

## CHƯƠNG 6

# CÂN BẰNG PHA

# CHƯƠNG 4

## CÂN BẰNG PHA

**IV.1 Trạng thái vật lý và Biến đổi Pha**

**IV.2 Áp suất hơi bão hòa**

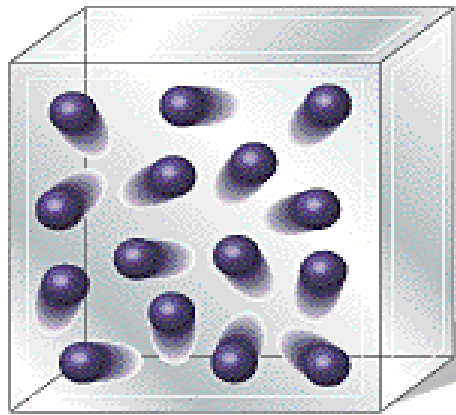
**IV.3 Giải đồ pha**

**IV.4 Quy tắc pha**

# IV.1 Trạng thái vật lý và Biến đổi Pha

- Thuyết động học phân tử có thể giải thích tính chất vật lý của các trạng thái tập hợp:
  - Chất khí rất dễ nén, nhận hình dạng và thể tích của bình chứa:
    - Các phân tử khí ở cách xa nhau và ít tương tác lẫn nhau.
  - Chất lỏng hầu như không bị nén, nhận hình dạng nhưng không nhận thể tích của bình chứa :
    - Các phân tử chất lỏng được giữ gần nhau hơn so với khí nhưng không quá chặt nên có thể trượt lên nhau (*chảy*).
  - Chất rắn không bị nén, có hình dạng và thể tích xác định:
    - Các phân tử chất rắn sắp xếp liền kề với nhau; chặt chẽ đến mức chúng không thể trượt lên nhau.

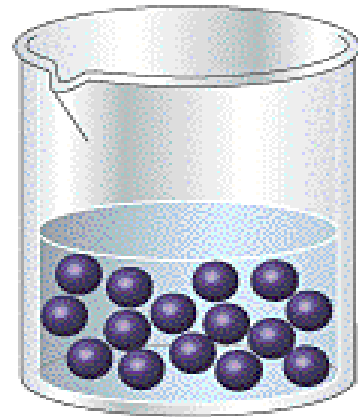
# IV.1 Trạng thái vật lý và Biến đổi Pha



**Khí**

Mất trật tự;  
Có nhiều khoảng  
không; Phân tử chuyển  
động hoàn toàn tự do;  
Các hạt ở cách xa  
nhau

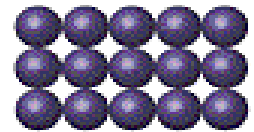
Làm  
lạnh  
hoặc  
nén  
Đun nóng  
hoặc  
giảm áp  
sắt



**Lỏng**

Mất trật tự;  
Các hạt hoặc nhóm  
hạt chuyển động  
tương đối tự do;  
Các hạt ở gần nhau

Làm  
lạnh  
Đun  
nóng



**Tinh thể rắn**

Sắp xếp trật tự;  
Các hạt ở những vị trí  
cố định  
Các hạt ở rất gần  
nhau

# IV.1 Trạng thái vật lý và Biến đổi Pha

- Để chuyển chất từ trạng thái khí thành lỏng hoặc rắn (**Quá trình tỏa nhiệt**) cần làm cho các phân tử ở gần nhau hơn: **Làm lạnh hoặc nén.**
- Để chuyển chất từ rắn sang lỏng hoặc khí (**Quá trình thu nhiệt**) cần làm cho các phân tử chuyển động ra xa nhau: **Gia nhiệt hoặc giảm áp suất.**
- Những lực giữ cho các phân tử lỏng hoặc rắn ở gần nhau được gọi là **lực liên phân tử.**
- Trong q/t chuyển pha, nhiệt độ không thay đổi (đối với chất tinh khiết).

# Các dạng biến đổi pha

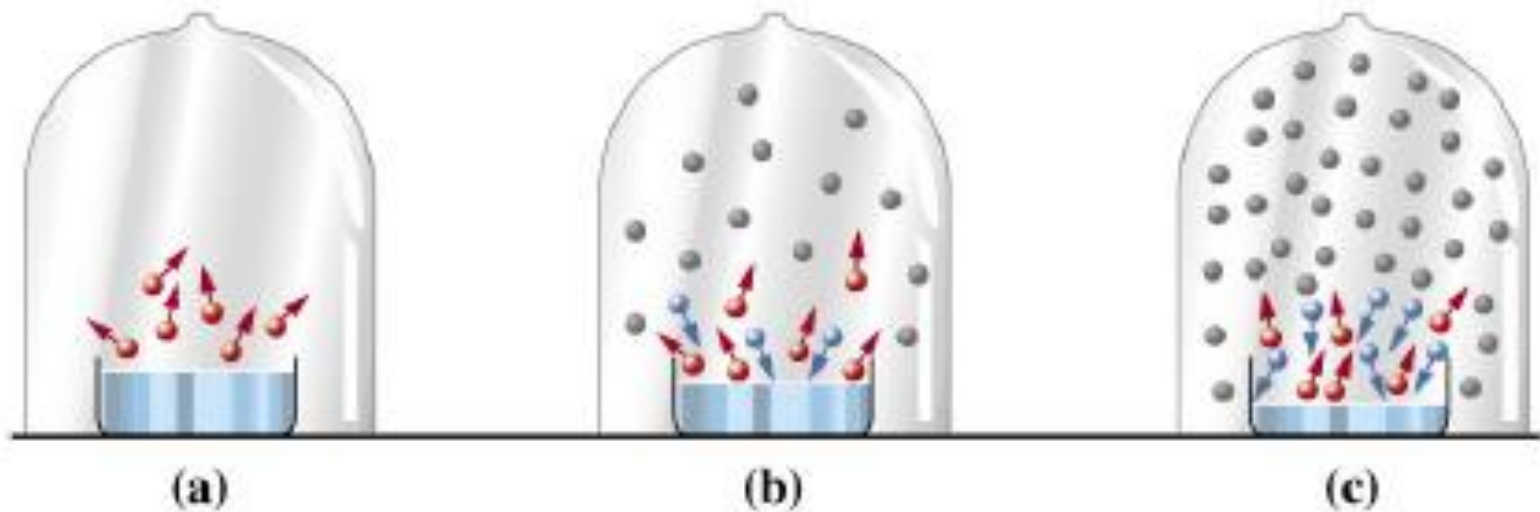
Qt tỏa nhiệt	Qt thu nhiệt	
Khí → Lỏng $\Delta H_{\text{con}} < 0$	Lỏng → Khí $\Delta H_{\text{vap}} > 0$	$\Delta H_{\text{con}} = - \Delta H_{\text{vap}}$
Lỏng → Rắn $\Delta H_{\text{freezing}} < 0$	Rắn → Lỏng $\Delta H_{\text{fus}} > 0$	$\Delta H_{\text{freezing}} = - \Delta H_{\text{fus}}$
Khí → Rắn $\Delta H_{\text{dep}} < 0$	Rắn → Khí $\Delta H_{\text{sub}} > 0$	$\Delta H_{\text{dep}} = - \Delta H_{\text{sub}}$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{fus}} < \Delta H^{\circ}_{\text{vap}}$$
$$\Delta H^{\circ}_{\text{sub}} = \Delta H^{\circ}_{\text{fus}} + \Delta H^{\circ}_{\text{vap}}$$

Với đa số chất tinh khiết

## Iv.2 Áp suất hơi

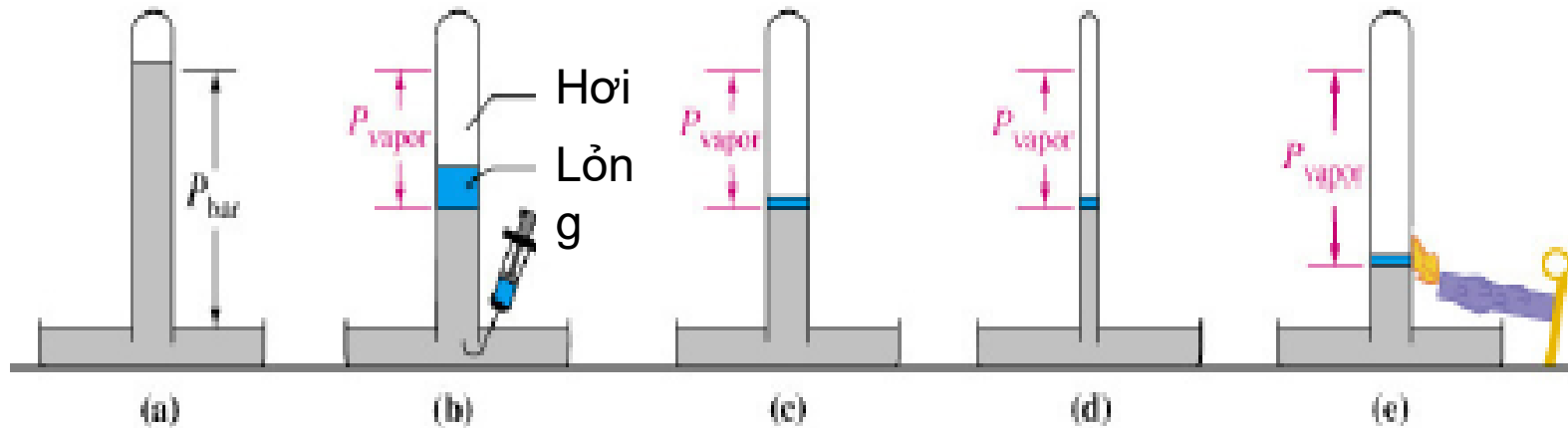
- Phân tử trong trạng thái hơi
- Phân tử đang bay hơi
- ← Phân tử đang ngưng tụ



**Lỏng**  $\rightleftharpoons$  **Hơi**  
định

$P_{\text{hơi}}$  tại T xác

# Aùp suất hơi – Nhiệt độ



Aùp kế  
thủy  
ngân

Aùp suất  
hơi của  
chất lỏng  
 $P_{\text{hơi}}$   
( $P_{\text{vap}}$ )

$P_{\text{hơi}}$  không  
phụ thuộc  
vào thể tích  
Lỏng ( $V_{\text{lỏng}}$ )

$P_{\text{hơi}}$  không  
phụ thuộc  
vào thể tích  
Khí ( $V_{\text{khí}}$ )

$P_{\text{hơi}}$  phụ  
thuộc vào  
Nhiệt độ  $T$



# Sự phụ thuộc của áp suất hơi theo nhiệt độ

(a) **Diethyl ether** (DE)

(b) **Ethanol**

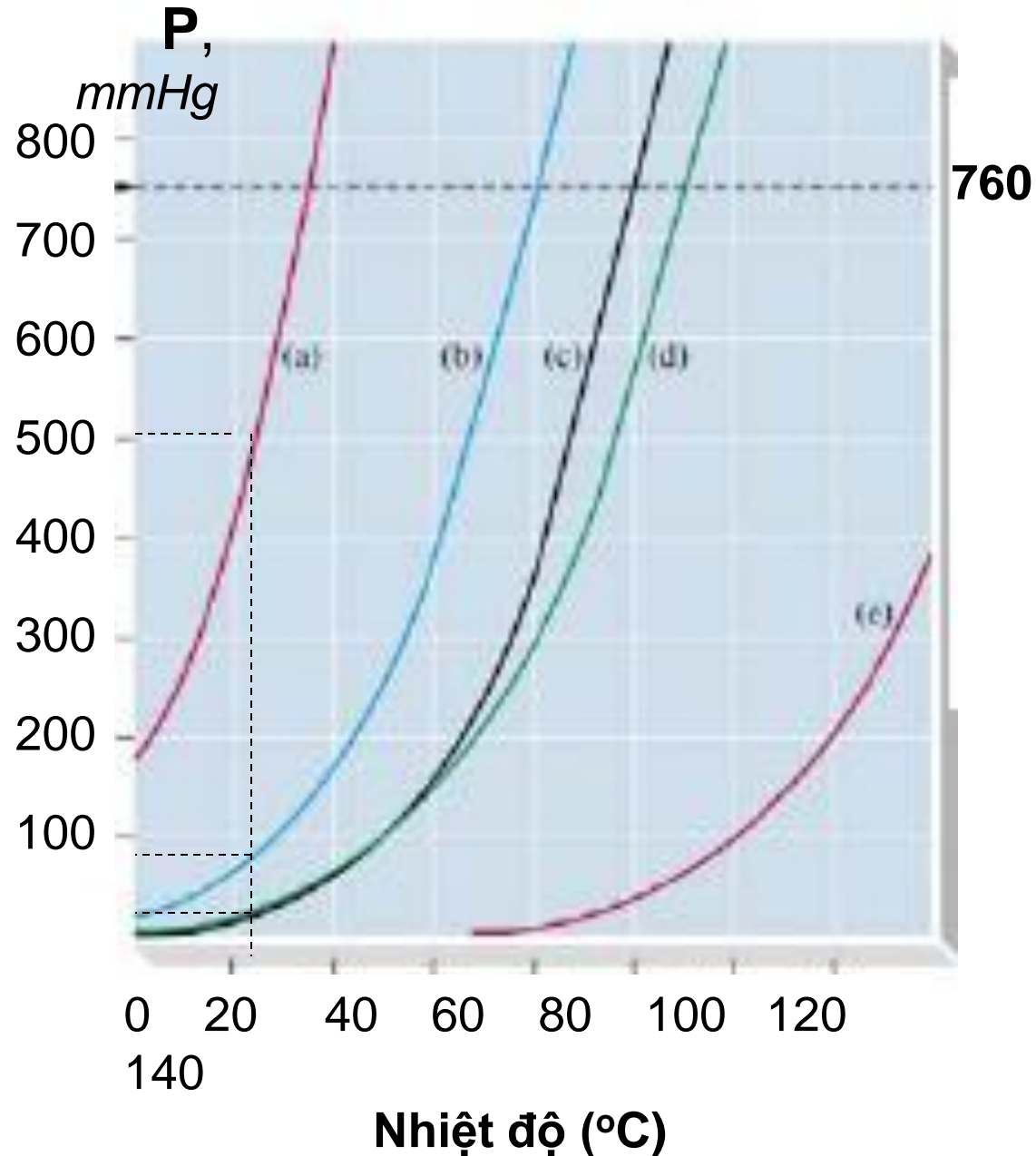
(c) **Nước**

- Cùng T, DE có  $P_{\text{hơi}}$  cao nhất,  $\text{H}_2\text{O}$  có  $P_{\text{hơi}}$  nhỏ nhất: Do DE có lực tương tác liên phân tử yếu nhất và  $\text{H}_2\text{O}$  mạnh nhất.

- Đường 760 mmHg cho biết  $T_{\text{sôi}}$  bình thường của chất lỏng: Nhiệt độ tại đó  $P_{\text{hơi}}$  của chất lỏng =  $P$  khí quyển.

$T_{\text{sôi}}$  của :

$\text{H}_2\text{O} > \text{Ethanol} > \text{DE}$



$$\Delta H_{\text{vap}} = H_{\text{vapor}} - H_{\text{liquid}} = - \Delta H_{\text{condensation}}$$

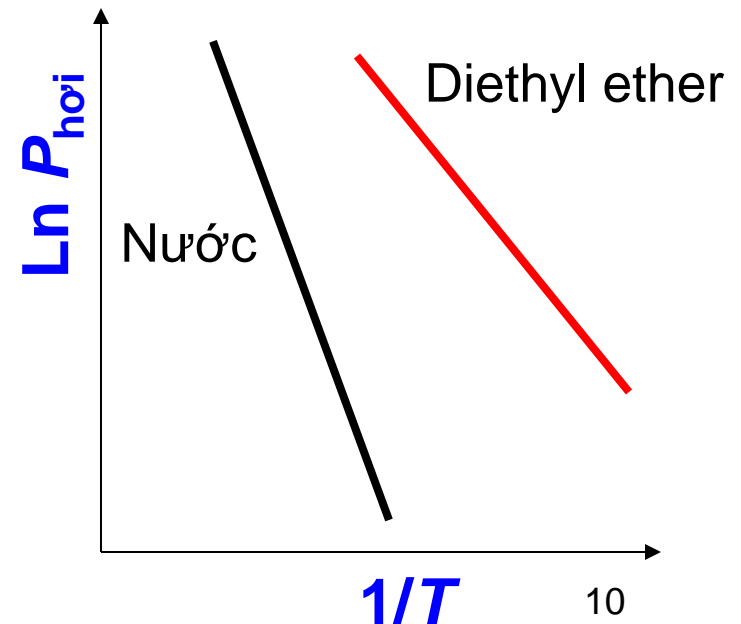
## Some Enthalpies of Vaporization at 298 K

Liquid	$\Delta H_{\text{vap}}$ , kJ/mol
Diethyl ether, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	29.1
Methyl alcohol, $\text{CH}_3\text{OH}$	38.0
Ethyl alcohol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	42.6
Water, $\text{H}_2\text{O}$	44.0

## Pt Clausius- Clapeyron

$$\ln P = -A \left( \frac{1}{T} \right) + B$$

$$A = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R}$$



## IV.3 Giản đồ Pha

Giản đồ pha cho biết ảnh hưởng của nhiệt độ và áp suất lên biến đổi pha của hóa chất.

Giản đồ pha bao gồm:

- **Vùng** : Mỗi vùng ứng với **1 pha bền vững** của chất.

Thường pha Rắn bền ở T thấp và P cao; pha Khí - T cao và P thấp; Pha Lỏng – trung bình.

- **Đường giữa các vùng** : biểu diễn **quá trình chuyển pha**.

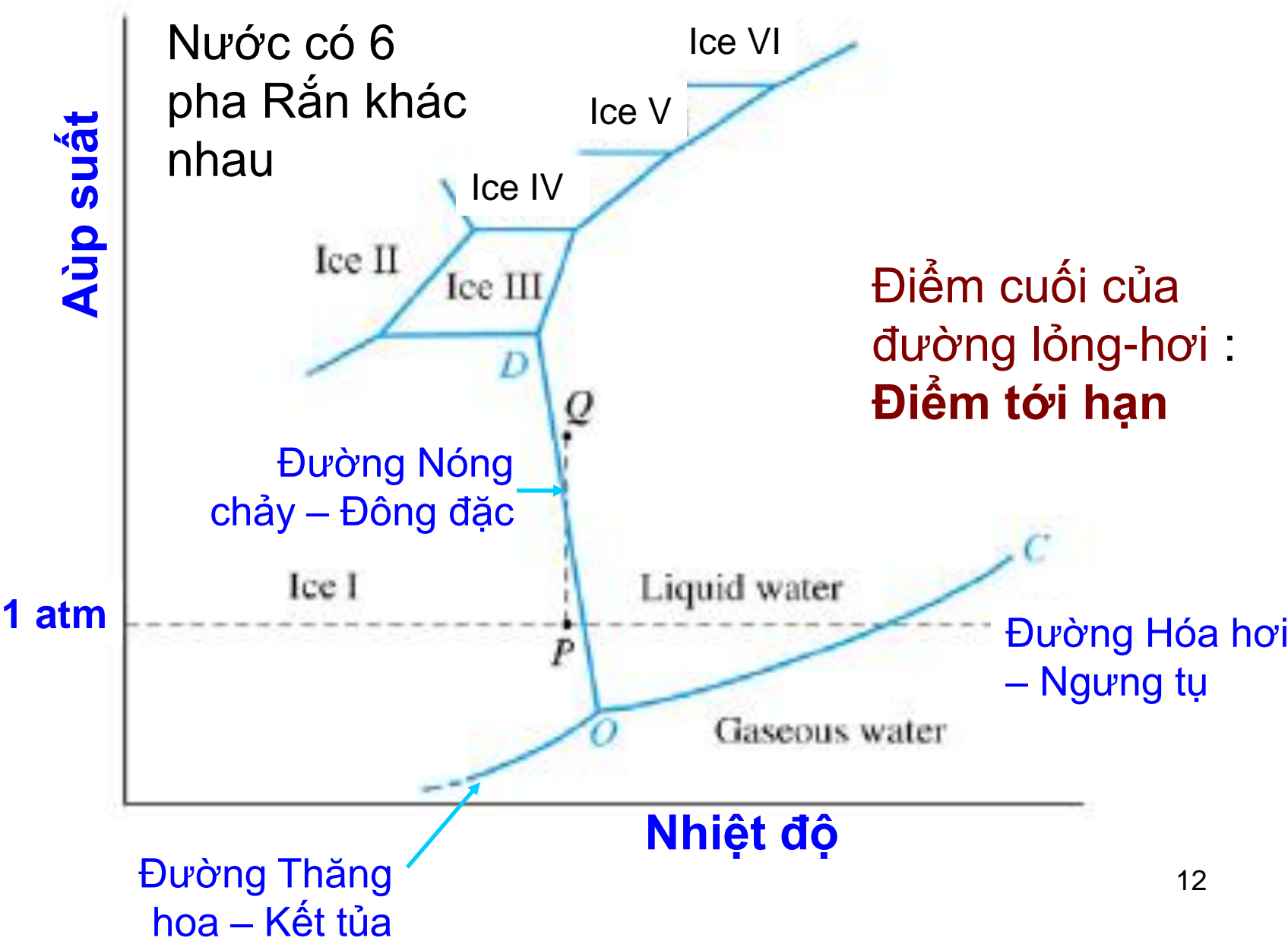
Mỗi điểm trên đường cho biết nhiệt độ và áp suất tại đó hai pha ở trạng thái cân bằng.

- **Điểm ba**: giao điểm của ba đường chuyển pha. Một số chất có nhiều điểm ba nếu trạng thái rắn có nhiều dạng thù hình.

Tại điểm ba **các qt chuyển pha xảy ra đồng thời** (rắn  $\rightleftharpoons$  lỏng  $\rightleftharpoons$  khí  $\rightleftharpoons$  rắn).

- **Điểm tới hạn** :

# Giải đồ pha của Nước



# Điểm tới hạn

- Cho một chất lỏng vào bình kín và gia nhiệt
- Khi  $T$  tăng, chất lỏng giãn nở  $\rightarrow$  tỷ khối của lỏng giảm
- Đồng thời, khi  $T$  tăng, chất lỏng bay hơi nhiều hơn  $\rightarrow$  tỷ khối của hơi tăng
- $T$  càng tăng, tỷ khối của lỏng và hơi càng tiến lại gần nhau.
- Tại **hiệt độ tới hạn** ( $T_c$ ) tỷ khối của lỏng và hơi bằng nhau, và ranh giới pha lỏng – hơi biến mất. Áp suất tại nhiệt độ này là **áp suất tới hạn** ( $P_c$ ).
- *Tại điểm tới hạn hơi không thể ngưng tụ thành lỏng dù có đặt áp suất bao nhiêu. Td:  $T_c$  của  $O_2 = -119^\circ C$ ;  $N_2 = -147^\circ C$*
- Sau  $T_c$  thường có trạng thái **Lỏng siêu tới hạn** hơn là hai pha lỏng khí riêng biệt

# Điểm tới hạn



Thấp hơn  $T_c$   
khoảng  $10^\circ\text{C}$



Thấp hơn  $T_c$   
khoảng  $1^\circ\text{C}$



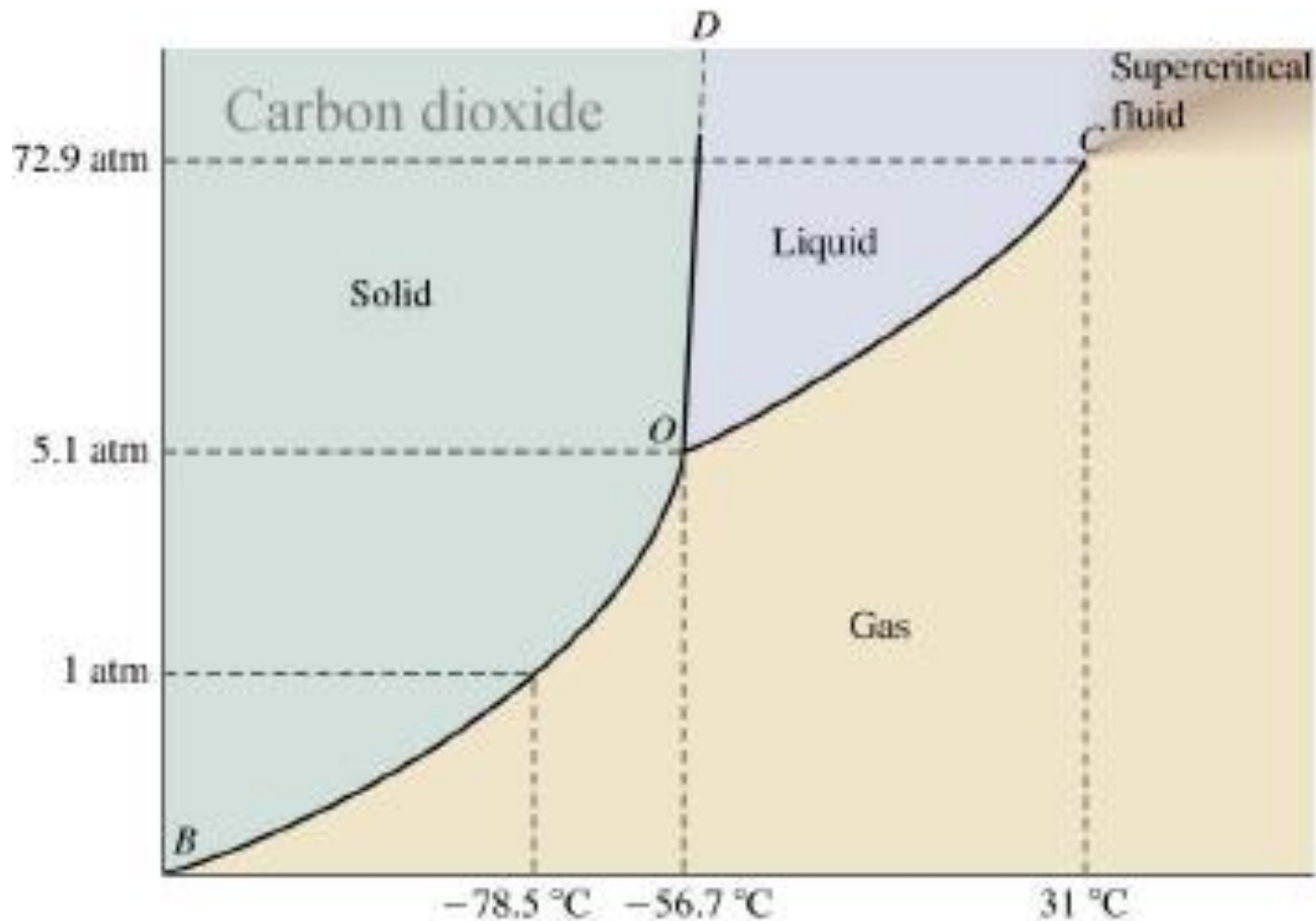
Tại nhiệt độ  
tới hạn  $T_c$

***Tại nhiệt độ tới hạn ( $T_c$ ) không còn ranh giới  
pha lỏng – hơi***

Substance	$T_c$ , K	$P_c$ , atm
<b>“Permanent” gases<sup>a</sup></b>		
H <sub>2</sub>	33.3	12.8
N <sub>2</sub>	126.2	33.5
O <sub>2</sub>	154.8	50.1
CH <sub>4</sub>	191.1	45.8
<b>“Nonpermanent” gases<sup>b</sup></b>		
CO <sub>2</sub>	304.2	72.9
HCl	324.6	82.1
NH <sub>3</sub>	405.7	112.5
SO <sub>2</sub>	431.0	77.7
H <sub>2</sub> O	647.3	218.3

Không thể hóa  
Lỏng ở 25°C

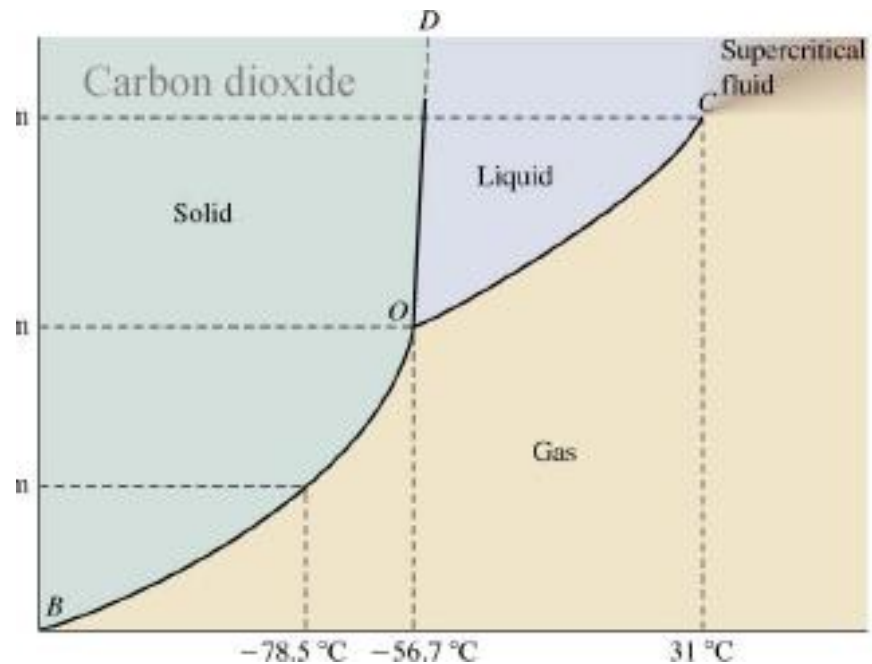
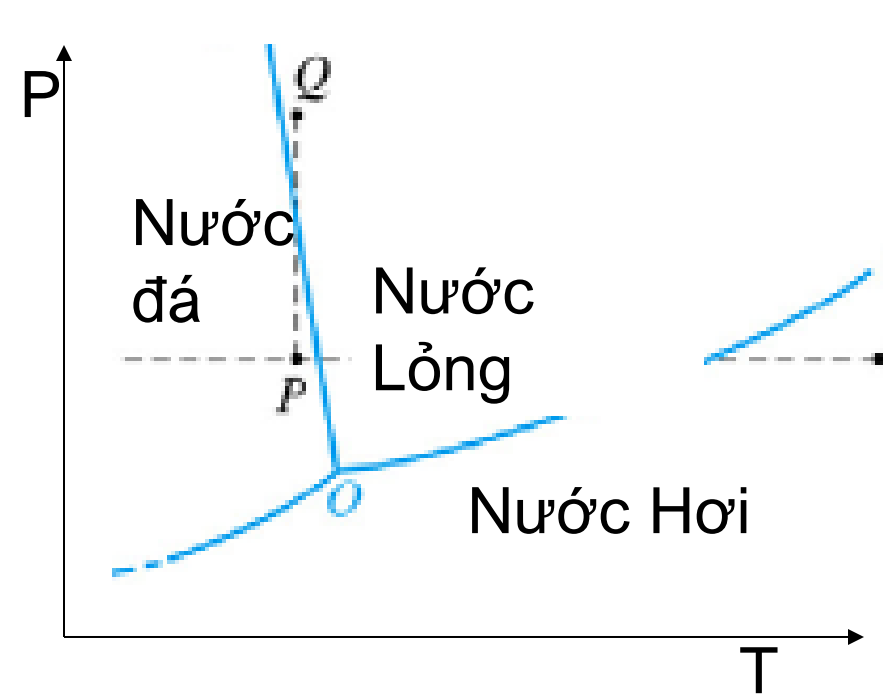
Có thể hóa  
Lỏng ở 25°C



Vì sao  $\text{CO}_2$  rắn không nóng chảy thành Lỏng (ở đk thường)?

Nếu áp suất KQ = 5,2 atm?





## Điểm đặc biệt của nước:

- **Đa số chất** : tỷ khối của Rắn > Lỏng → Tăng áp suất tạo điều kiện cho pha rắn; *đường R-L có độ dốc dương* (ngiên về phải).
  - **Nước** : tỷ khối của Rắn < Lỏng → Tăng áp suất tạo điều kiện cho pha Lỏng; *đường R-L có độ dốc âm* (ngiên về trái).
- Chú ý: chỉ đúng cho 1 dạng tinh thể nước rắn (Ice I)

## IV.4 Quy tắc pha

- **Pha** : số pha ( $k$ )
- **Cấu tử** : Chất tạo thành mà nồng độ của nó xác định thành phần các pha của hệ ở trạng thái cân bằng.
- **Số cấu tử** ( $n$ ) = Số chất tạo thành hệ – Số phương trình liên hệ.

Td:

Hệ gồm 3 khí không tương tác : He, H<sub>2</sub>, Ar → số cấu tử = 3.

Hệ gồm 3 khí : H<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, và HI có 3 chất tạo thành nhưng số cấu tử = 3 – 1 = 2 vì có 1 phương trình liên hệ nồng độ của chúng:

$$\frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = K$$

- **Bậc tự do** ( $f$ ) : Khả năng biến đổi độc lập thông số trạng thái của hệ mà không làm thay đổi số pha. **Số bậc tự do** ( $f$ )

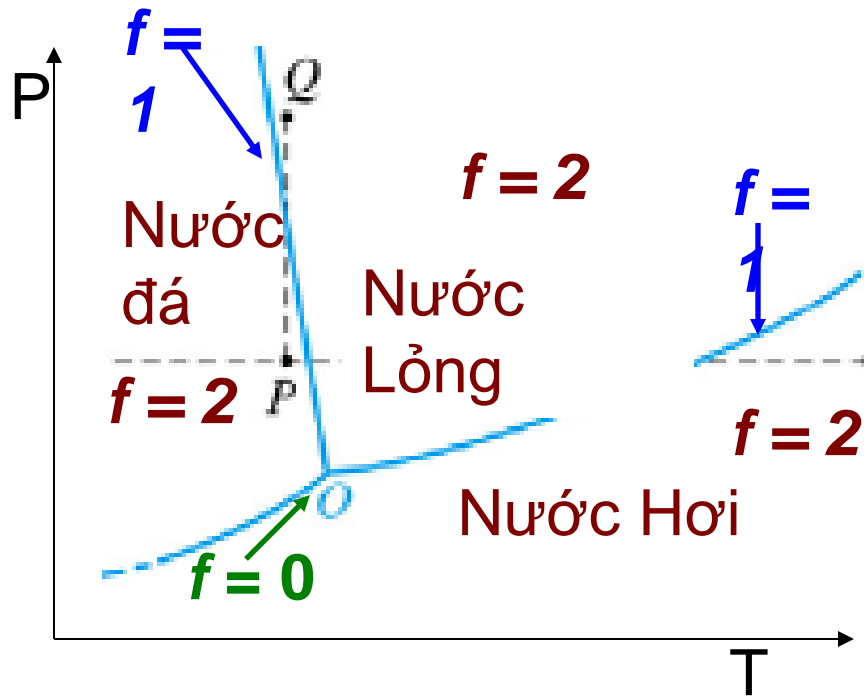
## IV.4 Quy tắc pha

$$f = n + 2 - k$$

Gibbs – 1876

(+ 2 là do có 02 biến số chung T & P)

- Nếu ngoài T & P hệ còn chịu tác động của 1 biến số khác (td điện thế) thì  $f$  tăng lên:  **$f = n + 3 - k$** .
- Ngược lại, nếu 1 biến số được giữ cố định (td T = const) thì  $f$  giảm đi :  **$f = n + 1 - k$** .
- Nếu cả 2 biến số được giữ cố định (T = const; P = const) thì  **$f = n - k$**



Trong **vùng**:  $n = 1, k = 1 \rightarrow f = 2$ ; có thể thay đổi 2 thông số (cả nhiệt độ và áp suất) mà trạng thái pha của hệ vẫn giữ không đổi.

Trên **đường ranh giới CB pha**:  $n = 1, k = 2 \rightarrow f = 1$ ; chỉ có thể thay đổi tùy ý 1 thông số (nhiệt độ hoặc áp suất) để giữ cho hệ luôn ở cân bằng 2 pha.

**Điểm ba**:  $n = 1, k = 3 \rightarrow f = 0$ ; hoàn toàn xác định trên  
giản đồ