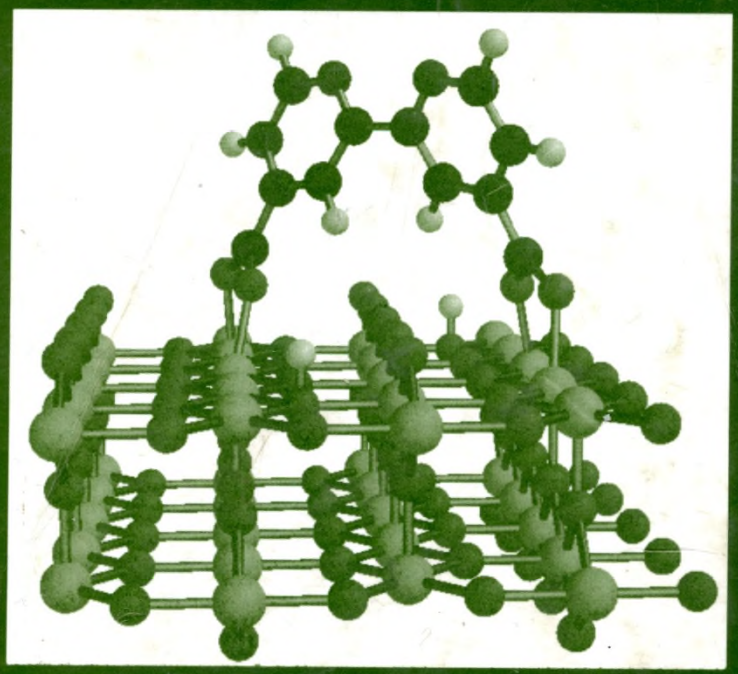
ĐẠI HỌC CÔNG NGHIỆP TP. HỒ CHÍ MINH
TRUNG TÂM CÔNG NGHỆ HÓA HỌC

Lê Thị Thanh Hương (Chủ biên), Nguyễn Hoàng Minh
Lê Thiết Hùng, Nguyễn Trọng Tăng

HÓA LÝ 1

Xuất bản lần thứ 2
(Có sửa chữa và bổ sung)



Tháng 12.2008

MỤC LỤC

LỜI NÓI ĐẦU 9

MỞ ĐẦU 11

Chương 1: NGUYÊN LÝ 1 NHIỆT ĐỘNG HỌC 13

1.1. Một số khái niệm 13
1.1.1. Hệ 13
1.1.2. Trạng thái 14
1.1.3. Quá trình 14
1.1.4. Nội năng 14
1.1.5. Công và nhiệt 15
1.1.6. Pha 15
1.2. Nguyên lý 1 nhiệt động học 15
1.2.1. Nội dung 15
1.2.2. Biểu thức toán học 15
1.3. Công và nhiệt của một số quá trình 16
1.3.1. Biểu thức tổng quát 16
1.3.2. Quá trình đẳng tích 16
1.3.3. Quá trình đẳng áp 17
1.3.4. Quá trình đẳng nhiệt 17
1.3.5. Quá trình đoạn nhiệt 17
1.4. Nhiệt dung 18
1.4.1. Một số khái niệm 18
1.4.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến nhiệt dung 19
1.5. Hiệu ứng nhiệt 21
1.5.1. Hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học 21
1.5.2. Phương trình nhiệt hóa 22
1.5.3. Hiệu ứng nhiệt đẳng áp và đẳng tích 22
1.5.4. Các loại hiệu ứng nhiệt 23
1.6. Định luật Hess 25

1.6.1. Định luật 25
1.6.2. Hệ quả 26
1.6.3. Mở rộng áp dụng của định luật Hess 28
1.7. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu ứng nhiệt của phản ứng - Định luật Kirchhoff 30
1.7.1. Định luật Kichhoff 30
1.7.2. Ứng dụng 30
1.8. Bài tập mẫu 32
1.9. Bài tập tự giải 39
Chương 2: NGUYÊN LÝ II NHIỆT ĐỘNG HỌC 42
2.1. Một số khái niệm 42
2.1.1. Quá trình tự diễn biến và không tự diễn biến 42
2.1.2. Quá trình thuận nghịch và bất thuận nghịch 43
2.2. Nguyên lý II nhiệt động học 45
2.2.1. Nguyên lý 45
2.2.2. Định nghĩa entropy 45
2.2.3. Entropy là tiêu chuẩn xét chiều trong hệ cô lập 48
2.2.4. Tính chất và ý nghĩa vật lý của entropy 48
2.2.5. Biến thiên entropy của một số quá trình thuận nghịch 51
2.3. Tiên đề Planck về entropy tuyệt đối 54
2.4. Hàm đặc trưng và các phương trình nhiệt động cơ bản 55
2.4.1. Định nghĩa các hàm đặc trưng 55
2.4.2. Quan hệ và tính toán các hàm đặc trưng 56
2.4.3. Các phương trình nhiệt động cơ bản 57
2.4.4. Dùng các hàm đặc trưng để xét chiều quá trình 58
2.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến thế nhiệt động 60
2.5.1. Phương trình Gibbs - Helmholtz 61
2.5.2. Phương trình Chomkin - Svartsman 63
2.5.3. Thế đẳng áp rút gọn 63
2.6. Ảnh hưởng của áp suất đến thế đẳng áp 63
2.7. Đại lượng mol riêng phần và thế hóa học 64
2.7.1. Đại lượng mol riêng phần 65

2.7.2. Thế hóa học 66
2.8. Bài tập mẫu 69
2.9. Bài tập tự giải 73
Chương 3: CÂN BẰNG HÓA HỌC 78
3.1. Một số khái niệm 78
3.1.1. Phản ứng thuận nghịch 78
3.1.2. Độ chuyển hóa 79
3.1.3. Cân bằng hóa học 80
3.2. Quan hệ giữa thế đẳng áp và hằng số cân bằng của phản ứng 81
3.2.1. Phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff 81
3.2.2. Các loại hằng số cân bằng 82
3.2.3. Mở rộng áp dụng phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff 85
3.3. Cân bằng hóa học trong các hệ dị thể 88
3.3.1. Biểu diễn hằng số cân bằng 88
3.3.2. Áp suất phân ly 89
3.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng hóa học 90
3.4.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hằng số cân bằng 91
3.4.3. Ảnh hưởng của áp suất tổng cộng 93
3.4.4. Ảnh hưởng của các chất không tham gia phản ứng (chất trơ) 94
3.4.5. Ảnh hưởng của thành phần hỗn hợp đầu 95
3.5. Các phương pháp xác định hằng số cân bằng 97
3.5.1. Phương pháp trực tiếp 97
3.5.2. Phương pháp gián tiếp 98
3.5.3. Phương pháp nhiệt động 99
3.5.4. Phương pháp điện hoá 99
3.6. Bài tập mẫu 99
3.7. Bài tập tự giải 111
Chương 4: LÝ THUYẾT CÂN BẰNG PHA 116
4.1. Một số khái niệm cơ bản 116
4.2. Điều kiện cân bằng pha 118
4.3. Quĩ tắc pha Gibbs 119

4.4. Giản đồ pha và các qui tắc pha 121
4.4.1. Cách biểu diễn các thông số nhiệt động trên giản đồ pha 122
4.4.2. Các quy tắc của giản đồ pha 124
4.5. Bài tập mẫu 127
4.6. Bài tập tự giải 130

Chương 5: CÂN BẰNG PHA TRONG HỆ MỘT CẤU TỬ 131

5.1. Khái quát về cân bằng pha trong hệ một cấu tử 131
5.2. Ảnh hưởng của áp suất đến nhiệt độ chuyển pha 132
5.3. Ảnh hưởng nhiệt độ đến áp suất hơi bão hòa 134
5.4. Ảnh hưởng của áp suất tổng cộng đến áp suất hơi bão hòa... 136
5.5. Biểu đồ trạng thái của hệ một cấu tử 137
5.5.1. Biểu đồ trạng thái của nước 138
5.5.2. Biểu đồ trạng thái của lưu huỳnh 140
5.5.3. Biểu đồ trạng thái của cacbon 141
5.6. Bài tập mẫu 142
5.7. Bài tập tự giải 150

Chương 6: CÂN BẰNG DUNG DỊCH - HƠI 154

6.1. Đại cương về dung dịch 154
6.1.1. Định nghĩa 154
6.1.2. Cách biểu diễn thành phần của dung dịch 154
6.1.3. Phân loại dung dịch 156
6.2. Sự hòa tan của khí trong chất lỏng 157
6.2.1. Ảnh hưởng của áp suất đến độ tan của khí trong chất lỏng . 157
6.2.2. Ảnh hưởng nhiệt độ đến độ hòa tan của khí trong chất lỏng 158
6.3. Sự hòa tan của chất lỏng trong chất lỏng và cân bằng dung dịch - hơi 160
6.3.1. Hệ dung dịch lý tưởng tan lẫn vô hạn 160
6.3.2. Hệ dung dịch thực tan lẫn vô hạn 168
6.3.3. Sự chưng cất dung dịch 172
6.3.4. Hệ hai chất lỏng hoàn toàn không tan lẫn 178
6.3.5. Hệ hai chất lỏng tan lẫn có giới hạn 180

6.3.6. Hệ ba chất lỏng tan lẫn có giới hạn 183
6.3.7. Quá trình chiết tách, trích ly và định luật phân bố 186
6.4. Bài tập mẫu 188
6.5. Bài tập tự giải 199

Chương 7: CÂN BẰNG DUNG DỊCH LỎNG VÀ PHA RẮN 203

7.1. Tính chất của dung dịch loãng các chất tan không bay hơi 203
7.1.1. Độ giảm áp suất hơi của dung dịch 203
7.1.2. Độ tăng điểm sôi và độ hạ điểm kết tinh 204
7.1.3. Áp suất thẩm thấu 207
7.2. Sự kết tinh của dung dịch hai cấu tử 209
7.2.1. Hệ không tạo dung dịch rắn, không tạo hợp chất hóa học ... 210
7.2.2. Hệ hai cấu tử không tạo thành dung dịch rắn, khi kết tinh tạo thành hợp chất hóa học bền 218
7.2.3. Hệ hai cấu tử không tạo thành dung dịch rắn, khi kết tinh tạo thành hợp chất hóa học không bền 220
7.2.4. Hệ hai cấu tử tạo thành dung dịch rắn tan lẫn vô hạn 225
7.2.5. Hệ hai cấu tử tạo thành dung dịch rắn tan có giới hạn 227
7.3. Bài tập mẫu 231
7.4. Bài tập tự giải 239

Chương 8: HÓA KEO 244

8.1. Một số khái niệm 244
8.1.1. Hệ phân tán 244
8.1.2. Độ phân tán 245
8.2. Cách phân loại hệ phân tán 246
8.2.1. Phân loại dựa trên trạng thái tập hợp của các pha 246
8.2.2. Phân loại dựa trên mức độ liên kết giữa pha phân tán và môi trường phân tán 247
8.3. Phương pháp điều chế hệ keo 247
8.3.1. Phương pháp phân tán 248
8.3.2. Phương pháp ngưng tụ 248
8.3.3. Phương pháp vật lý 250

8.3.4. Phương pháp hóa học 250
8.4. Tinh chế các hệ keo 251
8.4.1. Phương pháp thẩm tích 251
8.4.2. Phương pháp điện thẩm tích 252
8.4.3. Phương pháp siêu lọc 252
8.5. Cấu tạo hạt keo và cách viết kí hiệu 252
8.6. Tính chất của các hệ keo 255
8.6.1. Tính chất động học phân tử của các hệ keo 255
8.6.2. Tính chất quang học của các hệ keo 259
8.6.3. Tính chất điện học của các hệ keo 262
8.7. Độ bền vững và sự keo tụ của các hệ keo 267
8.7.1. Độ bền của hệ keo 267
8.7.2. Sự keo tụ các hệ keo 268
8.8. Các hệ phân tán thô 272
8.8.1. Huyền phù 272
8.8.2. Nhũ tương 273
8.8.3. Bọt 274
8.8.3. Sol khí 275
8.8.5. Sol rắn 276
8.9. Bài tập mẫu 276
8.10. Bài tập tự giải 280
NGÂN HÀNG CÂU HỎI 282

LỜI NÓI ĐẦU

Hóa lý I là môn học cung cấp các kiến thức về các nguyên lý nhiệt động học, cân bằng hóa học, dung dịch và hóa keo cho sinh viên thuộc khối ngành Hóa.

Nhằm tạo điều kiện cho sinh viên học sinh có tài liệu tham khảo học tập, Bộ môn Đại cương, Trung tâm Công nghệ Hóa học, trường Đại học Công nghiệp Tp.Hồ Chí Minh đã biên soạn giáo trình Hóa lý I dựa theo đề cương chi tiết của môn Hóa lý. Cuốn sách bao gồm 8 chương, mỗi chương đều có phần lý thuyết, bài tập giải mẫu, bài tập và câu hỏi trắc nghiệm.

Chúng tôi rất mong nhận được các ý kiến đóng góp để giáo trình Hóa lý I được hoàn thiện hơn trong những lần tái bản sau.

Các tác giả

Nguyễn Hoàng Minh
Nguyễn Trọng Tăng
Lê Thiết Hùng

MỞ ĐẦU

Hóa học là môn khoa học nghiên cứu sự kết hợp và phân ly các chất ở mức độ phân tử. Quá trình kết hợp và phân li đó gọi là phản ứng hóa học. Nhờ phản ứng hóa học, con người có thể biến nguyên liệu tự nhiên thành những sản phẩm có ích cho đời sống, đồng thời khai thác nguồn năng lượng ở dạng hóa năng. Chính vì vậy hóa học là một môn khoa học để nhận thức và cải tạo tự nhiên vô cùng quan trọng mà con người luôn sử dụng trên suốt chặng đường tiến hóa đến xã hội văn minh.

Hóa học đã phát triển theo 2 con đường là phân ngành và liên ngành. Bên cạnh sự phân ngành còn có quá trình ngược lại xảy ra đó là sự liên ngành. Sự liên ngành xảy ra trong nội bộ hóa học cũng như giữa các ngành khoa học lân cận. Sự tiếp giáp giữa các ngành khoa học tạo ra các khoa học trung gian.

Trong các ngành khoa học trung gian, Hóa lý là ngành trung gian giữa Hóa học và Vật lý. Nó nghiên cứu mối quan hệ giữa Hóa học và Vật lý bằng các phương pháp Vật lý cũng như các phương pháp riêng của nó là Hóa lý.

Hóa lý nghiên cứu cơ sở lý thuyết của các quá trình hóa học, nghiên cứu quy luật xảy ra của các quá trình hóa học dựa trên cơ sở sự hiểu biết về năng lượng, cấu trúc và cơ chế phản ứng. Hóa lý không những có ý nghĩa lý thuyết rất lớn mà nó còn có ý nghĩa thực tế vô cùng quan trọng, nó chỉ ra những điều kiện tối ưu để thực hiện các quá trình hóa học.

Hóa lý nghiên cứu những vấn đề cơ bản sau:

Cấu tạo chất: Nghiên cứu về cấu tạo nguyên tử, phân tử, trạng thái tập hợp các chất, bản chất của liên kết hóa học, sự phụ thuộc của tính chất hóa học vào cấu tạo các chất.

Nhiệt động hóa học: Nghiên cứu những khái niệm và nguyên lý cơ bản của nhiệt động học. Dựa trên cơ sở các nguyên lý đó để

khảo sát hiệu ứng nhiệt, chiều phản ứng, cân bằng hóa học, cân bằng pha, ảnh hưởng các yếu tố bên ngoài vào một quá trình hóa học, nghiên cứu lý thuyết dung dịch và cấu tạo, tính chất của dung dịch.

Động hóa học: Nghiên cứu về tốc độ và cơ chế phản ứng, một số yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng như: Nhiệt độ, nồng độ, xúc tác, áp suất.

Điện hóa học: Nghiên cứu những tính chất đặc biệt của dung dịch điện ly, các quá trình điện hóa xảy ra trên các điện cực, hiện tượng ăn mòn kim loại.

Hóa keo: Nghiên cứu những hệ phân tán cao và các hiện tượng bề mặt.

Quang hóa: Nghiên cứu tác dụng của ánh sáng tới các quá trình hóa học.

Ngoài ra còn các lĩnh vực khác như: Hóa lý phóng xạ, silicat, cao phân tử. Đến nay, hóa lý đã phát triển rất cao đến mức một số ngành phát triển thành những môn độc lập như Hóa keo, cấu tạo chất.

Quà Tặng Âm Nhạc.vn

Chương 1

NGUYÊN LÝ 1 NHIỆT ĐỘNG HỌC

Nguyên lý I nhiệt động học là nguyên lý bảo toàn và biến hóa năng lượng áp dụng cho các quá trình có sự trao đổi nhiệt và công. Nguyên lý 1 được ứng dụng vào hóa học để tính toán hiệu ứng nhiệt của các phản ứng hóa học, các quá trình chuyển pha và từ đó giải quyết những bài toán về cân bằng năng lượng trong kỹ thuật hóa học, thực phẩm và môi trường. Ngoài ra nó cũng góp phần tính toán để xác định chiều và cân bằng của các quá trình hóa học.

1.1. Một số khái niệm

1.1.1. Hệ

Hệ là phần vật chất được giới hạn để nghiên cứu, phần vật chất xung quanh được gọi là môi trường.

Hệ đồng thể là hệ có các phần có các tính chất đồng nhất và không có bề mặt phân chia.

Ví dụ: một cốc nước đường, một hỗn hợp không khí.

Hệ dị thể là hệ có các phần có các tính chất khác nhau, giữa các phần đó có bề mặt phân chia.

Ví dụ: một cốc nước đá đang tan.

Hệ cô lập là hệ không trao đổi chất và năng lượng với môi trường, thể tích của hệ luôn không đổi.

Hệ đoạn nhiệt là hệ không trao đổi nhiệt với môi trường.

Hệ mở (hệ hở) là hệ có khả năng trao đổi chất và năng lượng với môi trường.

Hệ đóng (hệ kín) là hệ không trao đổi chất song có thể trao đổi năng lượng với môi trường.

1.1.2. Trạng thái

Trạng thái là tập hợp tất cả những tính chất nhiệt động của hệ.

Thông số trạng thái là những đại lượng đặc trưng cho tính chất nhiệt động của hệ như: nhiệt độ, áp suất, thể tích, nhiệt dung riêng, nội năng, khối lượng...Có 2 loại thông số trạng thái:

Thông số cường độ: là những thông số không phụ thuộc lượng chất.

Ví dụ: nhiệt độ, áp suất, nhiệt dung ...

Thông số dung độ (khuếch độ): là những thông số phụ thuộc vào lượng chất.

Ví dụ: Khối lượng, thể tích, nội năng...

Hàm số trạng thái là các đại lượng đặc trưng cho mỗi trạng thái của hệ, thường có thể biểu diễn dưới dạng một hàm số của thông số trạng thái khác.

Hàm trạng thái chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và cuối của hệ chứ không phụ thuộc vào các trạng thái trung gian.

Ví dụ: $U,S = f(T, P, n)$

1.1.3. Quá trình

Quá trình là con đường mà hệ chuyển từ trạng thái này sang trạng thái khác. Sự thay đổi dù chỉ một thông số trạng thái cũng kèm theo sự thay đổi trạng thái của hệ và thực hiện một quá trình.

Nếu sau một số biến đổi mà hệ lại trở về trạng thái ban đầu thì gọi là quá trình kín hay chu trình.

1.1.4. Nội năng

Nội năng là tập hợp toàn bộ các dạng năng lượng tiềm tàng trong hệ như năng lượng của phân tử, năng lượng hạt nhân....

Nội năng là một hàm trạng thái và được ký hiệu là U.

Ta chỉ tính được biến thiên nội năng từ trạng thái này qua trạng thái khác là:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

1.1.5. Công và nhiệt

Công và nhiệt là hai hình thức trao đổi năng lượng của hệ với môi trường.

Ký hiệu: A và Q

Công và nhiệt không phải là hàm trạng thái nên có giá trị phụ thuộc vào cách thực hiện quá trình chứ không phụ thuộc vào trạng thái đầu và cuối của hệ.

1.1.6. Pha

Pha là tập hợp những phần đồng nhất của hệ có cùng tính chất lý, hóa ở mọi điểm, có cùng thành phần hóa học và được tách biệt với các phần khác bằng bề mặt phân chia pha.

Hệ đồng thể: là hệ chỉ có một pha.

Hệ dị thể: là hệ có từ 2 pha trở lên.

Ví dụ: Hệ nước đá và nước lỏng có 2 pha rắn và lỏng

Hệ phản ứng: $CaCO_3(r) = CaO(r) + CO_2(k)$ có 3 pha là 2 pha rắn và 1 pha khí.

1.2. Nguyên lý 1 nhiệt động học

1.2.1. Nội dung

Trong quá trình biến đổi năng lượng từ dạng này sang dạng khác, năng lượng không tự sinh ra cũng không tự mất đi, nó chỉ chuyển từ dạng này sang dạng khác theo một tỉ lệ tương đương nghiêm ngặt.

1.2.2. Biểu thức toán học

$$Q = A + \Delta U$$

Quy ước dấu	Công A	Nhiệt Q
Hệ sinh	> 0	< 0
Hệ nhận	< 0	> 0

Khi áp dụng cho quá trình biến đổi vô cùng nhỏ, ta có phương trình vi phân:

$$\delta Q = \delta A + dU$$

Trong hệ thống đo lường quốc tế thì nội năng, công và nhiệt lượng đều được đo bằng hai loại đơn vị: Jun hoặc Calo (1cal = 4,18 J).

1.3. Công và nhiệt của một số quá trình

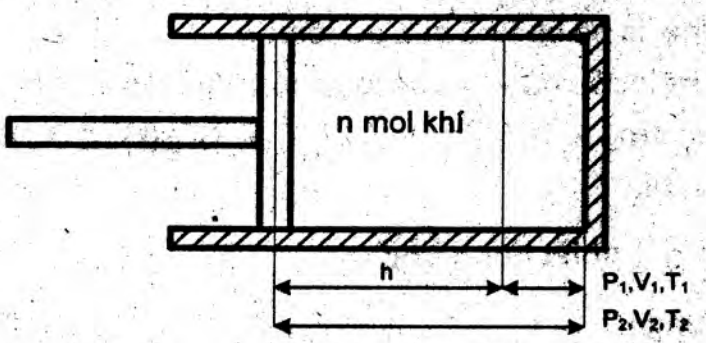
1.3.1. Biểu thức tổng quát

Xét quá trình dãn nở đẳng áp của một khối khí trong xilanh có áp suất là P, thể tích ban đầu là V_1, nhiệt độ ban đầu là T_1, tiết diện piston là S. Khi dãn nở đến thể tích V_2, nhiệt độ T_2, piston dịch chuyển một đoạn là h dưới tác dụng lực F:

$$F = P \times S \quad (N)$$

Như vậy, khi dãn nở, khí thực hiện được 1 công là:

$$A = F \times h = P \times S \times h = P\Delta V$$



Hình 1.1. Quá trình giản nở piston

Nếu khí thực hiện 1 công vô cùng nhỏ thì $\delta A = PdV$

Do đó, khi hệ biến thiên thể tích từ V_1 đến V_2 thì ta có:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

Biểu thức trên là biểu thức tính công thể tích tổng quát cho các quá trình.

1.3.2. Quá trình đẳng tích

Quá trình đẳng tích là quá trình có thể tích không thay đổi nên $V = const \Rightarrow dV = 0$ do đó công $A = 0$.

Ta có biểu thức nguyên lý 1 cho quá trình: $Q_v = \Delta U$

1.3.3. Quá trình đẳng áp

Quá trình đẳng áp là quá trình có áp suất không thay đổi nên P = const, ta có công đẳng áp là:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P(V_2 - V_1) = P.\Delta V$$

Do đó: $Q_p = \Delta U + A = \Delta U + P.\Delta V = \Delta(U + PV)$

Đặt: $H = U + PV$ gọi là hàm entanpi.

Ta có biểu thức nguyên lý I cho quá trình là: $Q_p = \Delta H$

Đối với khí lý tưởng, từ phương trình trạng thái ta có:

$$A_p = P.\Delta V = \Delta nRT$$

Do đó: $$Q_p = \Delta U + P.\Delta V = \Delta U + \Delta nRT$$

1.3.4. Quá trình đẳng nhiệt

Quá trình đẳng nhiệt là quá trình có nhiệt độ không thay đổi nên T = const $\Rightarrow \Delta U = 0$, từ phương trình trạng thái khí lý tưởng ta có:

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

thay vào biểu thức tính công ta có:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} \cdot dV = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = nRT \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$$

1.3.5. Quá trình đoạn nhiệt

Quá trình đoạn nhiệt nên Q = 0, ta có:

$$\delta A = -dU = -nC_V dT$$

Nếu C_v = const $\Rightarrow A = nC_V(T_1 - T_2)$

Poat xông đã tìm ra các mối liên hệ:

$$T^{\gamma}P^{1-\gamma} = \text{const};\ PV^{\gamma} = \text{const};\ TV^{\gamma-1} = \text{const}$$

Và công được tính:

$$A = \frac{1}{\gamma - 1} \cdot (P_1V_1 - P_2V_2)$$

Trong đó: $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$, gọi là hệ số đoạn nhiệt.

TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHIỆP TP.HCM
THƯ VIỆN

1.4. Nhiệt dung

1.4.1. Một số khái niệm

1.4.1.1. Nhiệt dung

Nhiệt dung là nhiệt lượng cần thiết để nâng nhiệt độ của hệ lên 1 độ.

Nhiệt dung riêng: là nhiệt dung tính cho 1 gam chất.

Đơn vị: $\left(\frac{J}{g.K}\right)$ hay $\left(\frac{cal}{g.K}\right)$

Nhiệt dung mol: là nhiệt dung tính cho 1 mol chất.

Đơn vị: $\left(\frac{J}{mol.K}\right)$ hay $\left(\frac{cal}{mol.K}\right)$

Nhiệt dung trung bình: là nhiệt dung trong một khoảng nhiệt độ nào đó, nó có giá trị khác nhau trong khoảng nhiệt độ khác nhau.

Ký hiệu: $\overline{C}$

Nếu cung cấp nhiệt lượng Q để nâng nhiệt độ của hệ từ T_1 đến T_2 mà không xảy ra sự biến đổi chất và biến đổi pha, ta có nhiệt dung trung bình:

$$\overline{C} = \frac{Q}{(T_2 - T_1)} = \frac{Q}{\Delta T}$$

Nhiệt dung thực: là nhiệt dung tại một nhiệt độ xác định, ký hiệu C.

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

Trong hai trường hợp trên nhiệt lượng được tính:

$$Q = \overline{C}.(T_2 - T_1) \text{ hoặc } Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT .$$

Do đó:

$$\overline{C}(T_2 - T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C dT$$

$$\Rightarrow \quad \overline{C} = \frac{1}{(T_2 - T_1)} \cdot \int_{T_1}^{T_2} C dT$$

1.4.1.2. Nhiệt dung đẳng áp và đẳng tích

Vì nhiệt lượng Q cung cấp phụ thuộc vào điều kiện tiến hành quá trình nên nhiệt dung được chia làm 2 loại là nhiệt dung đẳng áp C_P hoặc đẳng tích C_V và được định nghĩa:

$$C_P = \frac{\delta Q_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

Từ công thức:

$$H = U + PV$$

Ta có:

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial}{\partial T}(U + PV)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + \frac{\partial}{\partial T}(PV)_P$$

Áp dụng cho khí lý tưởng theo định luật Joule có:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$$

Suy ra: $\frac{\partial}{\partial T}(PV) = R$

Thay vào trên ta có: $C_P = C_V + R$

hay: $C_P - C_V = R$

1.4.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến nhiệt dung

1.4.2.1. Bản chất của các chất

Đối với các chất khí, thực nghiệm cho thấy các giá trị của nhiệt dung phụ thuộc vào mối liên kết giữa các phân tử và khả năng chuyển động của chúng. Giá trị nhiệt dung tuân theo qui luật sau:

Đối với khí đơn nguyên tử: $C_V = \frac{3}{2}R$

Đối với khí hai nguyên tử: $C_V = \frac{5}{2}R$

Đối với khí lớn hơn 2 nguyên tử: $C_V = \frac{7}{2}R$

Đối với chất rắn và chất lỏng, phải tính theo thực nghiệm: $C_P = \sum C_i n_i$

Trong đó: C_i là nhiệt dung nguyên tử

n_i: là số nguyên tử

Đối với dung dịch và hợp kim:

$$C = \frac{g_1C_1 + g_2C_2 + ...}{100}$$

Trong đó: C_1, C_2 ...: là nhiệt dung của các chất

g_1, g_2 ,... : thành phần % của các chất

1.4.2.2. Phụ thuộc vào nhiệt độ

Nhiệt dung là một hàm số phức tạp của nhiệt độ và áp suất, song ảnh hưởng của áp suất là không đáng kể và thường được bỏ qua.

Sự phụ thuộc vào nhiệt độ thường được biểu diễn bằng các hàm số là:

$$C_p = a_0 + a_1T + a_2T^2$$

Hoặc: $$C_p = a_0 + a_1T + a_{-2}T^{-2}$$

Trong đó: C_p là nhiệt dung thực đẳng áp ($cal.mol^{-1}.K^{-1}$)

a_0, a_1, a_2, a_{-2} là các hằng số thực nghiệm phụ thuộc bản chất các chất và khoảng nhiệt độ.

Tổ hợp hai công thức trên ta có:

$$C_p = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_{-2}T^{-2}$$

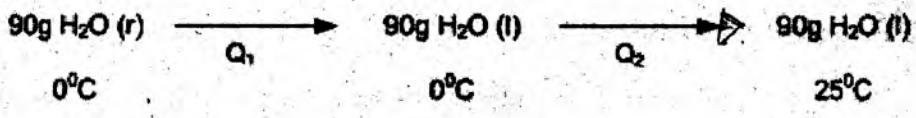
Hay: $C_P = \sum a_iT^i$ với (i = 0, 1, 2, -2)

Biết ảnh hưởng của nhiệt độ đến nhiệt dung ta có thể tính được nhiệt lượng cần cung cấp cho hệ để nâng nhiệt độ của hệ hoặc tính nhiệt độ cuối của các hệ phản ứng.

Ví dụ 1: Tính nhiệt lượng cần thiết để làm nóng chảy 90 gam nước đá ở 0^0C và sau đó nâng nhiệt độ lên 25^0C. Cho biết nhiệt nóng chảy của nước đá ở 0^0C là 1434,6 cal/mol, nhiệt dung của nước lỏng phụ thuộc vào nhiệt độ theo hàm số: $C_p = 7,20 + 2,7.10^{-3}T$ ($cal.mol^{-1}.K^{-1}$).

Giải

Quá trình được biểu diễn bằng sơ đồ:



Tính Q_1: là nhiệt lượng cần cung cấp làm nóng chảy 90g nước đá ở 0^0C.

$$Q_1 = \frac{90}{18} \times 1434,6 = 7173 \text{ (cal)}$$

Tính Q_2: là nhiệt lượng cần cung cấp nâng nhiệt độ 90g nước lỏng từ 0^0C đến 25^0C.

$$Q_2 = \frac{90}{18}\int_{273}^{298} C_p dT = \frac{90}{18}\int_{273}^{298}(7,2+2,7.10^{-3}T)dT = 996,4 \text{ (cal)}$$

Do đó nhiệt lượng cần cung cấp là: $Q = Q_1 + Q_2 = 7173 + 996,4 = 8169,4$ (cal).

Ví dụ 2: Cho 450g hơi nước ngưng tụ ở 100^0C dưới áp suất không đổi 1 atm. Nhiệt hóa hơi của nước ở nhiệt độ này bằng 539 cal/g. Tính A, Q và ΔU của quá trình.

Giải

Nhiệt lượng tỏa ra khi ngưng tụ là:

$$Q = m.\lambda_{ng.tụ} = 450.(-539) = -242550 \text{ (cal)}$$

Công của quá trình:

$$A = P.\Delta V = P.(V_l - V_h) = -P.V_h = -nRT$$
$$= \frac{450}{18} \times 1,987 \times 373 = -18529 \text{(cal)}$$

Biến thiên nội năng của quá trình là:

$$\Delta U = Q - A = -224021 \text{ (cal)}$$

1.5. Hiệu ứng nhiệt

1.5.1. Hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học

Hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học là nhiệt lượng trao đổi với môi trường khi phản ứng xảy ra trong điều kiện nhiệt độ của chất đầu và chất cuối bằng nhau.

1.5.2. Phương trình nhiệt hóa

Phương trình nhiệt hóa học là phương trình phản ứng hóa học có ghi đầy đủ trạng thái vật lý của các chất và hiệu ứng nhiệt của phản ứng.

Ví dụ:

$$C_{(r)} + O_{2(k)} = CO_{2(k)} \quad \Delta H^0_{298} = -94{,}05 \text{ kcal}$$

$$2HCl_{(k)} = H_{2(k)} + Cl_{2(k)} \quad \Delta H^0_{298} = 44{,}12 \text{ kcal}$$

1.5.3. Hiệu ứng nhiệt đẳng áp và đẳng tích

Hiệu ứng nhiệt đẳng áp và đẳng tích là hiệu ứng nhiệt xảy ra trong điều kiện đẳng áp hoặc đẳng tích, ký hiệu tương ứng là ΔH và ΔU.

Qui ước dấu của hiệu ứng nhiệt:

Phản ứng thu nhiệt: ΔH và $\Delta U > 0$

Phản ứng tỏa nhiệt: ΔH và $\Delta U < 0$

Nếu phản ứng thực hiện ở điều kiện tiêu chuẩn (25^0C và 1atm) ta có hiệu ứng nhiệt tiêu chuẩn, ký hiệu: ΔH^0_{298} , ΔU^0_{298}

Từ phương trình $H = U + PV \Rightarrow \Delta H = \Delta U + P\Delta V$

Với ΔV là biến thiên thể tích khi phản ứng xảy ra ở điều kiện đẳng áp.

$P.\Delta V$: Công dãn nở khí chống lại áp suất bên ngoài khi phản ứng xảy ra trong điều kiện đẳng áp.

Đối với chất rắn và lỏng: $\Delta V = 0 \Rightarrow \Delta H = \Delta U$

Đối với phản ứng có chất khí: gọi n_1 là tổng số mol khí ban đầu, n_2 là tổng số mol khí sau phản ứng.

Ta có biến thiên số mol khí trước và sau phản ứng: $\Delta n = n_2 - n_1$

Nếu V_0 là thể tích 1 mol khí thì biến thiên thể tích trong quá trình phản ứng là:

$$\Delta V = \Delta n.V_0.$$

Thay vào trên ta có:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = \Delta U + P\Delta nV_0$$

Vì: $PV_0 = RT$

Do đó: $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$