

Chương 7

CÂN BẰNG GIỮA DUNG DỊCH LỎNG VÀ PHA RẮN

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

Trong chương 6 ta đã nghiên cứu trường hợp dung dịch các cấu tử dễ bay hơi, trong phần này ta xét ảnh hưởng của nồng độ các chất tan hầu như không bay hơi đến sự thay đổi tính chất dung dịch qua các hiện tượng: giảm áp suất hơi, tăng nhiệt độ sôi, giảm nhiệt độ kết tinh và sự xuất hiện áp suất thẩm thấu của dung dịch.

7.1.1. Độ giảm áp suất hơi của dung dịch

Đối với dung dịch các chất tan không bay hơi thì áp suất hơi trên dung dịch thực chất là áp suất hơi của dung môi và nếu xem chúng là dung dịch lý tưởng thì áp suất hơi của nó tuân theo định luật Raoult:

$$P = P_1 = P_1^0 x_1 = P_1^0 (1 - x) \quad \text{với } x \text{ là phân mol của chất tan không bay hơi}$$

Trong đó x là tổng số mol của chất tan không bay hơi, P_1^0 là áp suất hơi bão hòa của dung môi nguyên chất ở cùng nhiệt độ, từ đó ta có:

$$P = P_1^0 - P_1^0 \cdot x$$

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

Hệ thức trên là nội dung của định luật Raoult về độ giảm áp suất hơi của dung dịch, có thể phát biểu: độ giảm tương đối áp suất hơi của dung dịch bằng tổng phân phân tử của chất tan không bay hơi trong dung dịch.

Như vậy, dung dịch càng đặc, thì áp suất hơi càng thấp.

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

Giải

Khối lượng phân tử của glucozơ là $M = 180$.

$$P = P_1^0 (1 - x) = 17,54 \cdot \left(1 - \frac{\frac{50}{180}}{\frac{50}{180} + \frac{1000}{18}} \right)$$

$$P = 17,453 \text{ (mmHg)}$$

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

Khi hòa tan một chất tan không bay hơi vào một dung môi thì nhiệt độ sôi của dung dịch sẽ tăng và nhiệt độ kết tinh của dung môi ra khỏi dung dịch sẽ giảm (so với dung môi nguyên). Nồng độ của chất tan càng lớn thì các hiệu ứng trên sẽ càng lớn. Nghĩa là dung dịch của các chất tan không bay hơi càng đặc thì nhiệt độ sôi càng cao và nhiệt độ kết tinh sẽ càng thấp. Hiện tượng này có thể được giải thích dựa trên giản đồ mô tả ảnh hưởng của nhiệt độ đến áp suất hơi của dung môi nguyên chất và của các dung dịch có nồng độ khác nhau (xem hình 7.1).

Trên giản đồ hình 7.1, các đường mô tả sự phụ thuộc vào nhiệt độ của áp suất hơi bão hòa đều tuân theo phương trình Clausius - Clapeyron.

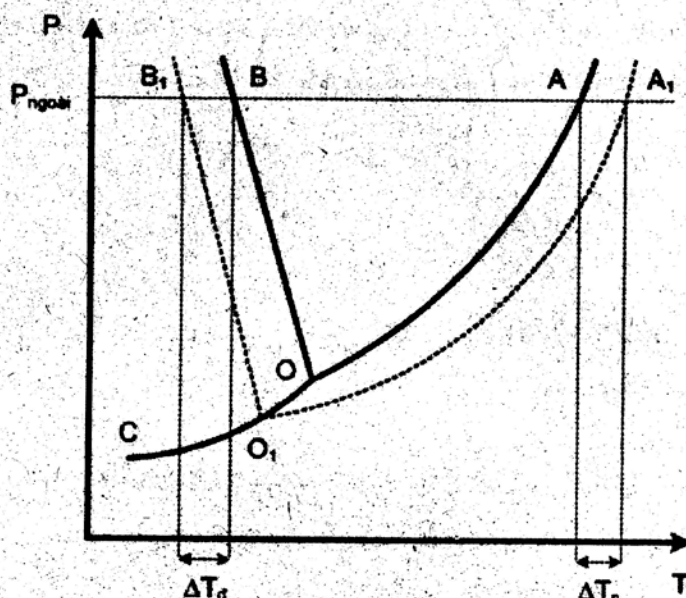
Đường OC mô tả áp suất hơi trên dung môi rắn nguyên chất.

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

Đường O_1A_1 mô tả áp suất hơi của dung môi trên dung dịch, đường này nằm dưới đường OA vì áp suất hơi của dung môi trên dung dịch nhỏ hơn áp suất hơi của dung môi nguyên chất.

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

Đường O_1B_1 mô tả ảnh hưởng của áp suất bên ngoài đến nhiệt độ nóng chảy của dung môi trong dung dịch.



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

Trên giản đồ ta thấy, tại một áp suất bên ngoài xác định $P_{ngoài}$, nhiệt độ sôi của dung dịch (ứng với điểm A_1) cao hơn nhiệt độ sôi của dung môi nguyên chất (ứng với điểm A) và độ tăng điểm sôi của dung dịch so với dung môi nguyên chất là ΔT_s . Tương tự như vậy, độ hạ điểm đông đặc của dung dịch so với dung môi nguyên chất là ΔT_c .

Bằng thực nghiệm, Raoult đã phát biểu định luật về độ tăng điểm sôi và độ hạ điểm kết tinh của các dung dịch loãng chất tan không bay hơi như sau:

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

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

Trong đó: ΔT là độ tăng nhiệt độ sôi hay độ giảm nhiệt độ kết tinh của dung dịch:

$$\Delta T = |T_0 - T|$$

C_m là nồng độ molan của dung dịch.

K là hằng số nghiệm sôi K_s hay hằng số nghiệm lạnh K_d .

Giá trị của các hằng số này chỉ phụ thuộc vào bản chất của dung môi mà không phụ thuộc vào bản chất chất tan, về nguyên tắc, các định luật này chỉ đúng cho dung dịch vô cùng loãng và lý thuyết có thể tìm ra mối quan hệ giữa hằng số K với các tính chất hóa lý của dung môi.

$$K = \frac{R \cdot T_0^2 \cdot M_1}{1000 \cdot \lambda_1}$$

Trong đó:

R: hằng số khí lý tưởng

T_0 : nhiệt độ sôi hay nhiệt độ kết tinh của dung môi nguyên chất.

λ_1 : nhiệt ngưng tụ hay nhiệt nóng chảy của dung môi nguyên chất.

M_1 : phân tử khối của dung môi.

Ví dụ 1: Tính nhiệt độ sôi của dung dịch chứa 5g urê trong 75g nước. Biết khối lượng phân tử urê là 60, hằng số nghiệm sôi của nước là 0,51.

Giải

Áp dụng công thức:

$$\Delta T_s = K_s \cdot C_m$$

$$\Delta T_s = 0,51 \cdot \frac{5 \times 1000}{60 \times 75} = 0,566$$

Vậy dưới áp suất 1 atm, dung dịch sẽ sôi ở nhiệt độ:

$$T = 100 + 0,566 = 100,566^\circ\text{C}$$

Ví dụ 2: Tính hằng số nghiệm sôi của nước, biết rằng nhiệt độ sôi 100°C , nhiệt hóa hơi của nước là 540 cal/g.

Giải

Áp dụng công thức:

$$K = \frac{R \cdot T_0^2 \cdot M_1}{1000 \cdot \lambda_1}$$

$$K = \frac{1,987 \cdot (373)^2 \cdot 18}{1000 \cdot 18 \cdot 540} = 0,512 (^\circ\text{C})$$

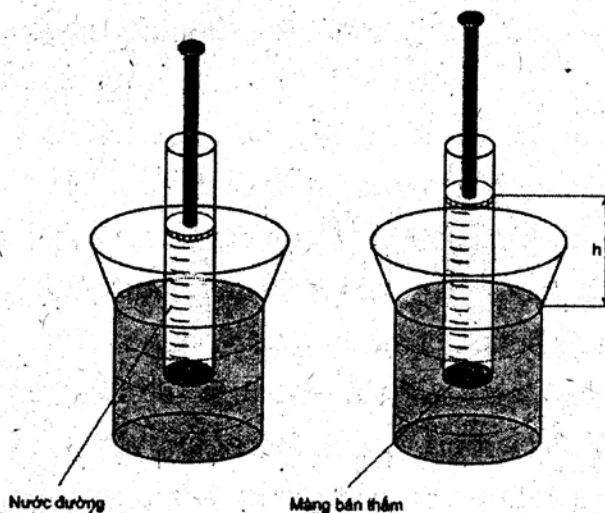
$$R = 8,314$$

7.1.3. Áp suất thẩm thấu

$$\Pi = CRT$$

*đường độ đo
R: hằng số khí lý
T: + 273*

Để nghiên cứu hiện tượng áp suất thẩm thấu, ta tiến hành thí nghiệm (xem hình 7.2): Một bình thủy tinh A gắn với một ống mao quản, đáy bình được bịt kín bởi một màng bán thấm (màng này có tính chất: không cho các phân tử của chất tan đi qua, mà chỉ cho các phân tử dung môi đi qua). Bình A chứa một dung dịch có nồng độ C, được nhúng vào bình B chứa dung môi của dung dịch trong bình A. Do mật độ các phân tử của dung môi trong bình B lớn hơn trong bình A nên lúc đầu số phân tử của dung môi chuyển theo chiều từ bình B sang bình A lớn hơn theo chiều ngược lại. Điều này làm cho mức dung dịch trong mao quản bình A tăng lên, gây một cột áp thủy tĩnh chống lại sự dịch chuyển của các phân tử dung môi từ bình B sang bình A.



Hình 7.2. Thí nghiệm về áp suất thẩm thấu

Khi hệ đạt trạng thái cân bằng, cột dung dịch trong mao quản đạt đến độ cao h so với mặt thoáng chất lỏng của dung môi bình B, cột chất lỏng này tạo ra một áp suất thủy tĩnh làm cân bằng áp suất 2 bên màng bán thấm, áp suất tạo ra bởi cột chất lỏng h cân bằng được gọi là áp suất thẩm thấu.

Giá trị áp suất thẩm thấu phụ thuộc vào nồng độ của dung dịch và nhiệt độ. Vậy, áp suất thẩm thấu của một dung dịch có nồng độ

xác định là áp suất phụ phải tác động lên một màng bán thấm nằm phân cách giữa dung dịch và dung môi nguyên chất để dung dịch này có thể nằm cân bằng thủy tĩnh với dung môi.

Van't Hoff đã chứng minh bằng thực nghiệm rằng: Đối với các dung dịch tương đối loãng, áp suất thẩm thấu tỷ lệ thuận với nồng độ của dung dịch và tuân theo một phương trình giống như phương trình trạng thái khí lý tưởng.

$$\pi \cdot V = nRT$$

Trong đó:

π : áp suất thẩm thấu của dung dịch có thể tích V chứa n mol chất tan.

R: hằng số khí lý tưởng.

T: nhiệt độ tuyệt đối.

Việc nghiên cứu hiện tượng thẩm thấu có ý nghĩa to lớn vì chúng có vai trò quan trọng trong đời sống cơ thể động và thực vật. Thực tế, chúng ta có thể lấy một số ví dụ minh họa sau đây: Màng nguyên sinh chất của vỏ tế bào là màng bán thấm lý tưởng, nó chỉ cho nước mà không cho các chất khác đi qua, chính vì vậy mà thân cây có thể vận chuyển chất dinh dưỡng từ dưới đất lên để nuôi các tế bào. Đối với các bộ phận mềm của cây như thân cây các loại cỏ, lá hoa... Khi cắt rời khỏi cây sau thời gian chúng sẽ héo do nước trong các tế bào khuếch tán ra ngoài mất nước đi mà không được bù đắp làm các tế bào xẹp xuống, nhưng khi ngâm vào nước chúng sẽ tươi nhờ nước từ ngoài thẩm thấu vào các tế bào làm chúng căng phồng lên. Đối với cơ thể động vật, thành phần các hồng cầu trong máu cũng là màng bán thấm chỉ cho nước mà không cho muối đi qua, do đó khi cho hồng cầu vào nước muối ăn có áp suất thẩm thấu lớn hơn chất lỏng trong hồng cầu (dung dịch ưu trương) thì nước sẽ khuếch tán từ trong hồng cầu ra ngoài làm cho hồng cầu xẹp xuống, ngược lại, khi cho hồng cầu vào muối ăn có áp suất thẩm thấu nhỏ hơn các chất trong hồng cầu thì nước sẽ thẩm thấu từ ngoài vào trong hồng cầu làm cho hồng cầu trương lên và có thể bị vỡ, còn nếu áp suất thẩm thấu của muối ăn và các chất trong hồng cầu bằng nhau thì

chẳng có hiện tượng nào xảy ra cả. Từ đây ta có thể hiểu vì sao các dung dịch tiêm vào cơ thể động vật phải có áp suất thẩm thấu bằng với áp suất thẩm thấu các chất trong hồng cầu.

Ngoài ra, qua những phần trình bày ở trên ta thấy có thể xác định khối lượng phân tử của chất tan không bay hơi bằng nhiều cách khác nhau:

Phép nghiệm áp: là phương pháp xác định khối lượng phân tử của các chất tan bằng phép đo độ giảm áp suất hơi của dung dịch.

Phép nghiệm sôi: là phương pháp xác định khối lượng phân tử của chất tan không bay hơi dựa vào độ tăng điểm sôi của dung dịch.

Phép nghiệm lạnh: xác định khối lượng phân tử chất tan không bay hơi dựa vào độ giảm điểm đông đặc.

Phép nghiệm thẩm thấu: là phương pháp xác định khối lượng phân tử chất tan không bay hơi dựa vào áp suất thẩm thấu của dung dịch.

Mỗi phương pháp thực nghiệm trên đều có những ưu điểm và nhược điểm.

Phép nghiệm áp có độ chính xác cao song thiết bị lại phức tạp, phép nghiệm sôi khó thực hiện do đòi hỏi độ tinh khiết cao của hóa chất, phép nghiệm lạnh thực hiện đơn giản và chính xác, nhưng vì phải tiến hành ở nhiệt độ thấp nên các chất sẽ có độ tan rất nhỏ, phép nghiệm thẩm thấu có độ chính xác khá tốt song đòi hỏi phải có màng bán thấm phù hợp.

7.2. Sự kết tinh của dung dịch hai cấu tử

Khi làm lạnh dung dịch hai cấu tử thì xảy ra quá trình kết tinh, song tùy theo thành phần của dung dịch mà cấu tử này hoặc cấu tử kia sẽ kết tinh ra trước và có tồn tại một thành phần mà cả hai cấu tử đồng thời kết tinh ra.

Trường hợp phức tạp hơn, ở một thành phần thích hợp, khi kết tinh không phải là cấu tử nguyên chất mà là một hợp chất hóa học (thường là các muối kép, muối ngậm nước...), hoặc cũng có sau khi

kết tinh ra các dung dịch rắn...Chúng ta sẽ nghiên cứu các trường hợp này:

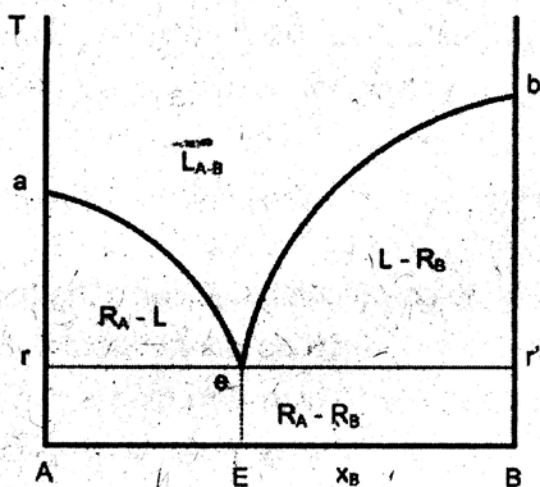
7.2.1. Hệ không tạo dung dịch rắn, không tạo hợp chất hóa học

7.2.1.1. Biểu đồ “nhiệt độ - thành phần” (T - x)

Ta xét những hệ khi kết tinh sẽ cho các pha rắn nguyên chất và các chất này không tạo thành hợp chất hóa học với nhau.

Ví dụ: Như các hệ muối $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{KCl} - \text{LiCl}$, $\text{MgO} - \text{CaO}$, $\text{Ag} - \text{Pb}$.

Ở áp suất không đổi, biểu đồ pha (T - x) của hai hệ cấu tử A - B có dạng như trong hình 7.3.



Hình 7.3. Biểu đồ T - x của hệ 2 cấu tử cân bằng lỏng rắn

Các điểm a, b tương ứng với nhiệt độ kết tinh của các cấu tử A và B nguyên chất. Đường aeb được gọi là đường lỏng. Đường arr'b được gọi là đường rắn.

Vùng nằm phía trên đường lỏng, hệ chỉ gồm một pha là dung dịch lỏng A - B. Vùng nằm phía dưới đường rắn, hệ bao gồm hai pha rắn: rắn A và rắn B (R_A , R_B). Vùng nằm giữa hai đường lỏng và rắn hệ tồn tại hai pha: lỏng - rắn A ($L - R_A$) và lỏng - rắn B ($L - R_B$).

Đường cong ae mô tả nhiệt độ bắt đầu kết tinh của rắn A từ những dung dịch có thành phần nằm trong khoảng AE. Đường này được mô tả bằng phương trình:

$$x_A = k_A \cdot \exp(-\lambda_A/RT)$$

Đường ae mô tả cân bằng giữa rắn A và dung dịch bão hòa A, nên nó mô tả sự phụ thuộc độ hòa tan của rắn A và nhiệt độ, vì vậy còn có thể gọi là đường hòa tan của A (hay đường kết tinh của A).

Tương tự như vậy, đường cong be mô tả nhiệt độ bắt đầu kết tinh của rắn B từ những dung dịch có thành phần nằm trong khoảng EB (còn gọi là đường hòa tan của B). Đường này được mô tả bằng phương trình Sreder:

$$x_B = k_B \cdot \exp(-\lambda_B/RT)$$

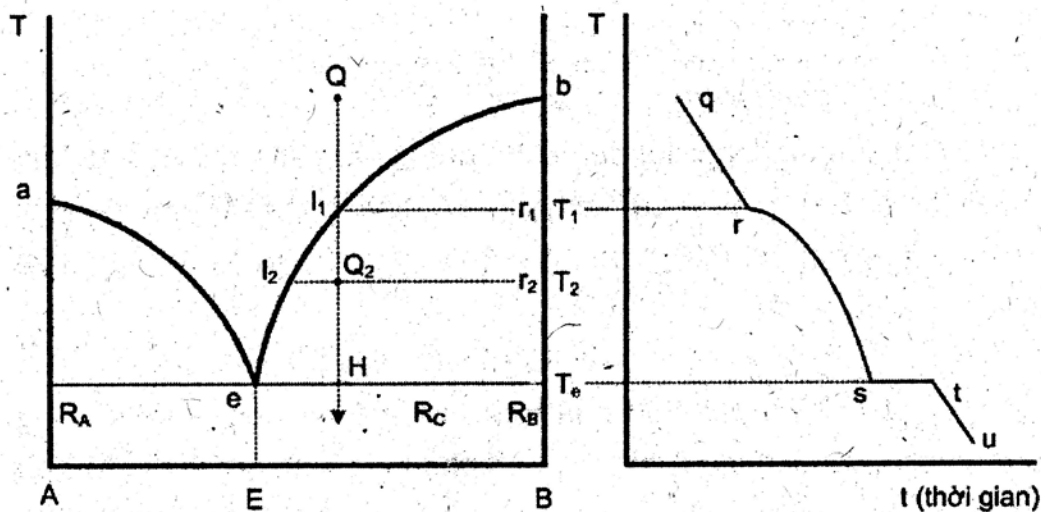
Điểm e được gọi là điểm eutecti, tại đây có sự kết tinh đồng thời của rắn A và rắn B, vì dung dịch bão hòa cả hai cấu tử.

Dùng giản đồ pha (T - x) có thể khảo sát định tính và định lượng các quá trình cân bằng lỏng - rắn xảy ra trong hai cấu tử A - B.

7.2.1.2. Khảo sát quá trình đa nhiệt

Quá trình trong đó có sự thay đổi nhiệt độ (còn thành phần chung của hệ thì không đổi) được gọi là quá trình đa nhiệt.

Ta khảo sát hệ Q được mô tả trên giản đồ hình 7.4.



Hình 7.4. Giản đồ đa nhiệt của hệ Q

Khi hạ nhiệt độ của hệ Q đến T_1 điểm biểu diễn hệ chạy từ Q đến l_1 . Tại điểm l_1 hệ bão hòa cấu tử B nên tinh thể rắn B đầu tiên kết

ting ra và có điểm biểu diễn là r_1 . Bắt đầu từ đó hệ bao gồm hai pha nằm cân bằng với nhau: $L = R_B$.

Độ tự do của hệ được tính:

$$c = k - f + 1 = 2 - 2 + 1 = 1 \quad (P = \text{const})$$

Điều này có nghĩa là nhiệt độ của hệ tiếp tục thay đổi thì thành phần của pha lỏng sẽ thay đổi theo và tuân theo phương trình Sreder:

Quá trình tiếp diễn, điểm biểu diễn hệ và điểm biểu diễn các pha sẽ dịch chuyển trên giản đồ theo những con đường sau:

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

Điểm hệ: $I_1 \rightarrow Q_2 \rightarrow H$

Điểm pha lỏng: $l_1 \rightarrow l_2 \rightarrow e$

Điểm pha rắn: $r_1 \rightarrow r_2 \rightarrow R_B$

Tại mỗi thời điểm cân bằng 3 điểm biểu diễn: hệ, pha lỏng và pha rắn phải thẳng hàng (tuân theo qui tắc đường thẳng liên hợp) và ta có thể áp dụng qui tắc đòn bẩy để tính toán lượng tương đối của các pha trong hệ. Ví dụ, tại nhiệt độ T_2 :

Hệ $Q_2 =$ lỏng $l_2 +$ rắn r_2

$$\frac{\text{Lượng rắn B}}{\text{Lượng lỏng } l_2} = \frac{g_B}{g_l} = \frac{Q_2 l_2}{Q_2 r_2}$$

Khi điểm pha lỏng đạt đến điểm eutecti e , dung dịch e bão hòa cả hai cấu tử từ đó rắn A sẽ đồng thời kết tinh với rắn B (cho đến khi toàn bộ hệ trở thành rắn), trong giai đoạn đó hệ bao gồm 3 pha cân bằng và có độ tự do:

$$c = k - f + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$$

Có nghĩa là trong suốt quá trình kết tinh ra 2 pha rắn từ dung dịch e , nhiệt độ của hệ và thành phần pha lỏng e không thay đổi điều này cũng có nghĩa là pha lỏng e đã kết tinh theo đúng thành phần của nó.

Nếu gộp hai pha rắn thành một hệ rắn chung và biểu diễn bằng điểm R_C thì điểm hệ này sẽ chạy từ R_B về phía điểm e . Ta có thể áp dụng qui tắc đòn bẩy khi điểm rắn chung nằm tại R_C .

Nếu xét quan hệ: hệ H = pha lỏng e + hệ rắn chung R_C

$$\frac{\text{Lượng lỏng e}}{\text{Lượng rắn chung}} = \frac{H R_C}{E H}$$

Nếu xét quan hệ: Hệ rắn chung R_C = pha rắn A + pha rắn B

$$\frac{\text{Lượng rắn A}}{\text{Lượng rắn B}} = \frac{R_C R_B}{R_C R_A}$$

Quá trình kết tinh kết thúc khi điểm rắn chung chạy đến điểm e. Nếu quan sát sự thay đổi nhiệt độ của hệ Q theo thời gian ta sẽ xây dựng được “đường nguội lạnh” (T - t) như biểu diễn ở phần bên phải hình 7.4. Trên đường nguội lạnh qrstu, tại mỗi điểm gãy khúc (tại điểm r, s hay t) đều có sự thay đổi số pha của hệ (tuân theo qui tắc liên tục). Tại điểm r hệ bắt đầu kết tinh ra rắn B (từ 1 pha thành 2 pha) tại điểm s hệ kết tinh thêm rắn A (từ 2 pha thành 3 pha) và tại điểm t quá trình kết tinh kết thúc (từ 3 pha thành 2 pha). Đoạn st nằm ngang (ứng với nhiệt độ không đổi, $T = \text{const}$) vì hệ là vô biến $c = 0$, lúc đó dung dịch eutecti kết tinh đúng với thành phần của nó.

7.2.1.3. Hỗn hợp eutecti

Ở áp suất không đổi, hỗn hợp eutecti sẽ kết tinh ở nhiệt độ không đổi theo đúng thành phần của nó (phù hợp với độ tự do $c = 0$) ta thấy hỗn hợp eutecti có tính chất giống như một hợp chất hóa học, song nó không phải là một hợp chất hóa học mà chỉ là một hỗn hợp gồm những tinh thể rất nhỏ, rất mịn của hai pha rắn A và rắn B nguyên chất kết tinh xen kẽ vào nhau. Ta có thể áp dụng qui tắc Gibbs ở dạng tổng quát cho hỗn hợp eutecti khi có sự tác động của cả nhiệt độ và áp suất bên ngoài:

$$c = k - f + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$$

Điều này chứng tỏ rằng nếu thay đổi áp suất thì không những nhiệt độ kết tinh của dung dịch eutecti thay đổi mà cả thành phần của hỗn hợp eutecti cũng thay đổi theo (như vậy nó không phải là một chất). Hỗn hợp eutecti có khá nhiều ứng dụng trong thực tế.

Ví dụ: Muốn có thiếc hàn nóng chảy ở nhiệt độ thấp, người ta trộn thiếc (có nhiệt độ nóng chảy là 232°C) và chì (nóng chảy ở 327°C) theo thành phần thích hợp sẽ thu được các hợp kim có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn 200°C .

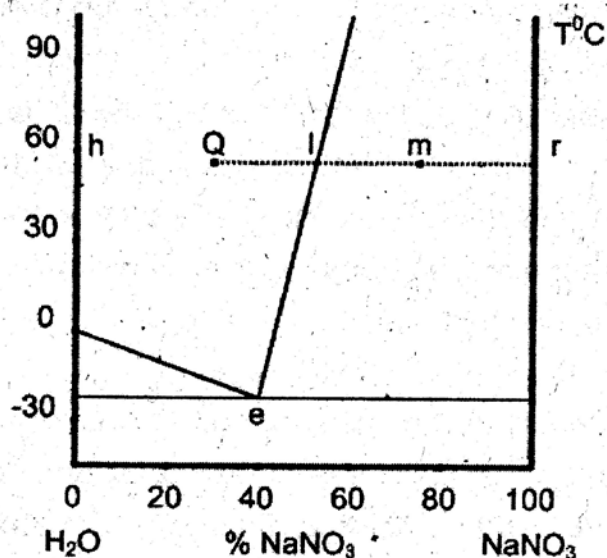
Đối với các hệ muối - nước, điểm eutecti còn được gọi là điểm cryohydrat: nhiệt độ cryohydrat phải thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của nước (0°C) và vì vậy người ta hay dùng hỗn hợp muối - nước để tạo ra các hỗn hợp tồn tại ở nhiệt độ thấp được gọi là hỗn hợp sinh hàn.

Ví dụ: Khi dùng hệ muối ăn - nước thì hỗn hợp sinh hàn (hỗn hợp cryohydrat) có thành phần là 22,4% muối ăn sẽ tồn tại ở nhiệt độ $-21,2^{\circ}\text{C}$.

Nguyên tắc làm việc của hỗn hợp này là: khi trộn nước đá với muối ăn ở nhiệt độ thường, nước đá tan ra hòa tan muối ăn thành dung dịch bão hòa, quá trình hòa tan thu nhiệt làm cho nhiệt độ của toàn hệ giảm dần xuống đến nhiệt độ có tồn tại cân bằng của 3 pha ($-21,2^{\circ}\text{C}$): nhiệt độ này giữ nguyên cho đến khi nước đá hoặc muối ăn tan hết.

7.2.1.4. Khảo sát quá trình kết tinh đẳng nhiệt ($T = \text{const}$)

Ta khảo sát quá trình bay hơi đẳng nhiệt từ một hệ muối - nước (xét hệ Q trên hình 7.5).



Hình 7.5. Quá trình kết tinh đẳng nhiệt hệ Q

Xét dung dịch chứa 30% NaNO_3 trong nước ở 55°C (hệ Q). Khi cho nước bay hơi đẳng nhiệt ra khỏi hệ Q (bằng cách hút chân không chẳng hạn) dung dịch đặc dần, điểm biểu diễn dung dịch (không kể phần nước đã bay hơi, biểu diễn bởi điểm h) chạy từ Q tới I. Khi điểm lỏng chạy đến điểm I, dung dịch trở nên bão hòa muối, tinh thể muối NaNO_3 đầu tiên kết tinh ra (biểu diễn tại điểm r) lúc này trong hệ (không kể hơi h) tồn tại cân bằng của hai pha lỏng I và rắn r, độ tự do (ở $T, P = \text{const}$):

$$c = k - f = 2 - 2 = 0$$

Như vậy, nồng độ của dung dịch sẽ không thay đổi trong suốt quá trình kết tinh tiếp theo. Giả sử, điểm hệ còn lại (dung dịch I và muối rắn r) đạt đến điểm m thì.

Áp dụng qui tắc đòn bẩy ta có:

$$\frac{\text{Lượng rắn r}}{\text{Lượng lỏng I}} = \frac{mI}{mr}$$

$$\frac{\text{Lượng nước đã bay hơi}}{\text{Lượng hệ còn lại}} = \frac{Qm}{Qh}$$

Quá trình chưng đẳng nhiệt trên có nhiều ứng dụng trong công nghệ cô đặc các dung dịch.

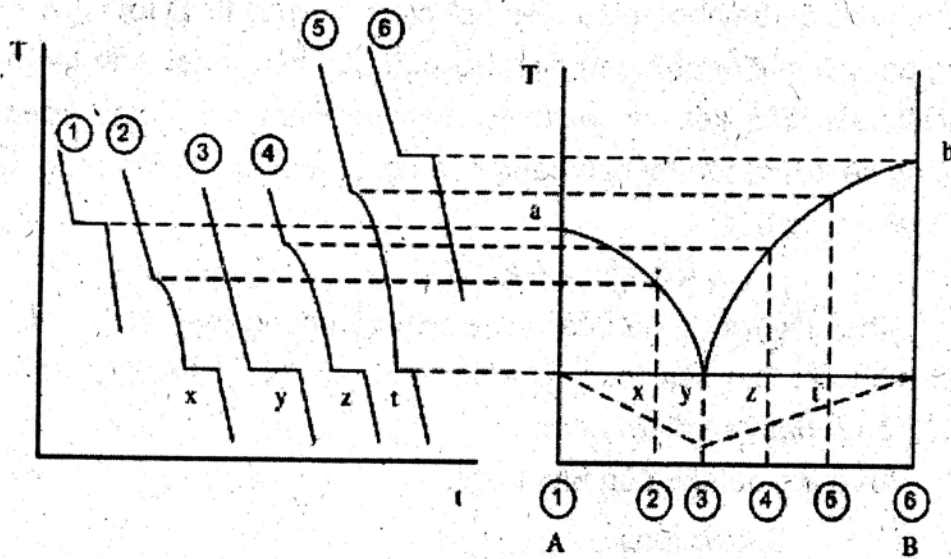
7.2.1.5. Phép phân tích nhiệt

Phép phân tích nhiệt là một phương pháp thực nghiệm trong hóa lý nhằm xây dựng giản đồ ($T - x$) trên cơ sở khảo sát các đường nguội lạnh ($T - t$), như minh họa trên hình 7.6.

Như ta đã biết các đường trên giản đồ ($T - x$) là quỹ tích những điểm có sự thay đổi số pha của hệ, còn đường lỏng trên giản đồ là quỹ tích những điểm bắt đầu có sự kết tinh ra một pha rắn từ dung dịch. Vì vậy, nếu thành lập được các đường nguội lạnh ($T - t$) thì căn cứ vào các điểm gãy khúc, ta sẽ suy ra đường cong ($T - x$).

Đối với hệ gồm hai pha lỏng - rắn, ở mỗi nhiệt độ, cần tách tinh thể ở mỗi pha lỏng rồi xác định lượng pha rắn và thành phần pha lỏng. Nhưng tách tinh thể khỏi pha lỏng đôi khi gặp khó khăn nhất là

độ nhớt của dung dịch lớn và nhiệt độ cao, còn phân tích hóa học để xác định thành phần của pha lỏng nhiều khi cũng không dễ nên cũng bị hạn chế.



Hình 7.6. Minh hoạ phép phân tích nhiệt

Phương pháp tổng quát xác định nhiệt độ cân bằng giữa pha lỏng và pha rắn là phương pháp phân tích nhiệt. Phương pháp này không đòi hỏi tách cơ học và phân tích các pha ở trạng thái cân bằng. Phương pháp phân tích nhiệt chia ra làm hai loại.

- Phương pháp quan sát bằng mắt.
- Phương pháp xây dựng đường cong nhiệt độ, thời gian.

Đây là phương pháp thông dụng nhất. Phương pháp này dựa trên yếu tố là khi làm nguội hệ, trong hệ không xảy ra biến đổi gì nên nhiệt độ giảm với tốc độ không đổi.

Chẳng hạn khi làm nguội hệ gồm A nguyên chất (đường 1 hình a) tới nhiệt độ t_A , nhiệt độ kết tinh của A nguyên chất, vì quá trình kết tinh tỏa nhiệt nên cho dù làm nguội hệ kết tinh xảy ra ở nhiệt độ không đổi và trên đường cong 1 ta thấy có đoạn nằm ngang ứng với quá trình kết tinh A nguyên chất. Sau khi kết tinh kết thúc nếu tiếp tục làm nguội hệ, thì nhiệt độ lại tiếp tục giảm.

Gán đoạn nằm ngang trên đường 1 hình a sang đồ thị hình b ta có được nhiệt độ kết tinh t_A của A nguyên chất trên hình b, nếu làm tương tự đối với hệ gồm B nguyên chất (đường 6 hình a).

Hệ ta nhận được nhiệt độ kết tinh t_B của B nguyên chất. Nếu làm nguội hệ là dung dịch lỏng gồm hai cấu tử A và B có thành phần x_2 (đường 2 hình a) nhưng giàu A hơn là thành phần được gọi là thành phần eutecti x_E (đường 3 hình a) thì tới nhiệt độ t_2 A bắt đầu kết tinh.

Nếu xuất hiện tinh thể trong hỗn hợp hoặc chuyển từ dạng thù hình này sang dạng thù hình khác kèm theo sự thoát nhiệt nên từ thời điểm xảy ra quá trình kết tinh hoặc biến đổi dạng thù hình, sự giảm nhiệt độ bị chậm lại hoặc tạm ngừng. Do đó chỗ gãy khúc trên đường cong làm nguội hình a cho thấy điểm ứng với bắt đầu kết tinh hoặc bắt đầu có sự biến đổi dạng thù hình.

Như vậy là điểm gãy khúc trên đường 2 hình a sau khi đứng ngang song song với trục hoành sang đồ thị hình b gặp đường thẳng đứng được kẻ từ điểm x_2 và điểm cắt thứ hai của hình b cho ta một điểm trên đồ thị nhiệt độ thành phần của hệ hai.

Trong quá trình A kết tinh, dung dịch lỏng càng giàu cấu tử B hơn là dung dịch ban đầu và thành phần của nó tiến tới thành phần eutecti x_E . Khi thành phần đạt tới thành phần eutecti thì B bắt đầu kết tinh cùng A và quá trình kết tinh dung dịch thành phần eutecti xảy ra ở nhiệt độ không đổi t_E . Nhiệt độ này được gọi là nhiệt độ eutecti.

Đoạn nằm ngang đậm ứng với các hệ 2, 3, 4, 5 trên đồ thị nhiệt độ - thời gian hình a cho giá trị nhiệt độ eutecti. Đối với các hệ 4 và 5 giàu cấu tử B hơn là thành phần eutecti, có thể lập luận hoàn toàn tương tự, chỉ khác khi đã tới hạn t_4 (đối với hệ 4) và thời gian (đối với hệ 5) thì B bắt đầu kết tinh và khi đạt tới nhiệt độ t_E thì A lớn bắt đầu kết tinh cùng B, đồng thời khi A và B cùng kết tinh thì kết tinh cũng xảy ra ở nhiệt độ không đổi.

Để dễ dàng hình dung ta xét ví dụ sau:

Lập 6 hệ có cùng khối lượng nhưng thành phần của cấu tử B thay đổi từ 0% đến 100%. Làm nóng chảy từng hệ rồi hạ dần nhiệt

độ, quan sát sự thay đổi nhiệt độ theo thời gian và vẽ các đường nguội lạnh ($T - t$). Căn cứ vào các điểm có sự thay đổi số pha (điểm gãy khúc) của các đường nguội lạnh để suy ra giản đồ nhiệt độ - thành phần ($T - x$) của hệ hai cấu tử A - B (như trên hình 7.6).

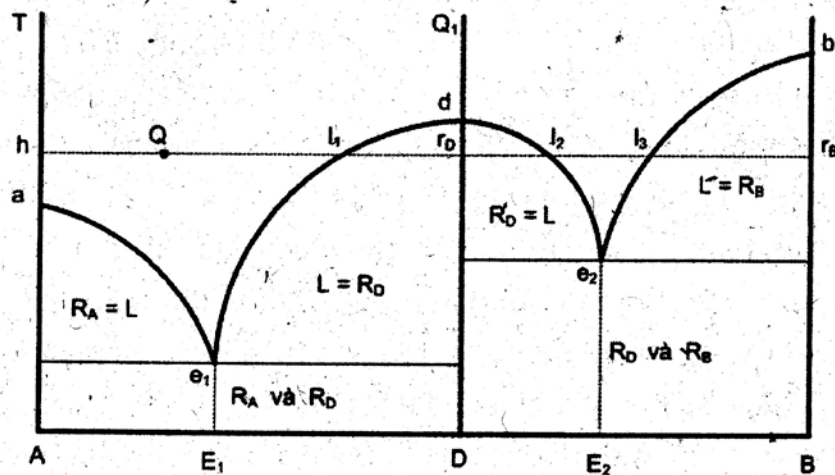
Để xác định chính xác điểm eutecti người ta thường phối hợp nhiều cách:

Có thể lấy nhiệt độ trung bình của các điểm gãy khúc thứ hai trên các đường nguội lạnh 2, 3, 4 và 5 rồi tìm giao của chúng với các đường lững trên giản đồ ($T - x$).

Có thể dùng phương pháp Taman: Đặt các đoạn thẳng biểu thị thời gian kết tinh hỗn hợp eutecti của các hệ 2, 3, 4 và 5 (các đoạn x , y , z và t) vào thành phần tương ứng của chúng trên giản đồ ($T - x$) rồi nối các đầu của đoạn thẳng này lại ta sẽ được một tam giác mà đỉnh thứ 3 của nó tương ứng với thành phần eutecti.

Phép phân tích nhiệt tuy đơn giản nhưng lại là một phương pháp thực nghiệm hóa lý có hiệu quả để phân tích pha, kể cả đối với những hệ tương đối phức tạp.

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



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

Nếu trong một khoảng nồng độ nào đó, dung dịch hai cấu tử A - B khi kết tinh có tạo thành hợp chất hóa học D, hợp chất này chỉ bền

ở nhiệt độ nhỏ hơn nhiệt độ nóng chảy của nó, thì giản đồ "nhiệt độ - thành phần" ($T - x$) của hệ có thể xem là gồm hai giản đồ của các hệ A - D và D - B ghép lại và có dạng như biểu thị trên hình 7.7. Giản đồ có một điểm cực đại d và hai điểm eutecti e_1 và e_2 .

Ví dụ: hệ $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, hợp chất D là muối đồng ngậm nước $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Trên giản đồ hình 7.7:

- Đường ae_1 là đường kết tinh của chất rắn A.
- Đường e_1de_2 là đường kết tinh của chất rắn D.
- Đường e_2b là đường kết tinh của chất rắn B.
- Hai điểm e_1 và e_2 tương ứng là các điểm eutecti của hệ A - D và hệ D - B.
- Các vùng tồn tại các pha và cân bằng được ký hiệu như trên giản đồ.

7.2.2.1. Quá trình kết tinh đa nhiệt

Quá trình kết tinh đa nhiệt ($P = \text{const}$) của những hệ có thành phần nằm trong khoảng từ A đến E_1 hoặc từ E_2 đến B sẽ xảy ra tương tự như những hệ không tạo thành hợp chất hóa học.

Ta khảo sát hệ Q_1 có thành phần đúng với thành phần của D.

Khi hạ nhiệt độ để điểm biểu diễn hệ chạy đến điểm d, chất rắn D bắt đầu kết tinh ra, hệ gồm hai pha nằm cân bằng là dung dịch lỏng A - B và rắn D. Do pha lỏng kết tinh đúng với thành phần của nó nên thành phần pha lỏng không thay đổi: $x_B = \text{const}$ (số phương trình liên hệ $q = 1$), ta có thể tính độ tự do của hệ:

$$c = r - q - f + 1 = 2 - 1 - 2 + 1 = 0$$

Như vậy khi kết tinh ra rắn D, nhiệt độ và thành phần pha lỏng đều không thay đổi, tương tự như sự kết tinh của một chất nguyên chất.

Khi quá trình kết tinh kết thúc, hệ chỉ còn lại một pha rắn D, độ tự do của hệ là:

$$c = 1 - 1 + 1 = 1$$

Nhiệt độ của hệ lại tiếp tục thay đổi.

7.2.2.2. Quá trình kết tinh đẳng nhiệt, đẳng áp

Ta khảo sát hệ Q trên giản đồ hình 7.7. Cho A bay hơi đẳng nhiệt, đẳng áp ra khỏi hệ Q, điểm biểu diễn của hệ được biểu diễn tại h chạy từ Q về phía r_B . Khi điểm hệ đạt đến điểm l_1 , rắn D bắt đầu kết tinh ra và có điểm biểu diễn tại r_D , hệ gồm hai pha nằm cân bằng lỏng l_1 và rắn D, độ tự do của hệ được tính:

$$c = r - q - f = 3 - 1 - 2 = 0$$

Khi điểm hệ chạy đến r_D , pha lỏng l_1 mất, hệ chỉ còn lại rắn D.

Tiếp tục cho A bay hơi đẳng nhiệt, đẳng áp ra khỏi rắn D, điểm hệ chạy về phía l_2 , trong hệ xuất hiện một pha lỏng mới biểu diễn tại l_2 . Khi đó hệ lại bao gồm 2 pha nằm cân bằng: rắn D và lỏng l_2 . Khi điểm hệ chạy đến l_2 , rắn D mất, trong hệ chỉ còn lỏng l_2 . Sau đó điểm hệ lại tiếp tục chạy từ l_2 đến l_3 . Khi điểm hệ đến l_3 , rắn B nguyên chất sẽ kết tinh ra và biểu diễn bởi r_B , hệ lại gồm 2 pha nằm cân bằng: lỏng l_3 và rắn rắn B. Khi điểm hệ chạy đến r_B , lỏng l_3 khô hết, từ đó trong hệ chỉ còn lại pha rắn B nguyên chất.

Trong thực tế ta còn gặp những hệ tạo thành nhiều hợp chất hóa học tương ứng với những dung dịch có thành phần khác nhau.

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

Ở một số trường hợp khác, trong quá trình kết tinh, dung dịch hai cấu tử A - B cũng tạo thành một hợp chất hóa học D, nhưng hợp chất này chỉ bền ở nhiệt độ nhỏ hơn một nhiệt độ nào đó, mà nhiệt độ này còn thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của nó (hợp chất D được gọi là không bền), thì giản đồ "nhiệt độ - thành phần" (T - x) của hệ có dạng như biểu thị trên hình 7.8.

Ví dụ: hệ $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, hợp chất D là $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bắt đầu bị phân hủy ngay ở nhiệt độ $32,38^\circ\text{C}$ (do đó không xác định được nhiệt độ nóng chảy).

Khi điểm lỏng chạy đến điểm p, pha lỏng bão hòa D nên rắn D bắt đầu kết tinh ra và được biểu diễn bởi điểm d: lúc này trong hệ có tồn tại cân bằng của 3 pha: lỏng p, rắn B và rắn D. Độ tự do của hệ được tính:

$$c = r - q - f + 1 = 3 - 1 - 3 + 1 = 0$$

(số hợp phần $r = 3$ vì có 3 cấu tử A, D và B cùng tồn tại, nhưng lại có 1 phản ứng nên $q = 1$).

Như vậy trong giai đoạn kết tinh này, hệ là vô biến, nên nhiệt độ và thành phần của pha lỏng p không được phép thay đổi. Ta nhận thấy, rắn D có thành phần (% của B) lớn hơn lỏng p, nên rắn D muốn kết tinh ra trong điều kiện thành phần lỏng p không đổi thì lỏng p phải kết hợp với rắn B để tạo thành rắn D, nghĩa là:



Trong quá trình kết tinh này, các điểm biểu diễn của hệ H, lỏng p, rắn B và rắn D đứng yên tại chỗ, chỉ có điểm hệ rắn chung r_c (bao gồm pha rắn B và pha rắn D) sẽ chạy từ điểm r_B về điểm H.

Nếu điểm rắn chung nằm tại r_c , ta có thể áp dụng các quy tắc đòn bẩy:

Nếu xét quan hệ: hệ H = hệ rắn chung r_c + lỏng p
thì

$$\frac{\text{Lượng rắn chung}}{\text{Lượng lỏng p}} = \frac{pH}{Hr_c}$$

Nếu xét quan hệ: Hệ rắn chung r_c = rắn B (r_B) + rắn D (d)
thì

$$\frac{\text{Lượng rắn B}}{\text{Lượng rắn D}} = \frac{dr_c}{r_c r_B}$$

Khi điểm rắn chung chạy đến H, thì pha lỏng p mất, trong hệ chỉ còn rắn B và rắn D. Từ đây, nhiệt độ lại tiếp tục được thay đổi.

Quá trình làm lạnh của hệ Q cũng được mô tả bổ sung bằng đường nguội lạnh (T - t) ở phần bên phải hình 7.8. Trên đường nguội lạnh, tại điểm (1) có sự kết tinh của rắn B (hệ chuyển từ 1 pha sang 2 pha, đường cong có điểm gãy khúc), tại điểm (2) có sự kết tinh của rắn D (hệ chuyển từ 2 pha sang 3 pha), trong khoảng từ (2) đến (3)