

Đại lượng mol riêng phần

- Với 1 dung dịch : mỗi cấu tử đóng góp vào các thuộc tính của dung dịch những đại lượng mol có trị số khác với trị số của mỗi cấu tử khi đứng riêng 1 mình.
- Đại lượng mol riêng phần: đặc trưng cho cấu tử đó ở trạng thái dung dịch.
- Các đại lượng mol riêng phần này thay đổi với thành phần của dung dịch.

- Khi thành phần cấu tạo hay khối lượng của hệ thống thay đổi, các đại lượng khuếch độ như U , H , S , A , G ... còn tùy thuộc số lượng của mỗi cấu tử.
- Người ta đưa ra khái niệm: **Đại lượng mol riêng phần** là phần đóng góp của 1 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 có thể viết:

$$X = \sum n_i X_i$$
- Trong đó, n_i là số mol của cấu tử i trong dung dịch.
- X là đại lượng khuếch độ của dung dịch.
- X_i là đại lượng mol riêng phần của cấu tử i .

- VD: 1 mol nước có thể tích 18cm^3 và 1 mol etanol thể tích 58cm^3 . Nếu trộn $\frac{1}{2}$ mol nước và $\frac{1}{2}$ mol etanol, thể tích dự đoán là 38cm^3 . Thể tích đo được thực tế là $37,1\text{cm}^3$.

- Xét hệ gồm nhiều cấu tử có số mol tương ứng là $n_1, n_2, n_3 \dots$ thì một đại lượng dung độ/ khuếch độ bất kỳ X đều có thể biểu diễn dưới dạng hàm số như sau:

$$X = X(T, P, n_1, n_2 \dots)$$

- Lấy vi phân toàn phần của X ta có:

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \sum \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} dn_i \quad (*)$$

- Ở T, p const, ta có:

$$dX_{T,p} = \sum \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} dn_i \quad (**)$$

- Ta ký hiệu X mol riêng phần của cấu tử i là X_i và được định nghĩa bằng biểu thức:

$$X_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T,p,n}$$

- Vậy PT (**) trở thành:

$$dX_{T,p} = \sum (X_i dn_i)$$

- Đại lượng mol riêng phần là số đo ảnh hưởng của sự thay đổi số mol của một cấu tử đến dung độ chung của hệ.

Đại lượng mol riêng phần

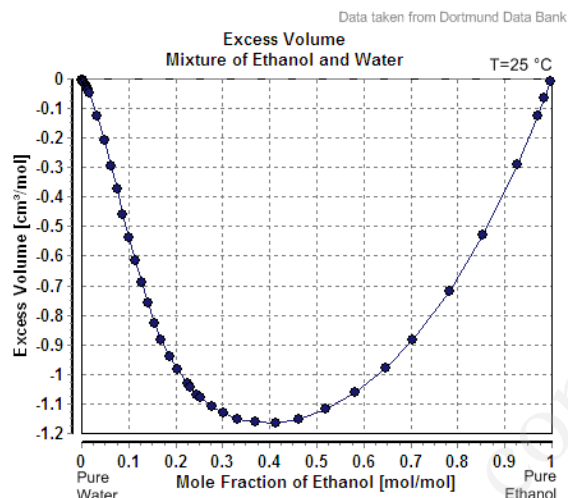
- X_i biểu diễn phần đóng góp vào đại lượng X khi có 1 mol i được thêm vào một lượng lớn dung dịch.
- X_i chỉ tùy thuộc T, P hay thành phần của hệ thống.
- Ở điều kiện đẳng nhiệt và đẳng áp :

$$X_{T,P} = n_1 X_1 + n_2 X_2 + n_3 X_3 + \dots = \sum n_i X_i$$

- Thể tích mol riêng phần (partial molar volume):

$$V_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n}$$

$$V_{T,P} + n_1 V_1 + n_2 V_2 + n_3 V_3 + \dots = \sum_i n_i V_i$$



Khi trộn 50cm³ nước với 50cm³ ethanol ở 25°C thì thể tích của dung dịch sau khi trộn < 100cm³.

- Thể tích V của dung dịch không bằng tổng thể tích của các cấu tử riêng lẻ ở dạng nguyên chất.
- Ở 1 bar, 25°C, trộn 100ml rượu etylic và 100ml nước thì thu được dd 190ml.
- Hòa tan etyl iodur và etyl acetat thì có sự tăng thể tích.
- Thể tích mol riêng phần V_i của cấu tử i cho biết thể tích V của dung dịch biến thiên bao nhiêu khi thêm 1 mol i vào một lượng lớn dung dịch có thành phần đã cho, ở p, T không đổi.

Thể tích mol riêng phần

- Khi thêm dn_A chất A và dn_B chất B vào hỗn hợp, thể tích hỗn hợp sẽ thay đổi một lượng dV là :

$$\begin{aligned} dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial n_A}\right)_{T,p,n} dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T,p,n} dn_B \\ &= V_A dn_A + V_B dn_B \end{aligned}$$

- Như vậy khi biết thể tích mol riêng phần của thành phần hỗn hợp, có thể tính được thể tích tổng V của hỗn hợp:

$$V = n_A V_A + n_B V_B$$

- Xác định thể tích của dd gồm 0,4 mol metanol và 0,6 mol nước. Biết rằng ở điều kiện này, thể tích mol riêng phần của metanol và của nước lần lượt là 39 và 17,5 ml/mol, còn thể tích mol tương ứng là 40,5 và 18 ml/mol.

Các đại lượng mol riêng phần khác

- Thể tích mol riêng phần :

$$V_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n} \quad \text{one phase system}$$

- Nội năng mol riêng phần :

$$U_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T,P,n} \quad \text{one phase system}$$

$$V = \sum n_i V_i \quad \text{one phase system}$$

$$U = \sum n_i U_i \quad \text{one phase system}$$

Các đại lượng mol riêng phần khác

- Entalpy/entropy mol riêng phần :

$$H_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P,n} \quad S_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,P,n}$$

- Nhiệt dung/năng lượng tự do mol riêng phần :

$$G_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n} \quad C_{P,i} = \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,P,n}$$

Hệ thức Gibbs-Duhem

- Trong điều kiện đẳng nhiệt, đẳng áp, dung độ của hệ bằng tổng dung độ riêng phần của các cấu tử:

$$X_{T,P} = n_1X_1 + n_2X_2 + n_3X_3 + \dots = \sum n_iX_i$$

- Lấy vi phân:

$$dX_{T,P} = dn_1X_1 + dn_2X_2 + dn_3X_3 + \dots n_1dX_1 + n_2dX_2 + n_3dX_3 + \dots$$

$$dX_{T,P} = \sum X_i dn_i + \sum n_i dX_i$$

- Theo định nghĩa ở trên: $dX_{T,P} = \sum X_i dn_i$
- Vậy trong điều kiện đẳng nhiệt, đẳng áp, tổng vi phân các đại lượng mol riêng phần của hệ bằng không:

$$\sum n_i dX_i = 0 \text{ (hệ thức GIBBS-DUHEM).}$$

- Chia 2 vế cho $\sum n_i$ của hệ, ta được: $\sum x_i dX_i = 0$

Hệ thức Gibbs-Duhem

- Vậy ở P, T không đổi:

$$\sum n_i dX_i = 0$$

- Hệ thức GIBBS-DUHEM khẳng định rằng khi thành phần hệ thống thay đổi, X_i thay đổi nhưng sự thay đổi không hoàn toàn độc lập với nhau.

- Hệ 2 cấu tử:

$$n_1 dX_1 + n_2 dX_2 = 0$$

- Với $n = n_1 + n_2$

- Mà theo định nghĩa:

$$\frac{n_1}{n} dX_1 + \frac{n_2}{n} dX_2 = 0$$

$$x_1 dX_1 + x_2 dX_2 = 0$$

Cách đo đại lượng mol riêng phần

1. Dùng giản đồ

a/ Giản đồ $X_{T,P}$ theo n_2

Đo trị số $X_{T,P}$ ứng với nhiều trị số n_2 khi cố định n_1 . Vẽ đường biểu diễn $X_{T,P}$ theo n_2 . Hệ số góc của tiếp tuyến với đường biểu diễn ở trị số nào của n_2 cho trị số X_2 tương ứng với nồng độ ấy của cấu tử.

Khuyết điểm: khó vẽ chính xác tiếp tuyến.

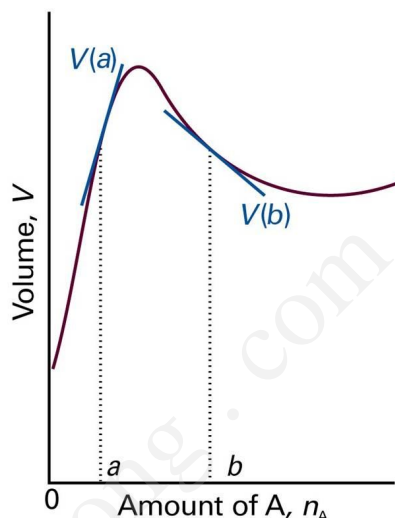


Figure 5-2
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

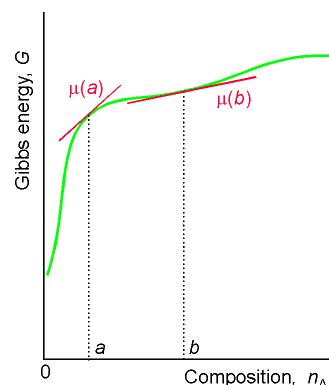
Năng lượng tự do mol riêng phần (Hóa thế - Chemical Potentials)

- Hóa thế là năng lượng tự do mol riêng phần (thế đẳng áp mol riêng phần), được Gibbs định nghĩa bằng hệ thức sau:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_j \neq i}$$

- μ_i là hóa thế của cấu tử i.
- Ta có:

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$



Năng lượng tự do mol riêng phần (Hóa thế - Chemical Potentials)

- Tương tự, có thể định nghĩa hóa thế qua các hàm đặc trưng khác:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n}$$

- Hóa thế còn đặc trưng cho khả năng sinh công của cấu tử trong hệ, đặc trưng cho tính không bền của cấu tử: cấu tử sẽ tự di chuyển từ trạng thái có hóa thế cao đến trạng thái có hóa thế thấp hơn. Tính chất tương tự các thế khác (thế năng, điện năng...) nên được gọi là hóa thế.

Ý nghĩa của hóa thế

Giả sử cấu tử i của hệ thống có 2 trị số μ_{iA} và μ_{iB} khác nhau trong 2 vùng A, B của hệ thống. Khi có dn_i mol của i di chuyển từ A sang B ở điều kiện đẳng nhiệt, đẳng áp, ta có:

$$dG_{T,P} = \mu_{iA}(-dn_i) + \mu_{iB}(dn_i)$$

$$dG_{T,P} = dn_i (\mu_{iB} - \mu_{iA})$$

Vậy sẽ có biến đổi xảy ra tự nhiên nếu $(\mu_{iB} - \mu_{iA}) < 0$ hay $\mu_{iA} > \mu_{iB}$.
Vật chất di chuyển bất thuận nghịch từ vùng có μ_i cao đến vùng có μ_i thấp.

Về mặt phản ứng hóa học, *hóa thế còn đo lường tiềm năng cho phản ứng hóa học của cấu tử ấy.*

Năng lượng tự do mol riêng phần (Hóa thế - Chemical Potentials)

- Khảo sát năng lượng tự do của hệ thống ta có:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{P,n} dP + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,n} dn_i \quad (*)$$

Hay

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{P,n} dP + \sum \mu_i dn_i$$

- Mà

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{P,n} = V$$

- Vậy:

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

$$dG_{P,T} = \sum \mu_i dn_i$$

Tương tự, các phương trình nhiệt động cơ bản của quá trình thuận nghịch có thể viết:

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i$$

$$dH = TdS - Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT - Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

Đặc tính của hóa thế

Ta có: $G = H - TS = U + pV - TS$

Hay: $U = -pV + TS + G$

$$dU = -pdV - Vdp + TdS + SdT + dG$$

Mà $dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i$

Suy ra $dU = -pdV + TdS + \sum \mu_i dn_i$

Vậy tại thể tích và entropy không đổi, ta có:

$$dU = \sum \mu_i dn_i \text{ hay } \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,S,n}$$

Mối liên hệ giữa các đại lượng mol riêng phần

- Ta có:

$$G = H - TS$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P,n} = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{V,S,n}$$

$$\mu_i = G_i = H_i - TS_i$$

- Như đã biết:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n} = -S$$

Mối liên hệ giữa các đại lượng mol riêng phần

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} = -S$$

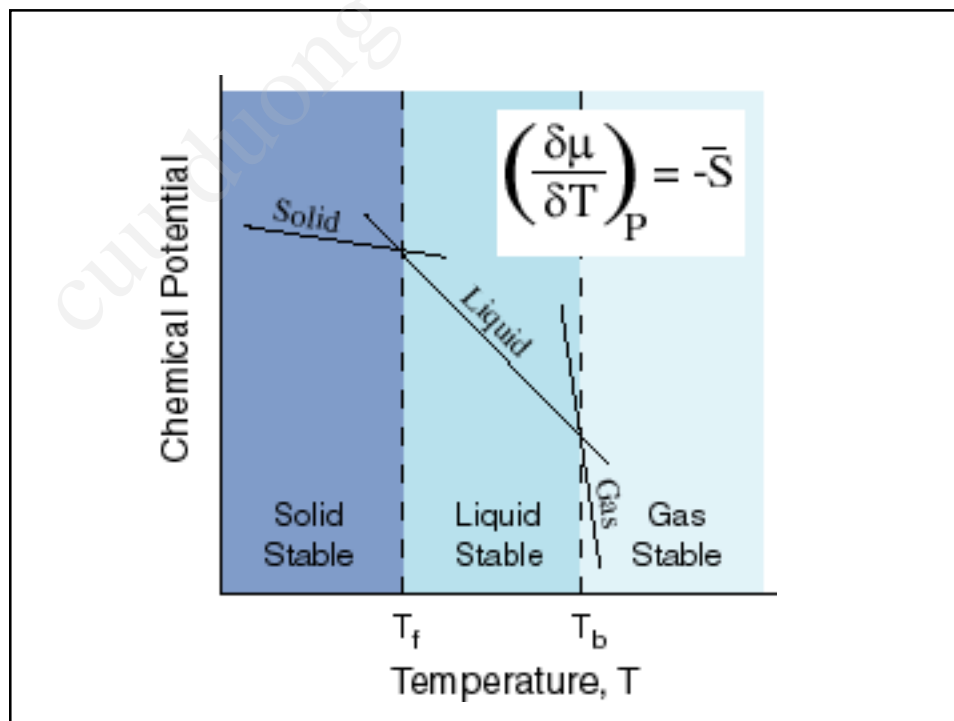
Do đó:

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,P,n} = \left(\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n}\right)_{T,P,n} = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n}\right)_{P,n}$$

$$S_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,P,n}$$

$$G_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n} = \mu_i$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n} = \left(\frac{\partial G_i}{\partial T}\right)_{P,n} = -S_i$$



Mối liên hệ giữa các đại lượng mol riêng phần

Tương tự $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} = V$

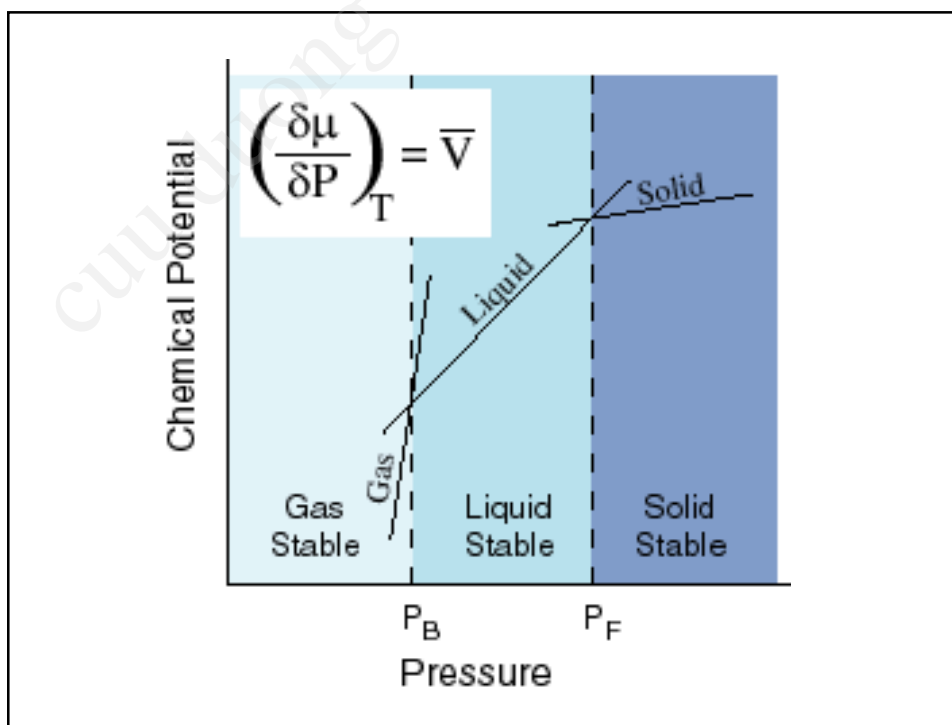
Do đó:

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n} = \left(\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n}\right)_{T,P,n} = \left(\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n}\right)_{T,n}$$

$$V_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n}$$

$$G_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n} = \mu_i$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial G_i}{\partial P}\right)_{T,n} = V_i$$



Mối liên hệ giữa các đại lượng mol riêng phần

Tóm lại ta có:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_P = -S_i ; \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_T = V_i$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_i}{T}\right)}{\partial T}\right]_P = -\frac{h_i}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial S_i}{\partial T}\right)_P = \frac{C_{p,i}}{T}$$

Trị số của hóa thế μ

- Ta có
- Ở điều kiện đẳng nhiệt, $dT = 0$ suy ra $d\mu_i = v_i dp$
- Nếu $p^\circ = 1 \text{ atm}$ thì μ° là hóa thế chuẩn
- Với chất lỏng và rắn:

$$\mu = \mu^\circ + V(p - p^\circ)$$

Trị số của hóa thế μ

- Với khí lý tưởng:

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

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

- Nếu $P^\circ = 1 \text{ atm}$:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln P$$

- Tính chất 1: Những phương trình viết cho thế đẳng áp mol đều có thể viết tương tự cho hoá thế. Với 1 mol khí lý tưởng, ta có phương trình:

$$G^P = G^\circ + RT \ln P$$

- nên tương tự ta có:

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

- Áp suất P_i của cấu tử i trong hỗn hợp khí lý tưởng, $\mu_i^\circ(T)$ được gọi là thế hoá chuẩn của cấu tử i , bằng thế hoá của cấu tử i khi $P_i = 1 \text{ atm}$ và là một đại lượng phụ thuộc vào nhiệt độ.

Trị số của hóa thế μ

- Với cấu tử khí i trong hỗn hợp của khí lý tưởng:

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT\ln(x_i)$$

- Với khí thật :

$$\mu = \mu^\circ + RT\ln f_i$$

$$\text{Với } f_i = \gamma_i p_i$$

$$\mu = \mu^\circ + RT\ln P_i + RT\ln \gamma_i$$

Suy ra $\mu_{i \text{ thật}} = \mu_{i \text{ lý tưởng}} + RT\ln \gamma_i$

$RT\ln \gamma_i$ đo độ lệch giữa khí thật và khí lý tưởng.

- Tính chất 2: Trong điều kiện đẳng nhiệt, đẳng áp, thế đẳng áp của hệ bằng tổng hóa thế của các cấu tử tạo thành hệ.

$$G = \sum n_i \mu_i$$

Với hệ 1 cấu tử thì $G = n\mu$ nghĩa là hóa thế trùng với thế đẳng áp mol.

- Tính chất 3: Trong 1 hệ đẳng nhiệt, đẳng áp, tổng biến thiên hóa thế bằng 0.

$$\sum n_i d\mu_i = 0$$

$$\sum x_i d\mu_i = 0$$

Biến đổi của G, H, S, V khi có sự trộn lẫn khí lý tưởng

1. ΔG trộn lẫn

Áp dụng hệ thức:

$$\Delta G_{\text{trộn lẫn}} = n_1 RT \ln x_1 + n_2 RT \ln x_2$$

Với $n_1 = nx_1$; $n_2 = nx_2$

suy ra

$$\Delta G_{\text{trộn lẫn}} = nRT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

Tổng quát với nhiều cấu tử:

$$\Delta G_{\text{trộn lẫn}} = nRT \sum x_i \ln x_i$$

Biến đổi của G, H, S, V khi có sự trộn lẫn khí lý tưởng

2. ΔS trộn lẫn

Với: $\Delta G_{\text{trộn lẫn}} = G_2 - G_1$

$$\Delta S_{\text{trộn lẫn}} = - (S_2 - S_1)$$

suy ra

$$\Delta S_{\text{trộn lẫn}} = nR \sum x_i \ln x_i$$

3. ΔH trộn lẫn

Với: $\Delta G_{\text{trộn lẫn}} = \Delta H_{\text{trộn lẫn}} - T \Delta S_{\text{trộn lẫn}}$

suy ra

$$\Delta H_{\text{trộn lẫn}} = 0$$

Biến đổi của G, H, S, V khi có sự trộn lẫn khí lý tưởng

4. ΔV trộn lẫn

Với: $\Delta V_{lt} = \left(\frac{\partial \Delta G_{lt}}{\partial P} \right)_{T,n} = 0$

Vậy

$$\Delta V_{\text{trộn lẫn}} = 0$$

Kết luận :

Sự trộn lẫn khí lý tưởng không đi kèm sự thay đổi thể tích và sự trao đổi nhiệt lượng.