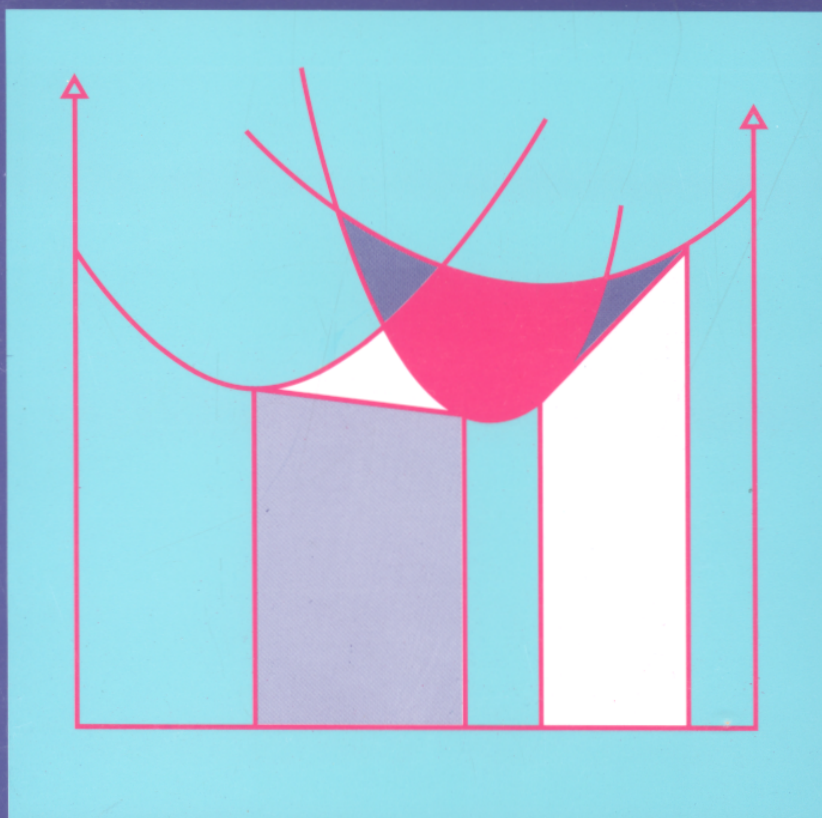


TRẦN VĂN NHÂN (Chủ biên)
NGUYỄN THẠCH SỬU – NGUYỄN VĂN TUẾ

HOÁ LÝ

TẬP HAI

DÙNG CHO SINH VIÊN HOÁ
CÁC TRƯỜNG ĐẠI HỌC TỔNG HỢP VÀ SƯ PHẠM



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

TRẦN VĂN NHÂN (Chủ biên) – NGUYỄN THẠCH SỬU – NGUYỄN VĂN TUẾ

HOÁ LÍ

Tập hai

Dùng cho sinh viên Hoá các trường đại học Tổng hợp và Sư phạm

(Tái bản lần thứ tư)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

Chịu trách nhiệm xuất bản :
Chủ tịch HĐQT kiêm Tổng Giám đốc NGÔ TRẦN ÁI
Phó Tổng Giám đốc kiêm Tổng biên tập NGUYỄN QUÝ THẢO

Biên tập lần đầu :
NGUYỄN VĂN THOẠI

Biên tập tái bản :
NGUYỄN BÍCH LAN

Trình bày bìa :
TẠ TRỌNG TRÍ

Sửa bản in:
TRẦN THỊ CẨM
ĐỖ BÍCH LIÊN

Chế bản:
PHÒNG CHẾ BẢN (NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC)

MỤC LỤC

Trang

Chương VIII – Dung dịch

§34. Một số khái niệm chung	5
§35. Đại lượng mol riêng phần	8
§36. Dung dịch lí tưởng và dung dịch thực	15
§37. Cân bằng lỏng – hơi trong hệ hai cấu tử. Các định luật Konovalov. Nguyên tắc chung cất	23
§38. Sự hoà tan hạn chế hai chất lỏng. Sự chung cất lôi cuốn hơi nước	32
§39. Sự phân bố của cấu tử thứ ba vào hai chất lỏng ít tan vào nhau. Sự chiết từ dung dịch.	35
§40. Các quy luật về sự hoà tan trong dung dịch vô cùng loãng	38
§41. Nhiệt độ đông đặc và nhiệt độ sôi của dung dịch. Phương pháp nghiệm lạnh và nghiệm sôi.	44
§42. Áp suất thẩm thấu	49
§43. Hoạt độ	51

Chương IX – Quy tắc pha

§44. Một số định nghĩa	62
§45. Chứng minh quy tắc pha của Gibbs	64
§46. Hệ một cấu tử (Hệ bậc một)	66
§47. Hệ hai cấu tử (Hệ bậc hai)	73
§48. Hệ ba cấu tử (Hệ bậc ba)	82
§49. Phân tích nhiệt và phân tích hoá lí	88

Chương X – Nhiệt động học thống kê

§50. Đặt vấn đề	91
§51. Các định luật phân bố cổ điển	92
§52. Thống kê lượng tử	105
§53. Năng lượng trong phân tử	111

§54. Tổng trạng thái	117
§55. Tính các đại lượng nhiệt động và hằng số cân bằng	125
§56. Lí thuyết nhiệt dung	137
§57. Lí thuyết chất rắn	143

Chương XI – Các hiện tượng bề mặt. Sự hấp phụ

§58. Tương tác giữa chất bị hấp phụ và bề mặt. Năng lượng hấp phụ	159
§59. Sự hấp phụ trên bề mặt rắn – khí.	
Các phương trình hấp phụ đẳng nhiệt	168
§60. Sự hấp phụ trên bề mặt của dung dịch – khí	178
§61. Sự hấp phụ từ dung dịch trên bề mặt chất rắn	186
§62. Sự hấp phụ trên chất hấp phụ xốp	190

PHỤ LỤC

1. Các hằng số vật lí và một số thừa số chuyển	203
2. Tương quan giữa các đơn vị năng lượng	204
3. Các hệ số trong phương trình Temkin và Shwartsman để tính ΔG_T^0	204
4. Bảng số các hàm Einstein đối với dao động tử điều hoà	205
5. Bảng số các hàm Debye đối với nhiệt dung chất rắn	207

TÀI LIỆU THAM KHẢO

208

DUNG DỊCH

§34. MỘT SỐ KHÁI NIỆM CHUNG

1. Định nghĩa

Dung dịch là một hệ đồng thể rắn, lỏng hoặc khí gồm ít nhất hai cấu tử ở trạng thái phân tán phân tử và thành phần có thể thay đổi trong khoảng xác định nào đó. Nước biển, không khí, hợp kim là những ví dụ điển hình về dung dịch trong thiên nhiên. Dung dịch làm thành một pha. Trong trường hợp có thể bỏ qua các hiệu ứng bề mặt và tác dụng của các trường ngoài như điện trường, từ trường, trọng trường v.v... thì đối với mỗi dung dịch ở trạng thái cân bằng thành phần và các tính chất hoá lí ở mọi điểm trong dung dịch là đồng nhất với nhau.

Trong dung dịch, các cấu tử tồn tại ở trạng thái phân tán phân tử, nghĩa là ở dạng các tiểu phân như phân tử, nguyên tử hoặc ion riêng rẽ, hoặc ở dạng các tiểu phân liên hợp. Trong trường hợp chung, quá trình hoà tan các chất vào nhau để tạo thành dung dịch không chỉ là sự phân bố đều các tiểu phân trong dung dịch, mà giữa chúng còn xuất hiện các tương tác gây ra bởi lực Van der Waals, lực hút tĩnh điện và các hiệu ứng hydrat hoá, solvat hoá, liên hợp phân tử v.v...

Xét về mặt nhiệt động học thì ở trạng thái cân bằng, các cấu tử của dung dịch là tương đương nhau. Vì thế, sự phân chia các cấu tử thành dung môi và chất tan chỉ có ý nghĩa quy ước. Thường dung môi được dùng để chỉ cấu tử nào có thành phần lớn nhất trong dung dịch. Đối với các dung dịch có một cấu tử là chất lỏng, còn các cấu tử khác là chất khí hoặc chất rắn thì không phụ thuộc vào thành phần nhiều hay ít, người ta thường gọi chất lỏng là dung môi. Trong thực tế người ta phân biệt ba loại dung dịch : dung dịch thực, dung dịch keo và dung dịch cao phân tử. Ở đây, chúng ta chỉ nghiên cứu dung dịch thực là những dung dịch mà các tiểu phân của chúng là các phân tử và ion. Còn đối với dung dịch keo và dung dịch cao phân tử thì chất tan tồn tại ở trạng thái phức tạp hơn nhiều. Đối với dung dịch thực, người ta lại chia thành dung dịch điện li và dung dịch không điện li. Trong phạm vi nhiệt động học, chúng ta chỉ nghiên cứu các dung dịch không điện li, còn dung dịch điện li sẽ được nghiên cứu trong điện hoá học.

Dung dịch không điện li có thể là dung dịch khí, lỏng hoặc rắn. Ở điều kiện thường, các khí có thể hoà tan vào nhau theo mọi tỉ lệ, do đó các hỗn hợp khí ở trạng thái cân

bằng đều được gọi là các dung dịch khí. Các dung dịch rắn được hình thành khi các chất rắn thâm nhập vào nhau do quá trình khuếch tán hoặc do quá trình kết tinh từ các dung dịch lỏng tương ứng tạo thành một pha rắn đồng nhất. Trong thực tế, trừ một số hệ bậc hai như Cu – Ni, Cu – Au, Ag – Au v.v... có thể hoà tan vào nhau không hạn chế ở thể rắn, còn trong đa số trường hợp các dung dịch rắn chỉ được tạo thành trong một khoảng nồng độ giới hạn nhất định.

Trong thực tế, dung dịch thường được hiểu hẹp hơn, đó là các dung dịch lỏng. Các dung dịch lỏng có thể được tạo thành khi hoà tan chất khí, chất rắn, hoặc chất lỏng vào chất lỏng. Thông thường các chất khí và chất rắn chỉ có thể hoà tan vào chất lỏng đến một giới hạn nhất định. Nồng độ của chất tan trong dung dịch bão hoà được gọi là độ tan hay tính tan của các chất tương ứng. Tính tan của các chất khí và chất rắn trong chất lỏng phụ thuộc vào nhiệt độ, áp suất bản chất của dung môi và chất tan.

Khi trộn lẫn hai hay nhiều chất lỏng với nhau, có thể xảy ra ba trường hợp : không tan vào nhau, hoà tan hạn chế và hoà tan hoàn toàn vào nhau.

Để đơn giản hoá, chúng ta chỉ nghiên cứu các dung dịch hai cấu tử. Các quy luật của dung dịch hai cấu tử, có thể mở rộng và áp dụng cho các dung dịch nhiều cấu tử hơn.

2. Thành phần của dung dịch – nồng độ

Tính chất nhiệt động của các hệ bậc một (hệ gồm một cấu tử) thường được xác định bởi hai trong ba thông số độc lập là nhiệt độ T , áp suất P và thể tích V , thông thường là T và P . Đối với dung dịch (gồm hai cấu tử trở lên) thì ngoài các thông số trên, còn có thêm thông số mới là thành phần của hệ. Thành phần dung dịch là biến số quan trọng đặc trưng cho dung dịch.

Thành phần dung dịch được biểu diễn bằng nồng độ của các cấu tử trong dung dịch. Trong hoá lí, chúng ta thường gặp các loại nồng độ sau đây :

a) *Nồng độ phân số mol* N_i . Nồng độ phân số mol N_i (còn được gọi là phần mol) của cấu tử i là tỉ số giữa số mol n_i của nó và tổng số mol ($\sum n_i$) của các cấu tử trong dung dịch,

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (34.1)$$

Ta có :
$$\sum N_i = N_1 + N_2 + \dots = \frac{n_1}{\sum} + \frac{n_2}{\sum n_i} + \dots = \frac{\sum n_i}{\sum n_i} = 1$$

và :
$$\sum dN_i = 0.$$

Đối với dung dịch gồm hai cấu tử 1 và 2 (cấu tử 1 thường chỉ dung môi, còn cấu tử 2 – chất tan) ta có :

$$N_1 + N_2 = 1, N_1 = 1 - N_2 \text{ và } dN_1 = -dN_2$$

Một *mol* dung dịch là lượng dung dịch có tổng số *mol* của các cấu tử bằng 1 ($\sum n_i = 1$), mặt khác $\sum N_i = 1$, nên đối với một mol dung dịch ta có $\sum n_i = \sum N_i = 1$.

Đối với dung dịch người ta đưa ra khái niệm khối lượng phân tử trung bình được xác định theo công thức :

$$\bar{M} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots}{\sum n_i} = \frac{n_1}{\sum n_i} M_1 + \frac{n_2}{\sum n_i} M_2 + \dots = N_1 M_1 + N_2 M_2 + \dots \quad (34.2)$$

b) *Nồng độ phân trăm* theo khối lượng của cấu tử *i* trong dung dịch được định nghĩa bởi biểu thức :

$$P_i = \frac{g_i}{\sum g_i} 100 = \frac{g_i}{G} 100 \quad (34.3)$$

c) *Nồng độ phân trăm* theo thể tích của cấu tử *i* trong dung dịch được định nghĩa bởi biểu thức :

$$\varphi_i = \frac{V_i}{\sum V_i} 100 = \frac{V_i}{V} 100 \quad (34.4)$$

d) *Nồng độ mol/lit* là số mol chất tan *i* trong một lít dung dịch :

$$C_i = \frac{n_i}{V} \quad (34.5)$$

Trong trường hợp dung dịch vô cùng loãng, thì $N_1 \approx 1$, $V = n_1 \bar{V}_{01}$, với \bar{V}_{01} là thể tích *mol* của dung môi nguyên chất, nên ta có :

$$C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_i}{n_1 \bar{V}_{01}} = \frac{N_i}{\bar{V}_{01}} \quad (34.6)$$

e) *Nồng độ molan* là số mol của cấu tử *i* trong 1000 gam dung môi :

$$m_i = \frac{n_i}{g_1} 1000 = \frac{n_i \cdot 1000}{n_1 M_1} = \frac{N_i \cdot 1000}{N_1 \cdot M_1} \quad (34.7)$$

Ví dụ 1. Tìm tương quan giữa các loại nồng độ C_2 , N_2 , m_2 trong dung dịch gồm hai cấu tử mà trong thể tích V chứa n_1 mol dung môi có khối lượng phân tử M_1 và n_2 mol chất tan có khối lượng phân tử M_2 . Cho biết d (g/cm^3) là khối lượng riêng của dung dịch.

Giải. Tương quan giữa nồng độ C_2 (mol/l) và nồng độ phân số N_2 như sau :

$$C_2 = \frac{n_2}{V} = \frac{n_2 \cdot d \cdot 1000}{g_1 + g_2} = \frac{1000d \cdot n_2}{n_1 M_1 + n_2 M_2} = \frac{1000d \cdot N_2}{M_1 + N_2(M_2 - M_1)} \quad (34.8)$$

Tương quan giữa nồng độ molan m_2 và nồng độ phân số mol N_2 như sau :

$$m_2 = \frac{n_2 \cdot 1000}{g_1} = \frac{1000n_2}{n_1 M_1} = \frac{1000N_2}{(1-N_2)M_1} \quad (34.9)$$

§35. ĐẠI LƯỢNG MOL RIÊNG PHẦN

1. Khái niệm và định nghĩa

Như trên đã nói, khác với các hệ nhiệt động khác, dung dịch là một hệ có biến số riêng đặc trưng là nồng độ. Vì vậy, mỗi thông số khuếch độ X nào đó của dung dịch (ví dụ thể tích V , nội năng U , entropi S ...) không chỉ phụ thuộc vào các thông số đặc trưng cho trạng thái nhiệt động của dung dịch, mà còn phụ thuộc vào thành phần (nồng độ) của dung dịch. Nếu thành phần của dung dịch không đổi thì các đại lượng khuếch độ sẽ tỉ lệ thuận với khối lượng dung dịch. Trong trường hợp chung, các thông số khuếch độ là một hàm của nhiệt độ T , áp suất P và số mol n_i của các cấu tử tạo thành dung dịch :

$$X = X(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i). \quad (35.1)$$

Trong đó $X = U, H, F, G, V, S, C_p, C_v$.

Đại lượng khuếch độ X là hàm trạng thái của một hệ nhiệt động nên dX là vi phân toàn phần.

Từ biểu thức (35.1), ta có :

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P, n_j} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T, n_j} dP + \sum \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i \quad (35.2)$$

Khi $T, P = \text{const}$, ta có :

$$dX = \sum \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i \quad (35.3)$$

Đặt :

$$\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (35.4)$$

Đại lượng \bar{X}_i được gọi là đại lượng mol riêng phần của cấu tử i . Như vậy, đại lượng mol riêng phần \bar{X}_i của cấu tử i là đạo hàm của một trong những thông số khuếch độ X của hệ, lấy theo biến thiên số mol của cấu tử i , khi nhiệt độ, áp suất và số mol của các cấu tử khác không đổi.

Chữ “riêng phần” có nghĩa là đại lượng đó đặc trưng cho tính chất của cấu tử i trong dung dịch, chứ không phải toàn bộ dung dịch. Vì vậy, nói đại lượng mol riêng phần của dung dịch là không có nghĩa.

X_i gọi là đại lượng mol riêng phần vì nó đặc trưng cho một mol cấu tử i . Như đã biết, hoá thế của cấu tử i được định nghĩa theo biểu thức :

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

Mặt khác, ta có $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \bar{G}_i$, trong đó \bar{G}_i là thế đẳng áp mol riêng phần của

cấu tử i . Do đó, ta có :

$$\mu_i = \bar{G}_i \quad (35.5)$$

nghĩa là hoá thế μ_i của cấu tử i là đại lượng mol riêng phần của thế đẳng áp của cấu tử đó.

2. Ý nghĩa vật lí của đại lượng mol riêng phần

Có thể coi giá trị của đại lượng mol riêng phần X_i là biến thiên của thông số khuếch độ tương ứng X của hệ, khi thêm vào (hoặc lấy đi) một mol cấu tử i trong một lượng vô cùng lớn của dung dịch ở nhiệt độ T và áp suất P không đổi. Cũng có thể coi đại lượng mol riêng phần \bar{X}_i là biến thiên của đại lượng khuếch độ X tương ứng, khi thêm một lượng vô cùng nhỏ cấu tử i vào một lượng hữu hạn dung dịch có thành phần xác định ở nhiệt độ và áp suất không đổi, và được quy về 1 mol của cấu tử i .

Điều kiện một lượng vô cùng lớn dung dịch trong trường hợp thứ nhất, hoặc một lượng vô cùng nhỏ của cấu tử i trong trường hợp thứ hai, có ý nghĩa là sự thêm hoặc bớt cấu tử i không làm thay đổi nồng độ dung dịch, nghĩa là không làm thay đổi tương tác giữa các phân tử trong dung dịch.

Như vậy, đại lượng mol riêng phần là phần đóng góp của một mol cấu tử i vào đại lượng khuếch độ X của dung dịch ở trạng thái cho sẵn (áp suất, nhiệt độ và nồng độ không đổi). Theo ý nghĩa đó ta có thể viết :

$$X = \sum n_i \bar{X}_i \quad (35.6)$$

Trong đó, n_i là số mol của cấu tử i trong dung dịch, X là đại lượng khuếch độ của dung dịch và \bar{X}_i là đại lượng mol riêng phần tương ứng của cấu tử i .

Phương trình (35.6) sẽ được chứng minh ở phần sau.

3. Các tính chất của đại lượng mol riêng phần

a) Đại lượng mol riêng phần là đại lượng cường độ. Ví dụ hoá thế là đại lượng mol riêng phần. Như đã chứng minh, theo hệ thức (20.20) (chương IV) ta có :