau đây trình bày một số tính toán biến đổi entropi trong các quá trình cân bằng khác nhau. Để tính toán dùng biểu thức của định luật thứ hai nhiệt động dưới dạng:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \tag{II.92}$$

trong đó S_1 và S_2 là entropi trạng thái đầu và cuối của hệ.

a. Quá trình đốt nóng hệ

- Nếu quá trình đốt nóng tiến hành trong điều kiện đẳng tích, lượng nhiệt tiêu hao để đốt nóng hệ (chất) cho n mol lên dT độ bằng:

$$\delta Q = nC_v dT \quad (\text{II.93})$$

n - số phân tử chất bị đốt nóng.

Tương tự như vậy, nếu chất bị đốt nóng ở điều kiện đẳng áp thì lượng nhiệt cần để đốt nóng n mol lên dT độ bằng:

$$\delta Q = nC_p dT \quad (\text{II.94})$$

Thay giá trị δQ từ (II.93) và (II.94) rồi tích phân trong điều kiện nhiệt dung không phụ thuộc nhiệt độ, ta có biến đổi entropi ở trường hợp đẳng tích và đẳng áp có dạng:

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v dT}{T} = n C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{II.95})$$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{II.96})$$

Thực ra nhiệt dung phụ thuộc rất nhiều vào nhiệt độ như đã chứng minh. Do đó khi sử dụng tích phân (II.92) cần phải chú ý ở các khu vực nhiệt độ. Ở khu vực nhiệt độ thấp dùng hàm nhiệt dung, theo nhiệt độ của Debye; còn ở khu vực nhiệt độ cao phải dùng hàm mũ theo kiểu chuỗi của nhiệt dung với nhiệt độ.

Ví dụ, đốt nóng 1 phân tử nitơ ở dạng khí từ nhiệt độ sôi $77,32^\circ\text{K}$ tới nhiệt độ $298,15^\circ\text{K}$. Tính biến đổi entropi nếu cho biết $C_p = 6,5 + 0,0001 T \text{ cal/độ.mol}$

$$\begin{aligned} \Delta S &= 6,5 \times 2,3 \lg \frac{298,15}{77,32} + 0,0001 \times (298,15 - 77,32) \\ &= 8,775 + 0,221 = 8,996 \text{ cal/độ.mol} \end{aligned}$$

Từ đó có thể thấy rằng, khi đốt nóng chất thì entropi của nó luôn luôn tăng.

b. Đối với quá trình chuyển pha

Các quá trình chuyển pha thường là các quá trình biến đổi đẳng nhiệt. Với quá trình chuyển pha loại I: nóng chảy, bốc hơi, thăng hoa, biến dạng thù hình tinh thể, cân bằng của quá trình chuyển pha đòi hỏi phải giữ áp suất không đổi. Khi thực hiện quá trình đẳng nhiệt để chuyển pha thì biến đổi

entropi từ pha thứ nhất đến pha thứ hai có thể viết dưới dạng:

$$dS = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q = \frac{Q_T}{T} \quad (\text{II.97})$$

Q_T - lượng nhiệt quá trình tiêu hao cuối cùng để chuyển pha.

Nếu chuyển pha ở áp suất không đổi thì $Q_p = \Delta H$. Vì vậy biến đổi entropi của chất do chuyển pha có thể viết ở dạng tổng quát sau:

$$\Delta S_{cp} = \frac{\Delta H_{cp}}{T_{cp}}$$

trong đó ΔH_{cp} là entropi chuyển pha; T_{cp} là nhiệt độ chuyển pha.

Các quá trình nóng chảy, bốc hơi, thăng hoa đều hấp thụ nhiệt, do đó $\Delta H > 0$, nghĩa là $\Delta S > 0$. Quá trình chuyển pha tuân theo một quy tắc gọi là quy tắc Trouton, được phát biểu như sau: “Ở nhiệt độ bình thường ($p = 1 \text{ at}$) độ tăng entropi phân tử trong quá trình hoá hơi của các chất lỏng đều như nhau và bằng khoảng $21 + 22 \text{ cal/mol.độ}$ ”. Do đó có thể dùng quy tắc Trouton để đánh giá nhiệt hoá hơi khi biết nhiệt độ sôi. Ví dụ cho các giá trị của quy tắc Trouton đối với một số chất như ở bảng II.4.

Bảng II.4. Các giá trị ΔS của một số chất

Chất	Nhiệt độ sôi, °K	$\Delta H_{sôi}$, cal/mol	ΔS , cal/mol.độ
He	4,3	20	4,70
H ₂	20,0	218	10,90
H ₂ O	373,0	9716	26,00
C ₂ H ₅ OH	352,0	9850	27,20

c. Quá trình biến đổi trạng thái cân bằng của khí lý tưởng

Kết hợp định luật thứ nhất và thứ hai nhiệt động khí hệ ở trạng thái cân bằng ta có:

$$TdS = dU + pdV$$

Vì là khí lý tưởng nên chỉ chịu tác động của áp suất bên ngoài và quan hệ p, V, T tuân theo phương trình trạng thái khí lý tưởng. Do đó biến đổi trạng thái cân bằng của khí lý tưởng được thể hiện qua biểu thức sau:

$$dS = n \cdot C_v \cdot \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad (\text{II.98})$$

Tích phân hai vế của phương trình trên và cho rằng C_v không phụ thuộc nhiệt độ, ta có biểu thức biến đổi entropi như sau:

$$S_1 - S_2 = n \cdot C_v \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + n \cdot R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{II.99})$$

Như vậy biến đổi entropi là hàm của nhiệt độ và thể tích.

Khi biến đổi nhiệt độ và thể tích có thể làm biến đổi đồng thời áp suất của khí. Để tìm quan hệ phụ thuộc entropi vào áp suất và thể tích ta dựa vào tỷ lệ nhiệt độ qua tích số áp suất và thể tích:

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1}$$

Thay vào (II.99) và biến đổi R qua quan hệ $C_p - C_v = R$, sẽ có:

$$\Delta S = n \cdot C_v \cdot \ln \frac{p_2}{p_1} + n \cdot C_p \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{II.100})$$

Theo tính chất của khí lý tưởng, quan hệ áp suất và thể tích tỷ lệ nghịch với nhau, do đó cũng có thể biến đổi để tìm quan hệ phụ thuộc áp suất và nhiệt độ có dạng:

$$\Delta S = n \cdot C_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + n \cdot R \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (\text{II.101})$$

Theo (II.101) khi nhiệt độ không đổi thì tăng áp suất sẽ làm giảm entropi. Vì vậy cần phải dựa vào quan hệ thích hợp để tính biến đổi entropi. Một trong những biện pháp tốt nhất là tính entropi ở trạng thái chuẩn. Muốn vậy phải xác định biến đổi entropi khi chuyển hoá cân bằng chất từ trạng thái kết tinh ở không độ tuyệt đối về trạng thái chuẩn $298,15^\circ\text{K}$ theo định luật thứ ba nhiệt động.

Ví dụ, ở không độ tuyệt đối nước tồn tại ở trạng thái rắn cần phải biến nó thành hơi ở 1 at , coi hơi như khí lý tưởng ở 298°K . Cân bằng chuyển hoá có thể qua nhiều giai đoạn khác nhau như dưới đây:

Giai đoạn 1: Đốt nóng nước rắn từ 0°K tới nhiệt độ hoá lỏng. Biến đổi entropi tính như sau:

$$S_{298} - S_0 = \int_0^{273} C_p^r \frac{dT}{T} \quad (\text{a})$$

Ta có giá trị nhiệt dung của nước rắn C_p^r phụ thuộc nhiệt độ như ở bảng sau:

T ^o K	C _p ^r	C _p /T
10	0,03	0,003
30	1,05	0,035
100	3,84	0,0384
200	6,66	0,0333
260	9,21	0,0345
273,15	12,00	0,0439

Xây dựng đường cong phụ thuộc $C_p/T = \varphi(T)$, sẽ được diện tích dưới đường cong trong khoảng nhiệt độ từ 0^oK đến 273,15^oK về giá trị bằng giá trị của hàm dưới dấu tích phân trong phương trình (a):

$$\Delta S_1 = S_{273}^r - S_0 = 9,18 \text{ cal/mol.độ}$$

Giai đoạn 2: Quá trình hoá lỏng nước kết tinh ở 273,15^oK, quá trình này là quá trình chuyển pha từ rắn sang lỏng. Do đó biến đổi entropi có dạng:

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_{cb}}{T_{cb}} = \frac{1436}{273,15} = 5,256 \text{ cal/mol.độ}$$

Giai đoạn 3: Nước hoá lỏng bị đốt nóng từ nhiệt độ chảy lỏng tới 298,15^oK:

$$\Delta S_3 = 18,3 \times 2,303 \lg \frac{298,15^2}{273,15} = 1,56 \text{ cal/mol.độ}$$

Giai đoạn 4: Cân bằng bốc hơi nước ở 298,15^oK nhiệt hoá hơi ở nhiệt độ đó $\Delta H_{hh} = 10450 \text{ cal/mol}$. Áp suất hơi bão hoà hay áp suất cân bằng của nó ở nhiệt độ đó là 0,0313 at. Do đó hơi nước cũng có áp suất như vậy:

$$\Delta S_4 = \frac{10450}{298,15} = 35,40 \text{ cal/mol.độ}$$

Giai đoạn 5: Nén đẳng nhiệt hơi nước tới áp suất tiêu chuẩn 1 at. Hơi nước ở áp suất 0,0313 at có thể coi gần với khí lý tưởng. Vì vậy khi nén hơi nước về điều kiện tiêu chuẩn có thể sử dụng công thức biến đổi entropi cho hệ khí lý tưởng khi nén đẳng nhiệt:

$$\Delta S_5 = R \times 2,303 \lg \frac{p_1}{p_2} = 1,987 \times 2,303 \lg \frac{0,0313}{1} = -6,90 \text{ cal/mol.độ}$$

Nghĩa là khi nén hơi nước entropi của nó bị giảm.

Tổng biến đổi entropi của 5 giai đoạn cho phép tính được biến thiên entropi từ trạng thái tinh thể của nước ở không độ tuyệt đối tới trạng thái hơi tiêu chuẩn ở $298,15^\circ\text{K}$:

$$S_{298, \text{H}_2\text{O}, 1\text{at}}^0 - S_0 = 9,18 + 5,26 + 1,56 + 35,4 - 6,90 = 44,50 \text{ cal/mol.độ}$$

Hay viết tổng quát: $S_T^0 - S_0 = \sum \Delta S_j$

d. Quá trình trộn lẫn khí

Nếu hai khí trộn lẫn với nhau là khí lý tưởng thì quá trình trộn lẫn khí có thể thực hiện trong điều kiện đẳng nhiệt.

Nếu hai khí A và B có số phân tử là n_A và n_B với thể tích V_1 và V_2 đem trộn lẫn và đặt trong bình điều nhiệt để giữ nhiệt độ cố định. Nếu áp suất bên ngoài nhỏ, vì áp suất của hai khí không đáng kể thì mỗi một khí sẽ giãn nở để chiếm cả thể tích của bình chứa có dung tích bằng $V_1 + V_2$ và khi đó khí đã được trộn lẫn hoàn toàn đạt cân bằng. Nếu ngược lại áp suất ngoài lớn hơn áp suất của các khí thì mỗi khí cũng bị nén đẳng nhiệt đạt đến cân bằng. Như vậy công tiêu hao tính theo công thức nén, giãn khí đẳng nhiệt và biến đổi entropi có thể tính cho mỗi khí:

$$\Delta S_A = n_A R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} \quad (\text{II.102a})$$

$$\Delta S_B = n_B R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \quad (\text{II.102b})$$

Biến đổi entropi của hệ khí trộn lẫn có dạng:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_A + \Delta S_B \\ &= n_A R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_B R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \end{aligned} \quad (\text{II.103})$$

Giá trị $\Delta S > 0$, do đó có thể nói khi trộn lẫn các khí với nhau thì entropi của hệ tăng.

Chương III

NGHIÊN CỨU NHIỆT ĐỘNG TRONG CÁC HỆ KHÍ

III.1. KHÍ LÝ TƯỞNG

Biết khí lý tưởng đặc trưng bởi thể tích các phân tử rất nhỏ so với thể tích của khí chiếm chỗ và không có lực tương tác giữa các phân tử. Vì vậy trước khi khảo sát khí thực ta phải đi từ khí lý tưởng. Để nghiên cứu khí lý tưởng ta xét hai vấn đề: Cân bằng và tính chất nhiệt động của khí lý tưởng và hỗn hợp khí lý tưởng.

III.1.1. Cân bằng của khí lý tưởng

Để nghiên cứu cân bằng hoá học trong khí lý tưởng hay hỗn hợp khí lý tưởng ta sử dụng khái niệm về thế hoá học μ_i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T} \quad (\text{III.1})$$

$\frac{\partial G}{\partial n_i}$ - biến thiên thế hoá học theo nồng độ cấu tử i.

Biết được thế hoá học sẽ biết được hướng xảy ra và giới hạn biến đổi của quá trình.

Điều kiện cân bằng pha là cân bằng thế hoá học của tất cả các nguyên tố có trong pha.

$$\sum \mu_i dn_i = 0$$

Với khí lý tưởng thì từ phương trình: $dG = Vdp - SdT$. Khi $T = \text{const}$ có:

$$\Delta G_T = \int_1^2 V dp = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (\text{III.2})$$

hay: $\Delta G_T = RT \ln K_p$

Nếu hệ có hai pha là α và β thì $dn_i^\alpha = dn_i^\beta$ nên có thể viết:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

hay: $G_i^\alpha = G_i^\beta$

Như vậy: $\Delta\mu_i = \Delta G_i = RT \ln p_i$

Với hỗn hợp khí lý tưởng thay $p_i = pN_i$

$$V_i = V \cdot N_i$$

trong đó: $p = p_1 + p_2 + \dots$ theo định luật Dalton

$V = V_1 + V_2 + \dots$ theo định luật Amaga.

N_i - phân đơn vị mol các cấu tử trong hỗn hợp khí.

II.1.2. Tính chất nhiệt động của khí lý tưởng

Biết khí lý tưởng chỉ có động năng, động năng đó không phụ thuộc thể tích. Công đẳng nhiệt mà hệ thực hiện để dẫn khí chính là công chống lại ngoại lực $(pdV)_T$, đồng thời công mà hệ thực hiện bằng công chống nội lực liên kết $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$, trong đó yếu tố nội lực là $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ coi như áp suất p nhưng gọi là áp suất nội. Khi $T = \text{const}$ biến đổi thể tích V sẽ gây ra biến đổi p , như vậy không những $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ mà cả $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$. Vì vậy có thể kết luận năng lượng của khí lý tưởng chỉ phụ thuộc nhiệt độ (định luật Joule).

Ví dụ từ phương trình nhiệt động của định luật thứ nhất và thứ hai ta có biểu thức:

$$dU = TdS - pdV$$

Chia phương trình đó cho dV trong điều kiện $T = \text{const}$ và coi $dV = \partial V$, có thể viết:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \quad (\text{III.3})$$

Thay giá trị $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ từ (II.98) vào (III.3) ta có:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (\text{III.4})$$

Biết $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ nên từ (III.4) rút ra:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_V \quad \text{hay} \quad \left(\frac{p_2}{p_1}\right)_V = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)_V \quad (\text{III.4a})$$

Mặt khác từ phương trình (II.86) ta có thể viết:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0 \quad (\text{III.5a})$$

Vì vậy từ (III.5a) ta có thể rút ra:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V}{T} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{V}\right) = \left(\frac{\partial T}{T}\right) \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)_p \quad (\text{III.5b})$$

Phương trình (III.4a) và (III.5a) chính là định luật Gay Lussac đưa ra năm 1802.

Mặt khác đã có phương trình $H = U + pV$ đem kết hợp với $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ và

$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$ thấy giá trị đại lượng pV chỉ phụ thuộc nhiệt độ. Vì vậy ở mỗi nhiệt độ đại lượng $(pV)_T$ có một giá trị không đổi.

$$(pV)_T = \text{const} \quad (\text{III.6})$$

Phương trình (III.6) thể hiện định luật Boyle (1662) và Mariotte (1676). Trường hợp tổng quát pV phụ thuộc nhiệt độ có thể viết dưới dạng:

$$pV = RT \quad (\text{III.7})$$

III.2. KHÍ THỰC

Năm 1749 Lômônôxốp đưa ra nhận xét, không khí khi nén tới áp suất tới hạn thì tỷ trọng tỷ lệ với áp suất hơi bão hoà của nó. Hiện tượng đó do thay đổi khoảng cách giữa các hạt. Sau đó vài chục năm người ta lại thừa nhận là thể tích giảm tỷ lệ với độ tăng áp suất. Cuối thế kỷ 18 mới tìm được một số khí chịu nén nhiều hơn so với không khí, do đó khi tăng áp suất nén, khí có thể bị hoá lỏng. Quá trình chuyển khí về trạng thái lỏng không thể giải thích bằng lý thuyết khí lý tưởng được. Phần lớn các quá trình tổng hợp các chất vô cơ và chế biến khí đều tiến hành ở áp suất và nhiệt độ cao. Vì vậy phương trình trạng thái khí lý tưởng không phù hợp với khí thực. Bởi vì ở áp suất và nhiệt độ cao, lực tương tác giữa các phân tử và nguyên tử đủ lớn, các phân tử đã chiếm một thể tích xác định trong hỗn hợp khí. Nhiệm vụ của các nhà hoá học là tìm một phương trình trạng thái để có thể tính được kết quả chính xác tính chất của khí ở bất kỳ áp suất và nhiệt độ nào. Các nhà nhiệt động học chưa tìm được phương trình nào thoả mãn các điều kiện như thế.

III.2.1. Phương trình trạng thái của khí thực

Phương trình xây dựng trên cơ sở lý thuyết khí lý tưởng có các hệ số bổ sung và viết dưới dạng:

$$pV = RT \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \right) \quad (\text{III.8})$$

trong đó: B, C, D - hệ số biến dạng, các hệ số này chỉ phụ thuộc nhiệt độ và tính toán trên cơ sở cơ học thống kê, nhờ các quy luật đó có thể thu được phương trình tổng quát để tính các tương tác của các hạt tác dụng bậc hai, ba, bốn ... B, C, D... Để tính toán phải có các phương trình thiết lập mối quan hệ năng lượng tương tác các phân tử với khoảng cách giữa chúng. Khi áp suất thấp, hệ số B > C và C tăng khi áp suất tăng.

Trường hợp áp suất tương đối thấp, $p < 0,5p_{th}$ có thể dùng phương trình với một hệ số B:

$$pV = RT \left(1 + \frac{B}{V} \right) \quad (\text{III.9})$$

Khi đó chỉ kể tới hệ số và đập từng đôi một. Với nhiều chất khí giá trị B có trong các bảng số liệu và thể hiện bằng đa thức $B = \varphi(T)$.

Khi tính cả hệ số C thì phương trình trên chỉ chính xác đến giới hạn áp suất tới hạn. Phương trình (III.8) là phương trình lý thuyết duy nhất của khí thực nhưng không được dùng rộng rãi do tính toán các hệ số phức tạp.

Hiện nay có tới 150 phương trình trạng thái của khí thực, chỉ một phần nhỏ số phương trình được xây dựng trên cơ sở lý thuyết, còn phần lớn được xây dựng trên cơ sở các số liệu thực nghiệm.

Năm 1871 Van der Waals đưa ra phương trình:

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (\text{III.10})$$

đặc trưng cho trạng thái lỏng và khí, nhưng về định lượng phương trình đó không phải luôn luôn tương ứng với số liệu thực nghiệm. Phương trình (III.10) thích hợp với điều kiện đẳng áp nhiều hơn đẳng nhiệt. Ngoài ra, giá trị hằng số a, b trong điều kiện thông thường chỉ bằng một nửa giá trị tính theo thông số tới hạn, ở áp suất cao kết quả kém chính xác.

Năm 1903, Berthelot đưa ra phương trình dưới dạng các thông số tới hạn sau:

$$pV = RT \left[1 + \frac{9p_{th}}{128p_{th}T} \left(1 - 6 \frac{T_{th}^2}{T^2} \right) \right] \quad (\text{III.11})$$

p_{th} , T_{th} - áp suất và nhiệt độ tới hạn.

Phương trình (III.11) dùng thích hợp trong khoảng áp suất không cao ($\leq 100 \text{ at}$).

Bity (1927) đưa ra phương trình sau:

$$pV^2 = RT \left[V + B_0 \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right] \left(1 - \frac{c}{VT^3} \right) - A_0 \left(1 - \frac{a}{V} \right) \quad (III.12)$$

Phương trình (III.12) có thể dùng để tính quan hệ p-V-T trong khoảng nhiệt độ và áp suất rất rộng.

Các hằng số A_0, B_0, a, b, c trong phương trình (III.12) có trong bảng các số liệu của một số khí như sau:

Khí	A_0	$a.10^3$	$B_0.10^3$	$b.10^3$	$C.10^{-4}$	°C	p_{max}, at	$V_{min}, cm^3/mol$
Ar	1,2997	23,28	39,31	0	5,99	-150÷400	114	167
He	0,0216	59,84	14,00	0	0,004	-252÷400	102	100
Ne	0,2125	21,96	20,60	0	0,101	-217÷400	106	118
H ₂	0,1975	-5,06	20,96	-43,59	0,0504	-244÷200	103	100
N ₂	1,3445	26,17	50,46	-6,91	4,20	-149÷400	134	182
O ₂	1,4911	25,62	46,24	4,208	4,80	-117÷100	103	111
NH ₃	2,3930	170,31	34,15	191,12	476,87	-35÷325	130	340
CO	1,3445	26,17	50,46	-6,91	42,00			
CO ₂	5,0065	71,32	104,76	72,35	66,00	0÷100	111	182
CH ₄	2,2769	18,55	55,87	-15,87	12,83	0÷200	243	167
C ₂ H ₄	6,1520	49,64	121,50	35,97	22,68	0÷200	286	125
C ₂ H ₆	5,8800	58,61	94,00	19,15	90,00	25÷250	193	200
C ₃ H ₈	11,9200	73,21	181,00	42,93	120,00	97÷275	305	100
Không khí	1,3012	19,31	46,11	-11,01	4,34	-145÷200	177	125

Ngoài ra có thể dùng phương trình có hệ số nén ϵ để tính quan hệ của p-V-T dưới dạng tổng quát:

$$pV = \epsilon RT \quad (III.13)$$

ϵ - hệ số nén của khí.

III.2.2. Phương trình trạng thái của hỗn hợp khí thực

Đối với hệ khí gồm nhiều cấu tử thì phương trình trạng thái của hỗn hợp khí thực ngoài ba thông số nhiệt độ, áp suất, thể tích, phải kể tới nồng độ của khí. Do đó phương trình trạng thái của hỗn hợp khí thực được xây dựng trên các thông số p, V, T, N_i , hay phương trình trạng thái hỗn hợp khí thực có dạng:

$$\varphi(p, T, V, N) = 0$$

hay:
$$p = \sum \varphi_i(T, V, N_i)$$

trong đó $\varphi_i(T, V, N_i)$ là áp suất mỗi cấu tử khí ứng với phương trình trạng thái ở nhiệt độ T và thể tích phân tử của hỗn hợp. Do đó từ phương trình (II. 10) có thể suy ra phương trình trạng thái hỗn hợp khí thực có dạng:

$$p = RT \sum \frac{N_i}{V - N_i v_i} - \frac{1}{V^2} \sum a_i N_i^2 \quad (\text{III.14})$$

Ngoài ra người ta cũng có thể xây dựng phương trình trạng thái của hỗn hợp khí bằng cách dùng phương trình trạng thái tương tự như đối với khí nguyên chất, chỉ thay áp suất, thể tích, hệ số trong phương trình của đơn khí bằng của hỗn hợp. Ví dụ:

$$p = \sum N_i p_i$$

$$V = \sum N_i V_i$$

$$a = \sum N_i a_i$$

$$b = \sum N_i b_i$$

$$c = \sum N_i c_i$$

p_i, V_i - áp suất, thể tích phân tử riêng phần của mỗi khí chứa trong hỗn hợp.

Ngoài ra còn có thể dùng phương trình thực nghiệm để tính áp suất của hỗn hợp khí thực do Coritrepki đưa ra dưới dạng:

$$p = \sum N_i p_i^0 + \varphi(V, N_{i-1}) \quad (\text{III.15})$$

trong đó p_i^0 - áp suất cấu tử i nguyên chất có thể tích phân tử bằng thể tích phân tử của hỗn hợp;

φ - hàm chỉ phụ thuộc nhiệt độ, giá trị hàm càng lớn nếu hiệu số áp suất của hai cấu tử tương tác càng lớn. Ví dụ, với khí có ba thành phần thì (III.15) viết dưới dạng:

$$p = p_1^0 N_1 + p_2^0 N_2 + p_3^0 N_3 + a_{1,2} N_1 N_2 (p_1^0 - p_2^0) + a_{2,3} N_2 N_3 (p_2^0 - p_3^0) + a_{1,3} N_1 N_3 (p_1^0 - p_3^0) \quad (\text{III.16})$$

$a_{1,2}; a_{2,3}; a_{1,3}$ - hằng số của phương trình ứng với hỗn hợp hai khí tương tác.

Phương trình (III.16) cho kết quả tính áp suất hỗn hợp rất chính xác ở cả áp suất thấp và cao, tính toán đơn giản, cần ít số liệu thực nghiệm nếu các khí không có độ phân cực.

III.3. ĐỘ BAY HƠI (FUGAT)

Việc tính toán thông số nhiệt động của khí thực theo phương trình trạng thái đòi hỏi nhiều thời gian, nhiều trường hợp rất phức tạp. Ví dụ khi tính biến đổi thể đẳng áp ΔG trong quá trình đẳng nhiệt $\Delta G = \int_1^2 V dp$ cũng cần phải tìm quan hệ phụ thuộc V vào p hay p vào V . Với khí lý tưởng thì quan hệ phụ thuộc V theo p rất dễ tìm theo phương trình trạng thái và thay vào tìm được cách giải:

$$\Delta G_T = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (\text{III.17})$$

Ngược lại với khí thực để giải tích phân $\int V dp$ nhiều trường hợp không thực hiện được. Vì vậy năm 1901 Louis đề nghị phương pháp khác đơn giản hơn để tính nhờ đưa ra một hàm phụ thuộc mới là độ bay hơi f (fugacity hay fugat) rồi thay giá trị f vào giá trị p của phương trình đối với khí lý tưởng sẽ được giá trị của khí thực.

Ví dụ từ (III.17) thay f vào p ta có dạng tương tự:

$$\Delta G_T = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \text{ hay } dG_T = RT \ln f \quad (\text{III.18})$$

Ứng với phương trình $\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial p}\right)_T = V$ có thể viết:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{RT}$$

hay:
$$RT \ln \frac{f_1}{f_2} = \int_1^2 V dp \quad (\text{III.19})$$

Từ phương trình (III.19) thấy rõ khi áp suất cao thì giá trị của f khác xa giá trị của p . Vì vậy độ bay hơi có thể tính như áp suất nếu hệ coi như hệ lý tưởng. Độ bay hơi f có thể coi như áp suất bổ sung của khí thực so với khí lý tưởng hay độ sai khác của khí thực so với khí lý tưởng.

III.3.1. Quan hệ phụ thuộc của độ bay hơi vào áp suất

Theo phương trình (III.19), ta có thể biến đổi dưới dạng:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{RT} \quad (\text{III.20})$$

để thể hiện sự phụ thuộc của độ bay hơi vào áp suất khi nhiệt độ không đổi. Trường hợp tổng quát thì áp suất khác độ bay hơi. Chỉ khi nào khí thực tiến dần tới khí lý tưởng thì độ bay hơi f có giá trị tiến dần tới p . Từ (II.20) ta có thể viết cho trường hợp khí thực tiến dần tới khí lý tưởng như sau:

$$\left(\frac{d \ln f}{dp}\right)_T = \frac{V}{RT} \approx \frac{1}{p}$$

Do đó:
$$d \ln f = \frac{dp}{p} = d \ln p$$

Như vậy $f \approx p$ nghĩa là khi hệ khí ở áp suất vô cùng nhỏ p^* thì có thể coi $f^* = p^*$.

III.3.2. Phụ thuộc độ bay hơi vào nhiệt độ

Như đã biết, nếu hệ biến thiên từ áp suất p tới áp suất vô cùng nhỏ p^* thì thể đẳng nhiệt, đẳng áp có thể viết dưới dạng:

$$G^* - G = RT \ln \frac{f_1}{f_2} \quad (\text{III.21})$$

Nếu lấy vi phân phương trình trên theo T sẽ thu được:

$$\left[\frac{\partial(G^* - G)}{\partial T}\right]_p = R \ln \frac{f^*}{f} + RT \left(\frac{\partial \ln f^*}{\partial T}\right)_p - RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p$$

Do f^* rất nhỏ, có thể coi $f^* = p$ nên khi biến đổi đẳng áp thì thành phần $\left(\frac{\partial \ln f^*}{\partial T}\right)_p \approx 0$. Vì vậy:

$$\left[\frac{\partial(G^* - G)}{\partial T}\right]_p = R \ln \frac{f^*}{f} - RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p \quad (\text{III.22})$$

Từ phương trình (III.21) và (III.22) có thể rút ra:

$$\left[\frac{\partial(G^* - G)}{\partial T}\right]_p = \frac{G^* - G}{T} - RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p$$

hay:
$$\left[\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right]_p = \frac{\Delta G}{T} - RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p \quad (\text{III.23})$$

Mặt khác ta có phương trình thể đẳng áp liên hệ với thể nhiệt động như sau:

$$\Delta G = \frac{\Delta H}{T} + p \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (\text{III.24})$$

Thay giá trị ΔG từ (III.21) vào (III.23) có:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{T} + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p - RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_p$$

hay:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{H^\circ - H}{RT^2} \quad (\text{III.25})$$

Giá trị $H^\circ - H$ là biến đổi entanpi khi dẫn đẳng nhiệt từ áp suất p tới áp suất vô cùng nhỏ p^* . Nếu trong khoảng nhiệt độ khảo sát, giá trị $H^\circ - H$ không phụ thuộc nhiệt độ thì từ (III.25) có thể viết:

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{H^\circ - H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{III.26})$$

H - entanpi ở áp suất p ;

H° - entanpi ở áp suất vô cùng nhỏ p^* .

III.3.3. Phương pháp tính độ bay hơi f

Để tính độ bay hơi có thể dùng phương pháp đồ thị và giải tích.

III.3.3.1. Phương pháp đồ thị

Nếu gọi $\alpha = V_{lt} - V_t$ là mức độ sai khác thể tích giữa khí thực với khí lý tưởng, trong đó V_t - thể tích khí thực, còn V_{lt} - thể tích khí lý tưởng.

Khi đó theo phương trình (III.20) có thể viết:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T = \frac{V_t}{RT} = \frac{RT}{RT \cdot p} - \frac{\alpha}{RT} = \frac{1}{p} - \frac{\alpha}{RT}$$

Tích phân hai vế ta có:

$$RT \ln \frac{f}{f^*} = RT \ln \frac{p}{p^*} - \int_{p^*}^p \alpha dp$$

Ở áp suất vô cùng nhỏ p^* thì coi $p^* = f^*$, do đó sau khi đơn giản còn lại phương trình sau:

$$RT \ln f = RT \ln p - \int_{p^*}^p \alpha dp \quad (\text{III.27})$$

Để tính f phải biết giá trị p ở V tương ứng với p thể hiện qua độ sai khác α , như vậy phải xây dựng quan hệ $\alpha = \varphi(p)$ trên đồ thị và giải tích phân đồ bằng đồ thị (hình III.1). Diện tích dưới đường cong của hàm dưới dấu tích phân sẽ cho giá trị của tích phân đó.

Khi $p = 0$ giá trị của α xác định theo phương pháp ngoại suy trên đồ thị bằng đường thẳng kéo dài. Thí nghiệm thấy rằng, khi $\alpha \rightarrow \text{const}$ thì $p^* \rightarrow 0$, nghĩa là khí trở thành khí lý tưởng nên $pV = RT$.

Vì vậy: $\alpha p = RT - pV_t$ vì $V_t \rightarrow V$ do đó:

$$\alpha p = RT - pV = 0$$

Khi $\alpha p = 0$ có thể có các khả năng xảy ra:

- a) $p = 0$ và $\alpha \neq 0$
- b) $p = 0$ và $\alpha = 0$

Từ (III.27) thấy rõ các trường hợp xảy ra sau:

- Nếu $\int_0^p \alpha dp > 0$ thì $RT \ln f < RT \ln p$ hay $f < p$
- Nếu $\int_0^p \alpha dp < 0$ thì $RT \ln f > RT \ln p$ hay $f > p$
- Nếu $\int_0^p \alpha dp = 0$ thì $RT \ln f = RT \ln p$ hay $f = p$

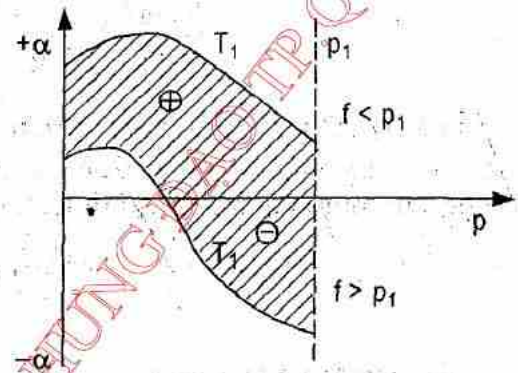
Quan hệ giữa f và p xác định bằng diện tích gạch chéo trên hình III.1 ứng với mỗi nhiệt độ.

III.3.3.2. Phương pháp giải tích

Phương pháp giải tích dựa trên cơ sở giải tích phân trong phương trình:

$$RT \ln \frac{f_2}{f_1} = \int_1^2 V dp \tag{III.28}$$

Khi nhiệt độ không đổi, muốn giải tích phân phải tìm được hàm phụ thuộc của V theo p hay p theo V với khí thực. Đối với khí thực có thể dùng phương trình trạng thái của chúng để tìm quan hệ phụ thuộc áp suất và thể



Hình III.1. Phụ thuộc α vào p

tích hay ngược lại. Khi cần tìm giá trị f ở áp suất thấp có thể dùng phương trình trạng thái của Van der Waals là phương trình có thể tính p theo V dễ dàng:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$dp = \frac{-RT}{(V-b)^2} dV + 2a \frac{dV}{V^3}$$

Thay giá trị dp vào hàm dưới dấu tích phân ta sẽ có quan hệ V theo p rồi lấy tích phân từ áp suất vô cùng nhỏ p^* đến p tương ứng với thể tích khí từ vô cùng lớn tới V .

Theo (III.28) có thể viết:

$$\begin{aligned} RT \ln \frac{f}{f^*} &= \int_{p^*}^p V dp = \int_{V_\infty}^V V \left[-\frac{RT}{(V-b)^2} dV + \frac{2a}{V^3} dV \right] \\ &= -RT \int_{V_\infty}^V \frac{V dV}{(V-b)^2} + \int_{V_\infty}^V \frac{2a}{V^2} dV \end{aligned}$$

Giải tích phân đó ta được biểu thức sau:

$$\ln f = \ln \frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RT \cdot V}$$

Nếu ta coi $\frac{RT}{V_\infty} \approx p^* = f^*$ thì được biểu thức rút gọn sau:

$$\ln \frac{f}{f^*} = \ln \frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RT \cdot V} \Big|_V^{V_\infty}$$

III.3.3.3. Phương trình gần đúng

Nếu áp suất khảo sát không lớn thì coi $\alpha = \text{const}$, khi đó có thể dễ dàng thay tích phân $\int V dp$ bằng tích phân $\int \alpha dp$ nghĩa là tích phân theo độ sai khác giữa khí thực và khí lý tưởng. Sau khi lấy tích phân (III.27) sẽ có dạng:

$$RT \ln f = RT \ln p - \alpha p$$

hay:

$$\frac{f}{p} = e^{-\alpha p / RT}$$

$$f = p \cdot e^{-\alpha p / RT}$$

Theo tính chất chuỗi của hàm e^{-x} , có thể viết:

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \dots$$

Do đó $e^{-\alpha p/RT}$ có thể viết dưới dạng:

$$e^{-\alpha p/RT} = 1 - \frac{\alpha p}{RT} + \frac{(\alpha p/RT)^2}{2!} - \frac{(\alpha p/RT)^3}{3!} + \dots$$

Vì áp suất không cao và nhiệt độ có giá trị lớn nên các số hạng về sau rất nhỏ, có thể bỏ qua các số hạng có mũ bậc cao, chỉ lấy hai số hạng đầu của chuỗi ta sẽ có:

$$\frac{f}{p} = 1 - \frac{\alpha p}{RT} = 1 - \frac{p}{RT} \left(\frac{RT}{p} - V \right) = \frac{pV}{RT}$$

hay:

$$f = \frac{p^2 V}{RT} = \frac{p^2}{RT/V} = \frac{p^2}{p_{lt}}$$

p_{lt} - áp suất lý tưởng.

Vì vậy có thể rút ra áp suất khí thực p , có giá trị trung bình hình học của tích giữa hoạt độ và áp suất tính theo khí lý tưởng.

$$p = \sqrt{f \cdot p_{lt}} \quad (III.29)$$

Tính theo (III.29) rất thuận tiện, không cần phải có sự phân bố giá trị p - V - T trên tất cả các đường đẳng nhiệt từ p nghiên cứu tới p khảo sát. Kết quả tính toán gần đúng với thực nghiệm.

III.3.3.4. Tính độ bay hơi cho hỗn hợp khí thực

Để tính độ bay hơi của hỗn hợp khí thực ta phải tính độ bay hơi của mỗi khí chứa trong hỗn hợp. Độ bay hơi của khí nguyên chất tính theo các phương pháp đã trình bày ở phần trên. Trong các biểu thức tính f cho khí nguyên chất muốn tính f cho mỗi khí trong hỗn hợp ta thay áp suất p , thể tích V , bằng áp suất và thể tích riêng phần p_i và \bar{V}_i .

$$\alpha_i = V_i - \bar{V}_i$$

$$p_i = N_i \cdot p$$

Khi $p \rightarrow p^*$ thì $f \rightarrow f^*$ cho nên biểu thức tính độ bay hơi cho mỗi khí trong hỗn hợp có dạng:

$$RT \ln f_i = RT \ln p + RT \ln N_i - \int_0^p \alpha_i dp \quad (III.30)$$

Như vậy để tính độ bay hơi của mỗi cấu tử i trong hỗn hợp khí, ngoài áp suất p và nồng độ khí N_i , cần phải biết thể tích cấu tử riêng phần \bar{V}_i phụ thuộc áp suất p . Sau khi tính được độ bay hơi mỗi cấu tử, có thể tính được độ bay hơi của cả hỗn hợp khí.

III. 4. TIẾT LƯU

Khi dẫn khí, do nhiệt dung của khí nhỏ so với nhiệt dung của vật liệu làm thiết bị nên không phát hiện được biến đổi nhiệt độ của khí sau khi đã dẫn (nhiệt độ chênh nhau $\Delta t \approx -0,0045^\circ\text{C}$). Để hiểu rõ bản chất quá trình dẫn khí ta làm thí nghiệm sau:

Cho khí đi qua ống bằng gỗ trong đó có tấm ngăn bằng len, có trở lực đủ lớn giữ cho áp suất ở hai phía màng ngăn không đổi. Nếu ta cho khí bị nén chuyển động từ từ có thể bỏ qua biến đổi động năng của khí. Thí nghiệm tiến hành trong điều kiện như vậy coi như đoạn nhiệt. Công quá trình dẫn khí bằng:

$$A = -p_1V_1 + p_2V_2$$

Quá trình dẫn đoạn nhiệt $Q = 0$ và $-\Delta U = A$ nên:

$$U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2$$

hay:

$$H_1 = H_2$$

Như vậy quá trình tiết lưu đoạn nhiệt xảy ra khi entanpi không đổi. Vì vậy dẫn khí đột ngột và không thuận nghịch trong điều kiện có trở lực thì khí sẽ phải lấy một phần nội năng chuyển thành công chống lại ma sát. Tỷ số nhiệt độ của khí biến đổi với biến đổi áp suất dẫn khí đột ngột gây ra được gọi là hiệu ứng tiết lưu, ký hiệu bằng chữ λ hay hiệu ứng Joule – Thomson.

Vậy $\lambda = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ - gọi là hiệu ứng tiết lưu vi phân đẳng entanpi.

Trên thực tế thường xác định biến đổi nhiệt độ khi áp suất tiết lưu giảm đi 1 at.

Trong quá trình tiết lưu khí thực, tại vị trí thu hẹp của tiết diện trong van tiết lưu sẽ xuất hiện chuyển động xoáy làm tăng động năng của dòng khí sau khi đi qua, như vậy trong điều kiện đoạn nhiệt thì entanpi sẽ tăng lên chút ít nhưng sau khi đi khỏi chỗ có trở lực cục bộ trong van tiết lưu entanpi mới trở lại trạng thái đầu và coi như entanpi khi tiết lưu là không đổi (nếu bỏ qua hiệu động năng hai bên tiết diện thu hẹp). Vì vậy để xác định tính chất của hệ sau tiết lưu trên đồ thị $H - T$ lấy theo các đường $H = \text{const}$, ta hiểu đó không phải là điều kiện đẳng entanpi mà là biện pháp sử dụng đồ thị để biết được tính chất của hệ trước tiết lưu sẽ tìm được các tính chất của hệ sau tiết lưu. Tính chất không xác định giá trị của entanpi giữa hai điểm 1 và 2 không ảnh hưởng tới kết quả tính toán, bởi vì entanpi chỉ phụ thuộc tính chất của hệ

ở trạng thái đầu và cuối, không phụ thuộc đường biến đổi của quá trình. Vậy hàm trạng thái khi tiết lưu có dạng: $\varphi(H, p, T) = 0$.

Vì vậy hiệu ứng tiết lưu vi phân có thể viết:

$$\lambda = \frac{(-\partial H / \partial p)_T}{(\partial H / \partial T)_p} \quad (\text{III.31})$$

Biết: $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ và $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$. Cho nên:

$$\lambda_H = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p} \quad (\text{III.32})$$

Phương trình (III.32) cho phép xác định hiệu ứng tiết lưu không những cho khí mà cho cả chất lỏng. Dấu của hiệu ứng tiết lưu có thể âm, dương. Nếu $\lambda > 0$ thì khi tiết lưu nhiệt độ của hệ sẽ hạ thấp, còn nếu $\lambda < 0$ thì khi tiết lưu nhiệt độ của hệ sẽ tăng lên.

Dấu của λ phụ thuộc bản chất mỗi chất và điều kiện tiến hành tiết lưu, nghĩa là phụ thuộc áp suất và nhiệt độ ban đầu đem tiết lưu (phụ thuộc nhiệt độ nhiều hơn phụ thuộc áp suất). Ta sẽ phân tích về giá trị và dấu của hiệu ứng tiết lưu vi phân. Biết:

$$\lambda = \frac{(-\partial H / \partial p)_T}{(\partial H / \partial T)_p} \text{ và } H = U + pV$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p}(U + pV)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + \left[\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right]_T$$

Biết: $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$

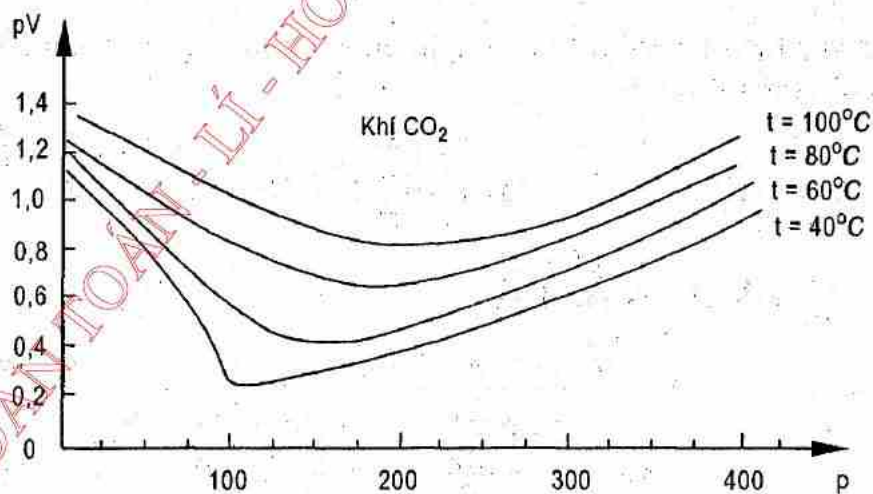
Thay vào công thức trên có:

$$\lambda = \frac{-\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T - \left[\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right]_T}{C_p} \quad (\text{III.33})$$

$$\text{hay: } \lambda C_p = -\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T - \left[\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right]_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - \left[\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right]_T \quad (\text{III.33a})$$

Phân tích các số hạng vế phải của (III.33a) thấy áp suất nội $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$

đương vì là đại lượng đồng biến theo quan hệ U và V. Giá trị $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ luôn luôn âm vì là quan hệ nghịch biến giữa p với V. Như vậy số hạng đầu của vế phải phương trình (III.33a) luôn luôn dương. Giá trị $\left[\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right]_T$ ở nhiệt độ thường và áp suất không cao lắm đều có giá trị âm (do $p_2V_2 < p_1V_1$). Khi áp suất cao, giá trị đó lại có giá trị dương bởi vì các đường cong $pV = \varphi(p)$ ở điều kiện đẳng nhiệt sẽ qua cực tiểu đối với hầu hết các khí, trừ hydro và heli. Như vậy đối với hầu hết các khí tiết lưu ở nhiệt độ thường và áp suất tương đối cao đều bị lạnh đi ($\lambda > 0$). Khi tăng áp suất, số hạng thứ hai vế phải phương trình (III.33a) sẽ bị giảm từ giá trị âm đến giá trị dương, còn số hạng đầu vế phải phương trình đó coi như không phụ thuộc áp suất bởi vì khi tăng áp suất $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ tăng, còn $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ giảm. Như vậy thấy rõ, khi bắt đầu tăng áp suất tiết lưu giá trị của λ bị giảm dần cho tới không. Khi đó số hạng thứ hai vế phải phương trình trên về giá trị tuyệt đối lớn hơn số hạng thứ nhất, λ mang dấu âm, nghĩa là khi tiết lưu khí sẽ bị nóng. Nhiệt độ khí bị nóng càng cao nếu áp suất trước tiết lưu càng lớn. Trên đường đẳng nhiệt $pV = \varphi(p)_T$ nhiệt độ càng thấp, độ dốc hai phía của đường cong càng lớn và điểm cực trị càng dịch dần về phía áp suất thấp. Như vậy ở áp suất thấp giá trị số hạng thứ hai sẽ tăng khi giảm nhiệt độ làm tăng hiệu suất làm lạnh khí sau tiết lưu, còn nhiệt độ điểm chuyển sẽ thấp dần nếu tăng áp suất trước tiết lưu. Tiết lưu ở nhiệt độ ban đầu cao, khí đều bị nóng bởi cực trị của đường cong $pV = \varphi(p)$ đẳng nhiệt luôn luôn bị giảm ở bất kỳ áp suất nào, $p_2V_2 < p_1V_1$ (hình III.2).



Hình III.2. Quan hệ pV phụ thuộc p của khí CO₂

Vì vậy trong kỹ thuật phải chọn điều kiện nhiệt độ, áp suất trước tiết lưu cho mỗi khí, để sau tiết lưu sẽ thu được hiệu ứng lạnh cao nhất.

Để xác định điều kiện tiết lưu có thể dùng phương pháp đồ thị T-V (hình III.3). Biết dấu của λ phụ thuộc vào dấu của tử số trong phương trình:

$$\lambda = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V}{C_p} \quad (\text{III.34})$$

Nếu $T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p > V$ thì $\lambda > 0$, tiết lưu khí bị lạnh.

Nếu $T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p < V$ thì $\lambda < 0$ khí bị nóng khi tiết lưu.

Khi $T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0$ tạo điểm chuyển. Nhiệt độ điểm chuyển có thể xác định nhờ biểu thức:

$$\lambda = \frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p} \quad (\text{III.34a})$$

Khi đạt nhiệt độ điểm chuyển thì $\lambda = 0$ nghĩa là $\frac{2a}{RT} - b = 0$, do đó rút ra $T_{đc} = \frac{2a}{Rb}$; trong đó a, b là các hằng số của mỗi khí.

Như vậy theo (III.34a) ta thấy, khi nhiệt độ bắt đầu tiết lưu bằng nhiệt độ điểm chuyển thì $\lambda = 0$.

$$\lambda = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p} \quad (\text{III.34b})$$

thay $T = \frac{2a}{Rb}$ vào (III.34b) ta được:

$$\lambda = \frac{\frac{2a}{R \frac{2a}{Rb}} - b}{C_p} = \frac{b - b}{C_p} = 0 \quad (\text{III.34c})$$

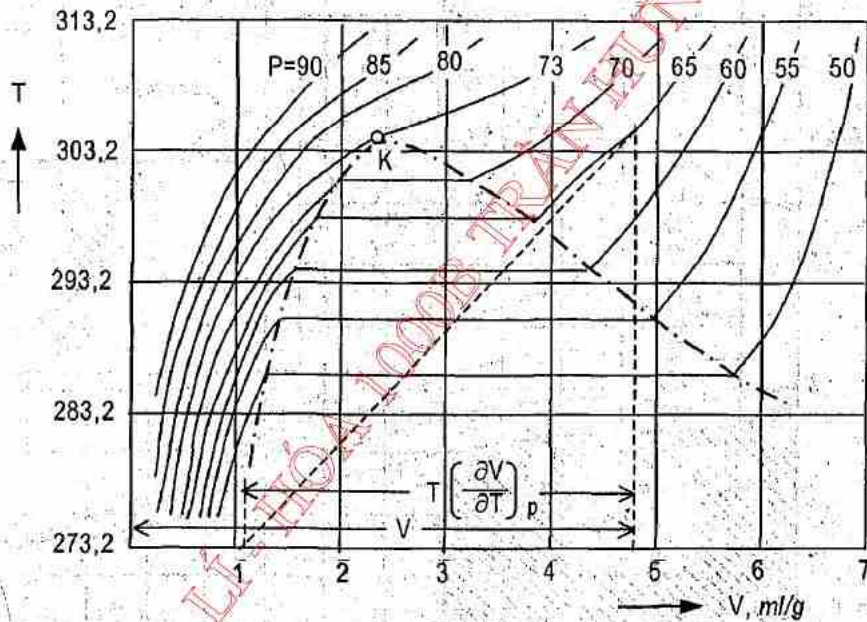
Nếu $T > T_{dc}$ thì $\frac{2a}{RT} < b$ nên $\lambda < 0$ nghĩa là khí tiết lưu khí bị đốt nóng.

Nếu $T < T_{dc}$ thì $\frac{2a}{RT} > b$ nên $\lambda > 0$ nghĩa là khí tiết lưu khí bị lạnh đi.

Trên đồ thị T-V ở các áp suất khác nhau (hình III.3) vẽ tiếp tuyến với đường đẳng áp ở một nhiệt độ nào đó, tiếp tuyến đó sẽ cắt trục hoành ở điểm có khoảng cách $= T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V$ so với gốc trục tọa độ. Nếu điểm đó nằm

phía trái gốc trục tọa độ thì khí tiết lưu trong điều kiện áp suất và nhiệt độ đã chọn ban đầu sẽ bị lạnh. Ngược lại nếu điểm đó nằm bên phải gốc trục tọa độ thì khí tiết lưu trong điều kiện áp suất và nhiệt độ này khí sẽ bị nóng lên.

Hiệu ứng tiết lưu có nhiều ứng dụng trong kỹ thuật lạnh và sản xuất khí nguyên chất từ hỗn hợp khí.



Hình III.3. Phương pháp đồ thị xác định hiệu ứng tiết lưu vi phân

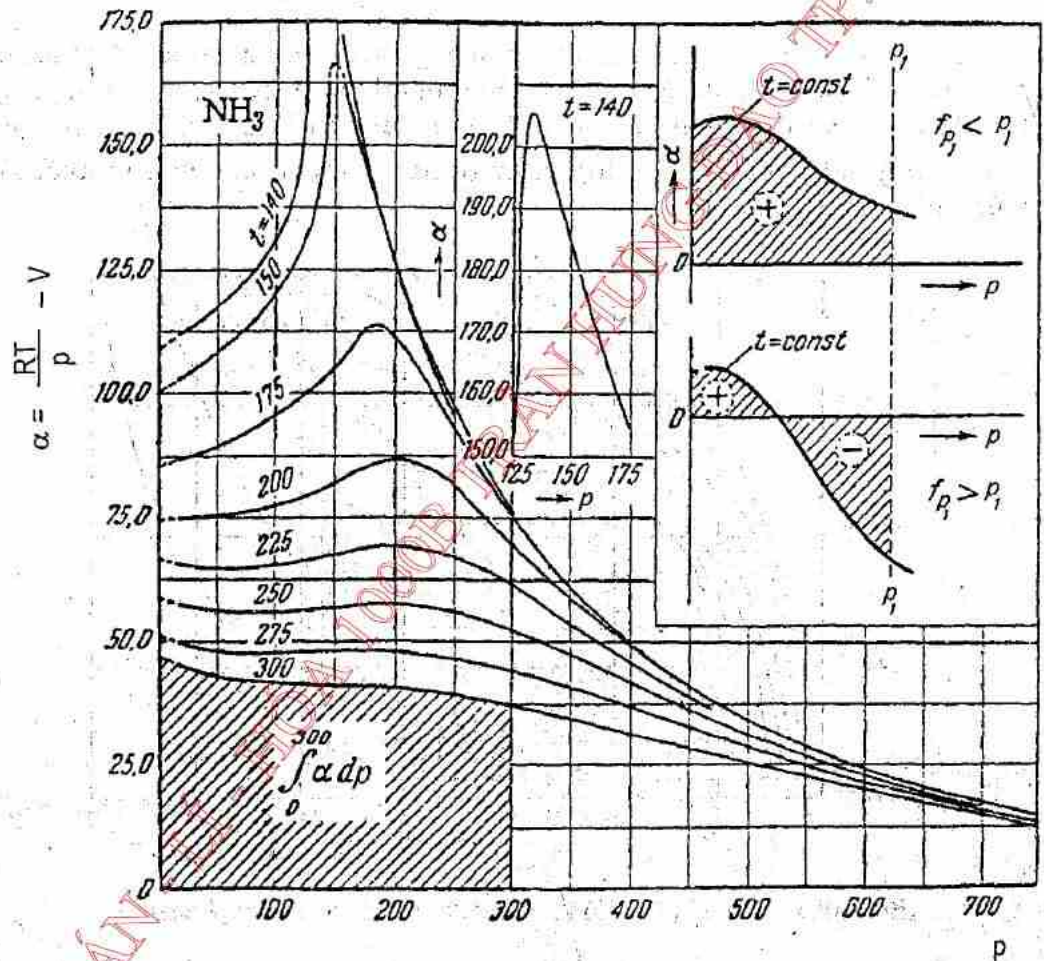
III.5. PHƯƠNG PHÁP TÍNH TOÁN CÁC ĐẠI LƯỢNG NHIỆT ĐỘNG CỦA KHÍ THỰC

Để tính toán tính chất của khí thực có thể dùng các số liệu thực nghiệm hay nguyên lý trạng thái tương ứng.

III.5.1. Phương pháp tính theo số liệu thực nghiệm

III.5.1.1. Dùng phương trình trạng thái

Đối với khí thực, ở trên đã đề cập tới một vài tính chất và cách tính các tính chất đó như p, V, T, f, G , còn một vài tính chất nhiệt động khác như H, U, C_p, C_v chưa tính tới. Để tính các tính chất này ta dựa vào phương trình trạng thái của khí thực. Tùy theo phạm vi áp suất nghiên cứu có thể dùng các phương trình trạng thái ứng với phạm vi áp suất thích hợp. Tính toán các tính chất nhiệt động bằng các phương trình trạng thái khác nhau cho kết quả khác nhau. Trong các tính chất nhiệt động thì đối với hệ đồng thể khí, người ta quan tâm nhiều hơn là entanpi và nhiệt dung đẳng áp, cũng như quan hệ phụ thuộc của chúng vào áp suất và nhiệt độ.



Hình III.4. Phụ thuộc $\alpha = \frac{RT}{p} - V$ vào áp suất.

Quan hệ entanpi với áp suất khi nhiệt độ không đổi theo (II.86) có dạng:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$$

Quan hệ nhiệt dung theo áp suất khi nhiệt độ không đổi có dạng:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$$

Từ phương trình trạng thái của khí nếu tìm được V và $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ thay vào công thức trên sẽ tính được entanpi và nhiệt dung theo áp suất. Trong một số trường hợp không thể rút ra được quan hệ phụ thuộc của tính chất nhiệt động từ phương trình trạng thái thì phải dùng phương pháp thể hiện tính chất nhiệt động trên các biểu đồ trạng thái hay các đồ thị có quan hệ $p - V - T$.

III.5.1.2. Dùng quan hệ $p - V - T$ và $C_p = \varphi(T)$

Khi nghiên cứu tính chịu nén của khí trong phạm vi áp suất và nhiệt độ biến đổi rất rộng sẽ được các số liệu thực nghiệm viết thành các bảng số liệu về hệ số nén ε của khí.

Phương trình hệ số nén có dạng:

$$\varepsilon = \frac{pV}{RT} \quad (III.35)$$

$$\varepsilon' = \frac{pV}{(RT)_0} \quad (III.36)$$

khí đó tích áp suất nhân với thể tích khí ở điều kiện 0°C .

Như vậy từ hai phương trình trên rút ra:

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon'} = \frac{T_0}{T} = \frac{273}{T}$$

Nếu coi $\varepsilon = 1$ khi $p = 1 \text{ at}$ và $T = 273,2^\circ\text{C}$ thì tính toán theo hệ số nén sai số so với thực nghiệm không quá 1%.

Phương trình (III.35) và (III.36) có thể coi là các phương trình trạng thái của khí thực. Với khí lý tưởng thì $\varepsilon = 1$ và phương trình trở lại phương trình trạng thái của khí lý tưởng. Tính toán theo hệ số nén rất thuận tiện, phương trình đơn giản không có thứ nguyên, do đó cùng một trị số đối với mọi đơn vị khi tính toán nhiều ta xây dựng thành các đồ thị $\varepsilon = \varphi(p, T)$.

Đối với hỗn hợp khí cũng có thể tính quan hệ $p - V - T - N$ theo hệ số nén của hỗn hợp ε_{hh} :

$$\varepsilon_{hh} = \frac{pV}{RT} \sum N_i \quad (III.37)$$

trong đó: V - thể tích chung của hỗn hợp;
 N_i - số phân tử của cấu tử i .

Quan hệ phụ thuộc hệ số nén hỗn hợp vào nhiệt độ, áp suất, nồng độ chỉ xác định đối với hỗn hợp hai hoặc ba cấu tử. Trường hợp không có quan hệ phụ thuộc đó ta dùng phương trình gần đúng để tính ε_{hh} :

$$\varepsilon = \sum N_i \varepsilon_i \quad (\text{III.38})$$

Khi tính hệ số nén của hỗn hợp khí theo công thức (III.37) và (III.38) đã có thể tích khí là tổng thể tích các khí không có tương tác giữa các khí. Để tính entanpi, nhiệt dung và các thông số nhiệt động khác cần phải giả thiết giá trị đạo hàm riêng của $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ và các đạo hàm riêng khác. Nếu không có

khả năng xác định đạo hàm riêng qua các phương trình trạng thái ta có thể dựa vào đồ thị để giải tích phân theo các số liệu thực nghiệm p-V-T. Vì quan hệ phụ thuộc p-V-T không phải là hàm đặc trưng mà chỉ là các biến số của hàm đặc trưng, cho nên các tính chất của hệ khí thể hiện qua p-V-T phải thêm điều kiện bổ sung là $C_{p=1} = \varphi(T)$.

Ví dụ, tính nhiệt dung của khí theo số liệu thực nghiệm nếu biết quan hệ nhiệt dung theo áp suất có dạng:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \quad (\text{III.39})$$

Từ phương trình vi phân viết dưới dạng tích phân:

$$\int_{p=1}^p dC = - \int_{p=1}^p T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \cdot dp$$

$$C_p = C_{p=1} - \int_{p=1}^p T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \cdot dp$$

Muốn giải tích phân theo số liệu thực nghiệm p-V-T ta vẽ đồ thị theo các quan hệ sau đây:

Trước hết vẽ đồ thị V-T ứng với các giá trị áp suất không đổi, ta có các đường cong khác nhau như trên hình III.5a. Trên hình đó ứng với một nhiệt độ xác định ta kẻ đường thẳng song song với trục tung tới điểm tiếp xúc với đường cong đẳng áp, ví dụ điểm 1. Từ điểm đó vẽ tiếp tuyến với đường cong đẳng áp, độ dốc của đường cong đó xác định hệ số góc của phương trình đường thẳng xuất phát từ tiếp điểm 1. Vậy:

$$\text{tg} \alpha_1 = \left(\frac{\partial V_1}{\partial T_1}\right)_p$$

Tương tự như vậy cùng với đường đẳng áp ta có thể lấy nhiều tiếp điểm khác nhau ứng với các nhiệt độ khác nhau sẽ được các đường thẳng qua tiếp điểm có hệ số góc khác nhau. Ví dụ tiếp điểm 2 có $\text{tg}\alpha_2$.

$$\text{tg}\alpha_2 = \left(\frac{\partial V_2}{\partial T_2} \right)_p$$

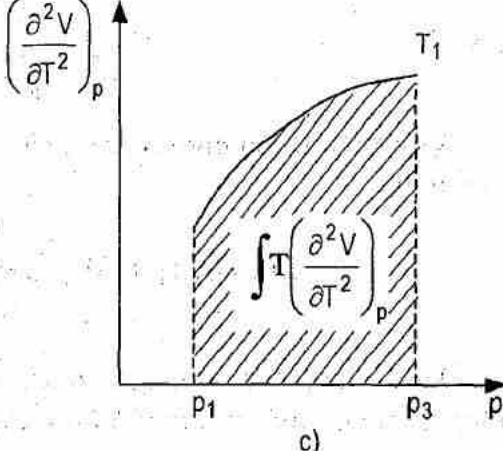
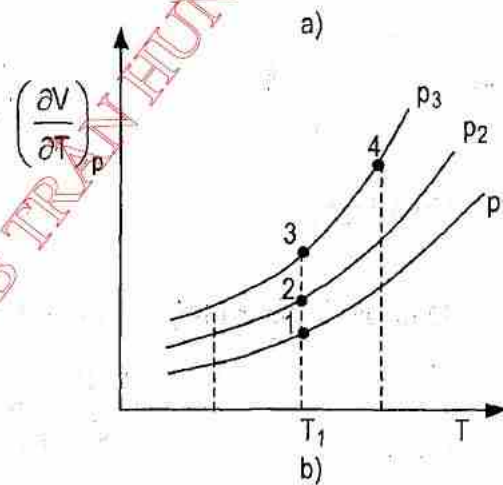
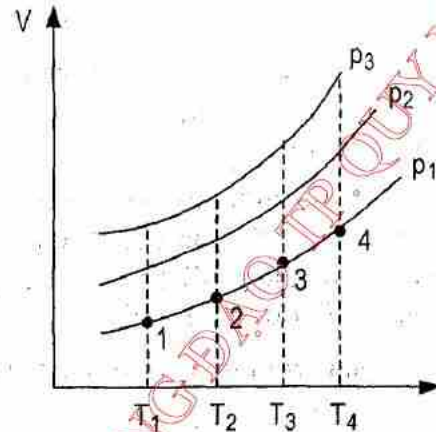
Với nhiều điểm tiếp tuyến trên đường cong sẽ có giá trị $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$. Sau đó xây dựng đồ thị như ở hình III.5b ứng với quan hệ $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - T$, đối với

mỗi đường cong đẳng áp. Ứng với mỗi điểm của đường cong đẳng áp đó sẽ tìm được hệ số góc của tiếp tuyến, ví dụ điểm 3 và 4 có hệ số góc:

$$\text{tg}\alpha_3 = \left(\frac{\partial V_3}{\partial T_3} \right)_p ; \text{tg}\alpha_4 = \left(\frac{\partial V_4}{\partial T_4} \right)_p$$

Như vậy trên hình III.5b cho phép xác định được giá trị đạo hàm bậc hai của V theo T cho mỗi đường cong đẳng áp, do đó với nhiều đường đẳng áp trên sẽ có nhiều đường cong đẳng áp trên hình III.5b. Bây giờ muốn giải tiếp tích phân bằng đồ thị ta phải vẽ đồ thị thứ 3 theo quan hệ: $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p - p$

ứng với một nhiệt độ xác định như ở hình III.5c. Mỗi nhiệt độ sẽ ứng với nhiều giá trị áp suất khác nhau. Muốn vậy từ hình III.5b vẽ đường thẳng song song với trục tung có nhiệt độ xác định cắt tất cả các đường đẳng áp. Trên các giao điểm đó vẽ các tiếp tuyến sẽ xác định được các giá trị đó. Mang giá trị đó xây dựng đồ thị III.5c. Diện tích dưới đường cong



Hình III.5. Quan hệ p-V-T của khí thực xác định bằng đồ thị $C_R = \varphi(p)$

đẳng nhiệt sẽ cho giá trị của hàm dưới dấu tích phân:

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p dp$$

Biết được hàm dưới dấu tích phân, biết được quan hệ phụ thuộc $C_{p=1} = \varphi(T)$ và nhiệt độ cần tính sẽ tìm được giá trị của nhiệt dung ứng với áp suất và nhiệt độ xác định.

Ví dụ, tính entanpi của quá trình biến đổi trạng thái khí từ $p = 1$ at tới p và từ T_0 tới T . Quá trình biến đổi trạng thái từ 1 đến 2 có thể phân thành hai quá trình biến đổi khác nhau, một quá trình biến đổi đẳng áp và một quá trình biến đổi đẳng nhiệt.

Quá trình đẳng áp có giá trị entanpi như sau:

$$\Delta H_1 = H_{p,T} - H_{p_0,T_0}$$

hay:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p$$

Từ đó có:

$$\Delta H_1 = \int_{T_0}^T C_p dT$$

Quá trình đẳng nhiệt có quan hệ phụ thuộc sau:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

hay:

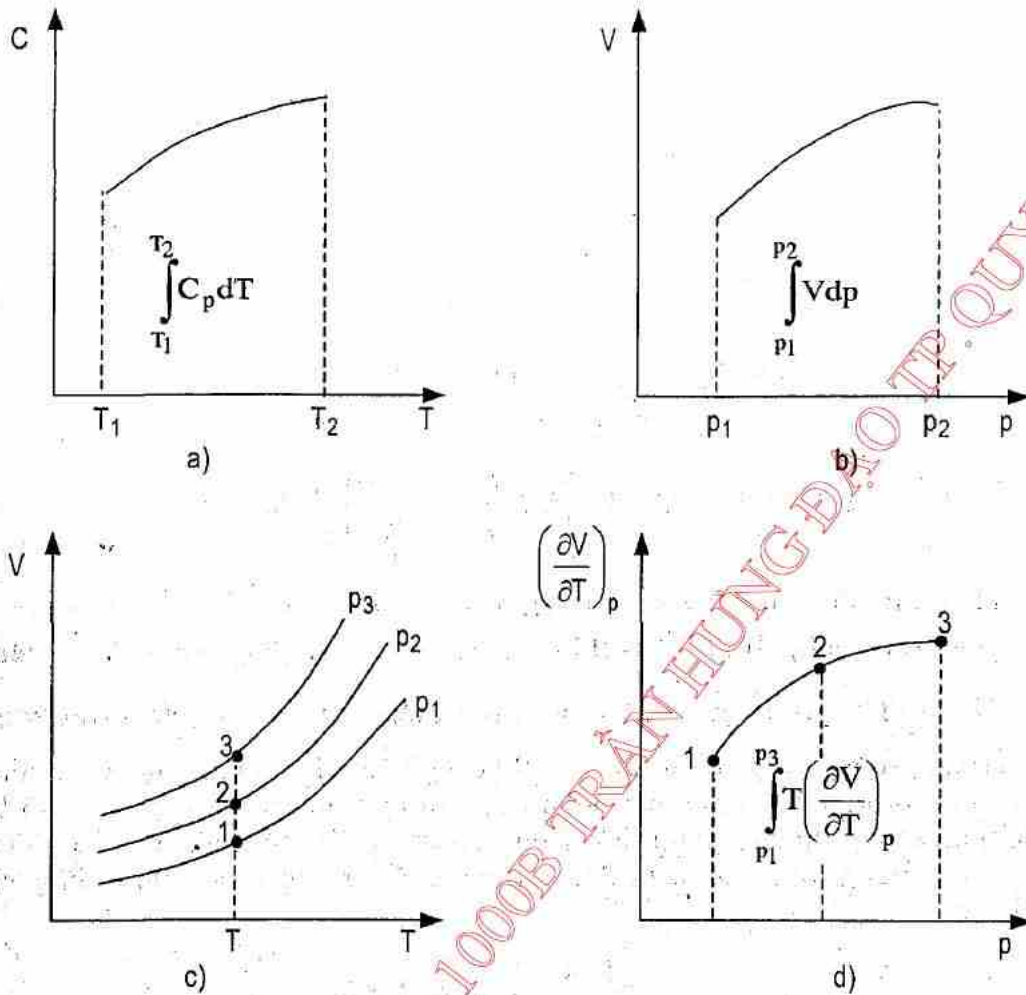
$$\Delta H_2 = \int_{p_0}^p \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

Vậy biến thiên entanpi của cả hai quá trình biến đổi trạng thái từ 1 đến 2 có dạng:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \int_{T_0}^T C_p dT + \int_{p_0}^p \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

Tích phân thứ nhất giải được nếu biết quan hệ phụ thuộc nhiệt dung đẳng áp theo nhiệt độ, nghĩa là: $C_{p=1} = \varphi(T)$.

Tích phân thứ hai giải bằng đồ thị qua số liệu thực nghiệm p - V - T để tìm giá trị hàm dưới dấu tích phân (xem hình III.6).



Hình III.6. Quan hệ phụ thuộc p-V-T và C của khí thực để xác định $H = \varphi(p)$ bằng đồ thị

Khi nhiệt độ không đổi thì entanpi phụ thuộc vào áp suất. Do đó đối với hệ nhiều cấu tử thì có thể thay V bằng ΔV và entanpi của quá trình có dạng:

$$\Delta H_{p,T} = \Delta H_{p=1,T} + \int_1^2 \Delta V dp - T \int \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_p dp$$

Ví dụ xác định biến đổi entropi khi biến đổi trạng thái của hệ từ 1 đến 2. Phương trình biến đổi entropi có dạng:

- khi $T = \text{const}$: $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

- khi $p = \text{const}$: $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T}$

Đối với quá trình biến đổi từ trạng thái 1 đến trạng thái 2 có thể phân thành hai quá trình biến đổi độc lập của entropi theo áp suất và nhiệt độ. Độ biến thiên entropi của quá trình có dạng:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Delta S_1 = \int_{T_0}^T C_p \frac{dT}{T} = S_{pT_0} - S_{pT}$$

$$\Delta S_2 = \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp = S_{p_0T} - S_{pT}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \int_{T_0}^T C_p \frac{dT}{T} - \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

Tích phân thứ nhất có thể giải dễ dàng nếu biết được quan hệ $C_{p=1} = \varphi(T)$. Tích phân thứ hai giải bằng đồ thị theo số liệu thực nghiệm p-V-T đã nêu.

III.5.2. Tính toán các tính chất nhiệt động theo lý thuyết tương ứng

Trong trường hợp thiếu số liệu thực nghiệm tính toán tính chất nhiệt động của khí thực theo phương pháp trên không thực hiện được. Khi đó bắt buộc phải dùng phương pháp thông qua các thông số tới hạn trên cơ sở của trạng thái tương ứng, nghĩa là đối với các chất chỉ có một hàm chung viết dưới dạng:

$$\varphi \left(\frac{p}{p_{th}}, \frac{T}{T_{th}}, \frac{V}{V_{th}} \right) = 0$$

Nói cách khác, nếu tính chất của khí hay lỏng không thể hiện qua áp suất, thể tích, nhiệt độ (p, V, T) mà với các đại lượng không thứ nguyên:

$$\pi = \frac{p}{p_{th}}, \quad \delta = \frac{V}{V_{th}}, \quad \tau = \frac{T}{T_{th}}$$

thì có thể thu được phương trình trạng thái dưới dạng $\varphi(\pi, \delta, \tau) = 0$, trong đó không phải chỉ đại diện cho một chất mà mọi chất đều dùng được. Từ nguyên lý trạng thái tương ứng đó có thể rút ra nhiều hệ quả quan trọng.

Ví dụ nếu hai chất khí có cùng một giá trị π và τ thì hai khí đó phải có cùng một giá trị về thể tích δ .

Phương trình với ba thông số đó không đủ độ chính xác vì vậy phương trình rút ra từ nguyên lý tương ứng chỉ mang tính chất gần đúng. Tuy vậy trong tính toán kỹ thuật đối với nhiều khí không sai quá 3-5%, đối với các chất có nhiệt sôi gần nhau sai số còn nhỏ hơn nữa. Như vậy không thể nói phương

trình với ba thông số không mang tính chất định lượng chính xác cho nên trong nhiệt động coi nguyên lý trạng thái tương ứng như nguyên tắc đồng dạng (vì đại lượng không thứ nguyên giống như chuẩn số đồng dạng).

Khi sử dụng nguyên lý trạng thái tương ứng cho phép tính toán các tính chất khác nhau của khí hoặc lỏng nhờ các giá trị π và τ trong phạm vi áp suất và nhiệt độ rất rộng. Tính toán các tính chất của khí hoặc lỏng bằng phương pháp trên thường nhờ các đồ thị xây dựng trên phương trình trạng thái không thứ nguyên.

Sau đây trình bày các tính toán theo nguyên lý tương ứng.

III.5.2.1. Quan hệ phụ thuộc $p - V - T$

Nếu coi tất cả các khí ở trạng thái tương ứng có cùng một hệ số nén thì biểu đồ có thể dùng để tính toán sẽ có dạng:

$$\varepsilon = \varphi(\pi, \tau)$$

trong đó φ là hàm vạn năng các thông số π và τ còn ε là hệ số nén.

Với một vài chất khí như heli, hydro, neon, muốn tính toán được trên đồ thị $\varepsilon = \varphi(\pi, \tau)$ thì khi tính các thông số không thứ nguyên, thay giá trị p và T bằng giá trị p_{th} và T_{th} . Từ đồ thị $\varepsilon = \varphi(\pi, \tau)$ (hình III.7) thấy rõ, khi $\tau > 3$ bất kỳ khí nào cũng có thể tích lớn hơn thể tích khí lý tưởng với mọi áp suất, do đó khẳng định không phải các khí sẽ luôn luôn tiến tới trạng thái lý tưởng nếu ta đốt nóng. Với các khí có giá trị $\pi > 9$ thì $\varepsilon > 1$ với mọi nhiệt độ, nhưng khi hạ dần nhiệt độ thì ε tiến tới 1, tuy thế những khí $\varepsilon = 1$ ($\gamma = 1$ hệ số hoạt độ) không thể coi là khí lý tưởng bởi vì biến đổi áp suất hay nhiệt độ không đủ để phá hủy cân bằng.

Phương pháp theo nguyên lý tương ứng cũng có thể tính gần đúng hệ số nén của hỗn hợp khí, nếu coi hỗn hợp khí như khí nguyên chất có trọng lượng phân tử trung bình, áp suất và nhiệt độ giả tới hạn đặc trưng theo các công thức sau:

$$p_{th} = N_1(p_{th})_1 + N_2(p_{th})_2 + \dots \quad (III.40)$$

$$T_{th} = N_1(T_{th})_1 + N_2(T_{th})_2 + \dots \quad (III.41)$$

Sau khi tính nhiệt độ, áp suất tới hạn của hỗn hợp khí theo hình III.7 sẽ tìm được hệ số nén trung bình của hỗn hợp khí, từ đó tính được thể tích. Nếu cho biết p và V (hoặc T và V) thì tính toán sẽ tiến hành theo phương pháp thế.

Trên cơ sở các giá trị p , V , T nếu ta biết hai trong ba biến số thì số biến số còn lại sẽ thông qua đồ thị $\varepsilon = \varphi(\pi, \tau)$.

Ví dụ, cho biết p và T cần tìm V . Đối với mỗi khí cụ thể có thể theo số

tay hoá lý tra ra T_{th} , p_{th} . Từ đó tính ra được nhiệt độ tỷ đối τ và áp suất tỷ đối π . Ứng với nhiệt độ và áp suất đã cho biết, theo đồ thị (hình III.7 trang 107) tìm được hệ số nén ε ứng với giá trị π và τ đã tính. Từ ε tính được thể tích khí qua phương trình trạng thái:

$$pV = \varepsilon.R.T$$

Vậy $V = (\varepsilon.R.T)/p$ ứng với p và T đã cho.

Ví dụ, cho p và V tìm T

Từ phương trình chung $pV = \varepsilon RT$ có thể viết:

$$p_{th} = \varepsilon R T_{th}$$

Vì τ và ε chưa biết nên không thể giải trực tiếp được phương trình trạng thái. Muốn giải ta phải biến nó qua phương trình trung gian $\varepsilon = B/\tau$ trong đó:

$$B = \frac{\pi p_{th} V}{R T_{th}}$$

Sau đó từ đồ thị $\varepsilon = \varphi(\pi, \tau)$, ứng với mỗi giá trị π ta sẽ chọn nhiều giá trị của ε và τ với các giá trị của ε và τ ta sẽ được phương trình $\varepsilon = \varphi(\tau)$.

Ứng với mỗi giá trị τ có một giá trị Z và thay vào phương trình $\varepsilon = B/\tau$ được đường cong thứ 2 trên hình III.7. Giao điểm của hai đường cong $\varepsilon = \varphi(\tau)$ và $t = B/\tau$ sẽ cho ta giá trị τ cần tìm có nghiệm với cả hai phương trình đường cong. Từ giá trị τ tìm được sẽ biết nhiệt độ T ứng với p và V đã cho.

$$T = \tau T_{th}$$

Ví dụ, cho biết V và T cần tìm p

Từ phương trình chung $PV = \varepsilon RT$ có thể viết:

$$\pi p_{th} V = \varepsilon R \tau T_{th}$$

hay:

$$\varepsilon = \frac{\pi p_{th} V}{R \tau T_{th}} = A \pi$$

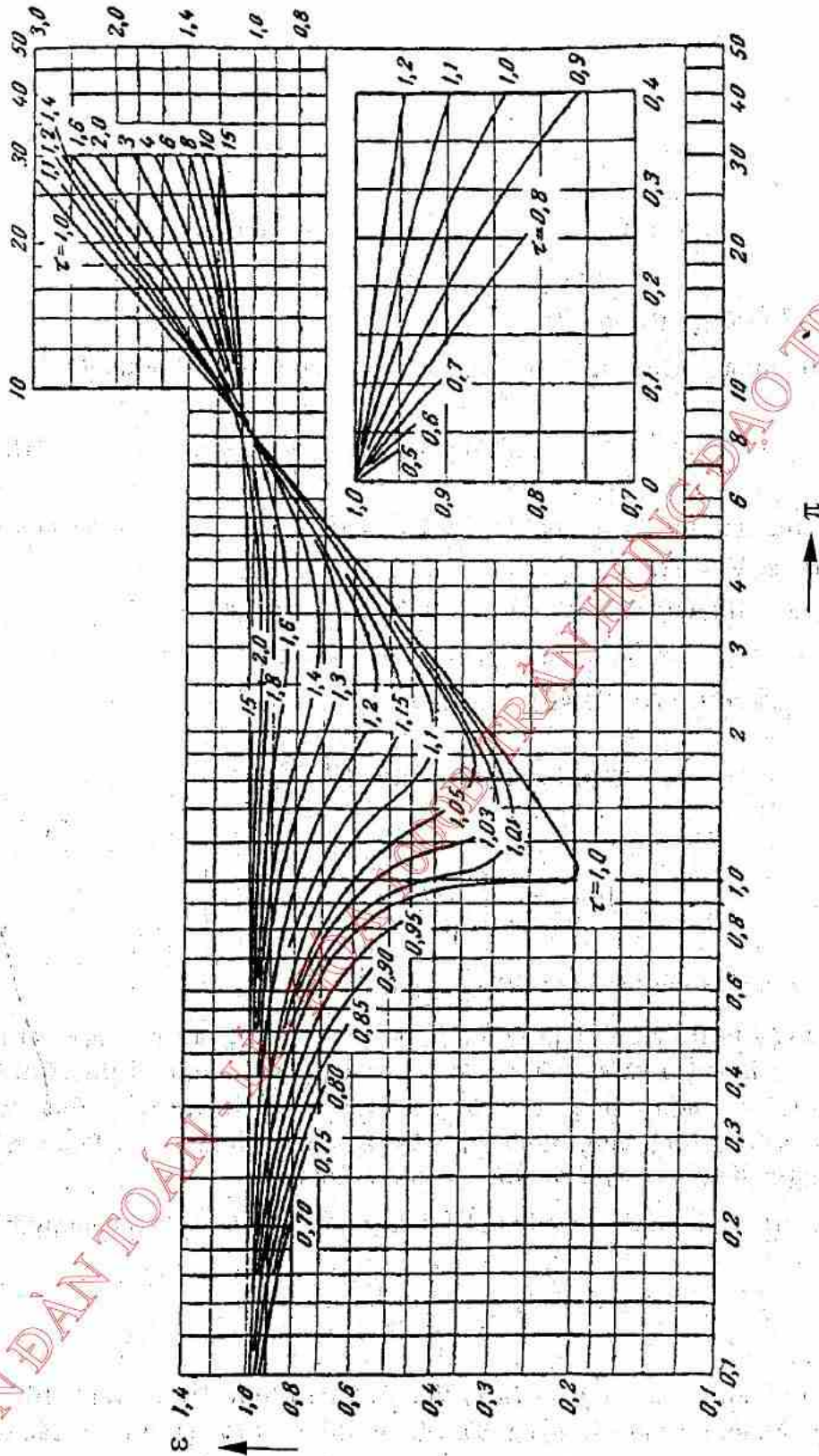
trong đó:

$$A = \frac{p_{th} V}{R \tau T_{th}}$$

Như vậy khi $\varepsilon = A \pi$ có dạng phương trình đường thẳng:

- khi $\pi = 1$ thì $\varepsilon = A$
- khi $\pi = 0$ thì $\varepsilon = 0$

Biết đồ thị $\varepsilon = \varphi(\tau, \pi)$ xây dựng không bắt đầu từ 0 với các trị số rất nhỏ 0,1. Do đó giá trị π cũng nhỏ, nghĩa là khi $p \rightarrow 0$ thì không thể dựa vào đồ



Hình III.7. Phụ thuộc hệ số nén của khí vào áp suất và nhiệt độ.

thì $\varepsilon = \varphi(\tau, \pi)$ để tính được vì $p \rightarrow 0$ thì $\varepsilon \rightarrow 0$. Muốn tính được phải chọn hệ số tỷ lệ các tọa độ giữa trục tung và trục hoành trên đồ thị $\varepsilon = \varphi(\tau, \pi)$ giống nhau.

Do đó từ phương trình $\varepsilon = A\pi$ có thể rút ra $A = \varepsilon/\pi = 1$. Vậy hệ số góc phương trình $\varepsilon = A\pi$ có giá trị bằng 1, nghĩa là khi $A = 1$ (hay $\operatorname{tg}\alpha = 1$) thì $\alpha = 45^\circ$. Do đó từ điểm có tọa độ $\pi = 1$ và $\varepsilon = A$ ta kẻ một đường thẳng có độ dốc bằng 45° cho cắt đường có giá trị τ đã cho ở trên đồ thị $\varepsilon = \varphi(\tau, \pi)$ sẽ tìm được giá trị π . Từ π tìm được $p = \pi p_{ih}$.

III.5.2.2. Tính độ bay hơi

Theo phương trình (III.28), quan hệ phụ thuộc f - p - α có dạng:

$$RT \ln f = RT \ln p - \int_0^p \alpha dp \quad (\text{III.42})$$

Biết thể tích khí lý tưởng $V_{lt} = RT/p$. Thể tích khí thực thông qua hệ số nén có dạng: $V_t = \varepsilon RT/p$

Vậy độ sai khác của khí thực và lý tưởng có dạng:

$$\alpha = V_{lt} - V_t = RT/p - \varepsilon RT/p$$

Thay giá trị α vào (III.42) ta có:

$$RT \ln f = RT \ln p - RT \int_0^p \frac{1-\varepsilon}{p} dp$$

hay:

$$\ln \frac{f}{p} = - \int_0^p \frac{1-\varepsilon}{p} dp = \ln \gamma$$

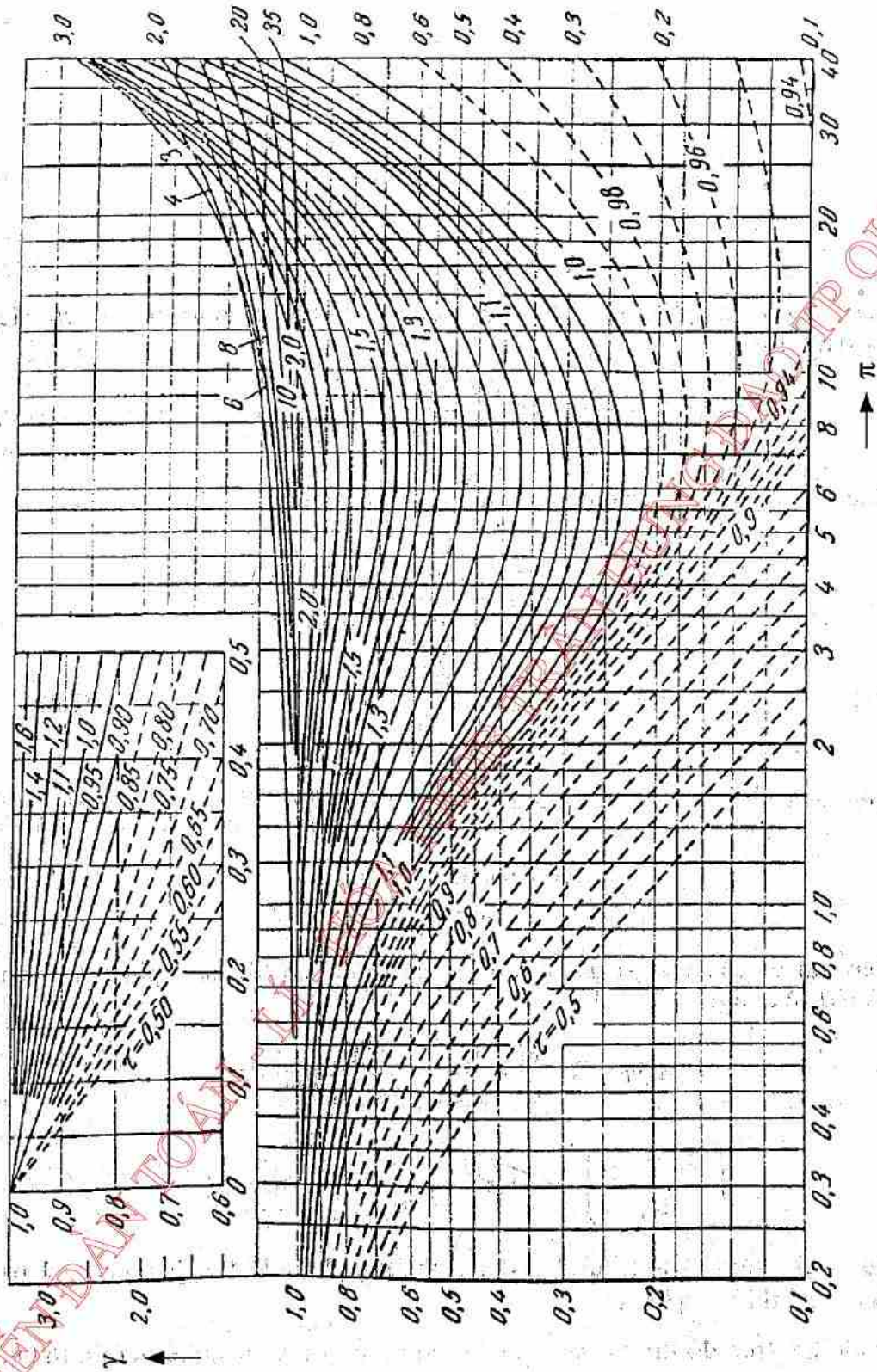
trong đó γ là hệ số độ bay hơi (hệ số fugat).

Như vậy ta thấy có thể xây dựng một hàm liên quan $\gamma = \varphi(\pi, \tau)$ thông qua các đại lượng p và ε . Nếu coi hàm $\gamma = \varphi(\pi, \tau)$ là đơn trị thì có thể xây dựng đồ thị $\gamma = \varphi(\pi)_\tau$ ứng với mỗi giá trị $\tau = \text{const}$. Trong trường hợp đó thấy rằng các đường đẳng nhiệt của mọi khí đều trùng nhau. Phương pháp này đã được dùng để xây dựng đồ thị cho 24 loại khí.

Trên cơ sở các số liệu của hình III.7 và giá trị tìm được theo phương trình:

$$\ln \gamma = \int_0^\pi \frac{\varepsilon - 1}{\pi} d\pi$$

sẽ xây dựng được đồ thị $\gamma = \varphi(\pi, \tau)$ thể hiện trên hình III.8 (trang 109). Giá trị của γ còn cho trong các bảng. Từ các đồ thị $\gamma = \varphi(\pi, \tau)$ thấy rõ các đường



Hình III.8. Phụ thuộc hệ hoạt độ vào áp suất và nhiệt độ.

$\tau = \text{const}$ sẽ cho giá trị $\epsilon = 1$ và $\gamma = 1$ khi $\pi = 0$ bởi vì khi $p \rightarrow 0$ thì khí sẽ tiến tới lý tưởng và không bị phụ thuộc vào nhiệt độ.

III.5.2.3. Entanpi

Từ công thức (II.86) thể hiện mối liên hệ giữa entanpi với áp suất, thể tích và nhiệt độ có dạng:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Nếu thay V qua phương trình hệ số nén và các thông số tới hạn sẽ có các phương trình sau:

$$V = \frac{\epsilon RT}{p} \text{ và } \frac{dV}{dT} = \frac{\epsilon R}{p} - \frac{RT}{p} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_p$$

Thay giá trị $\left(\frac{dV}{dT}\right)_p$ vào phương trình (II.86) ta có:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \frac{\epsilon RT}{p} - \frac{\epsilon RT}{p} - \frac{RT^2}{p} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_p$$

Vậy:
$$\Delta H = - \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_p \frac{RT^2}{p} dp \tag{III.43}$$

Thay $\pi = \frac{p}{p_{th}} \Rightarrow p = \pi p_{th}$

$dp = p_{th} \cdot d\pi$

$T = \tau \cdot T_{th}; dT = T_{th} \cdot d\tau$

Thay tất cả các giá trị dT, dp và p qua thông số tới hạn, phương trình (III.43) trở về dạng:

$$\Delta H_T = R \int_{\pi_0}^{\pi} \left(\frac{\partial \epsilon}{T_{th} \partial \tau}\right)_p \cdot \frac{\tau^2 T_{th}}{p_{th} \cdot \pi} p_{th} \cdot d\pi$$

hay:
$$\left(\frac{H_o - H_p}{T_{th}}\right)_T = -R\tau^2 \int_{\pi_0}^{\pi} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \tau}\right)_p \cdot p_{th} \cdot d\pi = \varphi(\pi, \tau)$$

Muốn giải tích phân trên phải dùng phương pháp đồ thị theo các giá trị thu được ở đồ thị $\epsilon = \varphi(\pi, \tau)$.

Trước hết trên đồ thị $\epsilon = \varphi(\pi, \tau)$ ứng với mỗi giá trị π ta kẻ đường thẳng

song song với trục ε sẽ được các giá trị của ε ứng với mỗi đường đẳng τ trên đồ thị (hình III.7 trang 107). Sau đó xây dựng đồ thị $\varepsilon - \tau$ ứng với mỗi giá trị $\pi = \text{const}$ sẽ được các đường cong đẳng π .

Trên đường cong đẳng π , ứng với mỗi giá trị τ sẽ vẽ được một tiếp tuyến trên đường cong đó. Độ dốc của tiếp tuyến cho giá trị $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau}\right)_p$. Như vậy với

nhiều đường cong đẳng π khác nhau ta sẽ có nhiều giá trị của $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau}\right)_p$. Cuối

cùng xây dựng đồ thị với trục $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau}\right)_p \frac{1}{\pi} - \pi$ sẽ được đường cong đẳng nhiệt

T. Diện tích dưới đường cong đẳng nhiệt T cho biết giá trị của hàm dưới dấu tích phân.

III.5.2.4. Hiệu ứng tiết lưu

Biết hiệu ứng tiết lưu vi phân có dạng:

$$\lambda = \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{C_p} = \frac{T \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_p - V}{C_p}$$

Nếu thay tất cả các giá trị T, V, dV , dT qua các thông số tới hạn và đại lượng không thứ nguyên thì giá trị của tử số về phải phương trình chính bằng biến đổi entanpi theo áp suất khi $T = \text{const}$.

$$\Delta H_T = - T_{th} R \tau^2 \int_0^p \left(\frac{d\varepsilon}{d\tau}\right)_p \frac{d\pi}{\pi} = - T_{th} R \tau^2 \int_0^{\pi} \left(\frac{d\varepsilon}{d\tau}\right)_p d \ln \pi$$

Như vậy ứng với mỗi nhiệt độ và áp suất xác định có thể tính được hiệu ứng tiết lưu cho mỗi khí.

Mặt khác cũng có thể tính hiệu ứng tiết lưu tích phân, nghĩa là tính biến đổi nhiệt độ khi cho khí dẫn qua van tiết lưu từ áp suất rất cao tới áp suất rất thấp.

Từ phương trình (III.25) ta có:

$$\frac{\partial \ln f}{\partial T} = \frac{H_0 - H}{RT^2}$$

Nếu viết qua hệ số hoạt độ γ của khí thì phương trình đồ thị bay hơi phụ thuộc nhiệt độ có dạng:

$$\frac{\partial \ln \gamma}{\partial T} = \frac{H_0 - H}{RT^2} \quad \text{hay} \quad \frac{H_0 - H}{RT^2} = R\tau \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \tau} \quad (\text{III.44})$$

Biết nhiệt dung trung bình có dạng:

$$(C_p^0)_{tb} = \frac{H^0 - H}{\Delta T} \quad \text{hay} \quad \Delta T = \frac{H^0 - H}{(C_p^0)_{tb}}$$

Do đó:

$$\frac{H^0 - H}{(C_p^0)_{tb}} = \frac{RT}{(C_p^0)_{tb}} \cdot \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln \tau} = \Delta T$$

$$\Delta T = \frac{RT}{(C_p^0)_{tb}} \cdot \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln \tau} \quad (\text{III.45})$$

trong đó: $(C_p^0)_{tb}$ - nhiệt dung trung bình của khí ở nhiệt độ đầu và cuối tiết lưu;

ΔT - biến đổi nhiệt độ khi tiết lưu khí về trạng thái cuối.

Cả hai giá trị $(C_p^0)_{tb}$ và ΔT có thể lấy ở trạng thái cuối khi $p = 1 \text{ at}$.

Phương trình (III.45) có thể viết lại dưới dạng sau:

$$\Delta T = \frac{RT_1}{(C_p^0)_{tb}} \cdot \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln \tau_1} = \frac{RT_1^2}{(C_p^0)_{tb} \cdot T_{th}} \cdot \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln \tau_1}$$

Giải vế phải của (III.34) có:

$$\lambda = \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{C_p}$$

Khi biến đổi áp suất p đến p^* thì hiệu ứng tiết lưu xác định bằng biến đổi entanpi khi dẫn nở khí từ trạng thái áp suất p tới trạng thái không áp suất có dạng $\Delta H = H - H^0$:

$$H - H^0 = \int_0^p C_p \lambda dp \quad (\text{III.46})$$

Theo (III.25) ta có:

$$\frac{\partial \ln f}{\partial T} = \frac{H - H_0}{RT^2}$$

Thay ΔH từ (III.44) vào (III.25) có thể nhận được:

$$\frac{\partial \ln f}{\partial T} = \frac{1}{RT^2} \int_0^p C_p \lambda dp$$

III.5.2.5. Nhiệt dung

Khi nhiệt độ không đổi, từ (III.39) ta có phương trình nhiệt dung ở p và p_0 có dạng:

$$C_p - C_{p_0} = -T \int \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p dp$$

Thay: $p = \pi p_{th} \rightarrow dp = p_{th} d\pi$

$T = \tau T_{th} \rightarrow dT = T_{th} d\tau$

$dT^2 = T_{th}^2 d\tau^2$

$$V = \frac{\epsilon RT}{p} = \frac{\epsilon R T_{th} \cdot \tau}{p_{th} \cdot \pi}$$

$$\frac{\partial V}{\partial \tau} = \frac{Z R T_{th} \cdot \tau}{p_{th} \cdot \pi} + \frac{R T_{th} \cdot \tau}{p_{th} \cdot \pi} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \tau} \right)_p$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial \tau^2} = \frac{R T_{th}}{p_{th} \cdot \pi} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \tau} \right)_p + \frac{R T_{th}}{p_{th} \cdot \pi} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \tau} \right)_p + \frac{R T_{th}}{p_{th} \cdot \pi} \tau \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial \tau^2} \right)_p$$

Thay các giá trị p , V , T và dV , dT , dp bằng các đại lượng tới hạn và thông số không thứ nguyên vào phương trình nhiệt dung ta có:

$$(C_p - C_{p_0})_T = -\tau \int_{\pi_0}^{\pi} \frac{R}{\pi} \left[\tau \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial \tau^2} \right)_p + 2 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \tau} \right)_p \right] d\tau \quad (III.47)$$

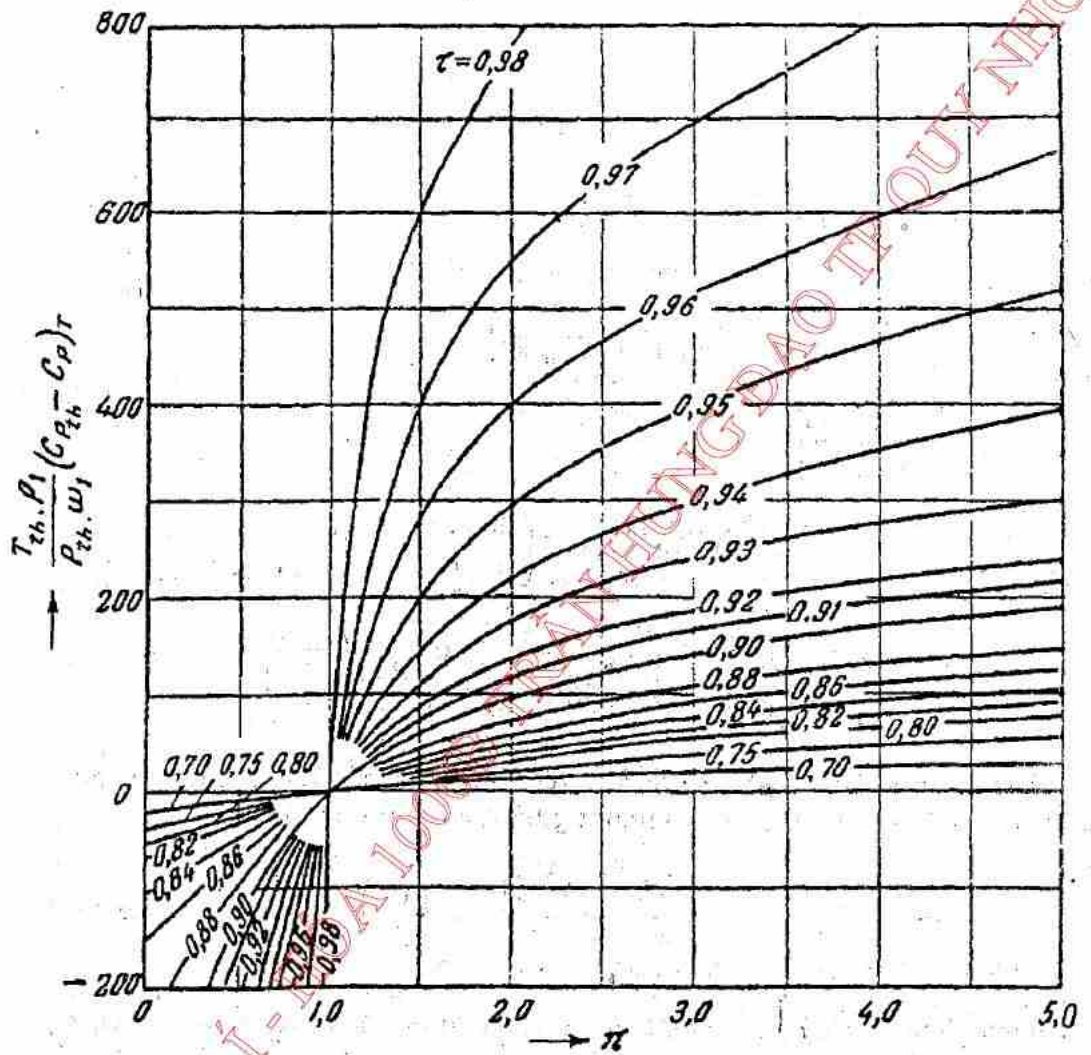
Tích phân về phải giải bằng phương pháp đồ thị theo các giá trị $\epsilon = \varphi(\pi, \tau)$.

Muốn vậy phải tìm giá trị $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \tau} \right)_p$; $\left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial \tau^2} \right)_p$ nhờ các đồ thị $\epsilon - \pi$ với các giá

trị $\tau = \text{const}$, đồ thị $\epsilon - \tau$ ứng với các $\pi = \text{const}$, đồ thị $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \tau} \right)_p - \tau$ ứng với các

$\pi = \text{const}$. Sau khi giải các giá trị dưới dấu tích phân ta xây dựng đồ thị theo quan hệ $(C_p - C_{p_0}) = \varphi(\pi, \tau)$ thể hiện trên hình III.9 (trang 114). Xây dựng đồ thị $(C_p - C_{p_0}) = \varphi(\pi, \tau)$ bằng các giá trị của hàm dưới dấu tích phân có

sai số lớn vì phải hai lần lấy giá trị của $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \tau} \right)_p$ trên đồ thị. Do đó để xây dựng



Hình III.9. Phụ thuộc nhiệt dung của chất lỏng vào áp suất và nhiệt độ.

đồ thị $C_p - C_{p0} = \varphi(\pi, \tau)$ có thể sử dụng quan hệ $H = \varphi(p, T)$ sẽ mắc phải sai số ít hơn bởi vì quan hệ $C = \varphi(p)$ thường khó tính chính xác. Vì vậy đồ thị có thể xây dựng theo quan hệ rút ra từ $H = \varphi(p, T)$.

Ví dụ tính tiết lưu của khí.

Theo phương trình hiệu ứng tiết lưu có thể viết:

$$\Delta T = \frac{RT_1^2}{(C_p^0)_{tb} \cdot T_{th}} \cdot \frac{\ln(\gamma'/\gamma'')}{\tau'_1 - \tau''_1}$$

trong đó γ' và γ'' là giá trị hệ số fugat so với áp suất gần với trạng thái áp suất ban đầu; τ' và τ'' là giá trị nhiệt độ tỷ đối gần tới nhiệt độ ban đầu T_1 , trong đó τ' ứng với $T < T_1$ và τ'' ứng với giá trị $T > T_1$. Khi tiết lưu không khí thu được các kết quả thực nghiệm như sau: Nhiệt độ ban đầu là $3,2^\circ\text{C}$ ứng với áp suất tương ứng $185,3 \text{ at}$, trạng thái cuối có áp suất sau tiết lưu $1,2 \text{ at}$. Tính tính hiệu ứng tiết lưu tích phân theo (III.45).

Giải: $\pi_1 = 4,95$; $\tau_1 = 2,09$

Lấy khoảng nhiệt độ để có giá trị τ' nằm trong giới hạn lớn và nhỏ hơn τ_1 . Ví dụ: $\tau'_1 = 2,2$; $\tau''_1 = 2,0$.

Theo đồ thị của entanpi trên hình III.8 (trang 109) tìm được $\gamma' = 0,99$ và $\gamma'' = 0,94$, do đó:

$$\Delta T = \frac{1,987 \times 276,4^2}{6,96 \times 132,3} \cdot 2,303 \cdot \frac{\lg(0,99/0,94)}{2,2 - 2,0} = 42,8^\circ\text{C}$$

Chương IV

ỨNG DỤNG NHIỆT ĐỘNG ĐỂ NGHIÊN CỨU CÂN BẰNG PHA VÀ CÂN BẰNG HOÁ HỌC

IV.1. CÂN BẰNG PHA HỆ DỊ THỂ KHÔNG PHẢN ỨNG HOÁ HỌC

IV.1.1. Điều kiện chung của cân bằng dị thể

Cân bằng pha ở đây được hiểu là tổng số các phần của hệ có tính chất nhiệt động như nhau được tách khỏi các phần còn lại bằng một giới hạn phân chia nhất định. Mỗi phần như vậy được gọi là một pha của hệ. Ví dụ dung dịch lỏng hay hỗn hợp khí thì chỉ có một pha, nhưng hỗn hợp có chứa lỏng và hơi thì tạo hai pha hoặc hỗn hợp chứa tinh thể hai chất sẽ tạo hai pha. Nếu hai chất kết tinh cùng với nhau để tạo dung dịch rắn thì hệ chỉ có một pha. Nếu hệ chỉ chứa có một pha ta gọi hệ đồng nhất hay đồng thể, còn hệ chứa nhiều pha ta gọi hệ dị thể (hệ không đồng nhất).

Khi nghiên cứu cân bằng pha, có thể hệ chỉ gồm có một chất vẫn có cân bằng pha. Các hệ như vậy được gọi là hệ thống một cấu tử, khi đó có thể có cân bằng pha hệ dị thể thuộc các loại sau:

Lỏng – hơi; rắn – hơi; rắn – lỏng.

Với các hệ này ta gọi là hệ chuyển pha loại 1. Biết thể đẳng áp là hàm đặc trưng của nhiệt độ và áp suất, vi phân toàn phần của thể đẳng áp đối với hệ chứa một cấu tử khi cân bằng có dạng:

$$dG = -SdT + Vdp \quad (IV.1)$$

Nếu tính cho một phân tử chất trong hệ ở các điều kiện đẳng nhiệt và đẳng áp ta có:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = -\bar{V} \quad (IV.2)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -\bar{S} \quad (IV.3)$$

Biết thể tích một phân tử chất trong hệ là hàm phụ thuộc của thể đẳng áp theo áp suất khi nhiệt độ không đổi. Thể tích là đại lượng có tồn tại nên luôn luôn dương, do đó $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T > 0$, có nghĩa là thể đẳng áp của các chất tăng khi

tăng áp suất chung.

Phương trình (IV.3) thể hiện khi tăng nhiệt độ thì thế đẳng áp phân tử của chất giảm mặc dầu khi tăng nhiệt độ thì entropi luôn luôn dương. Do đó biểu thức (IV.3) luôn luôn âm.

Thế đẳng áp phân tử đóng vai trò quan trọng khi nghiên cứu cân bằng hệ trong điều kiện đẳng áp và đẳng nhiệt.

Vì vậy điều kiện để hệ có cân bằng là thế đẳng áp phải đạt giá trị cực đại hay $dG = 0$. Nói cách khác là khi chuyển một lượng vô cùng nhỏ hơi thành lỏng hay lỏng thành hơi thế đẳng áp của hệ cân bằng không biến đổi. Do tính chất của lỏng và hơi không phụ thuộc lượng tương đối của chúng trong cân bằng cho nên trong biểu thức (IV.1) có thể thay bằng hiệu thế đẳng áp $\Delta G = 0$ hay thế đẳng áp phân tử của lỏng \bar{G}_l và hơi \bar{G}_h khi cân bằng đều như nhau:

$$\begin{aligned}\bar{G}_h - \bar{G}_l &= 0 \\ \bar{G}_h &= \bar{G}_l\end{aligned}$$

Nếu hệ nghiên cứu có m cấu tử và β pha tồn tại thì điều kiện cân bằng của chúng phức tạp hơn. Nếu bỏ qua ảnh hưởng của bên ngoài, hiệu ứng bề mặt, dung dịch điện giải và phản ứng hoá học... thì coi pha là các phần đồng nhất trong hệ chịu tác động từ mọi phía của các yếu tố lực trong một không gian nhất định. Vì vậy thế tích là đơn vị chung có cân bằng bên trong, quan hệ yếu tố này với yếu tố khác hoàn toàn thông nhau, nghĩa là mỗi một pha đều có các đại lượng biến đổi là entropi, thế tích và tất cả số phân tử có trong pha. Khi đó nội năng của hệ trong mỗi pha có thể viết:

$$U = f(S, V, n_1, n_2, \dots, n_m)$$

Dưới dạng vi phân toàn phần có thể viết:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \quad (\text{IV.4})$$

Phương trình (IV.4) biểu hiện dưới dạng năng lượng tổng quát của hệ và gọi là phương trình cơ bản của Gibbs. Từ đó cũng có thể viết phương trình cơ bản cho mỗi pha tồn tại trong hệ:

- Với pha α :
$$dU^{(\alpha)} = T^{(\alpha)}\delta S^{(\alpha)} - p^{(\alpha)}dV^{(\alpha)} + \sum_{i=1}^m \mu_i^{(\alpha)}\delta n_i^{(\alpha)}$$

- Với pha β :
$$dU^{(\beta)} = T^{(\beta)}\delta S^{(\beta)} - p^{(\beta)}dV^{(\beta)} + \sum_{i=1}^m \mu_i^{(\beta)}\delta n_i^{(\beta)}$$

- Khi cân bằng:
$$\sum_{\alpha=1}^{\beta} dU = 0$$

Vì vậy khi cân bằng pha của hệ nhiều cấu tử, nhiều pha tồn tại phải có các điều kiện bổ sung sau để thoả mãn $\Sigma dU = 0$. Điều kiện bổ sung đó là:

$$\sum_{\alpha=1}^{\beta} dS^{(\alpha)} = 0; \sum_{\alpha=1}^{\beta} dV^{(\alpha)} = 0; \sum_{\alpha=1}^{\beta} dn_i^{(\alpha)} = 0 \quad (IV.5)$$

Nếu nhân điều kiện bổ sung với hệ số không xác định nhưng không đổi λ_i (giải theo phương pháp thừa số không xác định Lagrange). Sử dụng biểu thức trên sẽ có phương trình sau:

$$\sum (T^{(\alpha)} - \lambda_1) dS^{(\alpha)} + \sum (p^{(\alpha)} - \lambda_2) dV^{(\alpha)} + \sum_{i=1}^m \sum_{\alpha} (\mu_i^{(\alpha)} - \lambda_{3i}) dn_i^{(\alpha)} = 0 \quad (IV.6)$$

Giả thiết rằng các thừa số Lagrange được xác định và có cùng biểu thức trong tổng số các pha và bằng 0. Như vậy các pha biến đổi còn lại sẽ trở thành tự do và phương trình (IV.6) có thể thoả mãn trong trường hợp khi tất cả các thành phần trong ngoặc còn lại bằng 0. Vì vậy đối với mỗi pha α và mỗi cấu tử i trong đó cần phải thoả mãn điều kiện:

$$\left. \begin{aligned} T^{(\alpha)} &= \lambda_1 \\ p^{(\alpha)} &= \lambda_2 \\ \mu_i^{(\alpha)} &= \lambda_{3i} \end{aligned} \right\}$$

λ_i - hệ số Lagrange.

Từ đó có:

$$\left. \begin{aligned} T^{(\alpha)} &= \dots = T^{(\beta)} \\ p^{(\alpha)} &= \dots = p^{(\beta)} \\ \mu_i^{(\alpha)} &= \dots = \mu_i^{(\beta)} \end{aligned} \right\} \quad (IV.7)$$

Như vậy có thể kết luận: Trong hệ dị thể có cân bằng nhiệt động thì nhiệt độ, áp suất và thế hoá học chỉ là trường hợp đặc biệt của hệ dị thể và có thể sử dụng các điều kiện cân bằng của hệ dị thể để nghiên cứu.

IV.1.2. Các trường hợp cân bằng trong hệ dị thể

Chúng ta nghiên cứu xem có những khả năng nào để biến đổi các giá trị của trạng thái mà vẫn giữ được cân bằng dị thể như cũ. Muốn vậy số pha trong hệ cần phải cố định. Vấn đề đặt ra sẽ đơn giản nếu làm rõ được câu hỏi có bao nhiêu thông số trạng thái có thể thay đổi để vẫn giữ được cân bằng trong hệ có m cấu tử và β pha. Có thể sử dụng nhiệt độ, áp suất và thế hoá học làm các biến số độc lập.

Theo điều kiện cân bằng của các thông số cho từng pha có thể viết:

$$\begin{aligned} dT^{(\alpha)} &= dT \\ dp^{(\alpha)} &= dp \\ d\mu_i^{(\alpha)} &= d\mu_i \end{aligned}$$

Phương trình cơ bản của Gibbs đối với từng pha có dạng:

$$\begin{aligned} -S^{(\alpha)}dT - V^{(\alpha)}dp + \sum X_i^{(\alpha)}d\mu_i &= 0 \\ -S^{(\beta)}dT - V^{(\beta)}dp + \sum X_i^{(\beta)}d\mu_i &= 0 \end{aligned}$$

trong đó X_i là thành phần cấu tử trong hệ.

Như vậy ta có $m + 2$ biến số độc lập là m cấu tử với nhiệt độ và áp suất có thể biến đổi và bị giới hạn bằng θ phương trình.

Vì vậy số biến đổi tự do của hệ bằng:

$$f = m + 2 - \theta \tag{IV.8}$$

trong đó f là mức độ tự do.

Tùy thuộc vào giá trị của f , cân bằng có thể chia ra hệ cân bằng bất biến, đơn biến và đa biến.

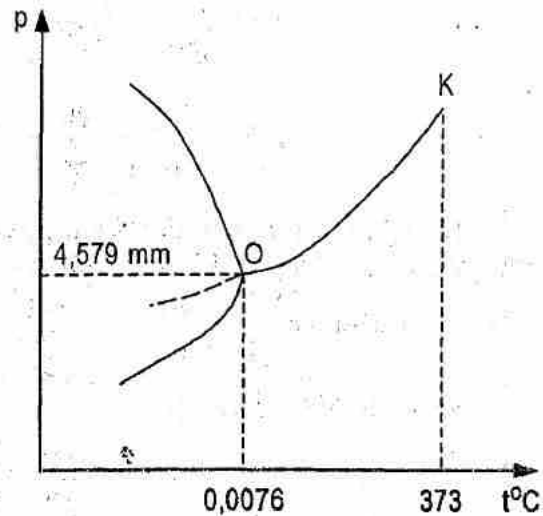
IV.1.2.1. Cân bằng bất biến và đơn biến

Khi cân bằng hệ tồn tại $m + 2$ pha thì theo (IV.8) $f = 0$. Cân bằng như vậy chỉ có thể có nếu chọn được giá trị đặc biệt của T , p và μ_i , trong biểu đồ pha được thể hiện bằng một điểm. Cân bằng như vậy gọi là cân bằng bất biến. Đối với hệ một cấu tử thì cân bằng bất biến là điểm ba (nước đá, nước, hơi nước và cân bằng với nhau).

Đối với hệ hai cấu tử thì cân bằng bất biến là điểm có bốn pha (muối - muối ngậm nước - dung dịch muối - hơi nước).

Khi cân bằng hệ dị thể có $m + 1$ pha thì chỉ có một bậc tự do, cân bằng như vậy gọi là cân bằng đơn biến.

Ví dụ, cân bằng hai pha hệ một cấu tử (hình IV.1). Trên đường cong tồn tại hai pha trong hệ dị thể lỏng - hơi, lỏng - rắn, gọi là các đường cong cân bằng. Nếu đưa các đường cân bằng về dạng phương trình vi phân dọc theo đường cong đó khi ứng với điều kiện cân bằng có thể viết:



Hình IV.1. Biểu đồ trạng thái của nước

$$d\mu_i^{(\alpha)} = d\mu_i^{(\beta)}$$

Với hệ một cấu tử thì thế hoá học và năng lượng tự do Gibbs trùng nhau nên có thể viết:

$$dG^{(\alpha)} = dG^{(\beta)}$$

hay:
$$-S^{(\alpha)}dT + V^{(\alpha)}dp = -S^{(\beta)}dT + V^{(\beta)}dp$$

hay:
$$\frac{dp}{dT} = \frac{S^{(\alpha)} - S^{(\beta)}}{V^{(\alpha)} - V^{(\beta)}} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (\text{IV.9})$$

Biết $G = H - TS$, do đó có thể viết cho mỗi pha khi cân bằng như sau:

$$H^{(\alpha)} - TS^{(\alpha)} = H^{(\beta)} - TS^{(\beta)}$$

hay
$$H^{(\alpha)} - H^{(\beta)} = T(S^{(\alpha)} - S^{(\beta)})$$

hay
$$\Delta H = T\Delta S$$

Thay vào (IV.9) ta có:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{H^{(\alpha)} - H^{(\beta)}}{T[V^{(\alpha)} - V^{(\beta)}]} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (\text{IV.9a})$$

Phương trình đó gọi là phương trình Clausius - Clapeyron, là phương trình vi phân đường cong cân bằng hai pha của hệ một cấu tử dị thể. Trường hợp tổng quát hệ có số pha $\theta = m + 1$ thì đường cong $p = f(T)$ sẽ là đường cong không liên tục (không vi phân). Muốn đưa về dạng vi phân đường cong đó phải xuất phát từ hệ phương trình:

$$\left. \begin{aligned} V^{(\alpha)} \cdot \frac{dp}{dT} - \sum_{i=1}^m X_i^{(\alpha)} \frac{d\mu_i}{dT} &= S^{(\alpha)} \\ V^{(\alpha+1)} \cdot \frac{dp}{dT} - \sum_{i=1}^m X_i^{(\alpha+1)} \frac{d\mu_i}{dT} &= S^{(\alpha+1)} \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV.10})$$

Trong đó tất cả các đạo hàm phải lấy dọc theo đường cong cân bằng. Hệ phương trình (IV.10) không phải là hệ phương trình đường thẳng đồng nhất với $m + 1$ biến số $\frac{dp}{dT}, \frac{d\mu_1}{dT}, \dots, \frac{d\mu_m}{dT}$.

Ví dụ dp/dT có dạng:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{D_s}{D_v}$$

Nếu viết hệ phương trình dưới dạng ma trận thì có thể giải được các định thức của ma trận đó.

Các định thức D_s và D_v có dạng sau:

$$D_s = \begin{vmatrix} S^{(\alpha)} & X_1^{(\alpha)} & \dots & X_m^{(\alpha)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ S^{(\alpha+1)} & X_1^{(\alpha+1)} & \dots & X_m^{(\alpha+1)} \end{vmatrix}$$

$$D_v = \begin{vmatrix} V^{(\alpha)} & X_1^{(\alpha)} & \dots & X_m^{(\alpha)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ V^{(\alpha+1)} & X_1^{(\alpha+1)} & \dots & X_m^{(\alpha+1)} \end{vmatrix}$$

X_i là nồng độ các chất có trong hệ ở các pha.

Giải theo hai định thức con là các cột thứ nhất có giá trị $D^{(\alpha)}$ thì có thể viết:

$$D_s = \sum_{\alpha} D^{(\alpha)} \cdot S^{(\alpha)} \tag{IV.13}$$

$$D_v = \sum_{\alpha} D^{(\alpha)} \cdot V^{(\alpha)} \tag{IV.14}$$

Trường hợp đặc biệt quan trọng của cân bằng đơn biến là khi có hai pha rắn cân bằng với pha lỏng. Điểm có thành phần như vậy gọi là otecti, còn hỗn hợp như vậy gọi là hỗn hợp otecti.

IV.1.2.2. Cân bằng đa biến

Khi có cân bằng đa biến trong hệ thì cần phải bổ sung thêm yếu tố mới vào điều kiện vi phân của hệ khi cân bằng.

Khi số cấu tử $m > \theta$ (θ là số pha), có thể dựa vào điều kiện cân bằng pha khi biến đổi: nhiệt độ, áp suất, thành phần cấu tử, để viết phương trình dưới dạng vi phân:

$$\left. \begin{aligned} V^{(\alpha)} dp - \sum_{i=1}^{\beta-1} X_i^{(\alpha)} d\mu_i &= S^{(\alpha)} dT + \sum_{i=\beta}^m X_i^{(\alpha)} d\mu_i \\ \dots & \dots \\ V^{(\beta)} dp - \sum_{i=1}^{\beta-1} X_i^{(\beta)} d\mu_i &= S^{(\beta)} dT + \sum_{i=\beta}^m X_i^{(\beta)} d\mu_i \end{aligned} \right\} \tag{IV.15}$$

Coi (IV.15) là phương trình đường thẳng không đồng nhất đối với các biến số $dp, d\mu_1, \dots, d\mu_{\beta-1}$

Đưa về dạng định thức và thay chỉ số $m+1$ và m bằng chỉ số β và $\beta-1$ sẽ có:

$$D_i = \begin{vmatrix} X_i^{(\alpha)} & X_1^{(\alpha)} & \dots & X_{\beta-1}^{(\alpha)} \\ X_i^{(\beta)} & X_1^{(\beta)} & \dots & X_{\beta-1}^{(\beta)} \end{vmatrix} \tag{IV.16}$$

Nếu không chú ý đến dấu của định thức và dùng các khái niệm về hệ số ma trận, ta có thể dùng công thức sau:

$$D_i = \begin{vmatrix} A_{11} + B_{11}A_{12} & \\ & \\ A_{21} + B_{21}A_{21} & \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A_{11}A_{12} & \\ & \\ A_{21}A_{22} & \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} B_{11}A_{12} & \\ & \\ B_{21}A_{22} & \end{vmatrix} \quad (\text{IV.17})$$

Khi đó giải IV.15 theo dp ta có:

$$D_v dp = D_s dT + \sum_{i=\beta}^m D_i d\mu_i \quad (\text{IV.18})$$

Chúng ta biết thế hoá học có thể là hàm của nhiệt độ, áp suất và thành phần. Trong những điều kiện có thể biến đổi trạng thái mà nhiệt độ, áp suất, thành phần vẫn không đổi, chỉ có khối lượng pha cần xác định tăng lên do khối lượng các pha khác giảm đi để vẫn giữ khối lượng chung của mỗi cấu tử trong hệ. Biến đổi trạng thái như vậy ta gọi là phản ứng pha, nó luôn luôn thuận nghịch bởi vì trong mỗi thời điểm phải giữ được cân bằng dị thể trong phản ứng pha (ví dụ cân bằng lỏng - hơi hệ một cấu tử).

IV.1.3. Cân bằng pha hệ dị thể nhiều cấu tử

Đối với hệ nhiều cấu tử nhiều pha thì thông số nhiệt động đặc trưng thể hiện mối liên quan tới các thông số nhiệt động (như áp suất, nhiệt độ, thành phần) sẽ là thế hoá học. Đối với hệ ba cấu tử và có từ hai đến ba pha thì mối liên hệ giữa thế hoá học μ_i với áp suất p , nhiệt độ t° và thành phần n đã được nghiên cứu. Kết quả nghiên cứu thấy rằng, khi biến đổi thành phần của hệ theo đường cong độ tan đẳng nhiệt của các chất sẽ gây ra biến đổi thế hoá học μ_i . Nếu giới hạn các cấu tử chỉ tồn tại trong hai pha thì có thể biểu diễn cân bằng pha của các cấu tử trên các biểu đồ mặt phẳng hoặc không gian ba chiều. Như vậy với hệ ba cấu tử cho biết quy luật chung về biến đổi thế hoá học μ_i các cấu tử và hợp chất khi biến đổi thành phần theo đường cong cân bằng hai pha trong điều kiện đẳng áp, đẳng nhiệt. Ngoài ra còn cho quy luật chung về biến đổi áp suất hơi cân bằng theo độ tan đẳng nhiệt các chất hoà tan trong dung dịch. Như vậy với hệ nhiều cấu tử nhiều pha phải tìm quan hệ phụ thuộc nhiệt độ vào thành phần khi áp suất không đổi và áp suất phụ thuộc thành phần khi nhiệt độ không đổi.

$$t = \varphi_1(n)_p \quad \text{và} \quad p = \varphi_2(n)_T$$

– Liên hệ thế hoá học μ_i với áp suất p và thành phần các cấu tử x_i trong hệ

Ví dụ cho hệ gồm ba cấu tử có hai và ba pha tồn tại:

- Cấu tử 1: x_1
- Cấu tử 2: x_2
- Cấu tử 3: x_3

Các pha tồn tại:

- Pha lỏng L trong dung dịch
- Pha cân bằng với lỏng L₁
- Pha cân bằng với lỏng L₂ do tạo hợp chất mới với thành phần:

$$(x_1^2, x_2^2, x_3^2)$$

Nếu thành phần dung dịch L biến đổi theo đường cong đẳng áp, đẳng nhiệt của cân bằng hai pha L - L₁ thì khi hệ đạt cân bằng, tổng thế hoá học biến đổi do biến đổi thành phần gây ra sẽ bằng không. Do đó với hai pha L - L₁ có thể viết điều kiện cân bằng pha như sau:

$$x_1^I d\mu_1 + x_2^I d\mu_2 + x_3^I d\mu_3 = 0 \quad (IV.19)$$

trong đó: x_1^I, x_2^I, x_3^I là thành phần cân bằng của dung dịch với pha L₁ (L₁ có thể rắn, lỏng, hơi);

μ_i là thế hoá học các cấu tử.

Khi trong hệ tạo ra một hợp chất mới L₂ bị phân ly trong dung dịch để tạo ra pha cân bằng mới, trường hợp này phải tìm biến đổi μ_i của hợp chất mới L₂ khi biến đổi thành phần dung dịch theo đường cong đẳng áp, đẳng nhiệt của cân bằng hai pha L - L₂.

Thế hoá học đối với một phân tử tạo hợp chất L₂ ở trong dung dịch mới có thể viết:

$$d\mu_i^{\text{II}} = x_1^{\text{II}} d\mu_1 + x_2^{\text{II}} d\mu_2 + x_3^{\text{II}} d\mu_3 \quad (IV.20)$$

Mặt khác đã có phương trình cân bằng pha của Gibbs - Duhem:

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 + x_3 d\mu_2 = 0 \quad (IV.21)$$

Kết hợp ba phương trình trên sẽ được hệ phương trình thoả mãn cho mọi khả năng biến đổi thành phần của dung dịch L:

$$\left. \begin{aligned} x_1^I d\mu_1 + x_2^I d\mu_2 + x_3^I d\mu_3 &= 0 \\ x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 + x_3 d\mu_2 &= 0 \\ x_1^{\text{II}} d\mu_1 + x_2^{\text{II}} d\mu_2 + x_3^{\text{II}} d\mu_3 &= d\mu^{\text{II}} \end{aligned} \right\} \quad (IV.22)$$

Định thức của hệ phương trình (IV.22) có dạng:

$$\Delta \equiv \begin{vmatrix} x_1^I & x_2^I & x_3^I \\ x_1 & x_2 & x_3 \\ x_1^{\text{II}} & x_2^{\text{II}} & x_3^{\text{II}} \end{vmatrix} \quad (IV.23)$$

IV.1.4. Ứng dụng trong các hệ dị thể

IV.1.4.1. Cân bằng lỏng – hơi hệ dị thể một cấu tử

Khi biến thiên đồng thời nhiệt độ dT và áp suất dp vào hệ, để thiết lập cân bằng mới ta có thể viết được cân bằng biến đổi thế đẳng áp:

$$G^h + dG^h = G^l + dG^l$$

Căn cứ điều kiện cân bằng $dG^{(\alpha)} = dG^{(\beta)}$ ta có:

$$dG^h = dG^l$$

Thay G bằng $dG = -SdT + Vdp$ ta có:

$$-S^h dT + V^h dp = -S^l dT + V^l dp$$

$$\text{hay: } S^h - S^l = \Delta S_{bh} = (V^h - V^l) \frac{dp}{dT} \quad (\text{IV.24})$$

Biết biến thiên entropi khi bay hơi một phân tử chất lỏng bằng $\frac{\Delta H_{bh}}{T_{bh}}$.

Vì vậy có thể thay ΔS_{bh} vào phương trình IV.24 cho phương trình Clapeyron - Clausius:

$$\Delta H_{bh} = T_{bh} (V_h - V_l) \frac{dp}{dT}$$

$$\text{hay: } \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{bh}}{T_{bh} \Delta V} \quad (\text{IV.25})$$

Vì vậy phương trình (IV.25) thoả mãn để làm phương tiện nghiên cứu thực nghiệm và tính toán quá trình biến đổi trạng thái, quan trọng là có thể tính được đại lượng nhiệt qua áp suất hơi.

Ví dụ, cho áp suất hơi nước ở nhiệt độ $99,5^\circ\text{C}$ và 100°C có giá trị tương ứng $746,52$ và $773,69 \text{ mmHg}$. Tính nhiệt bốc hơi ΔH_{bh} của nó ở nhiệt độ trung bình của hai giá trị quan sát.

Theo (IV.25) ta có:

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &\approx \frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{773,69 - 746,52}{100,5 - 99,5} = 27,17 \text{ mmHg/độ} \\ &= 0,03575 \text{ at/độ} \end{aligned}$$

Thể tích phân tử ở nhiệt độ trung bình 100°C của hơi $V_h = 30,109 \text{ lít/mol}$ và của lỏng $V_l = 0,018 \text{ lít/mol}$. Thay vào IV.25 có:

$$\Delta H_{bh} = 373,15 (30,109 - 0,018) \times 0,03575 = 401,47$$

hay: $401,47 \times 24,2 = 9715,5 \text{ cal/mol}$

Theo số tay nhiệt hoá hơi của nước ở 100°C có giá trị 9710 cal/mol

IV.1.4.2. Cân bằng rắn – khí hệ dị thể một cấu tử

Nếu hệ rắn – khí có cân bằng thì để tính cân bằng pha của nó vẫn có thể sử dụng phương trình (IV.25), chỉ khác thay giá trị nhiệt bốc hơi bằng nhiệt thăng hoa ΔH_{th} , còn thể tích phân tử chất lỏng thay bằng thể tích chất rắn V_r . Trong trường hợp hệ rắn – khí thì thể tích chất khí lớn hơn thể tích chất rắn nhiều lần, do đó thường bỏ qua thể tích chất rắn trong hệ. Vì vậy phương trình (IV.25) có dạng:

$$\Delta H_{th} = T_{th} V_h \frac{dp}{dT}$$

hay:
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{th}}{T_{th} V_h} \quad (\text{IV.26})$$

Vế phải của (IV.26) luôn luôn dương do đó $dp/dT > 0$. Vì vậy áp suất hơi cân bằng của hệ rắn – khí (lỏng – khí) luôn luôn tăng khi tăng nhiệt độ. Nếu áp suất hơi không lớn thì có thể coi khí tuân theo phương trình trạng thái khí lý tưởng. Vì vậy thể tích khí có thể viết: $V_h = RT/p_k$ và phương trình (IV.26) có dạng:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{th}}{RT^2}$$

hay:
$$\ln p = \frac{1}{R} \int \frac{\Delta H_{th}}{T^2} dT + J \quad (\text{IV.27})$$

J - hằng số tích phân.

Nếu ΔH_{th} không phụ thuộc nhiệt độ và bằng hằng số thì (IV.27) có dạng:

$$\lg p = - \frac{\Delta H_{th}}{4,576 T} + \frac{J}{2,303}$$

Hay tổng quát:
$$\lg p = - \frac{A}{T} + B \quad (\text{IV.28})$$

A và B coi như không đổi đối với một chất, cho nên có thể dùng phương pháp đồ thị để tìm A và B nếu biết quan hệ áp suất hơi cân bằng của hệ rắn – khí (hoặc lỏng – khí) với nhiệt độ.

Bảng IV.1. Áp suất hơi một số chất lỏng ở các nhiệt độ khác nhau (mmHg)

Nhiệt độ, °C	CCl ₄	C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₆	H ₂ O
0	32,9	12,7	25,3	4,6
10	56,0	24,2	45,2	9,2
20	91,0	44,5	75,6	17,5
30	142,3	78,5	120,2	31,8
40	214,8	133,7	183,6	55,3
50	314,4	219,9	271,4	92,5
60	447,4	350,2	390,1	149,4
70	1122,0	812,9	753,6	355,1

Xây dựng đồ thị $\lg p$ và $1/T$ sẽ được đường thẳng:

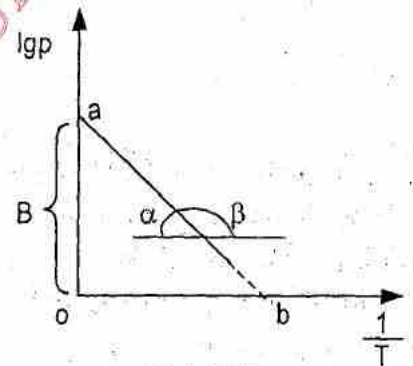
$$\lg p = -A \frac{1}{T} + B$$

Giao điểm của đường thẳng với hai trục tại a và b (hình IV.2). Đoạn oa trên trục tung chính bằng hằng số B trong (IV.28) còn hệ số góc của đường thẳng là:

$$\operatorname{tg} \alpha = -\operatorname{tg} \beta = -A$$

với
$$A = \frac{\Delta H}{2,3R} = \frac{\Delta H}{4,576}$$

Như vậy:
$$\operatorname{tg} \beta = \frac{oa}{ob} = A = \frac{\Delta H_{Th}}{4,576}$$



Hình IV.2

IV.1.4.3. Cân bằng rắn - rắn hệ dị thể một cấu tử

Trong các hệ có sự biến dạng thù hình của tinh thể chất rắn từ dạng này sang dạng khác, vẫn có thể dùng phương trình Clapeyron - Clausius để tính nhiệt biến đổi trạng thái:

Ví dụ cân bằng:



Cân bằng của hệ được xác định bằng cân bằng thế đẳng áp phân tử của hai chất rắn than chì và kim cương.

$$\Delta G_{th,c} = \Delta G_{k,c}$$

Đối với hệ than chì - kim cương, tuy cùng là cacbon rắn nhưng cấu tạo tinh thể khác nhau, sự chuyển dạng thù hình phải có những điều kiện nhất định mới thực hiện được.

Biết quá trình biến đổi đẳng nhiệt từ trạng thái 1 đến trạng thái 2 có thể biết được biến thiên thế đẳng áp của chúng theo phương trình:

$$\Delta G_T = G_2 - G_1 = \Delta H_T - T\Delta S_T$$

$$\text{Ở } 298^\circ\text{K: } \Delta H_T^\circ = 453,2 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta S_{298}^\circ = 1,3609 \text{ cal/độ.mol (với than chì)}$$

$$\Delta S_{298}^\circ = 0,5929 \text{ cal/độ.mol (với kim cương)}$$

Như vậy để chuyển một nguyên tử gam than chì thành kim cương thì entropi của nó biến đổi một giá trị bằng $0,778 \text{ cal/độ.mol}$. Vì vậy:

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^\circ &= \Delta H_{298}^\circ - 298,15 \times \Delta S_{298}^\circ \\ &= 453,2 + 298,15 \times 0,778 = 685 \text{ cal/mol} \end{aligned}$$

Như vậy trong quá trình chuyển than chì thành kim cương thế đẳng áp tăng lên. Thực tế quá trình đó không thể xảy ra vì tốc độ quá trình ở 298°K quá chậm, muốn tốc độ nhanh phải tăng nhiệt độ. Vì vậy phải tìm điều kiện áp suất và nhiệt độ để quá trình đó vẫn có thể thực hiện được đạt cân bằng. Nghĩa là thế đẳng áp của than chì và kim cương như nhau.

$$\text{Biết: } \left(\frac{\partial G_{\text{th.c}}}{\partial p} \right)_T = V_{\text{th.c}} ; \left(\frac{\partial G_{\text{k.c}}}{\partial p} \right)_T = V_{\text{k.c}}$$

$$\text{hay: } \left[\frac{\partial (G_{\text{k.c}} - G_{\text{th.c}})}{\partial p} \right] = \frac{\partial \Delta G}{\partial p} = V_{\text{k.c}} - V_{\text{th.c}} = \Delta V$$

Khi nhiệt độ không đổi thì biến thiên đó có thể viết dưới dạng phương trình vi phân bình thường:

$$d\Delta G = \Delta V dp \quad (\text{IV.29})$$

Tích phân hai vế (IV.29) có:

$$\Delta G_{p_2} - \Delta G_{p_1} = \int_{p_1}^{p_2} \Delta V dp \approx \Delta V (p_2 - p_1) \quad (\text{IV.29}')$$

Coi biến thiên thể tích phân tử chất rắn không phụ thuộc áp suất:

$$\Delta V = V_{\text{k.c}} - V_{\text{th.c}} = -1,91 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Với $p_1 = 1 \text{ at}$ có $\Delta G_{p_1} = 685 \text{ cal/mol}$. Từ đó tìm được áp suất p_2 để $\Delta G_{p_2} = 0$. Bằng cách thay giá trị ΔG_{p_1} và p_1 vào (IV.29') để tìm ra p_2 thỏa mãn điều kiện $\Delta G_{p_2} = 0$:

$$\Delta V(p_2 - 1) = \Delta G_{p_2} - \Delta G_{p_1}$$

$$p_2 - 1 = \frac{\Delta G_{p_2} - \Delta G_{p_1}}{\Delta V} = \frac{0 - \Delta G_{p_1}}{\Delta V}$$

$$\text{Vậy: } p_2 = - \frac{\Delta G_{p_1}}{\Delta V} + 1 = \frac{685 \times 41,31 \text{ cm}^3/\text{mol}}{1,91 \text{ cm}^3/\text{mol}} + 1 = 14.816 \text{ at}$$

Như vậy than chì ở 25°C dưới áp suất khoảng 15.000 at thì chuyển thành kim cương kèm theo giảm thể đẳng áp, nghĩa là quá trình tự xảy ra.

Thực nghiệm cho thấy, ở điều kiện nhiệt độ và áp suất trên, quá trình chuyển thù hình tinh thể than chì thành kim cương tiến hành rất chậm. Để tăng quá trình phải đồng thời tăng nhiệt độ và áp suất có chất xúc tác (crôm, niken...).

Thực tế tổng hợp kim cương tiến hành ở nhiệt độ 1500°C, áp suất 60.000 at, có xúc tác crôm và niken tham gia.

IV. 2. CÂN BẰNG PHA HỆ CÓ PHẢN ỨNG HOÁ HỌC

IV.2.1. Liên hệ giữa hằng số cân bằng với thể đẳng áp

Để tìm mối liên hệ giữa hằng số cân bằng với thể đẳng áp của các phản ứng hoá học thì phản ứng đó phải thực hiện trong điều kiện thuận nghịch ở áp suất và nhiệt độ không đổi.

Giả thử cho phản ứng hoá học tiến hành trong điều kiện nêu trên có dạng:



Khi phản ứng, biến đổi thể đẳng áp của phản ứng được xác định bằng phương trình:

$$\Delta G_{qt} = (r\bar{G}_R + s\bar{G}_S) - (b\bar{G}_B + c\bar{G}_C)$$

Nếu các chất phản ứng ở trạng thái chuẩn thì biến thiên thể đẳng áp của nó sẽ bằng biến thiên thể đẳng áp chuẩn của các chất phản ứng:

$$\Delta G_{qt}^{\circ} = (rG_R^{\circ} + sG_S^{\circ}) - (bG_B^{\circ} + cG_C^{\circ})$$

Do đó ta thấy quá trình phản ứng từ trạng thái chuẩn đến trạng thái bất kỳ ở nhiệt độ và áp suất không đổi có thể viết dưới dạng:

$$\Delta G_{qt} - \Delta G_{qt}^{\circ} = [r(\bar{G}_R - G_R^{\circ}) + s(\bar{G}_S - G_S^{\circ}) - b(\bar{G}_B - G_B^{\circ}) + c(\bar{G}_C - G_C^{\circ})] \quad (\text{IV.30})$$

Phương trình này thoả mãn cho hệ đồng thể hoặc dị thể với điều kiện biến đổi thể đẳng áp chuẩn ΔG° phải thoả mãn hoạt độ các chất luôn luôn bằng 1 ở trạng thái đầu và cuối của quá trình. Với chất khí phải giữ nồng độ mỗi cấu tử để áp suất riêng phần của chúng trong quá trình không đổi và bằng 1 at.

Biết biến đổi thế đẳng áp phân tử cấu tử i từ trạng thái này qua trạng thái khác có thể viết dưới dạng:

$$\bar{G}_i - G_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} = RT \ln a_i$$

Do đó đối với cả quá trình phản ứng hoá học có thể viết:

$$\Delta G - \Delta G^0 = RT \ln \frac{a_R^r \cdot a_S^s}{a_B^b \cdot a_C^c} \quad (\text{IV.31})$$

Khi quá trình đạt cân bằng thì $\Delta G = 0$. Vì vậy:

$$-\Delta G^0 = RT \ln \frac{a_R^r a_S^s}{a_B^b a_C^c} \quad (\text{IV.32})$$

Biết ΔG^0 thay vào phương trình (IV.31) ta có mối quan hệ giữa biến thiên thế đẳng áp với hoạt độ ở trạng thái cân bằng:

$$\Delta G = RT \ln \frac{a_R^r a_S^s}{a_B^b a_C^c} - RT \ln \left[\frac{a_R^r a_S^s}{a_B^b a_C^c} \right]_{cb}$$

Biết $\left[\frac{a_R^r a_S^s}{a_B^b a_C^c} \right]_{cb} = K_a$ là hằng số cân bằng. Vì vậy:

$$\Delta G = RT \ln \frac{a_R^r a_S^s}{a_B^b a_C^c} - RT \ln K_a \quad (\text{IV.33})$$

Giá trị K_a đặc trưng cho cân bằng ổn định của hệ do phản ứng thuận nghịch sinh ra và được gọi là hằng số cân bằng nhiệt động.

Tùy thuộc vào hệ cụ thể và điều kiện thực hiện quá trình, hằng số cân bằng có thể biểu diễn qua hoạt độ, áp suất, nồng độ hoặc độ bay hơi. Khi đó ta có các giá trị hằng số cân bằng K_a , K_p , K_c hay K_f .

Với chất khí ở áp suất cao, coi $a_i = f_i$, do đó phản ứng ở pha khí tính qua K_a hay K_f . Nếu áp suất của khí nhỏ thì $f_i = p_i$ và tính hằng số cân bằng theo K_p :

$$K_p = \frac{p_R^r p_S^s}{p_B^b p_C^c}$$

Biết:

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT$$

trong đó:

n_i - số mol cấu tử i trong thể tích hỗn hợp V ;

C_i - nồng độ cấu tử i trong hỗn hợp, mol/l.

Do đó có thể tìm được mối liên hệ giữa K_p và K_c qua biểu thức:

$$K_p = \frac{P_R^r P_S^s}{P_B^b P_C^c} = \frac{(C_R RT)^r (C_S RT)^s}{(C_B RT)^b (C_C RT)^c}$$

$$= \frac{C_R^r C_S^s}{C_B^b C_C^c} RT^{(r+s)-(b+c)} = K_c RT^{\Delta n}$$

trong đó: $\Delta n = (r + s) - (b + c)$.

Vì vậy để thể hiện mối liên hệ giữa hằng số cân bằng với thể đẳng áp trong trường hợp tổng quát viết dưới dạng:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

K - hằng số cân bằng của phản ứng hoá học dưới các dạng biểu thị đơn vị tính khác nhau.

Phương trình (IV.33) và (IV.34) là các phương trình quan trọng của nhiệt động hoá học vì chúng cho biết mối liên hệ giữa các số liệu cân bằng với thể đẳng áp và phản ánh được ảnh hưởng của nồng độ ban đầu, áp suất và nhiệt độ làm việc của hệ.

$$\Delta G = \varphi(p, T, n_i)$$

Khi chọn trạng thái chuẩn đã nói được áp suất và trạng thái của các cấu tử trong hỗn hợp thông qua hằng số cân bằng, còn biến thiên thể đẳng áp ΔG° chỉ phụ thuộc nhiệt độ phản ứng. Vì vậy khi nghiên cứu phản ứng trong điều kiện nhiệt độ xác định sẽ ứng với mỗi giá trị xác định của ΔG° ở nhiệt độ đó. Chính vì vậy giá trị hằng số cân bằng ở một nhiệt độ xác định chỉ còn phụ thuộc vào trạng thái chuẩn của các cấu tử. Khi nhiệt độ không đổi thì biến thiên thể đẳng áp chuẩn hay hằng số cân bằng theo áp suất bằng 0.

$$\left(\frac{\partial K}{\partial p} \right)_T = 0$$

Thực ra khi biến đổi áp suất sẽ có khả năng gây ra biến đổi nhiệt độ trong hệ, do đó gây ra biến đổi hằng số cân bằng của phản ứng. Sự biến đổi hằng số cân bằng đó liên quan tới biến thiên thể đẳng áp của hệ. Vì vậy muốn biết được biến thiên thể đẳng áp phải biết hằng số cân bằng của phản ứng trong điều kiện nghiên cứu, ngược lại nếu tính được biến thiên thể đẳng áp thì cũng có thể tính được hằng số cân bằng của phản ứng xảy ra.

IV.2.2. Phương pháp xác định biến thiên thể đẳng áp

Do biến thiên thể đẳng áp có liên quan đến hằng số cân bằng của quá trình biến đổi. Vì vậy muốn tính hằng số cân bằng của quá trình biến đổi ta có thể tính qua biến thiên thể đẳng áp ΔG .

Đối với quá trình thuận nghịch, ở điều kiện áp suất và nhiệt độ không đổi thì biến thiên thế đẳng áp bằng công cực đại:

$$(\Delta G)_{p,T} = -A_{\max}$$

Biết biến thiên thế đẳng áp ΔG không phụ thuộc đường đi của quá trình mà chỉ phụ thuộc tính chất và trạng thái của các chất có trong hệ. Dấu của ΔG xác định chiều xảy ra của quá trình biến đổi:

- Khi $\Delta G > 0$ quá trình không xảy ra;
- Khi $\Delta G < 0$ quá trình tự xảy ra và không thuận nghịch;
- Khi $\Delta G = 0$ quá trình đạt cân bằng thuận nghịch.

Theo nguyên tắc Berthelot thì bất kỳ quá trình biến đổi hoá học nào mà không cần phải cấp năng lượng từ ngoài vào đều có xu thế chuyển công thành nhiệt. Vì vậy có thể dựa vào hiệu ứng nhiệt để đánh giá quá trình biến đổi theo biểu thức:

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

Công sinh ra của quá trình biến đổi trạng thái của hệ thực hiện trong điều kiện áp suất, nhiệt độ không đổi là do giảm entanpi.

IV.2.2.1. Dựa vào định luật nhiệt để tính ΔG

Theo phương trình nhiệt của Nernst có thể chứng minh rằng đường cong $H = \varphi(T)$ và $\Delta G = \varphi(T)$ có cùng một tiếp tuyến khi nhiệt độ tuyệt đối tiến dần tới $0^\circ K$. Khi ở $0^\circ K$ có hai khả năng xảy ra:

- Nếu $\Delta S = 0$ thì công cực đại của quá trình không phụ thuộc nhiệt độ.
- Nếu $T = 0$ hay gần tới 0 thì công của quá trình bằng nhiệt biến đổi của hệ.

Do đó khi nhiệt độ tiến dần tới không độ tuyệt đối thì dấu của ΔG và ΔH trùng nhau. Như vậy ở nhiệt độ rất thấp chỉ có các phản ứng phát nhiệt mới tự xảy ra được, còn các quá trình thu nhiệt muốn tự xảy ra thì ΔG và ΔH phải khác nhau về dấu và trị số. Khi $\Delta S = 0$ thì dấu của $\Delta H < 0$ và $\Delta G < 0$, quá trình sẽ tự xảy ra. Đối với chất rắn thì ΔS biến đổi không đáng kể khi phản ứng, do đó có thể bỏ qua ΔS của phản ứng chất rắn. Vì vậy hướng xảy ra quá trình phản ứng chất rắn có thể xét theo biến đổi dấu ΔH . Phản ứng sẽ tự xảy ra nếu $\Delta H < 0$, nghĩa là phản ứng toả nhiệt thì entanpi bị giảm.

Vì vậy biến thiên thế đẳng áp theo giá trị entanpi tuyệt đối có thể tính theo biểu thức sau:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ$$

trong đó ΔS_T° là tổng đại số entropi của các chất phản ứng lấy theo giá trị tuyệt đối.

IV.2.2.2. Xác định biến đổi thế đẳng áp nhờ pin điện

Điều kiện để xét biến thiên thế đẳng áp nhờ pin điện là quá trình phản ứng xảy ra phải thuận nghịch và ở nhiệt độ, áp suất không đổi. Nhờ pin điện sẽ đo được sức điện động của pin và xác định được công mà pin đã thực hiện, biết công quá trình thuận nghịch ở điều kiện đẳng áp, đẳng nhiệt thì có thể tính được biến thiên thế đẳng áp. Công thuận nghịch của pin điện $A = nF \cdot E_{\max}$. Biến thiên thế đẳng áp: $\Delta G = -nF \cdot E_{\max}$. Dấu trừ ứng với điều kiện quá trình tự xảy ra. E_{\max} - sức điện động của pin. F - số Faraday.

Ta biết phương trình Gibbs - Duhem có dạng:

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (\text{IV.35})$$

Thay ΔG qua sức điện động của pin dưới dạng $\Delta G = -nF \cdot E$ vào phương trình trên sẽ thu được phương trình:

$$-nF \cdot E = \Delta H - nF \cdot T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (\text{IV.36})$$

hay:

$$-23062nE = \Delta H - 23062 nT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (\text{IV.37})$$

n - số điện tử trao đổi trong phản ứng.

Vì vậy khi biết sức điện động E của pin, ta có thể tính được ΔG . Giá trị của $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ gọi là hệ số nhiệt độ của sức điện động.

Khi tính E ta có thể gặp các trường hợp sau:

- Nếu $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 0$, công sinh ra do giảm hàm nhiệt (entanpi của hệ):

$$-\Delta G = A_{\max} = -\Delta H$$

- Nếu $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p < 0$, trường hợp này $-\Delta G < -\Delta H$ nghĩa là công của quá trình nhỏ hơn hiệu ứng nhiệt của phản ứng. Khi pin làm việc thì nhiệt dư truyền cho môi trường. Nếu môi trường đoạn nhiệt thì pin sẽ nóng dần khi làm việc và phá huỷ cân bằng thuận nghịch, pin trở thành pin không thuận nghịch.

- Nếu $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p > 0$ thì $-\Delta G > -\Delta H$, công của dòng điện trong pin lớn hơn nhiệt của phản ứng. Muốn duy trì sự làm việc của pin phải có quá trình cấp

hiệt từ ngoài vào. Nếu pin làm việc trong môi trường đoạn nhiệt thì pin sẽ nguội dần.

Trong trường hợp này giữa sức điện động E và nhiệt độ T có quan hệ phụ thuộc. Nếu $E = \varphi(T)$ là đường thẳng (đường 3a trên hình IV.3), khi đó

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \text{const} = \left(\frac{E}{T}\right)_p$$

khoảng nhiệt độ nghiên cứu không có biến đổi pha. Trên hình IV.3 thể hiện đặc trưng hệ số nhiệt độ của sức điện động: đường 1 ứng với trường hợp

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 0; \text{ đường 2 ứng với trường hợp}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p < 0; \text{ đường 3 ứng với trường hợp } \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p > 0; \text{ đường 3a ứng với trường}$$

hợp hệ số nhiệt là một hằng số, khi đó $\Delta H = 0$ và tương ứng với trường hợp công thức hiện được nhờ một phần nhiệt lấy từ môi trường ngoài.

Nếu hệ số nhiệt tăng theo nhiệt độ $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p > \left(\frac{E}{T}\right)_p$ (đường 3c) thì

$$T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p > E, \text{ do đó } \Delta H > 0, \text{ nghĩa là một phần nhiệt hấp thụ được từ ngoài}$$

dùng để làm công, còn phần tiêu hao để tăng entanpi của hệ. Khi đó thành phần thứ hai của vế phải phương trình (IV.37) có giá trị tuyệt đối lớn hơn

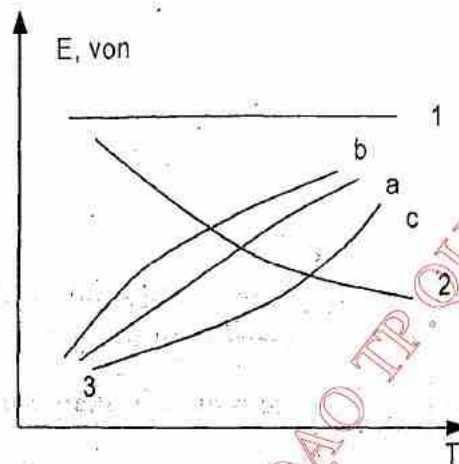
$$\text{thành phần thứ nhất } \left(E = -\frac{\Delta H}{Fn} + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p\right). \text{ Nếu hệ số nhiệt độ giảm khi}$$

$$\text{tăng nhiệt độ } \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p < \left(\frac{E}{T}\right)_p \text{ thì } T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p < E, \text{ do đó } \Delta H < 0 \text{ (hình IV.3) khi}$$

này công thức hiện được nhờ một phần nhiệt hấp thụ từ môi trường ngoài. Khi trên điện cực không có quá trình chuyển pha trong phạm vi nhiệt độ

nghiên cứu thì $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \approx \text{const}$. Nếu hệ số nhiệt độ của sức điện động không

$$\text{đổi thì } \Delta C_p = 0. \text{ Trong trường hợp này } \left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial T^2}\right)_p = 0 \text{ và } \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p \text{ cũng bằng } 0,$$



Hình IV.3. Quan hệ phụ thuộc E vào T

do đó theo phương trình Gibbs - Duhem ta có:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = \frac{\partial \Delta H}{\partial T} + T \frac{\partial^2 \Delta G}{\partial T^2} + \frac{\partial \Delta G}{\partial T} = 0$$

cho thấy $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = 0$.

Nếu trong phạm vi nhiệt độ nghiên cứu có chuyển pha (ví dụ chảy lỏng một điện cực) và sức điện động không đổi ($-nF \cdot \Delta E_{\text{ch.ph}} = \Delta G_{\text{ch.ph}} = 0$), đại lượng $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{\text{ch.ph}}$ sẽ biến đổi nhảy vọt bởi vì:

$$23062n \frac{\partial E}{\partial T} = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{\text{ch.ph}} = \Delta S_{\text{ch.ph}} \neq 0$$

Ký hiệu "ch.ph" ứng với trạng thái chuyển pha.

Theo giá trị nhảy vọt $\partial E / \partial T$ có thể tính được ΔH bởi vì $E_{T_{\text{ch.ph}} + dT} = E_{T_{\text{ch.ph}}} - dT$ cho nên theo (IV.37) có thể viết:

$$-\frac{H_{T_{\text{ch.ph}}+dT}}{23062n} + T_{\text{ch.ph}} \frac{\partial E_{T_{\text{ch.ph}}+dT}}{\partial T} = -\frac{H_{T_{\text{ch.ph}}-dT}}{23062n} + T_{\text{ch.ph}} \frac{\partial E_{T_{\text{ch.ph}}-dT}}{\partial T}$$

hay: $T_{\text{ch.ph}} \frac{\partial \Delta E}{\partial T} = \frac{\Delta H_{\text{ch.ph}}}{23062n}$

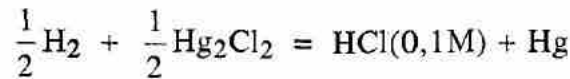
Từ đó rút ra: $\Delta H = -23062nT \frac{\partial \Delta E}{\partial T}$ (IV.38)

Phương pháp xác định ΔG qua sức điện động của pin không phải là phương pháp tổng quát, bởi vì chỉ dùng được cho các phản ứng hoá học các hợp chất vô cơ và một số hợp chất hữu cơ có quá trình oxy hoá khử. Vấn đề cơ bản là chuyển năng lượng hoá học của nhiên liệu trực tiếp thành điện năng.

Tính toán thấy rằng pin oxy - cacbon làm việc thuận nghịch, nghĩa là pin thực hiện phản ứng $C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$ cho phép chuyển 99,78% năng lượng cháy thành công hữu ích. Do đó vấn đề pin nhiên liệu đang được nhiều nhà hoá học nghiên cứu. Khi thực hiện phản ứng trong điện cực, ngoài việc xác định ΔG còn có thể tìm được hiệu ứng nhiệt phản ứng. Muốn vậy phải giả thiết quan hệ phụ thuộc sức điện động vào nhiệt độ trong phạm vi nhiệt độ nghiên cứu. Để tính toán hiệu ứng nhiệt ta xây dựng đồ thị $E = \varphi(T)$, theo đồ thị đó tìm giá trị cân thiết E và $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ để tính ΔH . Kết quả tính hiệu ứng

nhệt theo phương pháp điện hoá chính xác hơn theo phương pháp calorimet vì các phản ứng điện hoá là phản ứng thuận nghịch hoàn toàn.

Ví dụ, tìm hiệu ứng nhiệt chuẩn của phản ứng:



Nếu là pin $\text{Pt}(\text{H}_2)/\text{HCl}(0,1\text{M}), \frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ ta có:

$$E = 0,39946 \text{ V và } \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 0,000115.$$

Giải:

Thay các giá trị đã cho vào IV.38 ta có:

$$\Delta H = 23062nT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) - 23062E.n$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{297} &= 23062 \times 1 \times 298,2 \times 0,000115 - 23062 \times 1 \times 0,39946 \\ &= -8420 \text{ cal/mol} \end{aligned}$$

Dùng phương pháp calorimet xác định được:

$$\Delta H = -8000 \text{ cal.mol}$$

Trên cơ sở phân tích phương trình (IV.38) thấy rằng, hiệu số tổng nhiệt tạo thành và hoà tan của cùng một muối với hai kim loại khác nhau là một số không đổi. Vì vậy có thể dùng kết luận đó để đánh giá nhiệt tạo thành và hoà tan đối với hợp chất tương tự như hợp chất nghiên cứu.

IV.2.3. Tính hằng số cân bằng hoá học

Chúng ta biết ái lực hoá học biến đổi và phụ thuộc áp suất, nhiệt độ và nồng độ ban đầu của các chất phản ứng. Vì vậy khi chọn trạng thái chuẩn tức là đã chọn áp suất và trạng thái của hệ, cho nên ΔG° chỉ còn phụ thuộc nhiệt độ. Như vậy có thể coi giá trị hằng số cân bằng của phản ứng khi đó chỉ còn phụ thuộc trạng thái chuẩn của các chất phản ứng.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a$$

Chính vì vậy ta có thể kết luận, hằng số cân bằng của phản ứng ở một nhiệt độ nhất định cũng chỉ phụ thuộc trạng thái chuẩn của các cấu tử trong hệ. Vì vậy ngoài phương pháp xác định hằng số cân bằng qua thế đẳng áp hay còn gọi là năng lượng Gibbs, cũng có thể tính hằng số cân bằng qua nhiệt độ hay qua các số liệu chuẩn nhiệt động.

IV.2.3.1. Phương pháp trực tiếp xác định hằng số cân bằng qua nhiệt độ

Khi phản ứng hoá học xảy ra trong điều kiện đẳng nhiệt, quan hệ giữa

hằng số cân bằng với áp suất $\left(\frac{\partial K_a}{\partial p}\right)_T = 0$. Điều đó có nghĩa là hằng số cân

bằng phản ứng không phụ thuộc áp suất. Trường hợp tổng quát thì $\left(\frac{\partial K_a}{\partial p}\right)_T \neq$

0. Bởi vì với các phản ứng hoá học xảy ra trong điều kiện thực tế khi thay đổi áp suất sẽ gây ra biến đổi nhiệt độ. Vì vậy có thể thông qua nhiệt độ để xác định hằng số cân bằng. Theo phương trình Gibbs - Duhem ta có:

$$\Delta G_{p,T} = \Delta H_{p,T} + T \cdot \partial \left(\frac{\Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (\text{IV.39})$$

Với phản ứng ở trạng thái chuẩn thì khi cân bằng (khi $\Delta G_{p,T} = 0$) có thể viết:

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

Biết: $\Delta G^\circ = -RT \ln K_a \Rightarrow \Delta G^\circ/T = -R \ln K_a$

Vì vậy sau khi thay giá trị ΔG° vào phương trình trên ta có:

$$\frac{\partial}{\partial T} (-R \ln K_a) = - \frac{\Delta H}{T^2}$$

và: $\frac{\partial \ln K_a}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (\text{IV.40})$

Phương trình này gọi là phương trình Van't Hoff, nó cho biết quan hệ phụ thuộc hằng số cân bằng của phản ứng vào nhiệt độ. Trong trường hợp entanpi phụ thuộc áp suất rất nhỏ, có thể coi phương trình Van't Hoff là phương trình phản ứng đẳng áp, trong đó thực chất chỉ có hiệu ứng nhiệt đẳng áp của phản ứng chứa trong phương trình:

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

Phương trình (IV.40) có ý nghĩa thực tế rất lớn vì nó có thể dùng để tính hằng số cân bằng đối với nhiều hệ khác nhau như: Cân bằng phản ứng đồng thể, phản ứng dị thể, cân bằng pha hệ một hoặc nhiều cấu tử không có phản ứng hoá học. Tuy nhiên khi tính toán đối với các hệ khác nhau phải lưu ý tới hiệu ứng nhiệt của quá trình. Với phản ứng tiến hành ở trạng thái chuẩn thì ΔH là hiệu ứng nhiệt kìm hãm quá trình, còn với quá trình chuyển pha thì ΔH là hiệu ứng nhiệt chuyển pha cân bằng hay nhiệt chuyển pha. Bởi vì khi chuyển từ trạng thái chuẩn đến trạng thái thực thì hiệu ứng nhiệt không bị

ảnh hưởng. Theo phương trình Van't Hoff, khi tăng nhiệt độ hằng số cân bằng tăng đối với các quá trình xảy ra có thu nhiệt ($\Delta H^\circ > 0$), với phản ứng chuẩn phát nhiệt ($\Delta H^\circ < 0$) thì K_a tăng khi nhiệt độ giảm. Do đó theo nguyên lý cân bằng của Lơ Satôliê thì sự chuyển dịch cân bằng dưới tác dụng của nhiệt độ hoàn toàn được xác định bằng hiệu ứng nhiệt của phản ứng. Vì vậy để tính toán trực tiếp hằng số cân bằng theo nhiệt độ phải tính được hiệu ứng nhiệt. Do đó có thể tính hằng số cân bằng theo phương pháp gần đúng và phương pháp chính xác.

1. Phương pháp gần đúng xác định hằng số cân bằng

Trong trường hợp tính gần đúng ta coi $\Delta H = \text{const}$. Khi đó từ phương trình Van't Hoff có thể tính được tích phân dưới dạng:

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

$$\ln K_a = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const} \quad \text{hay} \quad \lg K_a = \frac{A}{T} + B \quad (\text{IV.41})$$

trong đó A và B là hằng số, $A = \frac{\Delta H}{2,303 \times 1,987} = \frac{\Delta H}{4,576}$

Nếu biết hiệu ứng nhiệt và hằng số cân bằng ở một nhiệt độ thì có thể dựa vào (IV.41) để tính hằng số cân bằng ở bất kỳ nhiệt độ khảo sát nào. Cũng có thể dựa vào giá trị hằng số cân bằng ở hai nhiệt độ khác nhau $(K_a)_{T_1}$ và $(K_a)_{T_2}$ để tính giá trị trung bình của hiệu ứng nhiệt phản ứng xảy ra trong khoảng nhiệt độ khảo sát đó theo phương trình:

$$\lg \frac{(K_a)_{T_2}}{(K_a)_{T_1}} = \frac{\Delta H}{4,576} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Nếu biết năng lượng Gibbs chuẩn ΔG° và hiệu ứng nhiệt của phản ứng thì có thể tính hằng số cân bằng theo công thức:

$$\lg(K_a)_T = 0,000733 (\Delta H_{298}^\circ - \Delta G_{298}^\circ) - \frac{\Delta H_{298}^\circ}{4,576 T}$$

Phương trình trên cho phép đánh giá khả năng xảy ra phản ứng nếu biết được số liệu nhiệt động chuẩn ở 25°C .

Phương pháp gần đúng tính hằng số cân bằng cho kết quả chính xác chỉ khi phản ứng thực hiện ở nhiệt độ thấp. Khi nhiệt độ cao kết quả tính toán không tin cậy được vì quan hệ phụ thuộc ΔH và nhiệt độ không phải theo quy luật đường thẳng. Muốn có được giá trị tính toán chính xác phải tìm quy luật phụ thuộc của ΔH với nhiệt độ.

2. Phương pháp chính xác xác định hằng số cân bằng

Trong trường hợp tính chính xác giá trị hằng số cân bằng của phản ứng thì khi tích phân phương trình Van't Hoff phải kể đến quan hệ phụ thuộc ΔH vào nhiệt độ: $\Delta H = \varphi(T)$. Vì vậy tích phân phương trình Van' Hoff có dạng:

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

Biết: $d\Delta H = \Delta C_p dT$ hay $\Delta H = \int \Delta C_p dT + A^\circ$

trong đó: $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 - \Delta c'T^{-2}$

Vì vậy tích phân hai vế ta có biểu thức:

$$\ln K_a = \frac{1}{R} \int \frac{dT}{T^2} \int \Delta C_p dT + J'$$

hay $\ln K_a = -\frac{A^\circ}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2 + \frac{\Delta c'}{2R} T^{-2} + J'$ (1)

hay $\lg K_a = -\frac{A^\circ}{4,576 T} + \frac{\Delta a}{1,987} \lg T + \frac{\Delta b}{9,15} T + \frac{\Delta c}{27,45} T^2 + \frac{\Delta c'}{9,15} T^{-2} + J'$

(nếu $R = 1,987$).

Trong đó hằng số tích phân A° và J' có thể tìm được khi biết một giá trị K và ΔH của phản ứng ở bất kỳ nhiệt độ nào.

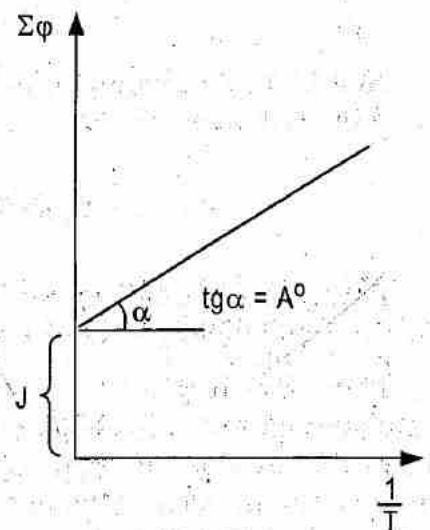
$$\Delta G^\circ = A^\circ - \int \frac{dT}{T} \cdot \int \Delta C_p dT + J' \tag{2}$$

Để tính ΔG° cũng như tính hằng số cân bằng ở bất kỳ nhiệt độ nào cần phải biết:

- Phụ thuộc nhiệt dung vào nhiệt độ của các chất trong phản ứng.
- Biết một giá trị ΔH .
- Biết một giá trị K_a hay ΔG° ở một nhiệt độ.

Hai điều kiện đầu để xác định hằng số tích phân A° trong phương trình, điều kiện thứ 3 để tính hằng số tích phân J' .

Tính toán sẽ đơn giản nếu dùng các giá trị chuẩn ΔG_{298}° trong các bảng số liệu nhiệt động. Cũng có thể tìm hằng số tích phân trong các phương trình trên bằng cách thay



Hình IV.4

giá trị của K_a hay ΔG^0 ở hai nhiệt độ rồi giải đồng thời phương trình (1), (2) có thể tìm được hằng số tích phân A^0 và J .

Ngoài ra nếu biết một giá trị hằng số cân bằng K_a ứng với các nhiệt độ khác nhau có thể dùng phương pháp đồ thị để xác định A^0 và J .

Muốn vậy ta chuyển tất cả các số hạng đã biết về một vế gọi là hàm tổng $\Sigma\varphi$ còn các hằng số tích phân A^0 và J về một phía của hàm tổng.

Từ phương trình (1) có thể viết:

$$\begin{aligned}\Sigma\varphi &= -4,576 \lg K_a + 2,303 \Delta a \lg T + \frac{1}{2} \Delta b T + \frac{1}{6} \Delta c T^2 + \frac{1}{2} \Delta c' T^{-2} \\ \Sigma\varphi &= A^0 T^{-1} + J\end{aligned}\quad (IV.43)$$

Như vậy có quan hệ hàm tổng $\Sigma\varphi = A^0 T^{-1} + J$ là quan hệ đường thẳng. Nếu vẽ đồ thị theo quan hệ $\Sigma\varphi = f\left(\frac{1}{T}\right)$ sẽ được đường thẳng (hình IV.4). Hệ số góc của đường thẳng cho biết giá trị hằng số tích phân A^0 còn đoạn cắt trục tung với đường thẳng của hàm tổng cho biết hằng số tích phân J .

IV.2.3.2. Phương pháp gián tiếp xác định hằng số cân bằng

Phương pháp trực tiếp xác định hằng số cân bằng đòi hỏi nhiều thời gian để tính toán và phải biết một số số liệu ban đầu chính xác thì mới cho kết quả chính xác. Ví dụ phải biết quan hệ phụ thuộc nhiệt dung vào nhiệt độ, một giá trị ΔH và K_a ở một nhiệt độ nào đó hay nhiều giá trị K_a ở các nhiệt độ khác nhau. Chỉ khi đó mới có đủ điều kiện giải tích phân.

Phương pháp gián tiếp tính hằng số cân bằng có thể dựa vào số liệu ở trạng thái chuẩn của các chất đã biết rõ cơ cấu phản ứng hoặc dựa vào các giá trị nhiệt động ở $0^\circ K$.

IV.2.3.3. Các phương pháp khác xác định hằng số cân bằng

Ngoài ra cũng có thể dựa vào bảng số liệu đã thu được khi nghiên cứu quang phổ các chất ở trạng thái khí với các dạng chuyển động khác nhau của phân tử để tính hằng số cân bằng.

1. Tính cân bằng theo thế đẳng áp chuẩn

Với các phản ứng phức tạp rất lâu đạt cân bằng ta có thể dựa vào thế đẳng áp chuẩn (còn gọi là năng lượng Gibbs tiêu chuẩn). Bởi vì thế đẳng áp biến đổi ứng với mỗi áp suất và nhiệt độ, khi phản ứng đạt cân bằng thì biến thiên thế đẳng áp của quá trình phải bằng 0. Nếu áp suất chọn là 1 at và nhiệt độ nghiên cứu lấy $25^\circ C$ thì biến thiên thế đẳng áp ở điều kiện đó gọi là

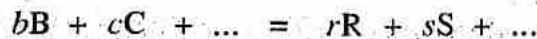
thế đẳng áp chuẩn ΔG_{298}° . Thực chất ΔG_{298}° là biến đổi năng lượng Gibbs quan sát được trong điều kiện đẳng nhiệt và các chất tham gia phản ứng cũng như các chất tạo thành sau phản ứng xảy ra trong điều kiện áp suất của mỗi chất bằng 1at (chính xác ở điều kiện hoạt động của nó bằng 1) ở nhiệt độ 25°C . Nếu các chất chứa trong hỗn hợp hay trong dung dịch thì khi đó phải dùng nồng độ chuẩn ứng với điều kiện phản ứng xảy ra ở 25°C và nồng độ của các chất luôn luôn bằng 1.

Nếu chất phản ứng ở dạng khí thực có thế đẳng áp chuẩn khác xa so với khí lý tưởng thì khi tính trạng thái chuẩn của khí thực phải thêm hệ số bổ sung.

Nếu các chất phản ứng ở dạng ion thì ΔG_{298}° ở trạng thái chuẩn tính theo giá trị của nó đã so với giá trị ion hydro với điều kiện thế đẳng áp chuẩn của hydro bằng 0.

Khi tính toán cân bằng theo thế đẳng áp chuẩn cần phải biết đặc điểm phản ứng xảy ra ở trạng thái khác nhau để sử dụng giá trị ΔG_{298}° ứng với các trạng thái đó. Bởi vì biến đổi giá trị ΔG_{298}° (hay ΔG_T°) liên quan trực tiếp với hằng số cân bằng và bản chất của các chất. Với các phản ứng xảy ra ở nhiệt độ cao hơn 25°C , không thể ngoại suy giá trị ΔG° tùy tiện ở nhiệt độ cao được. Vì vậy các phản ứng tổng hợp ở nhiệt độ chuẩn chỉ là giả thuyết. Tuy là giả thuyết nhưng không gây trở ngại để tính biến thiên thế đẳng áp ΔG_{298}° bởi vì biến đổi năng lượng Gibbs không phụ thuộc đường đi quá trình. Chỉ cần khi tính với các chất không bền vững ở nhiệt độ chuẩn thì phải bổ sung hệ số cho nhiệt độ và áp suất cùng với các quá trình chuyển pha khác. Trên cơ sở đó có thể dùng thế đẳng áp chuẩn để tính cân bằng. Giá trị ΔG_{298}° đối với mỗi quá trình có thể tính theo quy tắc như tính với entanpi (hiệu ứng nhiệt) nhưng với điều kiện tất cả các chất trong phản ứng phải ở cùng nhiệt độ, áp suất và trạng thái.

Ví dụ cho phản ứng:



$$\Delta G_T^{\circ} = [r(\Delta G_R^{\circ})_T + s(\Delta G_S^{\circ})_T + \dots] - [b(\Delta G_B^{\circ})_T + c(\Delta G_C^{\circ})_T + \dots]$$

Khi cân bằng, theo phương trình liên hệ giữa hằng số cân bằng với thế đẳng áp chuẩn ta có thể viết:

$$-\Delta G_i^{\circ} = RT \ln(K_a)_i$$

trong đó ΔG_i° và $(K_a)_i$ là thế đẳng áp và hằng số cân bằng của các phản ứng tạo thành các hợp chất từ các đơn chất.

Cũng có thể tính tương tự với các phản ứng ở bất kỳ nhiệt độ T nào có các giá trị ΔG_T° và K_T của các chất ứng với nhiệt độ đó.

Phương pháp tính cân bằng theo thế đẳng áp chuẩn cho phép xác định hằng số cân bằng đối với các phản ứng chưa thể tiến hành thực nghiệm được. Kết quả tính toán có độ chính xác cao cho nên có thể dùng phương pháp gián tiếp kiểm tra các số liệu đã chọn và kết quả tính cân bằng các phương pháp khác khi nghiên cứu cân bằng của phản ứng.

2. Tính cân bằng theo số liệu nhiệt động tuyệt đối

Khi nghiên cứu định luật thứ ba của nhiệt động, nhiều tác giả đã chứng minh rằng, một số tính chất nhiệt động: (G , H , C_p , C_v ...) ở không độ tuyệt đối trở thành hàm của nhiệt độ và chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ. Vì vậy có thể đưa vào biểu thức sau đây để tính cân bằng khi biết số liệu ở $0^\circ K$:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \cdot \Delta S_T^\circ$$

Vấn đề chủ yếu ở đây là tính ΔH_T° và ΔS_T° từ $0^\circ K$ tới $T^\circ K$. Như vậy chỉ cần số liệu về nhiệt cũng có thể xác định được cân bằng. Trường hợp phản ứng xảy ra ở điều kiện chuẩn ta sẽ có ΔH_{298}° , ΔS_{298}° và tính toán sẽ đơn giản theo công thức:

$$\lg K = -\frac{\Delta G^\circ}{2,303 RT}$$

Khi đó tính toán ΔG_{298}° phù hợp với cả giá trị entanpi ở trạng thái chuẩn lấy từ bảng số liệu nhiệt động. Trong trường hợp không có số liệu chuẩn ta có thể đưa vào định luật thứ ba của nhiệt động để xác định cân bằng với các phản ứng cân nghiên cứu. Muốn vậy phải biết quy luật ΔH_T° và ΔS_T° biến đổi như thế nào từ $0^\circ K$ tới $T^\circ K$. Biết các chất phản ứng có thể biến đổi trạng thái khi biến đổi nhiệt độ từ $0^\circ K$ tới nhiệt độ phản ứng. Vì vậy entanpi và entropi của chúng phải kể đến năng lượng biến đổi pha và biến đổi theo trạng thái. Entanpi của mỗi chất từ $0^\circ K$ tới $T^\circ K$ được ký hiệu $H_T^\circ - H_0^\circ$ và xác định theo phương trình:

$$H_T^\circ - H_0^\circ = \sum \int_0^T C_p dT + \sum \Delta H_{ch.ph}$$

Hiệu ứng nhiệt giả thuyết ở $0^\circ K$ xác định theo công thức:

$$\Delta H_0^\circ = \Delta H_T^\circ - \Delta(H_T^\circ - H_0^\circ)$$

$H_T^\circ - H_0^\circ$ - entanpi tuyệt đối;

ΔH_0° - hiệu ứng nhiệt ở $0^\circ K$;

ΔH_T° - hiệu ứng nhiệt ở $T^\circ K$.

Phương pháp tính như vậy gọi là tính theo giá trị tuyệt đối, entropi của mỗi chất biến đổi từ $0^\circ K$ đến $T^\circ K$ cũng được xác định theo phương trình có dạng tương tự:

$$S_T^\circ - S_0^\circ = \sum \int \frac{C_p}{T} dT + \sum \frac{\Delta H_{ch.ph}}{T_{ch.ph}}$$

trong đó $\Delta H_{ch.ph}$ biến đổi entanpi và nhiệt độ chuyển pha của mỗi chất tham gia phản ứng.

Theo định luật thứ ba nhiệt động thì ở gần độ không tuyệt đối entropi của mỗi chất bằng không: $\Delta S_0^\circ = 0$, bởi vì khi đó xác suất nhiệt động có giá trị cực tiểu ($\omega = 1$), các ion đều ở góc của mạng tinh thể, độ hỗn loạn của mạng tinh thể nhỏ. Vì vậy giá trị entropi tuyệt đối $\Delta S_T^\circ - \Delta S_0^\circ$ của các chất biến đổi từ $0^\circ K$ tới $T^\circ K$ có thể viết dưới dạng:

$$\Delta S_T^\circ = S_T^\circ = \sum \int \frac{C_p}{T} dT + \sum \frac{\Delta H_{ch.ph}}{T_{ch.ph}}$$

Trên cơ sở entanpi và entropi tuyệt đối ta có thể xác định hằng số cân bằng K_a theo số liệu nhiệt động ở $0^\circ K$:

$$\lg K_a = \frac{1}{4,576} \left[\Delta S_T^\circ - \frac{\Delta(H_T^\circ - H_0^\circ)}{T} - \frac{\Delta H_0^\circ}{T} \right]$$

Tính toán cân bằng theo số liệu nhiệt động ở $0^\circ K$ cho phép kiểm tra số liệu tính toán thực nghiệm có phù hợp với tính toán lý thuyết không. Đối với các chất kết tinh nguyên chất, tính theo giá trị entropi tuyệt đối cho kết quả phù hợp với thực nghiệm (tính theo định luật thứ ba nhiệt động). Độ chính xác của phương pháp phụ thuộc rất nhiều vào độ chính xác của hiệu ứng nhiệt phản ứng ΔH_0° . Vì rất khó thực hiện phản ứng ở nhiệt độ $0^\circ K$ cho nên không thể tính được giá trị hiệu ứng nhiệt đúng ở nhiệt độ đó. Vì vậy tính cân bằng theo giá trị nhiệt động tuyệt đối thường dùng phương pháp gần đúng và đưa vào số liệu chuẩn của chúng dựa trên các phương trình sau:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ + T \Delta S_T^\circ$$

Nếu tính qua số liệu chuẩn, ta có thể viết:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta G_{298}^\circ + \Delta H_{298}^\circ - T \cdot \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \cdot \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

Biết: $\Delta G_{298}^\circ = RT \int_{298}^T \frac{\Delta H}{RT^2} dT = T \int_{298}^T \frac{\Delta H}{T^2} dT - \int_{298}^T \Delta C_p dT$

Vì vậy: $\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \cdot \Delta S_{298}^\circ - T \cdot \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT$

Nếu quan hệ phụ thuộc của C_p vào T đã biết đối với tất cả các chất trong khoảng nhiệt độ tương đối rộng thì tính toán theo công thức trên không khó khăn, bởi vì giá trị chuẩn ΔS_{298}° , ΔH_{298}° có thể tra trong bảng. Phương pháp này không áp dụng được với các chất chưa được nghiên cứu hoặc ở nhiệt độ cao. Trong trường hợp này nên dùng một số phương pháp gần đúng sau để tính cân bằng:

- Phương pháp gần đúng thứ nhất

Khi công nhận $\Delta C_p = 0$ thì phương trình có dạng:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \cdot \Delta S_{298}^\circ$$

$$\lg K_a = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{4,576 T} + \frac{\Delta S_{298}^\circ}{4,576} \quad (\text{IV.47})$$

Phương pháp này cho kết quả gần đúng với đa số các phản ứng quan trọng tiến hành ở nhiệt độ thấp hơn $500 + 600^\circ\text{K}$ và có thể dùng để tính hằng số cân bằng của phản ứng khi không có số liệu thực nghiệm chính xác. Độ chính xác của phương pháp này phụ thuộc độ chính xác của ΔH_{298}° và ΔS_{298}° .

- Phương pháp gần đúng thứ hai

Khi biến thiên entanpi và entropi phụ thuộc nhiệt độ và coi $(\Delta C_p)_{298} = \text{const}$ thì dùng công thức sau để tính cân bằng:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \cdot \Delta S_{298}^\circ - (\Delta C_p)_{298} T \cdot M_0$$

và

$$\lg K_a = \frac{\Delta H_{298}^\circ}{4,576 T} + \frac{\Delta S_{298}^\circ}{4,576} + \frac{(\Delta C_p)_{298}}{4,576} M_0 \quad (\text{IV.48})$$

Khi ΔC_p thay đổi theo nhiệt độ thì phương pháp gần đúng thứ hai cho kết quả kém chính xác hơn phương pháp gần đúng thứ nhất. Trong trường hợp này nên dùng giá trị nhiệt dung trung bình trong khoảng từ $298^{\circ}K$ đến $T^{\circ}K$. Sử dụng phương pháp gần đúng thứ hai chỉ có ý nghĩa khi sai số của giá trị $(\Delta C_p)_{298} \cdot T \cdot M_0$ lớn hơn sai số ΔH_{298}° và ΔS_{298}° đối với phản ứng nghiên cứu. Bởi vì khi $\Delta S > \Delta C_p$ thì năng lượng Gipse ΔS_{298}° của phản ứng phụ thuộc nhiệt độ nhiều hơn hiệu ứng nhiệt. Nếu biết nhiệt dung trung bình trong khoảng $T_1 - T$ thì tính toán có thể dùng công thức:

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{T_1}^{\circ} - \Delta S_{T_1}^{\circ} - \Delta C_p(T - T_1) - T \ln \frac{T}{T_1}$$

Bảng IV.2. Giá trị các hàm số theo nhiệt độ

T, °K	M ₀	M ₁ · 10 ⁻³	M ₂ · 10 ⁻⁶	M ₋₂ · 10 ⁵
400	0,0392	0,0013	0,0043	0,0364
500	0,1133	0,0147	0,0149	0,0916
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423
700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853
800	0,3579	0,1374	0,0733	0,2213
900	0,4361	0,2002	0,1004	0,2521
1000	0,5088	0,2463	0,1134	0,2783
1100	0,5765	0,2922	0,1652	0,2988
1200	0,6410	0,3389	0,2029	0,3176
1400	0,7595	0,3860	0,2440	0,3340
1500	0,8141	0,4814	0,3362	0,3483
1600	0,8665	0,5296	0,3877	0,3723
1700	0,9162	0,6265	0,4424	0,3824
1800	0,9635	0,6752	0,5005	0,3915
1900	1,0090	0,7240	0,5619	0,3998
2000	1,0525	0,7240	0,6265	0,4072

• Phương pháp gần đúng thứ ba

Khi cần có kết quả chính xác hơn ta dùng phương pháp gần đúng lần thứ ba gọi là phương pháp Tromkin - Svacman đưa ra dưới dạng tổng quát sau:

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{298}^{\circ} - (M_0 \Delta a + M_1 \Delta b + M_2 \Delta c + M_{-2} \Delta c') \quad (IV.49)$$

trong đó M_0, M_1, M_2, M_{-2} là các hằng số nhiệt độ, có thể tính theo công thức sau:

$$M_0 = \ln \frac{T}{298,2} - 1 + \frac{298,2}{T}$$

$$M_n = \frac{T^n}{(n+1)n} + \frac{298,2^{n+1}}{(n+1)T} + \frac{298,2^n}{n}$$

trong đó n là chỉ số của hằng số M_i ; $i = 1$ thì $n = 1$; $i = 2$ thì $n = 2$.

Cũng có thể sử dụng các giá trị M_i có sẵn trong các bảng số liệu như bảng IV.2.

Phương pháp cho phép tìm được quan hệ $\Delta G_T^0 = \varphi(T)$ dễ dàng, ngoài ra khi có các số liệu về ΔG_T^0 hay K_a ở các nhiệt độ khác nhau có thể xác định được ΔH_{298}^0 và ΔS_{298}^0 . Muốn vậy xây dựng đồ thị $1/T$ trục hoành và $\Delta G^0/T + M_0 \Delta C_p$ ta sẽ được đường thẳng. Độ dốc của đường thẳng đó cho biết giá trị ΔH_{298}^0 , còn giao tuyến của đường thẳng với trục tung cho biết giá trị ΔS_{298}^0 .

3. Tính cân bằng theo bảng số liệu (số liệu quang phổ)

Thực chất đây là phương pháp tính cân bằng dựa vào các số liệu quang phổ thu được khi nghiên cứu nhiệt động thống kê. Khi nghiên cứu quang phổ phân tử dựa trên lý thuyết động học cho phép xác định trực tiếp giá trị nhiệt động tuyệt đối và tính được cân bằng của phản ứng. Cơ sở phương pháp quang phổ coi tổng năng lượng các phân tử ở trạng thái khí có thể phân thành năng lượng dao động, tịnh tiến và năng lượng nội phân tử. Trong đó năng lượng nội phân tử bao gồm năng lượng phân tử quanh xung quanh trọng tâm; năng lượng dao động của nguyên tử hay nhóm nguyên tử trong phân tử; năng lượng kích động điện tử; năng lượng đối xứng mômen từ (năng lượng hạt nhân) của các nguyên tử trong điện trường gọi là năng lượng không (năng lượng ở $T = 0^0K$). Mức độ phân bố các dạng năng lượng trong phân tử có thể ghi lại bằng các quang phổ của chúng. Vì vậy có số liệu quang phổ có thể dễ dàng tính được tính chất nhiệt động của phân tử. Tính chất nhiệt động của các chất khí có thể do mức độ tự do tịnh tiến và mức độ tự do nội phân tử gây ra khi chuyển động. Tính chất nhiệt động do mức độ năng lượng tự do khác nhau gây ra đều được thể hiện qua năng lượng tự do Gibbs so với giá trị năng lượng ở 0^0K . Bởi vì ở nhiệt độ đó thì các tính chất nhiệt động như U_0^0, H_0^0, \dots không phụ thuộc áp suất và thể tích. Vì vậy có thể tính hiệu năng lượng Gibbs với entanpi hay nội năng của phân tử ở điều kiện 0^0K sẽ có được các giá trị nhiệt động tuyệt đối.

Tính chất nhiệt động do mức độ tự do chuyển động tịnh tiến gây ra có thể xác định theo phương trình sau:

$$\text{Biết: } G = U + pV - TS$$

$$G = H - TS \quad (\text{IV.50a})$$

$$\text{Từ (IV.50a) suy ra: } -TS = G - H$$

Do ở 0°K , tính chất nhiệt động U_0° , H_0° ... không phụ thuộc p và V nên ta có thể rút ra:

$$(G^\circ - H_0^\circ)_{TT} = (G_0 - U_0^\circ)_{TT} = -TS^\circ$$

$$\text{hay: } \left(\frac{G^\circ - U_0^\circ}{T} \right)_{TT} = \left(\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T} \right)_{TT} = -6,8635 \lg M - 11,4391 \lg T + 5,293$$

Tính chất nhiệt động do mức độ tự do nội phân tử gây ra được xác định tương tự bằng phương trình:

$$\left(\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T} \right)_{n.ph} = \left(\frac{F^\circ - H_0^\circ}{T} \right)_{n.ph}$$

Như vậy nếu biết được giá trị nhiệt động tuyệt đối của các dạng chuyển động trong phân tử có thể dễ dàng tính được cân bằng của phản ứng. Khi chụp quang phổ xác định được mức độ năng lượng của các dạng chuyển động trong phân tử, kết quả ghi lại thành các bảng số liệu đối với các chất

khí dưới dạng $\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T}$ theo nhiệt độ. Nội năng phân tử ở điều kiện 0°K bằng tổng nội năng phân tử các dạng chuyển động riêng biệt còn entanpi ở 0°K là H_0° bằng tổng nội năng của phản ứng với mỗi nhiệt độ xác định.

Do đó khi tính cân bằng với các phản ứng chuẩn giả thuyết tiến hành ở $p = 1 \text{ at}$ và 0°K có thể dựa vào tổng nội năng của chúng bằng biến thiên entanpi: $\Delta U_0^\circ - \Delta H_0^\circ$.

Từ đó có thể tính được năng lượng Gibbs qua entanpi của phản ứng theo công thức biến đổi sau:

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ - \Delta H_0^\circ + \Delta H_0^\circ$$

$$\text{hay: } \frac{\Delta G^\circ}{T} = \Delta \left(\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^\circ}{T}$$

$$\text{Từ đó suy ra: } R \ln K_a = - \left[\Delta \left(\frac{G^\circ - H^\circ}{T} \right) + \frac{\Delta H^\circ}{T} \right] \quad (\text{IV.50b})$$

Các giá trị $\frac{G^\circ - H^\circ}{T}$ lập thành các bảng số liệu quang phổ thu được, từ đó tính toán theo các công thức ứng với mỗi dạng chuyển động của nguyên tử trong phân tử. Ví dụ:

- Chuyển động tịnh tiến xác định theo công thức sau:

$$\left(\frac{G^\circ - H^\circ}{T} \right)_{\text{TT}} = - 6,8635 \lg M - 11,4391 \lg T + 5,293 \quad (\text{IV.51})$$

trong đó M là trọng lượng của nguyên tử.

- Chuyển động dao động:

$$\left(\frac{G^\circ - H^\circ}{T} \right)_{\text{đđ}} = R \sum \ln(1 - e^{-\theta/T}) \quad (\text{IV.52})$$

trong đó:

$$\theta = hv/k;$$

v - tần số dao động;

h - hằng số Planck;

k - hằng số Boltzmann.

- Chuyển động quay:

Chuyển động quay phụ thuộc đặc điểm cấu tạo của các phân tử khí và có các giá trị năng lượng quay khác nhau:

Với khí hai nguyên tử và đa nguyên tử mạch thẳng thì:

$$\left(\frac{G^\circ - H^\circ}{T} \right)_{\eta} = - R \ln T - R \ln J + R \ln \sigma + 174,308$$

Với khí nhiều nguyên tử cấu tạo mạch nhánh hay vòng thì:

$$\left(\frac{G^\circ - H^\circ}{T} \right)_{\eta} = - \frac{3}{2} R \ln T - \frac{1}{2} R \ln (J_A J_B J_C) + R \ln \sigma^* \quad (\text{IV.53})$$

trong đó: σ^* - số chuyển động quay đối xứng;

J_A, J_B, J_C - momen quán tính của nhóm nguyên tử quay quanh trục A, B, C tương ứng.

Các giá trị σ^* và J có trong bảng IV.3.

Bảng IV.3. Các giá trị σ^* , J của một số chất khí

Khí	σ^*	J.10 ⁴⁰	Khí	σ^*	J.10 ⁴⁰
Br ₂	2	342,50	CO ₂	2	70,20
Cl ₂	2	113,50	COS	1	13,70
F ₂	2	27,80	CS ₂	2	24,70
H ₂	2	0,643	HCN	1	18,70
I ₂	2	741,50	H ₂ O	2	1,784
N ₂	2	13,84	H ₂ S	2	3,630
O ₂	2	19,23	N ₂ O	1	66,10
CO	1	14,43	SO ₂	2	42,50
CN	1	14,62	C ₂ H ₂	2	23,51
HBr	1	3,26	NH ₃	3	3,22
HCl	1	2,65	PH ₃	3	7,97
HF	1	1,35	CCl ₄	12	—
NO	1	16,51	CH ₄	12	5,30
OH	1	1,50	C ₂ H ₄	4	17,33
HI	1	4,31	C ₂ H ₆	18	14,70

Theo phương trình tính hằng số cân bằng theo số liệu quang phổ cần phải biết giá trị $(G^\circ - H^\circ)/T$ đối với tất cả các chất tham gia phản ứng và hiệu ứng nhiệt giả thuyết ΔH_0° đối với phản ứng của chất khí ở 0°K. Giá trị $(G^\circ - H^\circ)/T$ đã có và lập thành bảng số liệu trong bảng 15 Phụ lục 8. Đối với phân tử chỉ có một dạng thì giá trị ΔH_0° bao gồm năng lượng dao động, điện tử, năng lượng ở không độ tuyệt đối không thể xác định được. Tuy nhiên nếu nó tham gia phản ứng thì H_0° chuyển thành ΔH_0° có thể tính được nếu biết giá trị ΔH_T° và ΔS_T° của các chất phản ứng:

$$\Delta H_0^\circ = T \left[\Delta \left(-\frac{G^\circ - H^\circ}{T} \right) - \Delta S_T^\circ \right] + \Delta H_T^\circ \quad (\text{IV.54})$$

Từ đó có thể thành lập bảng số liệu bao gồm có giá trị ΔH_0° và $(G^\circ - H^\circ)_T/T$ phụ thuộc và nhiệt độ của các khí xác định (xem Phụ lục 8).

IV. 3. CÂN BẰNG TRONG DUNG DỊCH

IV.3.1. Hình thành dung dịch – Dung dịch và chất hoà tan

Trường hợp tổng quát, khi tạo thành dung dịch thì xảy ra biến đổi tính chất của dung môi và chất hoà tan. Sự biến đổi đó là do trong dung dịch có lực tác dụng giữa các phân tử gây ra:

Nhóm lực 1 gồm có lực tĩnh điện, lực Van der Waals, lực ion lưỡng cực (có tác dụng trong khoảng cách rất lớn).

Nhóm lực 2 gồm có lực liên kết, lực cho và nhận điện tử (tác dụng trong khoảng cách tương đối nhỏ).

Nhóm lực 1 là phổ biến đối với mọi chất vì nó liên quan đến tổng quá trình vật lý. Còn nhóm lực thứ 2 liên quan tới sự thay đổi lớp vỏ điện tử của các phân tử, nguyên tử và ion; lực đó do biến đổi hoá học gây ra. Theo các nhà vật lý thì sự tạo thành dung dịch là tổng sự chuyển động phân tử và liên kết tương tác của các hạt; theo các nhà hoá học về dung dịch thì sự hình thành dung dịch là do vai trò biến đổi sự tương tác giữa các hạt khác nhau trong dung dịch, lực tác dụng đó chỉ thuần tuý là do hoá học gây ra. Hiện tại coi dung dịch là hỗn hợp của các hợp chất hoá học không bền có thành phần xác định tồn tại dưới trạng thái phân ly từng phần. Nếu các quá trình xuất hiện do chất hoà tan vào dung môi để phân tán chất rắn hoà tan đó đều trong dung môi ta gọi là quá trình solvat hoá (chất rắn là các muối hoà tan) để tạo thành dung dịch. Sự xuất hiện hay phân rã một tập hợp nào đó trong dung dịch đều có cân bằng động giữa các hạt hay các phân tử. Do đó có thể coi dung dịch như hệ cân bằng đồng nhất có sự tác dụng tương tác của các hạt dưới mọi hình thức để hướng tới giá trị thế đẳng áp cực đại.

Khi thay đổi nồng độ chất hoà tan trong dung môi sẽ làm thay đổi lực tương tác giữa các hạt trong dung dịch, do đó làm thay đổi cấu trúc của dung dịch. Đặc biệt khi nồng độ chất hoà tan cao, tính chất phức tạp của dung dịch càng lớn. Do vậy trong tương lai gần đây lý thuyết hiện đại về dung dịch sẽ được sáng tỏ. Bản chất dung môi và chất hoà tan trong dung dịch tác động lẫn nhau như thế nào? Một trong những dấu hiệu biến đổi tính chất khi tạo thành dung dịch là thay đổi cấu trúc của chất đã chuyển vào thành dung dịch. Do sự biến đổi đó làm thay đổi tính chất của dung dịch. Các thông số nhiệt động thể hiện sự biến đổi khi tạo dung dịch là entanpi ΔH và hiệu ứng biến đổi thể tích ΔV khi hoà tan.

Nếu dung dịch tạo thành hấp thụ nhiệt thì $\Delta H > 0$, quá trình hoà tan chất rắn tự xảy ra khi $\Delta S > 0$. Như vậy muốn cho quá trình hoà tan tự xảy ra được trong trường hợp này thì ΔS phải lớn hơn ΔH để $\Delta G < 0$ theo phương trình $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Nếu quá trình hoà tan toả nhiệt thì $\Delta H < 0$, như vậy có hai khả năng xảy ra: $\Delta S > 0$ và $\Delta S < 0$. Trường hợp $\Delta S > 0$ ít gặp hơn trường hợp $\Delta S < 0$ bởi vì lực tương tác trong dung dịch có ảnh hưởng lớn tới quá trình

tạo dung dịch, ΔH tạo dung dịch càng lớn thì độ ổn định về cấu tạo của dung dịch càng lớn. Thường quá trình hoà tan đều có kèm theo biến đổi trạng thái của hệ (ví dụ hoà tan tinh thể, chất khí vào chất lỏng). Vì vậy nhiệt hoà tan coi như tổng nhiệt biến đổi pha và nhiệt solvat hoá tương ứng:

$$\Delta H_{ht} = \Delta H_{dph} + \Delta H_s \quad (IV.55)$$

trong đó: ΔH_{ht} - nhiệt hoà tan;

ΔH_{dph} - nhiệt biến đổi pha;

ΔH_s - nhiệt solvat hoá.

Tương tự như vậy có thể viết biến đổi entropi của quá trình hoà tan.

$$\Delta S_{ht} = \Delta S_{dph} + \Delta S_s \quad (IV.56)$$

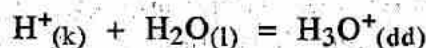
Đối với quá trình hoà tan các chất rắn trong chất lỏng do có sự phá huỷ mạng tinh thể nên $\Delta H_{dph} > 0$ và $\Delta S_{dph} > 0$.

Solvat hoá là quá trình toả nhiệt, $\Delta H < 0$, vì vậy nhiệt hoà tan có thể mang các dấu khác nhau. Quá trình solvat hoá làm ổn định trạng thái của hệ và làm giảm số hạt, do đó $\Delta S_s < 0$. Theo giá trị tuyệt đối thì ΔS_s có giá trị nhỏ, do đó entropi toàn bộ quá trình hoà tan vẫn tăng, nghĩa là $\Delta S_{ht} > 0$. Với dung dịch lý tưởng thì $\Delta H \approx 0$ và $\Delta S \approx 0$.

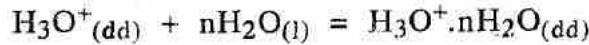
IV.3.2. Dung dịch điện giải

Với dung dịch điện giải có một số đặc điểm là có các hạt tích điện và mang các điện tích trái dấu nhau. Lực tương tác trong dung dịch điện giải là do lực tương tác giữa các ion và phân tử dung môi. Ngoài ra còn có thể có lực tĩnh điện do có sự chuyển điện tử từ ion vào phân tử dung môi tạo thành lớp điện tích phân chia giữa ion và vỏ solvat (khi nồng độ chất điện giải nhỏ cũng có thể do ảnh hưởng các hạt tích điện có thể tạo các đôi ion và các nhóm ion phức tạp đóng vai trò như ion và phân tử tương tác với nhau).

Vì vậy liên kết ion với phân tử dung môi có thể thực hiện bằng nhiều lực khác nhau bắt đầu từ lực phân ly yếu, lực liên kết hydro, lực tĩnh điện và lực cho nhận điện tử. Lực liên kết hoá trị và ion thuần túy không thể có được trong dung dịch. Vì vậy không thể gọi dung dịch là hợp chất hoá học được, mặc dù đôi khi lực liên kết giữa các cấu tử trong dung dịch có thể rất lớn. Các ion trong dung dịch có thể thay đổi chỗ với các phân tử nước (nếu dung môi là nước) từ tứ diện nọ sang tứ diện kia gọi là chuyển động vận chuyển, do đó làm cho dung dịch có tính dẫn điện, dẫn nhiệt và một số tính chất khác. Bởi vì hydrat hoá của ion hydro có tính đặc biệt, đầu tiên proton H^+ phản ứng hoá học với một phân tử nước để tạo ion hydroxyl:



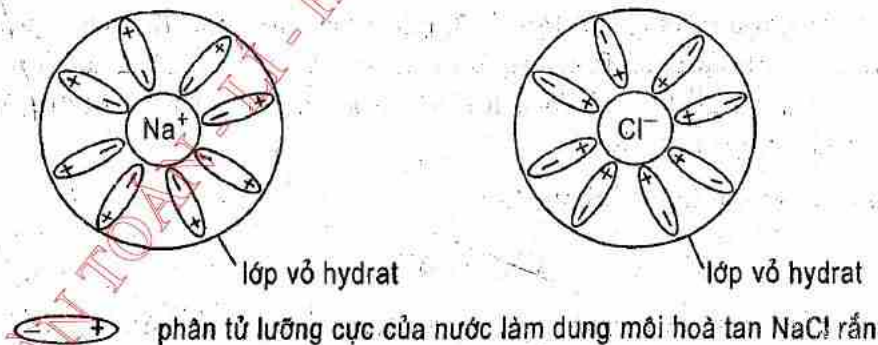
Sau đó hydrat hoá với một số phân tử nước:



Với mô hình như vậy có thể dùng nhiệt động để tính nhiệt hydrat hoá của ion hydro.

Người ta đã tính được nếu phân huỷ nước thành ion khí tự do của hydro cần năng lượng 405,5 kcal/mol, còn nhiệt hydrat ion nước là 392,2 kcal/mol. Như vậy nhiệt hydrat của ion rất lớn và gần bằng nhiệt phản ứng hoá học. Do đó có thể coi nước được hydrat hoá thành ion trong dung dịch khi có chất điện giải. Tính chất của dung dịch xác định bằng thành phần của ion hydrat hoá. Các ion hydrat hoá gồm các ion có cấu trúc với dung môi phân bố ở đó, số hạt có cấu trúc với dung môi trong lớp solvat gọi là số phối trí solvat. Đa số các cation có số phối trí 4, 6 hoặc 8, vì vậy ảnh hưởng của các ion tới các phân tử nước rất lớn. Các ion có thể tạo với phân tử nước vỏ hydrat thứ nhất, khi đó ion đưa vào dung môi có tác dụng liên kết với các phân tử dung môi tạo lớp xít chặt bao xung quanh ion. Do đó quá trình solvat hoá thường làm cho dung dịch bị ép lại. Khi tăng nồng độ chất điện giải trong dung dịch thì số phân tử của nước tự do bị giảm, nồng độ của nó bằng tổng số phối trí của cation và anion trong dung dịch làm cho các phân tử dung môi tự do còn lại ở trong dung dịch bị giảm và khi đó các ion cách xa nhau nhất, nồng độ đó là giới hạn solvat hoá. Khi tăng nồng độ chất hoà tan có sự tranh giành chiếm các phân tử dung môi trong dung dịch. Kết quả quá trình solvat làm thay đổi tính chất của ion bởi vì các lưỡng cực của phân tử nước gây biến dạng cấu tử đối với các ion, từ đó tạo ra hệ điện tử mới có mức năng lượng khác với mức năng lượng khi không bị kích động của ion.

Mô tả quá trình phân ly chất kết tinh thành các ion như sau:



Hình IV.5. Mô hình cấu tạo dung dịch điện giải

Trên lớp bề mặt của tinh thể sẽ hút các đầu tích điện ngược dấu với điện tích ion của phân tử lưỡng cực dung môi về phía các ion có điện tích trái

Biết được entanpi solvat hoá của các ion và năng lượng mạng tinh thể của chất điện giải thì có thể tính được nhiệt hoà tan.

Cường độ tác dụng của dung môi với ion phụ thuộc vào thế ion hoá I của các nguyên tử tạo thành ion. Vì vậy entanpi và entropi của quá trình solvat hoá liên quan đến thế ion hoá I. Biết ΔH_s và ΔS_s có thể tính được ΔG_s , tức là biết được khả năng solvat hoá. Ngoài ra cũng có thể tính ΔG_s theo công thức gần đúng Borna:

$$\Delta G_s = \frac{N(a.e)^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad (\text{IV.60})$$

trong đó: ϵ - độ thẩm điện môi của dung môi;
 N - số Avogadro;
 a - hoá trị ion solvat hoá;
 r - bán kính ion;
 e - điện tích của ion solvat hoá.

IV.3.3. Tính chất nhiệt động của dung dịch

IV.3.3.1. Đại lượng riêng phần

Dung dịch là hệ đồng thể chứa ít nhất hai chất nguyên chất. Với dung dịch có thành phần xác định thì tính chất biến đổi bên trong của nó là: thế tích, nội năng, entropi và entanpi sẽ là hàm của khối lượng chung được gọi là tính dung lượng của dung dịch. Tính chất lực gồm có nhiệt độ và áp suất. Nếu dung dịch là đồng pha, thành phần thay đổi thì tính chất dung lượng là hàm của tính chất lực và khối lượng của mỗi cấu tử riêng biệt. Do đó nếu gọi Z là tính chất chung dung lượng của dung dịch đồng thể thì:

$$Z = \varphi(p, T, N_i)$$

trong đó: p - áp suất tự chọn;
 T - nhiệt độ tự chọn;
 N_i - khối lượng mỗi cấu tử

Tập hợp các biến đổi riêng phần của tính dung lượng chung Z , do đó khi nghiên cứu tính chất biến đổi của Z tức là nghiên cứu tính chất biến đổi khối lượng của từng cấu tử i gây ra. Theo định nghĩa về vi phân toàn phần thì biến đổi chung của dung dịch liên quan đến biến đổi độc lập từng biến số độc lập và được xác định bằng phương trình:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T, N} dp + \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p, N} dT + \sum \left(\frac{\partial Z}{\partial N_i} \right)_{p, T, N_j} dN_i \quad (\text{IV.61})$$

$j \neq i$

Khi $p, T = \text{const}$ thì tính chất dung lượng của dung dịch chỉ còn phụ thuộc vào thành phần của nó. Khi bổ sung vào dung dịch một lượng chất nhất định thì thành phần của dung dịch thay đổi làm cho tính chất của dung dịch thay đổi và phụ thuộc khối lượng chất thêm vào. Nếu ta bổ sung như thế nào đó để tính chất của dung dịch chỉ thay đổi do cấu tử bổ sung gây ra, ví dụ như 1 mol cho vào thể tích dung dịch vô cùng lớn hoặc thể tích xác định chỉ thêm một lượng nhỏ chất bổ sung. Tính chất biến đổi đó ở điều kiện p và T không đổi gọi là đại lượng riêng phần:

$$\bar{Z} = \left(\frac{\partial Z}{\partial N_i} \right)_{p, T, N_j}$$

N_i - phần đơn vị mol;

$$\sum N_i = 1; N_j = N_i - 1$$

Nếu biến đổi do một phân tử chất gây ra gọi là biến đổi mol riêng phần vì đại lượng này không phụ thuộc thành phần và khối lượng của các cấu tử khác trong dung dịch.

IV.3.3.2. Phương trình cơ bản của đại lượng riêng phần

Biết phương trình chung có dạng:

$$(dZ)_{p, T} = \sum \left(\frac{\partial Z}{\partial N_i} \right)_{p, T, N_j} dN_i$$

hay:

$$(dZ)_{p, T} = \left(\frac{\partial Z}{\partial N_1} \right)_{p, T, N_j} dN_1 + \left(\frac{\partial Z}{\partial N_2} \right)_{p, T, N_j} dN_2 + \dots + \left(\frac{\partial Z}{\partial N_k} \right)_{p, T, N} dN_k$$

$$\text{hay } (dZ)_{p, T} = \bar{Z}_1 dN_1 + \bar{Z}_2 dN_2 + \dots + \bar{Z}_k dN_k \quad (\text{IV.62})$$

Đại lượng riêng phần phụ thuộc vào thành phần của dung dịch, nghĩa là được xác định bằng nồng độ $N_1, N_2, N_3 \dots N_k$.

Nếu ở điều kiện p, T không đổi và thành phần dung dịch cũng không đổi thì đại lượng riêng phần cũng không đổi do đó khi tích phân phương trình $(dZ)_{p, T}$ ở điều kiện khi $\bar{Z}_1 = \bar{Z}_2 = \dots = \text{const}$, có nghĩa bổ sung tất cả các cấu tử tương ứng với tỷ lệ của chúng ở dung dịch ban đầu. Khi đó giải tích phân ta được phương trình:

$$Z_{\text{tổng}} = N_1 \bar{Z}_1 + N_2 \bar{Z}_2 + \dots + N_k \bar{Z}_k \quad (\text{IV.63})$$

Nếu dung dịch thay đổi thành phần thì $\bar{Z}_1, \bar{Z}_2 \dots \bar{Z}_k$ cũng đổi, khi đó phải lấy vi phân cả \bar{Z}_i và N_i của Z ta có phương trình:

$$(dZ)_{p,T} = N_1 d\bar{Z}_1 + N_2 d\bar{Z}_2 + \dots + N_k d\bar{Z}_k + \bar{Z}_1 dN_1 + \bar{Z}_2 dN_2 + \dots + \bar{Z}_k dN_k \quad (IV.64)$$

Giải đồng thời (IV.62) và (IV.64) được:

$$\bar{Z}_1 dN_1 + \bar{Z}_2 dN_2 + \dots + \bar{Z}_k dN_k = N_1 d\bar{Z}_1 + N_2 d\bar{Z}_2 + \dots + N_k d\bar{Z}_k + \bar{Z}_1 dN_1 + \bar{Z}_2 dN_2 + \dots + \bar{Z}_k dN_k$$

hay
$$N_1 d\bar{Z}_1 + N_2 d\bar{Z}_2 + \dots + N_k d\bar{Z}_k = 0 \quad (IV.65)$$

Nếu cho n mol dung dịch thì được phương trình:

$$\left. \begin{aligned} n_1 d\bar{Z}_1 + n_2 d\bar{Z}_2 + \dots + n_k d\bar{Z}_k &= 0 \\ Z_{\text{tổng}} &= n_1 \bar{Z}_1 + n_2 \bar{Z}_2 + \dots + n_k \bar{Z}_k \end{aligned} \right\} \quad (IV.66)$$

Hệ phương trình (IV.66) gọi là phương trình cơ bản của đại lượng riêng phần. Từ phương trình cơ bản cho phép tích phân để tìm đại lượng phân tử riêng phần phụ thuộc vào thành phần các cấu tử khác.

IV.3.3.3. Phương pháp tính đại lượng phân tử riêng phần

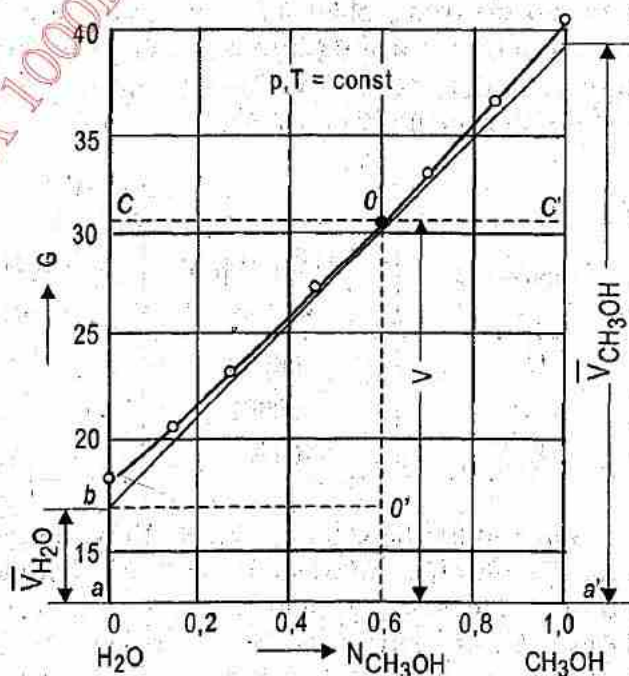
1. Phương pháp giải tích

Nếu biết quan hệ phụ thuộc $Z = \varphi(N_i)$ thì rất dễ xác định Z_i bằng cách tính vi phân theo N_i , sau đó thay N_i vào phương trình cơ bản sẽ tìm được giá trị Z_i đối với dung dịch có thành phần đã biết.

Phương pháp giải tích đòi hỏi phải biết quan hệ giữa thể tích và thành phần của dung dịch, song thể tích chất lỏng không mang tính chất cộng và tạo dung dịch có thể tích khác dung dịch lý tưởng. Do đó muốn có quan hệ phụ thuộc thành phần vào thể tích phải có các số liệu chính xác với các nồng độ nghiên cứu của dung dịch, tốn nhiều thời gian.

2. Phương pháp đồ thị

Nếu biết tính chất của dung dịch (ví dụ thể tích của dung dịch chứa cùng một lượng dung môi nhưng chứa lượng chất hoà tan n_2 khác



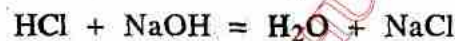
Hình IV.6. Xác định đại lượng riêng phần bằng đồ thị

nhau) thì ta có thể xây dựng đồ thị $\bar{V} - n_i$ sẽ được đường cong, ứng với giá trị n_i nào đó trên đường cong ví dụ tại điểm O ta vẽ tiếp tuyến với đường cong tại O, kéo dài tiếp tuyến đó về hai phía trục tung ứng với nồng độ cấu tử nguyên chất là H_2O và C_2H_5OH , giao điểm của tiếp tuyến với trục tung tương ứng sẽ là giá trị thể tích riêng phần cần tìm của dung dịch có thành phần ứng với điểm O đã chọn (hình IV.6).

IV.3.4. Các phản ứng ion trong dung dịch

Khí tạo mới liên kết giữa hai nguyên tử thì luôn luôn có kèm theo hiện tượng giảm entanpi. Ngược lại khi phá huỷ mới liên kết, entanpi luôn luôn tăng (quá trình thu nhiệt). Theo giá trị về dấu của hiệu ứng nhiệt phản ứng có thể xét về độ bền vững tương đối của mới liên kết các chất phản ứng và sản phẩm phản ứng.

Ví dụ cho các phản ứng trung hoà giữa axit với kiềm:

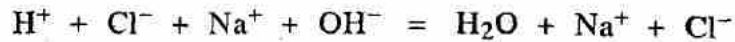


Các phản ứng này đều toả ra một lượng nhiệt như nhau nếu cùng tạo thành một phân tử nước. Sở dĩ như vậy là vì khi đó chỉ có phá huỷ mới liên kết H-Cl và H-OH còn các mới liên kết M-OH và M-Cl không bị phá (M - ion kim loại). Vì năng lượng của các mới liên kết M-OH và M-Cl rất khác nhau, do đó trong phản ứng trung hoà sẽ ra hiệu ứng nhiệt phản ứng khác nhau. Trong các trường hợp như trên hiệu ứng nhiệt phản ứng phụ thuộc vào nhiệt tạo thành M-OH và M-Cl của ba phản ứng trên, entanpi tạo các hợp chất đó như nhau (bảng IV.5).

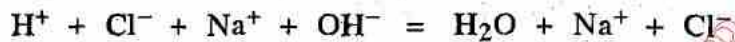
Bảng IV.5.

Kim loại M	$\Delta H_{f298}^{\circ} \text{MCl}_{\text{rắn}}$ cal/mol	$\Delta H_{\text{H}}^{\circ} \text{MOH}_{\text{rắn}}$ cal/mol	$\Delta H_{\text{fmax}}^{\circ} \text{MOH} - \text{MCl}$ cal/mol
Li	-96900	-116600	+19700
Na	-98600	-102300	+3700
K	-104200	-101800	-2400

Với các giá trị ở bảng IV.5 ta thấy, entanpi của phản ứng trung hoà trên đáng lẽ phải biến đổi nếu như nhiệt của hydroxyt và clorua kim loại tham gia vào phản ứng ở dạng phân tử. Vì vậy hiệu ứng nhiệt của các phản ứng trên không đổi, chỉ khi clorua và hydroxyt của các kim loại ở trong dung dịch dưới dạng các ion không kết hợp với nhau. Do quá trình trung hoà axit mạnh bằng kiềm mạnh được diễn tả bằng phản ứng của các ion sau:



Nếu nước cũng là chất điện giải mạnh thì sẽ không có quá trình trung hoà xảy ra và cũng không có hiệu ứng nhiệt. Trong phản ứng trung hoà có toả một lượng nhiệt lớn, các chất tham gia phản ứng đều là chất điện giải mạnh (ngoài nước). Như thế hiệu ứng nhiệt của phản ứng trung hoà tương ứng với hiệu ứng nhiệt của phản ứng hình thành nước từ các ion hydro và hydroxyl. Phản ứng trung hoà viết tổng quát như sau:

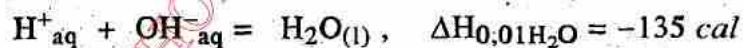


Biến đổi entanpi tạo thành nước từ các ion hydro và hydroxyl xác định rất đơn giản. Ví dụ biết lượng axit và kiềm trộn với nhau theo phương trình phản ứng (coi như phản ứng hoàn toàn), khi đó biến đổi nhiệt độ của dung dịch tạo thành sẽ cho phép tính được biến đổi entanpi của quá trình đó. Giả sử có 50 ml HCl 0,2N trộn với 50 ml NaOH 0,2N đo được nhiệt độ tăng lên 1,35°C. Coi nhiệt dung trong quá trình phản ứng của các chất ban đầu và sản phẩm phản ứng giống như của nước.

Biết trong 100 ml dung dịch nhiệt độ tăng lên 1,35°C, vậy tổng lượng nhiệt toả ra trong phản ứng với khối lượng dung dịch 100 ml sẽ là (coi tỷ trọng dung dịch và nhiệt dung đều bằng 1):

$$1,35 \times 100 = 135 \text{ cal}$$

Trong 1000 ml dung dịch có: $\frac{0,2 \times 50}{1000} = 0,01$ phân tử gam ion hydro phản ứng với 0,01 phân tử gam ion hydroxyl để tạo thành nước cùng với 0,01 phân tử ở trạng thái lỏng:



Do vậy tạo 1 phân tử nước cần: $\Delta H = -13.500 \text{ cal}$

Từ đó tính được entanpi tạo thành của phản ứng trung hoà:



Trong nhiệt động hoá học, bằng nhiều con đường khác nhau có thể xác định cùng một tính chất nhiệt động. Vì vậy ở đây cũng có thể dùng định luật Hess để tính entanpi của phản ứng trung hoà:

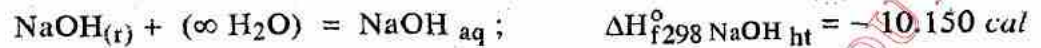
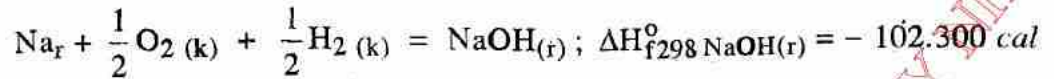


$$\Delta H_1 = \Delta H_{f298}^{\circ} \text{NaCl}_{aq} + \Delta H_{f298}^{\circ} \text{H}_2\text{O}_{(l)} - \Delta H_{f298}^{\circ} \text{HCl}_{aq} - \Delta H_{f298}^{\circ} \text{NaOH}_{aq}$$

Cần xác định entanpi tạo thành dung dịch kiềm, dung dịch axit và dung dịch muối natri clorua.

• Entanpi tạo dung dịch NaOH

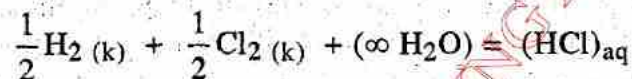
Entanpi tạo dung dịch là tổng số entanpi tạo thành hợp chất từ các nguyên tố và entanpi hoà tan hợp chất đó trong nước:



Tổng entanpi tạo dung dịch NaOH:

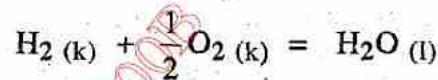
$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{f}298}^{\circ} (\text{NaOH})_{\text{aq}} &= \Delta H_{\text{f}298}^{\circ} (\text{NaOH})_{\text{r}} + \Delta H_{\text{f}298}^{\circ} (\text{NaOH})_{\text{ht}} \\ &= -102.300 - 10.150 \text{ cal} = -112.450 \text{ cal/mol} \end{aligned}$$

• Entanpi tạo dung dịch HCl



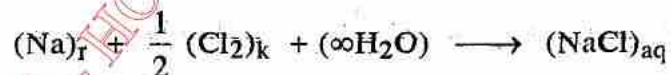
$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{f}298}^{\circ} (\text{HCl})_{\text{aq}} &= \Delta H_{\text{f}298}^{\circ} (\text{HCl})_{\text{k}} + \Delta H_{\text{f}298}^{\circ} (\text{HCl})_{\text{ht}} \\ &= -22.241 - 17.627 = -39.868 \text{ cal/mol} \end{aligned}$$

• Entanpi tạo thành nước ở trạng thái lỏng xác định theo nhiệt tạo thành nước từ các nguyên tố ở trạng thái chuẩn:



$$\Delta H_{\text{f}298}^{\circ} \text{H}_2\text{O} (\text{l}) = -68.300 \text{ cal}$$

• Entanpi tạo dung dịch NaCl



$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{f}298}^{\circ} (\text{NaCl})_{\text{aq}} &= \Delta H_{\text{f}298}^{\circ} (\text{NaCl})_{\text{r}} + \Delta H_{\text{f}298}^{\circ} (\text{NaCl})_{\text{ht}} \\ &= -98.600 + 1190 = -97.410 \text{ cal/mol} \end{aligned}$$

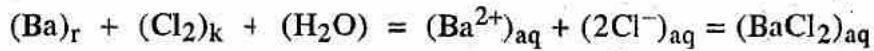
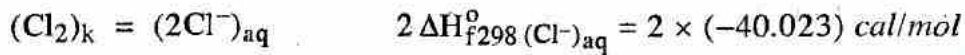
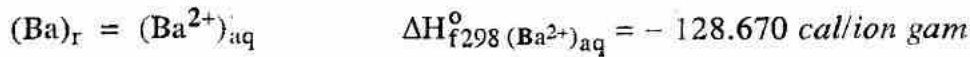
Như vậy nhiệt trung hoà của phản ứng trên bằng:

$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= \Delta H_{\text{NaCl}} + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta H_{\text{HCl}} - \Delta H_{\text{NaOH}} \\ &= -97.410 - 68.300 - (-39.868 - 112.450) \\ &= -13.392 \text{ cal/mol} \end{aligned}$$

So với phương pháp tính theo entanpi tạo thành của nước có nhỏ hơn một chút (theo mức -13.500 cal/mol).

Từ đó có thể kết luận entanpi tạo thành dung dịch các chất điện giải mạnh là tổng entanpi tạo thành các ion trong dung dịch.

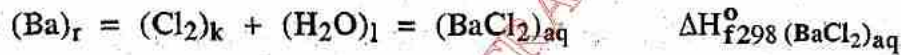
Ví dụ với dung dịch BaCl_2 :



$$\begin{aligned} \Delta H_{f298}^{\circ} (\text{BaCl}_2)_{\text{aq}} &= \Delta H_{f298}^{\circ} (\text{Ba}^{2+})_{\text{aq}} + \Delta H_{f298}^{\circ} (2\text{Cl}^-)_{\text{aq}} \\ &= -128.670 - 2 \times 40.023 = -208.716 \text{ cal/mol} \end{aligned}$$

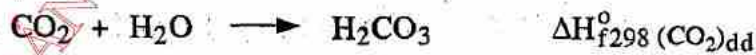
Nếu biết được entanpi hoà tan của chất thì cũng có thể dùng entanpi tạo dung dịch để tính entanpi tạo thành hợp chất từ các đơn chất.

Muốn vậy dùng entanpi tạo thành dung dịch vô cùng loãng trừ đi entanpi hoà tan sẽ được entanpi tạo thành hợp chất. Chúng ta biết entanpi hoà tan dễ dàng đo được bằng thực nghiệm cho nên có thể dựa vào cơ sở đó để tính entanpi tạo thành chất điện giải mạnh. Ví dụ:



$$\begin{aligned} \text{Vậy: } \Delta H_{f298}^{\circ} (\text{BaCl}_2)_r &= \Delta H_{f298}^{\circ} (\text{BaCl}_2)_{\text{aq}} - \Delta H_{f298}^{\circ} (\text{BaCl}_2)_{\text{ht}} \\ &= \Delta H_{f298}^{\circ} (\text{Ba}^{2+})_{\text{aq}} + \Delta H_{f298}^{\circ} (\text{Cl}^-)_{\text{aq}} - \Delta H_{f298}^{\circ} (\text{BaCl}_2)_{\text{ht}} \\ &= -128.670 - 2 \times 40.023 - (-2.450) = -206.266 \text{ cal/mol} \end{aligned}$$

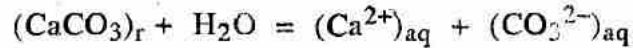
Đối với các chất khí hoà tan để tạo thành dung dịch điện giải yếu cũng có thể tính toán tương tự. Ví dụ:



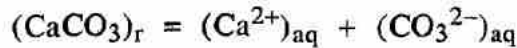
$$\begin{aligned} \Delta H_{f298}^{\circ} (\text{H}_2\text{CO}_3)_{\text{aq}} &= \Delta H_{f298}^{\circ} (\text{CO}_2)_{\text{aq}} + \Delta H_{f298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O})_l \\ &= -98.888 + (-68.300) = -167,188 \text{ cal/mol} \\ &\approx -167.200 \text{ cal/mol} \end{aligned}$$

Với các chất kém hoà tan trong nước, ví dụ CaCO_3 , thì trong dung dịch bão hoà nó sẽ thiết lập cân bằng $(\text{CaCO}_3)_r = (\text{CaCO}_3)_{\text{aq}}$. Muối canxi

carbonat hoà tan trong dung dịch phân ly hoàn toàn thành các ion:



Vì vậy cân bằng giữa tinh thể CaCO_3 với dung dịch bão hoà của nó có thể viết theo phản ứng ion:



Hằng số cân bằng của phản ứng này chính là tích số hoà tan của CaCO_3 , ký hiệu T_{CaCO_3} .

$$T_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

Tích tan của các chất có thể tính theo phương pháp phân tích hoá học (nếu nồng độ đủ lớn) hoặc theo sức điện động của pin nồng độ có hai nửa pin gồm dung dịch bão hoà muối kém hoà tan chưa biết nồng độ cation, còn nửa pin đã biết nồng độ chính xác của cation. Theo sức điện động của pin nồng độ, xác định được nồng độ cation và tính được tích tan.

Ví dụ, cho tích tan CaCO_3 ở 50°C có giá trị $T_{\text{CaCO}_3} = 4,08 \cdot 10^{-9}$.

$$\Delta G_{323}^\circ = -4,576 \times 323 \times \lg 4,08 \cdot 10^{-9} = 12.399 \text{ cal/mol}$$

Như vậy biết tích tan sẽ biết được ΔG_T° ngược lại biết được ΔG_T° sẽ tính được tích tan của muối ở một nhiệt độ xác định. Để tính giá trị đó dựa vào quan hệ:

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

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \Delta H_{\text{CaCO}_3}^\circ - \left[\Delta H_{\text{Ca}^{2+}}^\circ + \Delta H_{\text{CO}_3^{2-}}^\circ \right] \\ &= -1.206 - (-542,9) + (-6.763) = 13,2 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= \Delta S_{\text{CaCO}_3}^\circ - \left[\Delta S_{\text{Ca}^{2+}}^\circ + \Delta S_{\text{CO}_3^{2-}}^\circ \right] \\ &= 91,7 - (-56,5) + (-56,1) = 204,3 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K} \end{aligned}$$

$$T \Delta S^\circ = 298 \times 204,3 = 60.800 \text{ J/mol} = 60,8 \text{ kJ/mol}$$

$$T \Delta S^\circ > \Delta H^\circ \longrightarrow \Delta G^\circ < 0$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = 13,2 - 60,8 = -47,6 \text{ kJ/mol}$$

Kết luận phản ứng tạo CaCO_3 từ dung dịch $\text{Ca}^{2+}_{\text{aq}}$ và $\text{CO}_3^{2-}_{\text{aq}}$ tự xảy ra ở điều kiện chuẩn để tạo CaCO_3 .

IV.3.5. Cân bằng dung dịch

Trong thực tế khi nghiên cứu cân bằng ta đã sơ bộ giới thiệu nồng độ dưới các dạng trong dung dịch. Khi đó cân bằng dung dịch có thể ở dưới dạng lỏng và hơi hoặc lỏng và chất rắn hoà tan. Nồng độ các chất ở trạng thái cân bằng phụ thuộc rất nhiều vào nhiệt độ và áp suất. Nếu một trong hai thông số p , T cố định thì cân bằng phụ thuộc vào thông số còn lại. Khi đó theo quy tắc pha: $f = K - \phi + 1$.

Khi nghiên cứu cân bằng pha trong dung dịch thường hay dùng phương pháp phân tích hoá lý trên cơ sở biểu đồ tính chất - thành phần của các hệ. Để đơn giản trước hết ta nghiên cứu cân bằng đối với các dung dịch đơn chất: dung dịch với dung dịch, dung dịch và cấu tử nguyên chất.

IV.3.5.1. Cân bằng dung dịch

I. Quan hệ giữa nhiệt độ và nồng độ cân bằng

Theo quy tắc pha, nếu p không đổi thì nồng độ cân bằng phụ thuộc t° . Bởi vì nếu đưa vào hệ cân bằng lỏng - rắn một chất khác thì cân bằng sẽ bị phá huỷ; nếu $p = \text{const}$ thì nhiệt độ phải thay đổi để thiết lập cân bằng mới. Do đó có thể viết: $N_i = \varphi(T)$, N_i - nồng độ cân bằng cấu tử i . Nếu ta biến đổi nhiệt độ dT ở điều kiện đẳng áp thì nồng độ sẽ thay đổi tới khi có cân bằng mới một giá trị dN_i . Theo tính chất thế hoá học từ cân bằng này sang cân bằng khác ta có thể viết được:

$$dG = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T} \right)_{p, N_i} dT + \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T} \right)_{p, T} dN_i$$

Đã biết $\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T} \right)_p = -S_i$; $\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right)_{p, N} = -\bar{S}_i$

Do đó: $-S_i dT = -\bar{S}_i dT + \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial N_i} \right)_{p, T} dN_i$

$$(\bar{S}_i - S_i) dT = \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial N_i} \right)_{p, T} dN_i$$

Như vậy ta thấy rất rõ sự khác nhau giữa \bar{S}_i và S_i được điều hoà do biến đổi nồng độ chất hoà tan trong dung dịch.

Nếu xét trước và sau biến đổi nhiệt độ, hệ vẫn ở trạng thái cân bằng còn nồng độ và nhiệt độ ở trạng thái đầu và cuối có khác nhau một đại lượng vô cùng nhỏ thì có thể coi quá trình biến đổi là thuận nghịch và biến đổi entropi có dạng:

$$\Delta S = \frac{\delta Q}{T}$$

Cụ thể trong trường hợp này:

$$\bar{S}_i - S_i \equiv \frac{\bar{H}_i - H_i}{T}$$

Biết: $(\bar{S}_i - S_i)dT = \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial N_i} \right)_{p,T} dN_i$

$$\left(\frac{dN_i}{dT} \right)_{cb} = \frac{\bar{S}_i - S_i}{\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial N_i} \right)_{p,T}} \equiv \frac{\bar{H}_i - H_i}{T \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial N_i} \right)_{p,T}} \quad (IV.67)$$

trong đó $\bar{H}_i - H_i$ là nhiệt hoà tan của cấu tử i trong dung dịch tới nồng độ bão hoà.

Phương trình trên thể hiện quan hệ nồng độ (thành phần) và nhiệt độ rất chính xác khi $p = \text{const}$ nhưng ít được dùng vì quan hệ giữa \bar{G}_i và N_i ít khi biết.

a. Đối với dung dịch và chất rắn hoà tan

Theo phương trình (IV-67) thì $\delta \bar{G}_i / \delta N_i > 0$. Do đó dấu của dN_i/dT phụ thuộc dấu của $\bar{H}_i - H_i$.

Nhiệt hoà tan có thể lớn hơn 0 hoặc nhỏ hơn 0 bởi vì nhiệt hoà tan bao gồm nhiệt hoá lỏng và nhiệt pha loãng. Nhiệt chảy lỏng đặc trưng cho quá trình chuyển chất rắn về trạng thái tập hợp là dương, còn nhiệt pha loãng đặc trưng lực tương tác trong dung dịch sẽ âm. Vì vậy nếu giả thiết phần đầu nhiệt pha loãng rất lớn thì nhiệt hoà tan có dấu âm, nghĩa là khi tăng nhiệt độ thì độ hoà tan giảm.

- Với dung dịch lý tưởng ta rất dễ tìm được biểu thức:

$$\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial N_i} = \frac{RT}{N_i}$$

Thay vào (IV.67) ta có:

$$\left(\frac{d \ln N_i}{dT} \right)_{cb} = \frac{\Delta \bar{H}_i^f}{RT^2} = \frac{\bar{H}_i - H_i^f}{RT^2}$$

(IV.68)

Đối với dung dịch lý tưởng thì $\bar{H}_i - H_i^f = 0$, nhưng không có nghĩa là độ hoà tan không phụ thuộc nhiệt độ, bởi vì cấu tử nguyên chất và dung dịch ở

các trạng thái tập hợp khác nhau. Như vậy $\bar{H}_i - H_i^f$ được coi bằng nhiệt hoá lỏng ΔH_{ch} . Nếu chất tan là chất lỏng thì độ hoà tan trong dung dịch lý tưởng không phụ thuộc nhiệt độ. Vì vậy giới hạn độ hoà tan chất rắn trong dung dịch lý tưởng chỉ thoả mãn khi nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ chảy lỏng của chất đó ($T < T_{ch}$). Biết $\Delta H_{ch} > 0$, như vậy độ hoà tan luôn luôn tăng khi tăng nhiệt độ. Coi ΔH_{ch} không đổi trong khoảng nhiệt độ từ T đến T_{ch} thì tích phân hai vế của (IV.68) có:

$$\int_1^N d \ln N_i = \int_{T_{ch}}^T \frac{\Delta H_{ch}}{RT^2} dT$$

$$\ln(N_i)_T = \frac{(\Delta H_{ch})_i}{4,573} \left[\frac{1}{(T_{ch})_i} - \frac{1}{T} \right]$$

Như vậy tìm được quan hệ $\lg N_i = \varphi(T)$ và ta thấy khi một trong các chất trong hệ có khả năng tạo dung dịch lý tưởng thì độ hoà tan của nó không phụ thuộc vào bản chất của dung môi mà chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, chất có nhiệt độ chảy lỏng cao sẽ hoà tan kém.

Nếu dung dịch là loãng thì quan hệ giữa nồng độ và nhiệt độ của chất hoà tan trong dung dịch có thể coi như dung dịch lý tưởng, ta có:

$$\left(\frac{dN_i}{dT} \right)_{cb} = \frac{(\Delta H_{ch})_i}{T_{ch} (1 - N_2) RT}$$

N_2 là nồng độ chất hoà tan.

Khi $N_2 \rightarrow 0$, $(T_{ch}) \cdot T = (T_{ch})^2$ ta có:

$$\left(\frac{dN_2}{dT} \right)_{cb} = \frac{(\Delta H_{ch})_2}{R(T_{ch})^2} \Rightarrow \left(\frac{dT}{dN} \right)_{cb} = \frac{R(T_{ch})^2}{(\Delta H_{ch})} \quad (IV.69)$$

N_1 - nồng độ dung môi;

N_2 - nồng độ chất hoà tan.

Từ (IV.69) ta thấy, trong dung dịch loãng thì quan hệ giữa nồng độ và nhiệt độ là quan hệ đường thẳng. Do đó trên đồ thị nóng chảy của các hệ phía cuối đường cong kết tinh của mỗi chất đều kéo dài thành đường thẳng. Từ hệ số góc của đường thẳng đó tìm được nhiệt chảy lỏng: ΔH_{ch} theo (IV.69).

b. Đối với dung dịch và chất khí hoà tan

Khi chất hoà tan không bay hơi, cân bằng giữa dung dịch và khí trong hệ đó sẽ là cân bằng giữa dung dịch và hơi của dung môi nguyên chất. Khi

đó ở (IV.67) chỉ số i thuộc về cấu tử dung môi còn $\bar{H}_i - H_i$ bằng nhiệt ngưng tụ của hơi. Ta phân nhiệt đó ra thành nhiệt ngưng tụ dung môi nguyên chất và nhiệt tương tác trong dung dịch. Nếu nhiệt tương tác nhỏ hơn nhiệt hơi ngưng tụ tạo dung môi nguyên chất sẽ đưa đến kết luận:

$$\bar{H}_i - H_i < 0 \Rightarrow \left(\frac{dN_i}{dT} \right)_{cb} < 0.$$

Như vậy: $\frac{dT}{dN_2} > 0.$

Khi đó nhiệt độ sôi của dung dịch chứa chất khí không bay hơi lớn hơn nhiệt độ sôi của dung môi nguyên chất. Kết luận đó dựa trên nguyên lý chuyển cân bằng: Nếu đưa vào hệ cân bằng một cấu tử dị thể là lỏng - hơi một chất không bay hơi sẽ làm giảm nồng độ dung môi trong pha lỏng và gây ra xu thế ngưng tụ hơi ở pha khí. Để khôi phục cân bằng đã bị phá huỷ cần phải tăng nhiệt độ. Như vậy entanpi của dung môi ở điều kiện cân bằng với dung dịch khác với entanpi của hơi trên dung môi nguyên chất. Bởi vậy có sự khác nhau giữa áp suất hơi của dung môi trên dung dịch và trên dung môi nguyên chất.

- Trường hợp dung môi không bay hơi

Nghĩa là khi hoà tan khí trong chất lỏng có thiết lập cân bằng, giá trị $\bar{H}_i - H_i = \Delta H_{ngưng\ tụ}$ của khí. Nhiệt ngưng tụ nhỏ hơn 0 chứng tỏ khi tăng nhiệt độ, độ hoà tan của khí giảm. Khi đó quan hệ chất hoà tan trong dung dịch với nhiệt độ có thể viết $N_2 = \varphi(T)$, (N_2 cấu tử khí; N_1 dung môi). Quan hệ $N_2 = \varphi(T)$ có thể có cực tiểu do có hiện tượng đối dấu $\Delta H_{ng\ t\ u}$. Nếu có giá trị cực tiểu trên đường $N_2 = \varphi(T)$ ở $p = \text{const}$, giải thích là do nguyên nhân ở $T^\circ > T_m$ của dung môi hai cấu tử có thể trộn lẫn với nhau theo bất cứ tỷ lệ nào. Vì vậy trong trường hợp độ hoà tan của khí giảm khi tăng nhiệt độ thì độ hoà tan cực tiểu của nó sẽ tìm ở vùng nhiệt độ cao.

Nếu dung dịch là lý tưởng thì quan hệ thành phần và nhiệt độ xác định theo (IV.68).

Đối với $i = 1$ (cho dung môi nguyên chất) $\bar{H}_i - H_i = (\Delta H_{ng\ t\ u})$ dung môi.

Đối với $i = 2$ (cho chất hoà tan) $\bar{H}_i - H_i = (\Delta H_{ng\ t\ u})$ chất hoà tan.

2. Quan hệ giữa áp suất và nồng độ cân bằng

Nếu ta biến đổi đẳng nhiệt áp suất trên hệ cân bằng giữa dung dịch và chất nguyên chất hoà tan một giá trị p , khi đó do biến đổi nồng độ lại có một cân bằng mới thiết lập đối với dung dịch đó. Điều kiện đó thể hiện như sau:

$$dG = \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial p} \right)_{T, N_i} dp + \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial N_i} \right)_{p, T} dN_i$$

Biết $\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_p = V_i$; $\left(\frac{\partial G_i}{\partial p} \right)_{p, N} = \bar{V}_i$

$$V_i dp = \bar{V}_i dp + \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial N_i} \right)_{p, T} dN_i$$

$$\left(\frac{dN_i}{dp} \right)_{T, p_{cb}} = \frac{V_i - \bar{V}_i}{\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial N_i} \right)_{p, T}} \quad (IV.68)$$

Dấu của (IV.68) phụ thuộc $V_i - \bar{V}_i$.

Giá trị $V_i - \bar{V}_i$ phụ thuộc vào tính chất của dung môi, độ nén của dung môi, bản chất và nồng độ của dung dịch.

a. Cân bằng dung dịch chất rắn

Nếu ta biến đổi $V_i^r - \bar{V}_i$ thành dạng $(V_i^{ql} - \bar{V}_i) - (V_i^{ql} - V_i^r)$, trong đó V_i^{ql} là thể tích quá lạnh cấu tử nguyên chất hoà tan do đó dấu dN_i/dp phụ thuộc dấu $V_i^{ql} - V_i^r$ bởi vì giá trị $V_i^{ql} - \bar{V}_i$ không đáng kể. Đa số các chất khi chảy lỏng đều dẫn nở thể tích, vì vậy thường $V_i^{ql} > V_i^r$, nghĩa là độ hoà tan có thể tăng khi tăng p, nhưng do độ nén chất lỏng lớn hơn so với chất rắn nên có thể đổi dấu $(V_i^r - \bar{V}_i)$ ở áp suất cao. Nếu quá trình hoà tan kèm theo tăng V thì trên đường cong $N_i = \varphi(P)$ xuất hiện cực đại, phổ biến là độ hoà tan chất rắn trong chất lỏng rất ít phụ thuộc p, do đó giá trị $V_i^r - \bar{V}_i$ thường nhỏ. Vì vậy muốn tăng độ hoà tan phải tiến hành ở áp suất rất cao.

Đối với dung dịch lý tưởng thì $\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial N_i} \right)_{p, T} = \frac{RT}{N_i}$. Do đó (IV.68) có thể viết:

$$\left(\frac{d \ln N_i}{dp} \right)_T = \frac{V_i^r - V_i^{ql}}{RT} \quad (IV.69)$$

Đối với dung dịch lý tưởng $\bar{V}_i = V_i$ vì quá trình tạo thành dung dịch không biến đổi thể tích phân tử riêng phần của chất hoà tan và bằng thể tích phân tử ở trạng thái quá lạnh.

b. Cân bằng dung dịch và chất khí

Trong trường hợp này hiệu thể tích: $V_2^k - \bar{V}_2$ có thể viết dưới dạng:

$$(V_2^{ql} - \bar{V}_2) - (V_2^{ql} - V_2^k)$$

Như vậy dấu vế trái của IV.68 phụ thuộc dấu của đại lượng $(V_2^{ql} - V_2^k)$. Ở áp suất thường hiệu thể tích đó nhỏ hơn 0 và có giá trị tuyệt đối lớn $V^l > V^{ql}$. Vì vậy tăng áp suất dẫn đến tăng độ hoà tan của khí vì $(V_2^{ql} - V_2^k) > 0$. Khi tăng p thì ΔV giảm và tăng độ hoà tan tương đối. Ở áp suất cao tới mức V_2^k và V_2 xấp xỉ nhau thì trên đường cong đẳng nhiệt $N_2 = \varphi(p)$ có thể xuất hiện điểm cực đại.

Ở áp suất cao cần phải tính ảnh hưởng của p tới V_2 , vì vậy phải xét tới độ hoà tan của khí ở áp suất cao.

Nếu ở tất cả các nồng độ mà dung dịch là lý tưởng còn nhiệt độ tiến hành hoà tan khí lớn hơn nhiệt độ tới hạn của khí thì áp suất hơi bão hoà p_i^o trong phương trình $p_i = p_i^o N_i$ mất ý nghĩa để tính độ hoà tan, khi đó cần phải nội suy giá trị $p_i^o = \varphi(T)$ ở khu vực $T^o > T_{th}$ trên đồ thị $\lg p = \varphi(T^{-1})$.

IV.3.5.2. Phương trình Henri và độ hoà tan

Ngay khi $p < 1 \text{ at}$, kết quả tính toán độ hoà tan theo định luật Henri đối với một số chất khí vẫn có sai số 1 ÷ 3%, còn khi p có giá trị một vài chục atm thì sai số rất lớn. Sai khác phương trình Henri có thể giảm bằng cách đun nóng dung dịch, khi đó giảm khả năng khí tương tác với dung môi. Tuy nhiên dùng định luật Henri ở áp suất cao chỉ thay p bằng độ bay hơi hay fugat ký hiệu là f chưa đủ chính xác và kết quả tính $f_2 = K.N_2$ còn kém chính xác hơn $p_2 = K.N_2$.

Theo kết quả nghiên cứu của Critrepski, có sự sai lệch giữa số liệu thực nghiệm với tính toán độ hoà tan của khí ở áp suất cao do bỏ qua nguyên nhân sau:

- Định luật Henri chỉ dùng được với dung dịch vô cùng loãng, khi dùng cho dung dịch thực đã không chú ý tới yếu tố nồng độ.

Bởi vì đối với hỗn hợp khí có thể thay nồng độ các cấu tử, không gây ra biến đổi áp suất, còn đối với dung dịch lỏng và thể rắn, biến đổi N_2 gây ra biến đổi p. Gần đây vẫn coi hằng số Henri chỉ phụ thuộc nhiệt độ, do đó tất nhiên đưa tới sự khác nhau giữa thực nghiệm và tính toán theo $p_2^{khí} = \varphi(T).N_2^{lỏng}$ hay $f_2^{khí} = \varphi(T).N_2^{lỏng}$.

- Thiếu sót thứ hai là bỏ qua ảnh hưởng của áp suất tới hằng số Henri. Vì vậy ở áp suất cao cần phải có phương trình khác để tính. Muốn vậy phải xét tới tính chất của khí và dung môi.

1. Độ hoà tan của khí nguyên chất

$$\text{Từ phương trình chung: } \left(\frac{dN_i}{dp} \right)_{cb} = \frac{V_i - \bar{V}_i}{\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial N_i} \right)_{p,T}}$$

$$\text{Nếu coi dung dịch lý tưởng thì: } \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial N_i} = \frac{RT}{N_i}$$

$$\text{Nếu } i = 2 \text{ là chất hoà tan ta có: } RT d \ln N_2 = V_2^h dp - \bar{V}_2 dp$$

$$\text{hay: } V_2^h dp = \bar{V}_2 dp + RT d \ln N_2$$

$$\text{Biết: } \bar{V}_2 dp = RT d \ln f_2$$

trong đó \bar{V}_2 chỉ là đại lượng riêng phần biểu kiến khi $N_2 = 0$, không phụ thuộc thành phần dung dịch và coi $\bar{V}_2 \neq \varphi(p)$, phương trình trên có thể viết:

$$RT d \ln f_2 = \bar{V}_2 dp + RT d \ln \bar{N}_2$$

Tích phân từ p_1^0 đến p ứng với N_1 từ 0 đến N_2 ta có:

$$\ln \frac{f_2}{N_2^1} = \frac{\bar{V}_2(p - p_1^0)}{RT} + \ln H \quad (\text{IV.70})$$

f_2 và N_2^1 lấy ở cân bằng ứng với p và T đã cho.

H - hằng số Henri ở p_1^0 .

Khi đó hằng số Henri có thể tìm trực tiếp trên đồ thị với hệ trục $\lg \frac{f_2}{N_2} - p$ theo (IV.70), đoạn cắt đường thẳng và trục tung là giá trị $\lg H$.

Phương trình trên gọi là phương trình Critrepski - Cazaropski.

2. Dung môi có áp suất nhỏ

Nếu dung môi có áp suất hơi nhỏ thì trong trường hợp đó $f_2^{\text{khí}}$ có thể coi tương tự như độ bay hơi của khí nguyên chất ở áp lực p và bỏ qua giá trị p_1^0 . Khi đó phương trình (IV.70) có dạng:

$$\ln \frac{(f_2^0)^k}{N_2^1} = \ln H' + \frac{\bar{V}_2 p}{RT} \quad (\text{IV.71})$$

Căn cứ vào phương trình (IV.70) và (IV.71) có thể tính độ hoà tan của khí theo thể tích phân tử riêng phần biểu kiến của khí trong dung dịch theo hằng số Henri và độ bay hơi của khí ở áp suất đã cho. Ngược lại nếu biết quan hệ $N_2^1 = \varphi(p)$ thì giá trị H' và V_2 có thể tìm được bằng phương pháp đồ thị với hệ trục:

$$\ln \frac{(f_i)^k}{N_2^1} = \varphi(p)$$

Từ (IV.71) thấy rõ, khi áp suất nhỏ thì giá trị $pV/RT \approx 0$ và f_2^k nhỏ cho nên giá trị H' trùng với H của phương trình Henri. Thực tế tính độ hoà tan của khí theo phương trình (IV.71) cho kết quả gần với thực nghiệm nhưng ít được ứng dụng vì không đủ số liệu về quan hệ V_2 với p . Ở áp suất cao không được bỏ qua quan hệ V_2 với p , vì không thể thấy trước được quan hệ giữa p với V_2 nhưng có thể thấy được có xuất hiện cực đại trên đường cong $N_2 - p$.

Ở áp suất rất cao biến đổi thể tích của khí và lỏng trở thành giống nhau vì vậy không thể bỏ qua biến đổi thể tích chất lỏng.

3. Dung môi có áp suất hơi cao

Nếu khí hoà tan trong chất lỏng có áp suất hơi trên bề mặt cao (ví dụ khí hoà tan trong NH_3 lỏng) thì quá trình tính toán theo phương trình (IV.70) có thể viết:

$$\ln \frac{f_2^0 \cdot N_2^h}{N_2^1} = \ln H' + \frac{\bar{V}_2^1 (p_1 - p_1^0)}{RT} \quad (\text{IV.72})$$

Từ (IV.72) thấy khi áp suất hơi bão hoà của dung môi đáng kể thì có thể bỏ qua hơi của dung môi ở pha khí. Vì vậy f_2 không nên coi tương tự như độ bay hơi của khí nguyên chất ở p đã cho, mà là độ bay hơi của hỗn hợp. Muốn biết độ chính xác của phép tính f_2 phải xét trong trường hợp cụ thể là sai số do phương trình hay do tính toán độ hoà tan của khí.

Giả thiết hỗn hợp khí và dung dịch loãng biết chính xác khí chiếm ưu thế trong hỗn hợp hơi, cho phép dùng quy tắc pha để tìm độ bay hơi của khí ở pha hơi f_2 . Khi đó phương trình (IV.70) có dạng:

$$\ln \frac{f_2^0 \cdot N_2^h}{N_2^1} = \ln H' + \frac{\bar{V}_2^1 (p_1 - p_1^0)}{RT} \quad (\text{IV.73})$$

f_2 - độ bay hơi của khí nguyên chất ở áp suất chung của hỗn hợp trên dung dịch.

N_2 - phân tử phần của khí ở pha hơi.

Phương trình (IV.72) cho kết quả phù hợp với thực nghiệm. Cần phải thấy rằng giá trị \bar{V}_2^h giữa lý thuyết và thực nghiệm có sự khác nhau, do vậy cần phải kể tới quan hệ phụ thuộc giữa \bar{V}_2^h và N_2^h đã nêu trong (IV.72), còn (IV.71) bỏ qua sự phụ thuộc đó.

• Trường hợp hỗn hợp khí hoà tan

Nếu dung dịch vẫn giữ được tính chất vô cùng loãng thì điều kiện cân bằng đối với cấu tử i trong hỗn hợp như sau:

$$G_i = \bar{G}_i$$

– Nếu khí hoà tan trong dung dịch không tương tác với nhau, thế đẳng áp phân tử riêng phần mỗi một cấu tử chỉ phụ thuộc vào nồng độ và áp suất chung trên dung dịch. Như vậy có thể dùng được phương trình (IV.71). Trường hợp dung dịch có áp suất hơi bão hoà nhỏ và coi $\bar{V}_i^h \neq \varphi(p)$ ta có phương trình kinh nghiệm sau:

$$\ln \frac{f_i^k}{N_i^l} = \ln H' + \frac{\bar{V}_i^l p}{RT} \quad (IV.74)$$

H' - hằng số Henri với dung dịch có áp suất hơi bão hoà nhỏ;

f_i^k - độ bay hơi cấu tử i ở pha khí;

N_i^l - phân tử phần của cấu tử i ở dung dịch;

p - áp suất chung.

Từ phương trình (IV.74) ta thấy độ hoà tan của mỗi cấu tử trong hỗn hợp khí ($\bar{V}_i^l > 0$) nhỏ hơn độ hoà tan của nó ở trạng thái nguyên chất, bởi vì cùng các giá trị độ bay hơi của khí nguyên chất và khí trong hỗn hợp thì áp suất khí trong hỗn hợp lớn hơn áp suất khí nguyên chất.

Nếu áp suất chung của hỗn hợp bằng áp suất khí nguyên chất thì:

$$\frac{(N_i^k)^o}{N_i^l} = \frac{(f_i^l)^o}{f_i^k}$$

N_i^l - độ hoà tan của khí từ hỗn hợp;

$(N_i^l)^o$ - độ hoà tan của khí nguyên chất.

– Nếu khí hoà tan có tương tác với nhau thì:

$$dG_i = \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial p} \right)_{T,N} dp + \sum \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial N_i^l} \right)_{p,T} dN_i \quad (IV.75)$$

nghĩa là thế đẳng áp phân tử riêng phân ở $t = \text{const}$ không những chỉ phụ thuộc vào áp suất chung và nồng độ của từng khí mà còn phụ thuộc cả vào nồng độ các khí khác trong pha lỏng và có phương trình:

$$\ln \frac{f_i^k}{N_i^l} = \ln K_i + \frac{\bar{V}_i^l \cdot p}{RT} + \frac{1}{RT} \left[\int_0^{N_2} \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial N_2} dN_2 + \int_0^{N_3} \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial N_3} dN_3 + \dots \right] \quad (\text{IV.76})$$

IV.3.5.3. Hoạt độ

Trong dung dịch lý tưởng thì nồng độ các cấu tử trong dung dịch không phụ thuộc bản thân chất đó và các điều kiện tác động bên ngoài. Đối với dung dịch thực phải kể đến bản chất các chất trong dung dịch và các yếu tố bên ngoài ảnh hưởng đến tính chất của dung dịch. Như vậy đối với dung dịch thực, khi tính phải thêm các hệ số bổ sung, do vậy người ta đưa ra khái niệm về hoạt độ thay cho nồng độ (cũng như f thay cho p).

Do đó hoạt độ có thể gọi là nồng độ hiệu quả nghĩa là có kể đến các tính chất nhiệt động của dung dịch: Tương tác các phân tử dung môi, hiệu quả thủy phân, lực tĩnh điện giữa các ion. Hoạt độ ký hiệu là a , với cấu tử i là a_i .

Hệ số hoạt độ $\gamma_i = \frac{a_i}{m_i}$ hay $\frac{a_i}{N_i}$; m_i gọi là molan độ (số mol trong 1000 g dung môi).

Hoạt độ chất điện giải bằng tích hoạt độ các ion:

$$a = a_+^{v^+} + a_-^{v^-}$$

v^+ và v^- : số ion dương và âm do chất điện giải phân ly ra.

Phụ thuộc hoạt độ vào áp suất tính theo phương trình:

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial p} \right)_{T,N} = \frac{\bar{V}_i}{RT} \quad (\text{IV.77})$$

Phụ thuộc hoạt độ vào nhiệt độ tính theo biểu thức:

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{p,N} = \frac{\bar{H}_i - H_i}{RT^2}$$

1. Phương pháp tính hoạt độ

Phương pháp xác định hoạt độ dựa trên cơ sở tìm phương trình thỏa mãn cho các dung dịch rồi mới suy ra dung dịch loãng. Trong phương trình đó có các đại lượng xác định trực tiếp (nồng độ, áp suất hơi bão hòa...).

Hoặc cũng có thể tính hoạt độ theo thế đẳng áp:

$$\Delta G = RT \ln \gamma_i$$

ứng với công chuyển một mol chất hoà tan từ dung dịch lý tưởng vào dung dịch thực ở nồng độ không đổi.

Các phương pháp xác định dựa trên cơ sở trên có thể dùng cho chất điện giải và không điện giải.

Dưới đây trình bày tóm tắt một vài phương pháp tính hoạt độ.

a. Phương pháp tính theo định luật phân bố

Trong pha lỏng có hai dung môi không hoà tan lẫn nhau thì phân bố cân bằng chất hoà tan trong dung dịch thực sẽ thể hiện qua phương trình:

$$a_2' = K \cdot a_2'' \quad (IV.78)$$

trong đó: a_1' - hoạt độ ở pha thứ nhất;

a_1'' - hoạt độ ở pha thứ hai;

K - hằng số phân bố.

Nếu biết phụ thuộc của a_2 vào N_2 đối với mỗi dung dịch thì có thể tìm được sự phụ thuộc của chất còn lại trong đó vào dung dịch. Hằng số phân bố K với dung dịch loãng có thể tính theo

$$a_2^* = N_2^*$$

$$K = \frac{(a_2')^*}{(a_2'')^*} = \frac{(N_2')^*}{(N_2'')^*}$$

a_1^* - hoạt độ ở cân bằng dung dịch loãng;

N_2^* - nồng độ cân bằng dung dịch loãng;

Phương pháp này chỉ dùng cho trường hợp một trong hai chất lỏng không phân ly chất hoà tan.

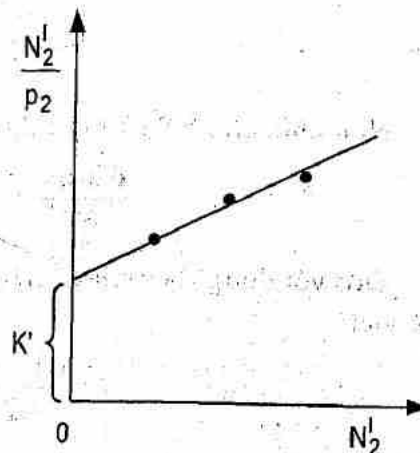
b. Phương pháp tính theo áp suất hơi

Nếu một trong các pha là khí, phương trình $a_2' = K \cdot a_2''$ có dạng:

$$a_2^l = K \cdot a_2^k$$

trong đó a_2^l là hoạt độ chất hoà tan trong dung dịch.

Trong dung dịch loãng $a_2^* = (N_2^l)^*$ và $a_2^k = p_2$. Khi đó phương trình Henri có dạng: $(N_2^l)^* = K' p_2$. Xây dựng đồ thị:



Hình IV.7

$N_2/p_2 = \varphi(N_2)$ sẽ xác định được giá trị K' tại điểm cắt đường thẳng với trục tung $\frac{N_2^1}{p_2}$. Sau đó thay K tìm được và thay a_2^k bằng áp suất riêng phần vào phương trình $a_2^l = K.a_2^k$ được:

$$a_2^l = \varphi(N_2^1)$$

Hoạt độ dung môi ở pha khí tính theo định luật Dalton:

$$p_i = p_i^0 N_i^1 \quad (IV.79)$$

xác định theo tỷ lệ p riêng phần với p bão hoà của dung môi nguyên chất sẽ cho giá trị hoạt độ pha khí:

$$a_1^k = \frac{p_1}{p_1^0} \quad (IV.80)$$

p_1 - áp suất riêng phần;

p_2 - áp suất hơi bão hoà của dung môi nguyên chất.

Phương pháp này chỉ dùng đối với chất hoà tan có độ bay hơi lớn. Cả hai phương pháp vừa nêu cần phải biết quan hệ $C_2 = \varphi(C_1)$ và $p = \varphi(m)p_2$. Phương pháp tính theo áp suất cho kết quả chính xác hơn các phương pháp khác.

c. Phương pháp tính theo độ giảm nhiệt độ đóng rắn

Nếu biết hoạt độ một trong các cấu tử của dung dịch (hay chính xác hơn là biết phụ thuộc hoạt độ vào nồng độ) thì hoạt độ của cấu tử thứ hai (hai cấu tử trong dung dịch) sẽ được xác định bằng phương trình:

$$N_1 d \ln a_1 + N_2 d \ln a_2 = 0 \quad (IV.81)$$

hay:

$$d \ln a_2 = - \frac{N_1}{N_2} d \ln a_1$$

Nếu chia cho dT và biến đổi có:

$$\frac{d \ln a_2}{dT} = - \frac{N_1}{N_2} \frac{d \ln a_1}{dT} = - \frac{N_1}{N_2} \cdot \frac{\Delta H_{ch}}{RT^2}$$

Đối với dung dịch nước, nếu N_2 tính theo số mol / 1000 g dung môi thì có thể viết:

$$\frac{d \ln a_2}{dT} = - \frac{55,51}{m} \times \frac{\Delta H_{ch}}{RT^2} \quad (IV.82)$$

m là molan.

Đối với dung dịch loãng, ở điều kiện chuẩn có:

$$\frac{RT^2}{55,51 \Delta H_{ch}} = \frac{1,567 \times 273^2}{55,51 \times 1438} = 1,858$$

Do đó phương trình (IV.82) có dạng:

$$-d \ln a_2 = \frac{d(T_0 - T)}{1,858 \text{ m}} = \frac{d\theta}{1,858 \text{ m}} \quad (\text{IV.82})$$

trong đó $d\theta = d(T_0 - T)$ độ giảm nhiệt độ đóng rắn; T_0 và T nhiệt độ đóng rắn của dung môi nguyên chất và dung dịch.

Thay giá trị $\gamma_2 = a_2/m$ ta có:

$$d \ln \gamma_2 = \frac{d\theta}{1,858 \text{ m}} - d \ln m \quad (\text{IV.83})$$

Phương trình này dùng cho các chất điện giải phân ly trong dung dịch.

d. Phương pháp Debye - Huggens

Debye lý luận là muốn tìm được biểu thức giải tích để tính hệ số hoạt độ các chất điện giải phải dựa trên cơ sở coi dung dịch phân ly hoàn toàn và giả định tất cả các tính chất vật lý của dung dịch điện giải đều do tác dụng các lực tĩnh điện giữa các ion gây ra. Mỗi ion coi như một trung tâm xung quanh nó có các ion khác bao bọc tạo thành vùng khí quyển ion, có thể tính được điện thế giữa ion với lớp xung quanh. Sau đó xác định các ion cùng dấu tách khỏi nhau khi pha loãng dung dịch, có thể dựa trên cơ sở quan hệ giữa hoạt độ và biến đổi thế đẳng áp tìm được công thức tính hệ số hoạt độ của mỗi ion:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{Z_i^2 e^3 \sqrt{\frac{2\pi N}{1000}}}{2,303(DkT)^{3/2}} \sqrt{m_i Z_i^2} \quad (\text{IV.84})$$

trong đó: N - số Avogadro;

D - hằng số điện môi của môi trường;

k - hằng số;

Z_i - hoá trị của ion i (điện tích);

m_i - phân tử phân theo độ mol ($\text{mol}/1000 \text{ g H}_2\text{O}$);

e - điện tích tĩnh điện.

Công thức Debye - Huggens chỉ phù hợp với dung dịch loãng, vì khi đưa công thức đó đã coi ion là điểm tích điện, quá trình tạo bầu ion xung quanh nó không phụ thuộc vào sự tạo thành bầu ion của các ion khác, còn ảnh hưởng của dung môi coi như hằng số điện môi đại diện.

IV.3.5.4. Cân bằng hai chất lỏng

Trường hợp dùng dung môi hữu cơ để trích ly các chất vô cơ hoặc để tách và tinh chế các chất trong dung dịch trong môi trường hữu cơ, ta sẽ gặp hai chất lỏng hoà tan lẫn vào nhau có giới hạn hoặc hoàn toàn không hoà tan vào nhau. Ngược lại muốn tách dung môi ra khỏi hỗn hợp các chất hoà tan ta lại phải tìm một dung môi khác có khả năng hoà tan hoàn toàn hoặc gần hoàn toàn dung môi muốn tách. Vì vậy trong cùng dung dịch ta xét hai trường hợp là hai chất lỏng hoà tan hoàn toàn và không hoàn toàn tan lẫn nhau.

1. Cân bằng lỏng - hơi đối với hai chất lỏng hoà tan hoàn toàn

Đối với các cấu tử trong dung dịch ở áp suất thường, cân bằng lỏng và hơi tuân theo định luật Dalton vì dung dịch không phải lỏng và pha khí không phải là khí lý tưởng. Do đó nếu dùng các phương trình cho dung dịch ở áp suất thường và lý tưởng kết quả sẽ không chính xác. Tuy nhiên có thể dùng các phương trình theo định luật Dalton nhưng chỉ thay áp suất bằng độ bay hơi f thì kết quả cũng có thể chấp nhận được:

$$f_i = (f_i^l)^{\circ} \cdot N_i^l = (f_i^k)^{\circ} \cdot N_i^k$$

hay:
$$\frac{N_i^k}{N_i^l} = \frac{(f_i^l)^{\circ}}{(f_i^k)^{\circ}} = K_i = \varphi(p, T) \quad (\text{IV.85})$$

Từ đó có thể tính:

$$\left. \begin{aligned} N_1^l &= \frac{1 - K_2}{K_1 - K_2} \\ N_2^l &= \frac{1 - K_1}{K_2 - K_1} \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV.86})$$

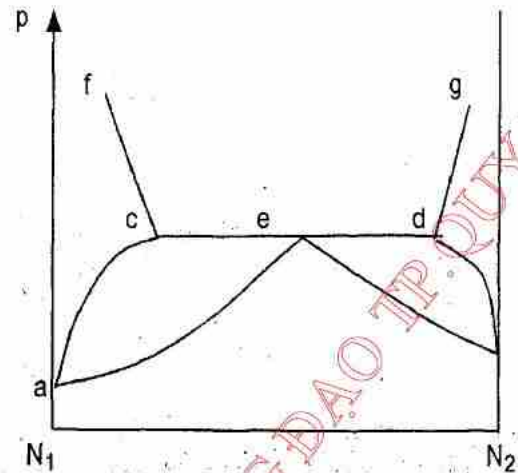
Trong phương trình (IV.85), độ bay hơi của cấu tử nguyên chất ở pha lỏng và hơi lấy ở nhiệt độ và áp suất của dung dịch. Khi áp suất cao thì f_i của cấu tử lỏng nguyên chất dưới áp suất chung có thể thay bằng độ bay hơi ở áp suất hơi bão hoà (cùng với nhiệt độ nhất định). Nếu giữa p và p_i° khác nhau nhiều thì phải tích phân:

$$\ln \frac{(f_i^{\circ})_p}{(f_i^{\circ})_{p_i^{\circ}}} = \frac{1}{RT} \int_{p_i^{\circ}}^p V_i^{\circ} dp \quad (\text{IV.87})$$

Tuy có thể tính theo phương trình (IV.85) nhưng đối với dung dịch thực kết quả kém chính xác, bởi vì dung dịch thực có K_i không những phụ thuộc vào t° , p mà còn phụ thuộc cả vào nồng độ, khi đó cân bằng lỏng - hơi phải dùng hệ số phân bố $K = \varphi(p, T)$ ứng với từng nồng độ.

2. Cân bằng lỏng – hơi đối với hai chất lỏng hoà tan có giới hạn

Đoạn thẳng *cd* nối các điểm chuyển của dung dịch bão hoà *c* và *d* trong khoảng phân lớp của các dung dịch. Điểm *e* đặc trưng thành phần hơi cân bằng với dung dịch bão hoà tan lẫn *c* và *d* (hình IV.8). Điều đó chứng tỏ áp suất hơi chung và riêng phần trên các dung dịch tan lẫn bão hoà như nhau (định luật Conovanop). Để tính cân bằng lỏng – hơi đối với các hệ như vậy có thể dùng định luật Henri và Raun. Định luật Raun dùng cho các chất có dư trong dung dịch, còn định luật Henri dùng cho các chất chiếm tỷ lệ ít hơn. Kết quả càng chính xác nếu các chất lỏng ít hoà tan lẫn nhau. Theo định luật Conovanop, với dung dịch chứa nhiều cấu tử, ở pha I và II liên hệ với nhau bằng phương trình:



Hình IV.8. Cân bằng pha hai chất lỏng hoà tan có giới hạn

$$p_1 = K_1(N_1^I)_{II} = p_1^o(N_1^I)_I$$

$$p_2 = K_2(N_2^I)_I = p_2^o(N_2^I)_{II}$$

$$p = p_1 + p_2 = p_1^o(N_1^I)_I + K_2(N_2^I)_I$$

$$p = p_1 + p_2 = p_2^o(N_2^I)_{II} + K_1(N_1^I)_{II}$$

Kết hợp các phương trình trên với phương trình Dalton đối với chất thứ nhất có:

$$p - K_2(N_2^I)_I = p_1^o(N_1^I)_I \tag{IV.88}$$

Biết: $(N_2^I)_I + (N_1^I)_I = 1 \Rightarrow (N_2^I)_I = 1 - (N_1^I)_I$

Thay vào công thức (IV.88) có:

$$p - K_2(1 - N_1^I) = p_1^o(N_1^I)_I$$

$$p - K_2 = N_1^I(p_1^o - K_2)$$

$$N_1^I = \frac{p - K_2}{p_1^o - K_2} = \frac{p N_1^k}{p_1^o} = \frac{1}{K_1} N_1^k$$

$$N_1^k = K_1 \frac{p - K_2}{p_1^o - K_2}$$

Đối với chất thứ II tương tự có:

$$p - K_1(1 - N_1^1)_{\Pi} = p_2^0(N_2^1)_{\Pi}$$

$$p - K_1(1 - N_2^1)_{\Pi} = p_2^0(N_2^1)_{\Pi}$$

$$p - K_1 = N_2^1(p_2^0 - K_1)$$

$$N_2^1 = \frac{p - K_1}{p_2^0 - K_1} = \frac{pN_2^k}{p_2^0} \quad (\text{do } a_2^1 = K' \cdot a_2^k)$$

$$N_1^k = \frac{p_2^0}{p} \cdot \frac{p - K_1}{p_2^0 - K_1} = K_2 \frac{p - K_1}{p_2^0 - K_1}$$

IV. 4. NHIỆT ĐỘNG HOÁ HỌC TRONG HỆ ĐIỆN HOÁ

IV. 4.1. Đặc tính của hệ điện hoá

IV.4.1.1. Tính chất

Các dung dịch điện giải đều có khả năng dẫn điện nhưng có các đặc điểm: dẫn điện có chuyển chất, kèm theo phản ứng hoá học xảy ra và tạo pin gồm một số pha. Các hệ như vậy gọi là hệ điện hoá. Vì vậy các hệ điện hoá khi có dòng điện chạy qua sẽ có sự vận chuyển các ion tích điện chứ không phải điện tử như dây dẫn kim loại. Việc làm rõ tính chất chung của hệ điện hoá có ý nghĩa lớn khi nghiên cứu dung dịch điện giải. Để giữ điều kiện trung hoà điện tích, dung dịch điện giải (chất điện giải) phải không có sự khác nhau hiệu điện thế hay điện thế các điện tích bằng 0. Nếu gọi:

n_i - số phân tử ion i có trong hệ;

Z_i - hoá trị của ion i có trong hệ.

Với điều kiện trung hoà điện tích có thể viết:

$$\sum n_i Z_i = 0$$

Ví dụ với hệ điện hoá có hai dạng ion tạo thành khi phân ly có thể viết:

$$n^+ \cdot Z + n^- \cdot Z = 0$$

Nếu trong hệ xuất hiện hiệu điện thế thì điều kiện trung hoà điện tích sẽ không có. Chênh lệch điện thế rất nhỏ không thể dùng phương pháp giải tích để chứng minh mà phải dùng phương pháp nhiệt động. Nếu bỏ qua sự thay đổi thành phần khi có hiệu điện thế thì biến đổi nội năng của hệ có thể phân làm hai thành phần:

- Phần nội năng duy trì sự tồn tại của hệ và phụ thuộc trạng thái biến đổi của hệ: δU .

– Phần nội năng nữa là công tính điện thực hiện được do chuyển ion qua thêm điện thế: $\delta U'$.

Trong các hệ điện hoá, công tính điện không nên hiểu đơn thuần như công trong chất điện môi. Bởi vì công tính điện ở đây nhất thiết phải là công chuyển ion giữa các pha hở.

IV.4.1.2. Thế điện cực

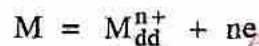
Theo Nernst thế điện cực của quá trình oxy hoá khử viết dưới dạng:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{kh}}$$

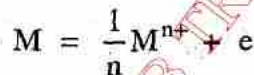
C_{ox} - nồng độ chất oxy hoá;

C_{kh} - nồng độ chất khử.

Quá trình chuyển ion kim loại từ bề mặt điện cực vào dung dịch cũng coi như quá trình oxy hoá khử, trong đó kim loại M đóng vai trò chất khử còn ion kim loại M^{n+} đóng vai trò oxy hoá, theo phản ứng:



Đối với một điện cực có thể viết:



Tốc độ quá trình chuyển ion vào dung dịch phụ thuộc bề mặt kim loại S và tốc độ chuyển ion vào dung dịch có dạng:

$$v_{th} = K_{th} \cdot S \quad (\text{tốc độ thuận})$$

Quá trình nghịch là kết tủa bám trên kim loại phụ thuộc vào bề mặt kim loại S và nồng độ ion kim loại trong dung dịch, thể hiện bằng tốc độ nghịch:

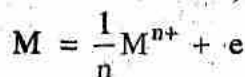
$$v_{ng} = K_{ng} \cdot S \cdot \sqrt[n]{C_{M^{n+}}} \quad (\text{tốc độ nghịch})$$

Khi cân bằng thì: $v_{th} = v_{ng}$

$$\text{Do đó: } K_{th} \cdot S = K_{ng} \cdot S \cdot \sqrt[n]{C_{M^{n+}}} = K_{ng} \cdot S \cdot [M^{n+}]^{\frac{1}{n}}$$

$$K'_{cb} = \frac{K_{th}}{K_{ng}} = [M^{n+}]^{\frac{1}{n}}$$

K'_{cb} là hằng số cân bằng cho quá trình chuyển kim loại thành ion:



Đối với quá trình ngược $\frac{1}{n}M^{n+} + e \rightarrow M$, hằng số cân bằng sẽ là nghịch đảo của K'_{cb} :

$$K = \frac{1}{K'_{cb}} = \frac{1}{[M^{n+}]^{1/n}}$$

Thế đẳng tích ở điều kiện chuẩn khi cân bằng của nồng độ ion kim loại trong dung dịch đạt 1 gam trong 1 lít được viết dưới dạng:

$$\Delta F^{\circ} = -RT \ln K = -RT \ln \frac{1}{[M^{n+}]^{1/n}} = \frac{RT}{n} \ln [M^{n+}] \quad (\text{IV.89})$$

Với nồng độ bất kỳ $C_{M^{n+}}$ biến đổi thế đẳng tích có dạng:

$$\begin{aligned} \Delta F &= \frac{RT}{n} \ln \frac{1}{[M^{n+}]} + RT \ln \frac{1}{\sqrt[n]{C_{M^{n+}}}} \\ &= \frac{RT}{n} \ln \frac{1}{M^{n+}} + \frac{RT}{n} \ln \frac{1}{C_{M^{n+}}} \\ \Delta F &= \Delta F^{\circ} + \frac{RT}{n} \ln \frac{1}{C_{M^{n+}}} \end{aligned}$$

Để ứng dụng thực tế cần phải biết giá trị tuyệt đối điện thế cực, do đó phải so sánh điện thế của điện cực với điện cực chuẩn (điện cực hydro). Ngoài ra áp suất ít ảnh hưởng đến thế đẳng tích, do đó trong dung dịch điện hoá sử dụng được thế đẳng áp ΔG . Vì vậy phải tính thế điện cực để có thể tính sức điện động của quá trình điện cực. Ở nhiệt độ 25°C và thay các giá trị R , F vào công thức Nernst có:

$$E = E_0 - \frac{0,058}{n} \lg \frac{1}{C_{M^{n+}}} \quad (\text{IV.90})$$

Sức điện động của pin xác định bằng hiệu điện thế hai điện cực. Ví dụ cho pin đồng - kẽm trong đó nồng độ ion đồng 0,1 gam ion/lít, của kẽm: 0,001 gam ion/lít. Sức điện động của pin:

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} - E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} \\ &= E^{\circ}_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} - \frac{0,058}{2} \lg \frac{1}{C_{\text{Cu}^{2+}}} - E^{\circ}_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} + \frac{0,058}{2} \lg \frac{1}{C_{\text{Zn}^{2+}}} \end{aligned}$$

$$= 0,34 - \frac{0,058}{2} \lg \frac{1}{0,1} - (-0,76) + \frac{0,058}{2} \lg \frac{1}{0,001}$$

$$= 0,34 + 0,76 + 0,058 \lg \frac{0,1}{0,001} = 1,16 \text{ V}$$

Nếu có hai chất oxy hoá và khử thì khi cân bằng điện thế điện cực của chúng phải bằng nhau. Do đó điều kiện cân bằng của quá trình điện cực có thể viết:

$$E_{\text{ox}}^{\circ} - E_{\text{kh}}^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln K = E^{\circ} \quad (\text{IV.91})$$

Vì vậy: $nE^{\circ}F = RT \ln K$

Tích số $nE^{\circ}F$ chính là công của pin thuận nghịch. Do đó:

$$-nE^{\circ}F = \Delta G^{\circ} = -RT \ln K = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

Từ đó có thể tính được biến đổi thế đẳng áp, entanpi, entropi và hằng số cân bằng của quá trình điện hoá nếu biết được sức điện động của pin E° và nhiệt độ T khi thực hiện quá trình.

Hiệu điện thế với dây dẫn chỉ đo được giữa các môi trường đồng nhất về thành phần hoá học (điện cực và dung dịch điện giải) lại không phải là đại lượng đo. Vì vậy trong nhiệt động hoá học thế hoá học của từng dạng ion không nên đo trực tiếp như trong chất điện môi.

IV.4.2. Cân bằng trong hệ điện hoá

IV.4.2.1. Điều kiện cân bằng điện hoá

Dựa vào phương trình cơ bản của nhiệt động có thể tìm được điều kiện cân bằng điện hoá trong các hệ điện hoá. Để tìm điều kiện cân bằng điện hoá tổng quát ta chọn hệ điện hoá dị thể.

Theo tính chất của hệ điện hoá, nội năng của hệ có thể viết:

$$\delta U^* = \delta U + \delta U' \quad (\text{IV.92})$$

trong đó: δU^* - nội năng toàn phần của hệ;
 $\delta U'$ - phần nội năng do tĩnh điện;
 δU - nội năng tồn tại của hệ.

Dựa vào biểu thức về tĩnh điện đã biết:

$$\int \delta U' = \frac{1}{8\pi} \int \vec{E} dV \quad (\text{a})$$

để làm sáng tỏ ý nghĩa của phần nội năng do tĩnh điện $\delta U'$.

Điều kiện cân của cân bằng nhiệt động là điện trường bên trong dây dẫn bằng không, bởi ngược lại sẽ có quá trình dẫn điện. Nếu coi không gian

ngoài dây dẫn là chân không thì (a) có thể viết:

$$\delta U' = \frac{1}{8\pi} \int \vec{E} \delta E dV = - \frac{1}{4\pi} \int \text{grad} \varphi \cdot \delta \vec{E} \cdot dV \quad (b)$$

trong đó E là điện thế.

Khi đó (b) có thể viết:

$$\int \text{grad} \varphi \cdot \delta \vec{E} dV = \int d_i V(\varphi \cdot \delta \vec{E}) dV - \int \varphi d_i V \cdot \delta \vec{E} \cdot dV \quad (c)$$

Trong điều kiện chân không thì điện trường $d_i V \delta \vec{E} = 0$ cho nên tích phân thứ hai về phải bằng 0.

Vì vậy coi điện thế trên bề mặt của dây dẫn không đổi. Do đó:

$$\delta U' = \frac{1}{4\pi} \varphi \cdot \int \delta \vec{E} \cdot dV \quad (d)$$

Tích phân về phải biểu thức (d) bằng độ biến đổi điện tích dây dẫn nhân với 4π . Như vậy:

$$\delta U' = \varphi \delta e \quad (e)$$

trong đó δe là điện tích chung của dây dẫn:

$$e = \sum Z_i n_i F \quad (g)$$

$F = 96487 \text{ Culon/mol}$ là hằng số Faraday;

Z_i - điện tích ion;

n_i - số hạt tích điện (nồng độ ion).

$Z_i n_i$ là điện tích một phân tử ion hoá trị tương ứng (điện tích tương đương).

Tổng các hạt tích điện sẽ có nội năng tĩnh điện:

$$\delta U' = F \sum Z_i \delta n_i \quad (IV.93)$$

Còn nội năng tồn tại δU theo định luật thứ nhất và thứ hai nhiệt động có thể viết:

$$\delta U = TdS - pdV$$

Vì vậy nội năng hệ điện hoá viết dưới dạng tổng quát sau:

$$dU^* = TdS - pdV + F \sum Z_i \delta n_i \quad (IV.94)$$

thì

$$dU^* = TdS - pdV + \sum (\mu_i + Z_i F \varphi) dn_i \quad (IV.95)$$

Nếu ký hiệu $\mu_i^* = \mu_i + Z_i F \varphi$, gọi là thế điện hoá của cấu tử i có trong hệ.

Đối với cấu tử trung hoà điện tích thì $Z_i = 0$, cho nên thế điện hoá bằng thế hoá học:

$$\mu_i^* = \mu_i$$

Nếu có hệ kín cô lập trong hệ trục tọa độ gồm m cấu tử và β pha. Giả định ít nhất có một pha là dung dịch điện giải và tiếp xúc trực tiếp với một pha tích điện. Các pha còn lại coi như hở (không cô lập) để entropi, thể tích và số phân tử mỗi pha có thể biến đổi với điều kiện không nhất thiết mỗi cấu tử cần phải có trong một pha, loại trừ phân ly và phản ứng hoá học xảy ra trong hệ. Khi đó điều kiện cân bằng tổng quát của hệ có thể viết:

$$\sum_{\beta} \delta U^{*(\beta)} = 0 \quad (\text{IV.96})$$

Và các điều kiện bổ sung:

$$\sum_{\beta} \delta S^{(\beta)} = 0; \quad \sum_{\beta} \delta V^{(\beta)} = 0; \quad \sum_{\beta} \delta N_i^{(\beta)} = 0 \quad (\text{IV.97})$$

Giải theo phương pháp thừa số không xác định Lagrange từ các phương trình (IV.96) và (IV.97) sẽ tìm được điều kiện cân bằng có dạng:

$$\left. \begin{aligned} T^{\alpha} &= T^{\beta} = \dots = T^{\gamma} \\ p^{\alpha} &= p^{\beta} = \dots = p^{\gamma} \\ \mu^{\alpha} &= \mu^{\beta} = \dots = \mu^{\gamma} \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV.98})$$

Khó khăn chủ yếu ở đây là đại lượng thế điện hoá vì nó không tương ứng đơn giản với giá trị đo.

IV.4.2.2. Cân bằng trong hệ điện hoá

Bây giờ cần phải xét vấn đề biến đổi đại lượng hiệu điện thế của hai pha cạnh nhau $\varphi'' - \varphi'$ nhưng không đo trực tiếp được. Muốn vậy xét hệ kín thoả mãn các điều kiện sau:

- Các pha đều là dây dẫn điện, pha l tiếp xúc với pha α (pha tiếp xúc với pha $\alpha - 1$).
- Pha l và pha α là dây kim loại đồng nhất về thành phần hoá học.
- Giữa pha l và pha $\alpha - 1$ ít nhất có một ion dẫn điện.
- Hai pha có ít nhất một điện thế chung (ion hay điện tử) và phân cách nhau bởi chất bán thấm.

Với hệ như vậy tạo thành một pin điện và có dòng điện chạy qua từ pha l qua pha 2 đến pha $\alpha - 1$ qua pha α trong hệ kín. Như vậy dòng điện có được là do một phần ion của pha này còn pha kia do điện tử gây ra. Dòng như vậy phải do phản ứng hoá học gây ra. Bởi vì pha l và α đồng nhất về hoá học thì hiệu điện thế $\varphi^{(\alpha)} - \varphi^{(l)}$ sẽ là đại lượng đo được. Trong nhiệt động chỉ xem xét giá trị cân bằng của thế hiệu đó. Vì vậy thế hiệu đó cần phải xác định trong mỗi trường hợp vì dòng điện luôn luôn là quá trình thuận nghịch. Có nghĩa là dòng điện liên quan tới phản ứng hoá học trong pin và

khi thay đổi chiều của dòng điện thì chiều của phản ứng tiến hành theo chiều ngược lại. Như vậy có pin thuận nghịch và không thuận nghịch. Cân bằng nhiệt động của pin thực chất là cân bằng nhiệt động của phản ứng hoá học xảy ra trong pin có liên quan tới dòng điện. Khi pha I và pha α không tiếp xúc với nhau thì dòng điện không qua được và phản ứng hoá học không thể xảy ra. Trong trường hợp này hệ vẫn có cân bằng nhiệt động nhưng phản ứng hoá học là yếu tố kìm hãm cân bằng. Khi đó $\varphi^{(\alpha)} - \varphi^{(I)}$ là đại lượng không đo được (pin hở). Khi pha I và pha α tiếp xúc với nhau qua dây dẫn thì tạo pin đóng mạch. Trong trường hợp này phản ứng hoá học xảy ra dưới tác dụng của dòng điện và coi là phản ứng không thuận nghịch, phản ứng sẽ xảy ra đến khi thiết lập cân bằng. Như vậy cân bằng nhiệt động ở trạng thái đầu không thể có được. Nếu pha I và pha α tiếp xúc nhau qua điện thế kế có thể hiệu bên ngoài φ' thì có thể có các trường hợp sau xảy ra:

- Khi $|\varphi'| > |\varphi^{(\alpha)} - \varphi^{(I)}|$, dòng điện đi qua theo hướng xác định và phản ứng hoá học cũng xảy ra trong pin.

- Khi $|\varphi'| < |\varphi^{(\alpha)} - \varphi^{(I)}|$ hướng dòng điện thay đổi và phản ứng hoá học xảy ra theo chiều ngược lại.

- Khi $|\varphi'| = |\varphi^{(\alpha)} - \varphi^{(I)}|$ dòng điện bằng 0 và là cân bằng nhiệt động trong pin. Phản ứng hoá học trong trường hợp này không bị hạn chế và nó có thể tiến hành theo cả hai hướng do biến đổi vô cùng nhỏ hiệu điện thế bên ngoài.

Vì vậy xác định cân bằng nhiệt động trong pin trước hết phải có điều kiện cân bằng phản ứng hoá học và hiệu điện thế. Điều kiện cân bằng nhiệt động trong pin có thể viết:

$$|\varphi'| = |\varphi^{(\alpha)} - \varphi^{(I)}| \equiv E \quad (\text{IV.99})$$

E - sức điện động của pin.

Để xác định cân bằng nhiệt động trong pin cần chú ý hai điểm sau:

- Coi pin là hệ dị thể gồm nhiều pha hở.
- Cân bằng ở đây là cân bằng điện hoá, khác cân bằng hoá học là chịu tác dụng của dòng điện.

Vì vậy điều kiện cân bằng trong hệ điện hoá có thể rút ra theo các phương pháp khác nhau.

Phương pháp thứ nhất:

Đưa vào các đại lượng quan sát không để ý tới cơ cấu quá trình.

Chúng ta biết cân bằng chất giữa các pha tiếp xúc với nhau được xác định bằng thế hoá học của chất điện giải không phân ly và phân tử trung hoà điện cho nên coi chúng như các cấu tử trong hệ và viết bằng phản ứng tổng quát:

$$\sum v_j X_j = 0 \quad (\text{IV.100})$$

trong đó: X_j - hợp chất hoá học trung hoà điện;
 v_j - hệ số tỷ lượng của phản ứng.

Phản ứng tổng quát viết dưới dạng (IV.100) không nhất thiết chỉ là phản ứng hoá học. Bởi vì chỉ có một pha xuất hiện và một thế hiệu $\varphi^{(\alpha)} - \varphi^{(\beta)}$, cần phải bổ sung một thông số điện từ dẫn điện. Vì vậy cùng với thế hoá học của cấu tử trung hoà điện tích cần phải có thế điện hoá của điện tử μ_e trong phương trình cơ bản. Nếu giả thiết tất cả các cấu tử tham gia phản ứng đều tồn tại trong hệ và entropi cũng như thế tích có thể thay đổi thì điều kiện cân bằng trong pha β có thể viết:

$$\beta T^{(\beta)} \delta S^{(\beta)} - \sum_{\beta} p^{(\beta)} \delta V^{(\beta)} + \sum_{\beta} \left[\sum_{i=1}^m \mu_i^{(\beta)} \delta n_i^{(\beta)} + \mu_e^{(\beta)} \delta n_e^{(\beta)} \right] = 0 \quad (\text{IV.101})$$

Muốn thoả mãn điều kiện trong (IV.101) thì cần các điều kiện sau cho các cấu tử:

$$\sum_{\beta} \delta S^{(\beta)} = 0; \quad \sum_{\beta} \delta V^{(\beta)} = 0; \quad \sum_{\beta} \delta n_i^{(\beta)} = 0 \quad (\text{IV.102})$$

Đối với cấu tử tham gia phản ứng thì có thể viết:

$$\left. \begin{aligned} \sum \delta n_i^{(\beta)} &= v_i \delta \xi \\ \delta n_e^{(\delta)} &= 0 \\ \delta n_e^{(\delta)} &= - \delta n_e^{(\sigma)} = v^* \cdot \delta \xi \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV.103})$$

trong đó: v^* - hệ số tỷ lệ phụ thuộc phản ứng trong pin;
 ξ - số dịch chuyển của phản ứng;
 $n_e^{(\beta)}$ - số mol điện tử trong pha β .

Từ (IV.101), (IV.102) rút ra được điều kiện sau:

$$\left. \begin{aligned} T^{(\beta)} &= T^{(\sigma)} = \dots = T^{(\alpha)} \\ p^{(\beta)} &= p^{(\sigma)} = \dots = p^{(\alpha)} \\ \mu_i' &= \mu_i'' \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV.104})$$

Dấu (') và dấu (") biểu thị hai pha nối tiếp có giới hạn phân chia pha là màng bán thấm đối với cấu tử i .

Thay các điều kiện trên vào (IV.101) có thể rút ra các điều kiện cân bằng sau:

$$\left[\sum_{\beta} \sum_{j=1}^r v_j \mu_j^{(\beta)} + v^* (\tilde{\mu}_e^{(1)} - \tilde{\mu}_e^{(\beta)}) \right] \delta \xi = 0 \quad (\text{IV.105})$$

Nếu coi ξ có thể tự biến đổi thì từ (IV.105) có thể viết:

$$\sum \sum v_i \mu_i^{(\beta)} + v^* (\tilde{\mu}_e^{(1)} - \tilde{\mu}_e^{(\beta)}) = 0 \quad (\text{IV.106})$$

Biết pha I và pha β có cùng nhiệt độ, áp suất và hoạt độ nên thế hoá học của chúng phải bằng nhau. Vì vậy theo điều kiện cân bằng chung của hệ điện hoá có thể viết:

$$\tilde{\mu}_e^{(1)} - \tilde{\mu}_e^{(\beta)} = -F [\varphi^{(1)} - \varphi^{(\beta)}] \quad (\text{IV.107})$$

Từ (IV.106) và (IV.107) có:

$$v^* F [\varphi^{(1)} - \varphi^{(\beta)}] = \sum_{\beta} \sum_{j=1}^r v_j \mu_j^{(\beta)} \quad (\text{IV.108})$$

Phương trình (IV.108) là điều kiện cân bằng tổng quát của pin, trong đó có phản ứng dị thể tiến hành nhờ dòng điện đưa vào. Nếu mỗi một phần tử của phản ứng chỉ có trong một pha thì điều kiện cân bằng có thể viết:

$$v^* F [\varphi^{(1)} - \varphi^{(\alpha)}] = \sum_{j=1}^r v_j \mu_j \quad (\text{IV.109})$$

Nếu đưa vào đại lượng biến thiên thế đẳng áp ΔG thì:

$$-\sum v_i \mu_i = \Delta G$$

và sức điện động của pin xác định theo (IV.90) thì từ (IV.108) có thể rút ra:

$$-v^* F \cdot E = \Delta G \quad (\text{IV.110})$$

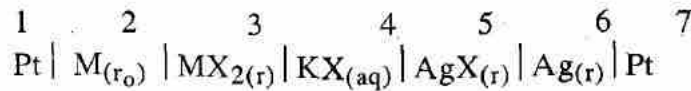
Biết được ΔG có thể xác định được sức điện động E của pin theo:

$$E = -\frac{\Delta G}{v^* F}$$

Xác định $\varphi^{(\beta)} - \varphi^{(1)}$ theo phương pháp thứ nhất này có nhược điểm là không dùng được cho pin thuận nghịch, không có mối liên hệ giữa pin với phản ứng riêng.

Phương pháp thứ hai:

Cơ sở phương pháp thứ hai là dựa vào phản ứng tổng rồi đem phân ra thành các cân bằng từng phần của các chất ở giữa các pha và cân bằng hoá học xảy ra trong nội bộ mỗi pha. Tuy phân tách như vậy nhưng cũng không đưa được các đại lượng đo vào trong biểu thức, không thể chọn tự do được. Vì vậy phương pháp tổng quát còn gặp khó khăn. Để dễ hình dung ta xét một pin:



trong đó: X - halogen có thể kết hợp với bạc và với kim loại M hoá trị 2 tạo muối kém hoà tan trong nước;

$\text{KX}_{(aq)}$ - dung dịch muối halogen với kali.

Giả thiết rằng giới hạn phân chia pha 1 - 2 và 6 - 7 phân chia bằng chất điện giải, pha 3 - 4 và 5 - 6 phân chia bằng ion X^- , pha 2 - 3 phân chia bằng ion Ag^+ . Thế hoá học của cấu tử i có thể viết:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i - z \cdot F \cdot \varphi$$

và
$$\mu_i^{(\alpha)} = \tilde{\mu}_i^{(\beta)} = \dots = \tilde{\mu}_i^{(\gamma)}$$

Khi đó ta có các cân bằng sau:

$$F(\varphi^{(1)} - \varphi^{(1)}) = \mu_e^{(1)} - \mu^{(2)}$$

$$2F(\varphi^{(2)} - \varphi^{(3)}) = \mu_{\text{M}^{2+}}^{(3)} - \mu_{\text{M}^{2+}}^{(2)}$$

$$F(\varphi^{(3)} - \varphi^{(4)}) = \mu_{\text{X}^-}^{(3)} - \mu_{\text{X}^-}^{(4)}$$

$$F(\varphi^{(4)} - \varphi^{(5)}) = \mu_{\text{X}^-}^{(4)} - \mu_{\text{X}^-}^{(5)}$$

$$F(\varphi^{(5)} - \varphi^{(6)}) = \mu_{\text{Ag}^+}^{(5)} - \mu_{\text{Ag}^+}^{(6)}$$

$$F(\varphi^{(6)} - \varphi^{(7)}) = \mu_e^{(6)} - \mu^{(7)}$$

(IV.111)

Cân bằng đồng thể bên trong các pha có thể viết:

$$\sum v_i \mu_i = 0$$

$$\mu_{\text{M}^{2+}}^{(2)} + 2\mu^{(2)} = \mu_{\text{M}}^{(2)}$$

$$\mu_{\text{M}^{2+}}^{(3)} + \mu_{\text{X}^-}^{(3)} = \mu_{\text{MX}_2}^{(3)}$$

$$\mu_{\text{Ag}^+}^{(5)} + \mu_{\text{X}^-}^{(5)} = \mu_{\text{AgX}}^{(5)}$$

$$\mu_{\text{Ag}^+}^{(6)} + 2\mu^{(6)} = \mu_{\text{Ag}}^{(6)}$$

(IV.112)

Nếu biến đổi và đưa về dạng thế hoá học các cấu tử trung hoà điện tích sẽ thu được:

$$2F \cdot (\varphi^{(1)} - \varphi^{(7)}) = \mu_{MX_2} + 2\mu_{Ag} + \mu_M + 2\mu_{AgX} \quad (IV.113)$$

Phản ứng tổng tiến hành khi có dòng điện qua pin sẽ có dạng:



Nếu sử dụng kết hợp với các biểu thức:

$$A = -\sum \nu_i \mu_i = -\Delta G$$

$$|\varphi'| = |\varphi^{(B)} - \varphi^{(1)}| = \varphi(\varphi) \quad (IV.114)$$

thì sẽ được:

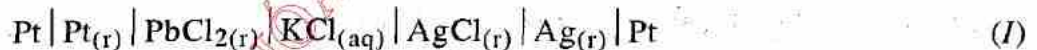
$$-2F\varphi = \Delta G$$

Với kết luận trên trước hết giải thích rằng hiệu điện thế giữa các pha cạnh nhau có thể đo liên tục trong từng cặp ứng với mỗi mạch của pin.

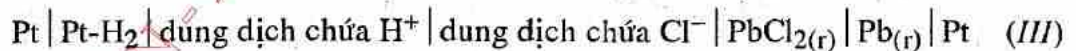
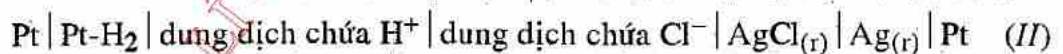
Theo pin nêu trên có thể đo từng cặp $\varphi^{(3)} - \varphi^{(4)}$ và $\varphi^{(4)} - \varphi^{(5)}$. Muốn vậy cần phải so sánh các thế điện cực khác nhau của các cặp bán pin (nửa pin) có thế điện cực tương ứng với bán pin có thế điện cực chuẩn trong pin mà sức điện động của cặp pin đó có thể đo được.

Điện cực chuẩn thường dùng là bạch kim bão hoà khí hydro ở áp suất 1 at được nhúng trong dung dịch chứa ion H^+ với chất điện giải có hoạt độ bằng 1. Giá trị đo được bằng phương pháp trên gọi là sức điện động chuẩn của bán pin (nửa pin).

Để giải thích rõ thêm các ý nghĩa vừa trình bày trên ta phân pin cụ thể thành dạng các pin:



Sức điện động chuẩn của hai nửa pin xác định theo các pin:



Theo phân tích trên thì pin II và III cả hai dung dịch cạnh nhau có cùng thành phần. Theo cách trình bày trên ta có:

$$2F \varphi_{II}^{\circ} = \mu_{H_2}^{\circ} - 2\mu_{H^+}^{\circ} - 2\mu_{AgCl}^{\circ} - 2\mu_{Ag}^{\circ} - 2\mu_{Cl^-}^{\circ} \quad (a)$$

$$F \varphi_{III}^{\circ} = \mu_{H_2}^{\circ} - 2\mu_{H^+}^{\circ} - 2\mu_{PbCl_2}^{\circ} - 2\mu_{Pb}^{\circ} - 2\mu_{Cl^-}^{\circ} \quad (b)$$

Từ (IV.113) ta thấy sức điện động của mạch I chỉ xác định qua các pha nguyên chất. Như vậy có thể dùng để tính sức điện động của tất cả các pin

hợp thành từ các nửa pin đã biết giá trị chuẩn của chúng theo công thức:

$$\varphi_I^{\circ} = 2\varphi_{II}^{\circ} + \varphi_{III}^{\circ}$$

Trong một số trường hợp gần đúng có thể dùng thực nghiệm xác định hiệu điện thế giữa các pha cạnh nhau, nếu hiệu điện thế xét rất lớn so với tổng các hiệu điện thế còn lại ở trong pin. Theo nguyên tắc đó có thể xác định gần đúng điện thế màng. Theo công thức giữa các pha cạnh nhau luôn luôn có cân bằng điện hoá nhưng giữa hai pha cuối cùng không có cân bằng bởi vì $\mu_e^{(I)} \neq \mu_e^{(\alpha)}$.

Đối với các pin hở điều đó có thể giải thích rằng một hay một số giới hạn phân chia pha không cho điện tử đi qua. Nếu hiệu điện thế $\varphi^{(I)} - \varphi^{(\alpha)}$ được bù lại bằng hiệu điện thế ngoài φ' thì giữa pha I và pha β có cân bằng điện hoá.

Kết hợp phương trình (IV.110) với phương trình Gibbs - Helmholtz ta có:

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n}$$

và sức điện động phụ thuộc nhiệt độ có thể viết dưới dạng:

$$v\varphi \left[\varphi - T \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_p \right] = -\Delta H \quad (IV.115)$$

Kết hợp $-vF\varphi = \Delta G$ với $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} = -S$ ta có:

$$vF \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_p = \Delta S \quad (IV.116)$$

trong đó ΔH và ΔS - biến đổi entanpi và entropi ứng với phương trình phản ứng hoá học.

Từ đó thấy rằng, bằng cách đo sức điện động và quan hệ phụ thuộc nhiệt độ của nó có thể xác định được các đại lượng ΔG , ΔH và ΔS cho phản ứng:

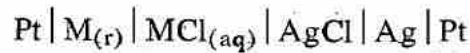
$$\sum v_i X_i = 0$$

Ba đại lượng trên độc lập với nhau, không phụ thuộc phản ứng là thuận nghịch hay không, có xảy ra hay chưa xảy ra. Do đó ΔG , ΔH , ΔS là hàm trạng thái của hệ. Đối với hệ thu nhiệt, giá trị đó bằng ΔH khi quá trình xảy ra thuận nghịch và nhiệt thu được bằng $T\Delta S$. Với quá trình xảy ra trong pin thì nhiệt thu được bằng tổng nhiệt đưa vào và công điện tích do điện thế kể đưa vào hệ.

Nghiên cứu nhiệt động phản ứng dị thể nhờ pin thuận nghịch có vị trí quan trọng khi kiểm tra định luật nhiệt Nernst bằng thực nghiệm.

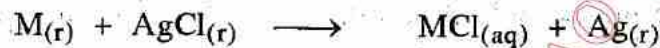
Bằng cách đo sức điện động của pin cho phép xác định được hệ số hoạt độ trung bình của chất điện giải khi nghiên cứu dung dịch.

Ví dụ cho pin sau:



trong đó: M - kim loại hoá trị một tạo dung dịch clorua; ký hiệu "r" chỉ thể rắn.

Phản ứng tổng của pin đó như sau:



Theo phản ứng trên $\nu = 1$, bởi vì mỗi phân tử phản ứng chỉ có trong một pha.

Sức điện động của pin có thể viết:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{M}_{(r)}} a_{\text{AgCl}_{(r)}}}{a_{\text{MCl}_{(aq)}} a_{\text{Ag}_{(r)}}}$$

Hoạt độ hệ rắn nguyên chất bằng 1. Vì vậy khi $\nu \neq 1$ hay $\nu = 2$, có thể viết:

$$\varphi = \varphi^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{MCl}_{(aq)}} = \varphi^{\circ} - \frac{2RT}{F} \ln f_{\pm}$$

trong đó: x - phân tử phân;

f_{\pm} - hệ số hoạt độ trung bình của chất điện giải MCl.

Biến đổi và chuyển về ta có:

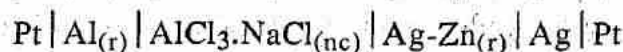
$$\varphi + \frac{2RT}{F} \ln x = \varphi^{\circ} - \frac{2RT}{F} \ln f_{\pm}$$

trong đó:

$$\varphi^* = \varphi + \frac{2RT}{F} \ln x \quad (\text{IV.117})$$

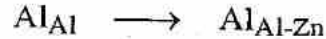
Vế phải của (IV.117) chỉ chứa các đại lượng đo và có thể xác định bằng thực nghiệm. Do đó có thể dựa vào số liệu thực nghiệm thể hiện được φ^* như hàm của e^x . Theo định nghĩa $\lim f_{\pm} = 1$ thì tung độ của đường cong hàm mũ sẽ bằng φ° . Ngoài ra cũng có thể dùng sức điện động để xác định hoạt độ và hệ số hoạt độ của dung dịch rắn (ví dụ hệ hợp kim hai cấu tử).

Ví dụ cho pin:



trong đó: $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NaCl}_{(nc)}$ - hợp chất nóng chảy của muối dùng làm chất điện giải; $\text{Al} - \text{Zn}_{(r)}$ - hợp kim rắn hai cấu tử.

Phản ứng tổng của chất điện giải trong trường hợp này gồm có quá trình chuyển một phân tử nhôm từ pha trong hợp kim thể hiện dưới dạng:



Ở đây $v = 3$; do đó sức điện động của pin có thể viết:

$$\begin{aligned} 3F\varphi &= -(\mu_{\text{Al}} - \mu_{\text{Al-Zn}}) = -\Delta\mu_{\text{Al}} \\ &= -RT \ln a_{\text{Al}} = -RT \ln x_{\text{Al}} \cdot f_{\text{Al}} \end{aligned}$$

Như vậy đo sức điện động cho giá trị hiệu thế hoá học của nhôm trong hợp kim và trong kim loại nguyên chất, cũng từ đó xác định được hoạt độ và hệ số hoạt độ của nhôm trong hợp kim.

Qua các phân trình bày trên ta thấy, nghiên cứu nhiệt động các hệ điện hoá có ý nghĩa lớn trong kỹ thuật, nó cho phép xác định khả năng tạo ra nguồn điện bằng các phản ứng hoá học trong hệ hoặc thực hiện các phản ứng hoá học theo ý muốn mà trong những điều kiện khác không thể thực hiện được. Ví dụ các quá trình điện phân muối nóng chảy để tạo kim loại kiềm và nhôm, các quá trình ma điện ...