

Chương 4

LÝ THUYẾT CỦA CÂN BẰNG PHA- CÂN BẰNG PHA TRONG HỆ MỘT CẤU TỬ

By: Nguyễn Quang Long

Nội dung

1. Các khái niệm cơ bản
2. Điều kiện cân bằng pha- Quy tắc pha Gibbs
3. Phương trình Clausius- Clapeyron I và II
4. Ảnh hưởng của áp suất tổng đến áp suất hơi bão hòa
5. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến nhiệt chuyển pha
6. Giảm đồ pha của hệ một cấu tử

By: Nguyễn Quang Long

1. Các khái niệm cơ bản

- **Pha:** là tập hợp những phần đồng thể của một hệ, có cùng thành phần hóa học và tính chất lý, hóa ở mọi điểm.
(**f**: Số pha)
- **Hợp phần:** là các chất hợp thành hệ, mỗi hợp phần đều có thể tách khỏi hệ và tồn tại độc lập ngoài hệ.
(**r**: Số hợp phần)

By: Nguyễn Quang Long

1. Các khái niệm cơ bản

- **Số cấu tử:** là số tối thiểu hợp phần đủ để tạo ra hệ. (**k**: Số cấu tử)

$$k = r - q$$

- **q:** số các PT độc lập liên hệ nồng độ của các hợp phần ở cân bằng.

Số cấu tử k là xác định và đặc trưng cho mỗi hệ

By: Nguyễn Quang Long

1. Các khái niệm cơ bản

- **Bậc tự do (c):** là số thông số nhiệt động độc lập đủ để xác định hệ ở cân bằng.

Thông số nhiệt động- thông số trạng thái: thông số thành phần (C_i hay x_i), thông số bên ngoài (T, P, \dots)

$$c = \Sigma(\text{thông số trạng thái}) - \Sigma(\text{PT liên hệ})$$

Hệ vô biến ($c=0$);

Hệ nhất biến ($c=1$);

Hệ nhị biến ($c=2$)

By: Nguyễn Quang Long

1. Các khái niệm cơ bản

- Ví dụ: Xác định số cấu tử của hệ: $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$
- Chọn hợp phần gồm: $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ và H_2O : $r = 2$
- Số phương trình liên hệ 02 hợp phần: $q = 0$
- \rightarrow số cấu tử: $k = r - q = 2$

By: Nguyễn Quang Long

1. Các khái niệm cơ bản

- Ví dụ: Xác định số cấu tử của hệ: $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$



- Chọn hợp phần gồm:
 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ và H_2O , CH_3COOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: ($r = 4$)
- Số phương trình liên hệ 04 hợp phần: $q = 2$
(1): $K_c = [\text{C}_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot \text{C}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}] / [\text{C}_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} \cdot \text{C}_{\text{H}_2\text{O}}]$
(2): $\text{C}_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \text{C}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$
- số cấu tử: $k = r - q = 2$

By: Nguyễn Quang Long

2. ĐK cân bằng pha- Quy tắc pha Gibbs

Điều kiện cân bằng pha

Xét hệ gồm k cấu tử, f pha nằm cân bằng với nhau. Hệ sẽ tồn tại cân bằng với 3 điều kiện sau:

- ĐK CB nhiệt độ: $T^\alpha = T^\beta = T^\gamma = \dots = T^f$
- ĐK CB cơ học: $p^\alpha = p^\beta = p^\gamma = \dots = p^f$
- ĐK CB hóa học: $\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \mu_1^\gamma = \dots = \mu_1^f$
 $\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta = \mu_2^\gamma = \dots = \mu_2^f$
.....
 $\mu_k^\alpha = \mu_k^\beta = \mu_k^\gamma = \dots = \mu_k^f$

- Hệ quả: Ở cân bằng, áp suất phần của mỗi cấu tử trên các pha là bằng nhau:

$$P_i^\alpha = P_i^\beta = P_i^\gamma = \dots = P_i^f$$

By: Nguyễn Quang Long

2. ĐK cân bằng pha- Quy tắc pha Gibbs

Quy tắc pha Gibbs

Số thông số trạng thái

Thành phần của k cấu tử trong f pha x_i^j ($i=1,2,\dots,k; j=1,2,\dots,f$)Thông số bên ngoài T^j, P^j ($j=1,2,\dots,f$)

$$\Sigma T_s = k.f + 2.f = (k+2)f$$

By: Nguyễn Quang Long

2. ĐK cân bằng pha- Quy tắc pha Gibbs

Quy tắc pha Gibbs

Thành Phần của k cấu tử trong f pha x_i^j ($i=1,2,\dots,k; j=1,2,\dots,f$)Số PT liên hệ nồng độ = f (với mỗi pha j : $\Sigma x_i^j = 1$)

(f thông số)

(k+2) dòng

$$\begin{aligned} T^\alpha &= T^\beta = T^\gamma = \dots = T^f \\ p^\alpha &= p^\beta = p^\gamma = \dots = p^f \\ \mu_1^\alpha &= \mu_1^\beta = \mu_1^\gamma = \dots = \mu_1^f \\ \mu_2^\alpha &= \mu_2^\beta = \mu_2^\gamma = \dots = \mu_2^f \\ &\dots \\ \mu_k^\alpha &= \mu_k^\beta = \mu_k^\gamma = \dots = \mu_k^f \end{aligned}$$

Số PT liên hệ = $(f-1).(k+2)$

$$\Sigma P_t = (f-1).(k+2) + f$$

By: Nguyễn Quang Long

2. ĐK cân bằng pha- Quy tắc pha Gibbs

Quy tắc pha Gibbs

$$\text{Bậc tự do } (c) = \Sigma T_s - \Sigma P_t$$

$$c = k - f + 2$$

(2 thông số bên ngoài: T, P)

n thông số bên ngoài:

$$c = k - f + n$$

By: Nguyễn Quang Long

2. ĐK cân bằng pha- Quy tắc pha Gibbs

Quy tắc pha Gibbs

Ví dụ 1: Hệ nước lỏng nguyên chất

$$\left. \begin{aligned} k &= 1 \\ f &= 1 \end{aligned} \right\} c = 1 - 1 + 2 = 2$$

→ bậc tự do của hệ là 2

→ 2 thông số nhiệt động độc lập T, P có thể thay đổi tùy ý trong một giới hạn mà hệ vẫn bảo toàn hệ.

By: Nguyễn Quang Long

2. ĐK cân bằng pha- Quy tắc pha Gibbs

Quy tắc pha Gibbs

Ví dụ 2: Hệ nước lỏng cân bằng với hơi nước

$$\left. \begin{array}{l} k = 1 \\ f = 2 \end{array} \right\} c = 1 - 2 + 2 = 1$$

→ bậc tự do của hệ là 1

→ chỉ có 1 thông số nhiệt động được tùy ý thay đổi $T=T(P) \rightarrow$ ở mỗi áp suất, nhiệt độ sôi của nước là xác định.

By: Nguyễn Quang Long

V.2. Điều kiện cân bằng pha- Quy tắc pha Gibbs

Quy tắc pha Gibbs

Ví dụ 3: Xét hệ phản ứng:



$$\left. \begin{array}{l} r = 3 \\ q = 1 \\ f = 3 \end{array} \right\} k = r - q = 2 \left\} c = 2 - 3 + 2 = 1$$

→ bậc tự do của hệ là 1

→ hệ là nhất biến → áp suất phân ly là hàm số của nhiệt độ: $P_{\text{CO}_2} = f(T)$

By: Nguyễn Quang Long

3. Phương trình Clausius- Clapeyron

PT Clausius – Clapeyron I:

Ảnh hưởng của áp suất đến nhiệt độ chuyển pha

Xét hệ một cấu tử ở hai pha cân bằng:

$$\text{pha } \alpha = \text{pha } \beta$$

$$\text{Bậc tự do: } c = 1 - 2 + 2 = 1$$

→ Tồn tại quan hệ: $T=f(P)$

T : nhiệt chuyển pha
 P : áp suất

By: Nguyễn Quang Long

3. Phương trình Clausius- Clapeyron

PT Clausius – Clapeyron I:

Ảnh hưởng của áp suất đến nhiệt độ chuyển pha

pha α = pha β

- ĐK cân bằng: $G^\alpha = G^\beta \rightarrow dG^\alpha = dG^\beta$

- PT nhiệt động cơ bản (với hệ không sinh công hữu ích): $dG = -SdT + VdP$

$$\rightarrow -S^\alpha dT + V^\alpha dP = -S^\beta dT + V^\beta dP$$

$$\Delta S \cdot dT = \Delta V \cdot dP$$

By: Nguyễn Quang Long

3. Phương trình Clausius- Clapeyron

PT Clausius – Clapeyron I:

Ảnh hưởng của áp suất đến nhiệt độ chuyển pha

$$\Delta S \cdot dT = \Delta V \cdot dP$$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta V}{\Delta S} = \frac{\Delta V}{\frac{\Delta H}{T}} = \frac{T \Delta V}{\Delta H}$$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T \Delta V}{\lambda} \quad (\text{PT Clausius- Clapeyron I})$$

By: Nguyễn Quang Long

3. Phương trình Clausius- Clapeyron

PT Clausius – Clapeyron I:

Ảnh hưởng của áp suất đến nhiệt độ chuyển pha

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T \Delta V}{\lambda}$$

Đối với QT chuyển pha rắn-lỏng, rắn 1 – rắn 2:

ΔV , T và λ ít chịu ảnh hưởng của áp suất, nên:

$$\Delta T = \frac{T \cdot \Delta V}{\lambda} \cdot \Delta P$$

By: Nguyễn Quang Long

3. Phương trình Clausius- Clapeyron

PT Clausius – Clapeyron I:
Ảnh hưởng của áp suất đến nhiệt độ chuyển pha

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T \Delta V}{\lambda}$$

Đối với QT chuyển pha **lỏng- khí**: $\Delta V = V_{\text{hơi}} - V_{\text{lỏng}} > 0$;

→ $(dT/dP) > 0$: khi P tăng thì T_s tăng

By: Nguyễn Quang Long

3. Phương trình Clausius- Clapeyron

PT Clausius – Clapeyron I:
Ảnh hưởng của áp suất đến nhiệt độ chuyển pha

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T \Delta V}{\lambda}$$

– Đối với QT chuyển pha **rắn- lỏng**: $\Delta V = V_{\text{lỏng}} - V_{\text{rắn}}$

• Nếu $\Delta V > 0$: $(dT/dP) > 0$: khi P tăng thì T_{nc} tăng

• Nếu $\Delta V < 0$ (vd: H_2O): $(dT/dP) < 0$: khi P tăng thì T_{nc} giảm

• Ví dụ: khi tăng áp suất lên 4 atm thì T_{nc} của nước đã giảm 0,024 K

By: Nguyễn Quang Long

3. Phương trình Clausius- Clapeyron

PT Clausius – Clapeyron I:
Ảnh hưởng của áp suất đến nhiệt độ chuyển pha

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T \Delta V}{\lambda}$$

Quá trình chuyển pha	ΔV	dT/dP	Nhận xét
Sôi (lỏng → hơi)	> 0	> 0	Khi P tăng → T_s tăng
Nóng chảy (rắn → lỏng)	> 0	> 0	Khi P tăng → T_{nc} tăng
Nóng chảy (rắn → lỏng)	< 0	< 0	Khi P tăng → T_{nc} giảm

By: Nguyễn Quang Long

3. Phương trình Clausius- Clapeyron

PT Clausius – Clapeyron II:
Ảnh hưởng của Nhiệt độ đến Áp suất hơi bão hòa

– PT Clausius- Clapeyron I :

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T \Delta V}{\lambda}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T \cdot \Delta V}$$

– Đối với cân bằng Lỏng- Hơi hay Rắn- Hơi: $\Delta V \approx V_{\text{hơi}}$
 Ở vùng P thấp, xem là Khí Lý Tưởng:

$$\Delta V \approx V_{\text{hơi}} = \frac{RT}{P} \rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\lambda \cdot P}{RT^2} \rightarrow \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}$$

(PT Clausius- Clapeyron II)

By: Nguyễn Quang Long

4. Ảnh hưởng của $P_{\text{lỏng}}$ đến áp suất hơi bão hòa

• Khi hệ đạt cân bằng: $G_{\text{Lỏng}} = G_{\text{Hơi}} \rightarrow dG_L = dG_H$

• PT nhiệt động cơ bản (với $\delta A'_{\text{max}} = 0$):

$$dG = -SdT + VdP$$

- Khi $T = \text{const} \rightarrow dG = VdP$

$$\rightarrow V_L dP_L = V_H dP$$

- Do áp suất tác dụng lên pha lỏng là $P_t \rightarrow dP_L = dP_t$

$$\rightarrow \frac{dP}{dP_t} = \frac{V_L}{V_H}$$

$P_t = P + P'$
 Hơi A + Khí

Lỏng A

By: Nguyễn Quang Long

4. Ảnh hưởng của $P_{\text{lỏng}}$ đến áp suất hơi bão hòa

• Khi hệ đạt cân bằng: $G_{\text{Lỏng}} = G_{\text{Hơi}} \rightarrow dG_L = dG_H$

• PT nhiệt động cơ bản (với $\delta A'_{\text{max}} = 0$):

$$dG = -SdT + VdP$$

- Khi $T = \text{const} \rightarrow dG = VdP$

$$\rightarrow V_L dP_L = V_H dP$$

- Do áp suất tác dụng lên pha lỏng là $P_t \rightarrow dP_L = dP_t$

$$\frac{dP}{dP_t} = \frac{V_L}{V_H}$$

$P_t = P + P'$
 Hơi A + Khí

Lỏng A

By: Nguyễn Quang Long

4. Ảnh hưởng của $P_{\text{tổng}}$ đến áp suất hơi bão hòa

$$\frac{dP}{dP_t} = \frac{V_L}{V_H}$$

– Vì $V_L = \text{const}$; $V_H = RT/P$ nên:

$$\frac{dP}{dP_t} = \frac{V_L}{V_H} \Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{V_L}{RT} dP_t$$

$$\Rightarrow \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{V_L(P_{t,2} - P_{t,1})}{RT}$$

By: Nguyễn Quang Long

4. Ảnh hưởng của $P_{\text{tổng}}$ đến áp suất hơi bão hòa

Ví dụ: Hg ở 100°C và $P_{t,1} = 1\text{ atm}$ có $P_1 = 0,273\text{ mmHg}$.
 Khối lượng riêng $d = 13,352\text{ g/ml}$. Tính P_2 ở 100°C ,
 $P_{t,2} = 1000\text{ atm}$.

Giải:

$$V_L = M/d = 200,61/13,352 = 0,015\text{ lit/mol}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{0,015\text{ (l/mol)} \cdot (1000 - 1)\text{ (atm)}}{0,082\text{ (l.atm/mol.K)} \cdot 373\text{ K}} = 0,491$$

$$\Rightarrow P_2 = 0,456\text{ mmHg}$$

By: Nguyễn Quang Long

5. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến nhiệt chuyển pha

• Xét quá trình chuyển pha: **Pha α = Pha β**

• Nhiệt chuyển pha: $\lambda = \lambda(T, P)$

$$d\lambda = \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \lambda}{\partial P}\right)_T dP$$

– Theo DL Kirchhoff: $\left(\frac{\partial \lambda}{\partial T}\right)_P = \Delta C_P$

– Nhiệt chuyển pha $\lambda = \Delta H_{\text{ch,pha}}$ nên: $\left(\frac{\partial \lambda}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial H_{\text{ch,pha}}}{\partial P}\right)_T$

By: Nguyễn Quang Long

5. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến nhiệt chuyển pha

Pha α = Pha β

– Do: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ nên:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T + T \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial P}\right)_T \quad \text{Với: } \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = \Delta V \quad \text{và} \quad \Delta S = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P$$

$$\Delta V = T \left[\frac{\partial \left(-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \right)}{\partial P} \right]_T = -T \left[\frac{\partial \left(\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \right)}{\partial T} \right]_P = -T \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_P$$

By: Nguyễn Quang Long

5. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến nhiệt chuyển pha

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial P}\right)_T = \Delta V - T \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_P$$

$$d\lambda = \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \lambda}{\partial P}\right)_T dP \Rightarrow d\lambda = \Delta C_P dT + \left[\Delta V - T \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_P \right] dP$$

• Theo PT Clausius- Clapeyron I: $\frac{dT}{dP} = \frac{T \Delta V}{\lambda}$

$$\Rightarrow \frac{d\lambda}{dT} = \Delta C_P + \frac{\lambda}{T} - \lambda \left(\frac{\partial \ln \Delta V}{\partial T}\right)_P$$

By: Nguyễn Quang Long

5. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến nhiệt chuyển pha

$$\frac{d\lambda}{dT} = \Delta C_P + \frac{\lambda}{T} - \lambda \left(\frac{\partial \ln \Delta V}{\partial T}\right)_P$$

• Với quá trình chuyển pha R-H hoặc L-H:

$$\Delta V \approx V_H = \frac{RT}{P} \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln \Delta V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} \Rightarrow \frac{d\lambda}{dT} = \Delta C_P \quad (\text{DL Kirchhoff})$$

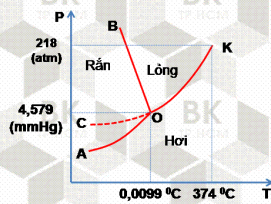
• Với quá trình chuyển pha R-L:

$$\left(\frac{\partial \ln \Delta V}{\partial T}\right)_P \approx 0 \Rightarrow \frac{d\lambda}{dT} = \Delta C_P + \frac{\lambda}{T}$$

By: Nguyễn Quang Long

6. Giản đồ pha của hệ một cấu tử

Giản đồ pha của nước

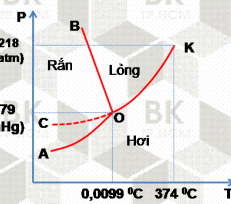


Các đường trên giản đồ
P-T đều được mô tả bằng
PT Clausius- Clapeyron:
 $P = f(T)$

By: Nguyễn Quang Long

6. Giản đồ pha của hệ một cấu tử

Giản đồ pha của nước



- Đường OK: **đường hóa hơi**-
đường cân bằng L-H được mô
tả bởi PT:

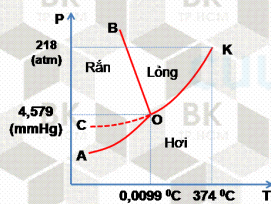
$$P_{lh} = K_1 \exp(-\lambda_{hh}/RT)$$

$\lambda_{hh} > 0$ nên: T tăng $\rightarrow P$ tăng

By: Nguyễn Quang Long

6. Giản đồ pha của hệ một cấu tử

Giản đồ pha của nước



- Đường OA: **đường thăng
hoa**- đường cân bằng R-H
được mô tả bởi PT:

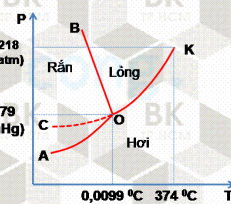
$$P_{rh} = K_2 \exp(-\lambda_{th}/RT)$$

$\lambda_{th} = \lambda_{nc} + \lambda_{hh} > 0$ nên: T tăng $\rightarrow P$ tăng.

By: Nguyễn Quang Long

6. Giản đồ pha của hệ một cấu tử

Giản đồ pha của nước



- Đường OB: **đường nóng
chảy**- đường cân bằng R-L
được mô tả bởi PT:

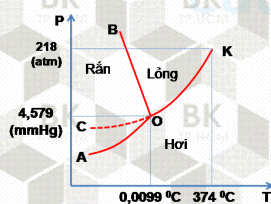
$$\frac{dP}{dT} \text{ ngoài} = \frac{\lambda_{nc}}{T \cdot \Delta V}$$

$\lambda_{nc} > 0$; $\Delta V < 0$ nên: T tăng $\rightarrow P$ giảm

By: Nguyễn Quang Long

6. Giản đồ pha của hệ một cấu tử

Giản đồ pha của nước

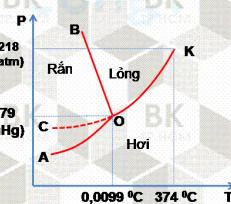


- Đường OC (đoạn kéo
dài của OK): **đường quá
lạnh**- mô tả cân bằng
không bền nước lỏng
quá lạnh và hơi của nó.
Nước lỏng rất dễ chuyển
thành nước đá dưới tác
động nhỏ bên ngoài.

By: Nguyễn Quang Long

6. Giản đồ pha của hệ một cấu tử

Giản đồ pha của nước

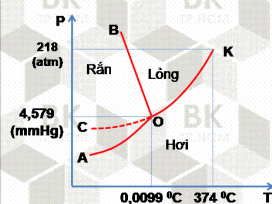


- Điểm K: **điểm tới hạn**
(374 °C; 218 atm). Các
điểm có $T \geq T_K$ sự chuyển
pha L-H là liên tục, không
có giới hạn phân chia pha.

By: Nguyễn Quang Long

6. Giải đồ pha của hệ một cấu tử

Giải đồ pha của nước

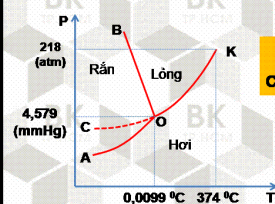


- **Điểm O: điểm Ba**
(0,0099 °C; 4,579 mmHg).
Là điểm tồn tại cân bằng
của cả 3 pha R-L-H.

By: Nguyễn Quang Long

6. Giải đồ pha của hệ một cấu tử

Giải đồ pha của nước



Áp dụng qui tắc pha Gibbs:

Bậc tự do:
 $c = k - f + 2 = 1 - 1 + 2 = 3 - f$

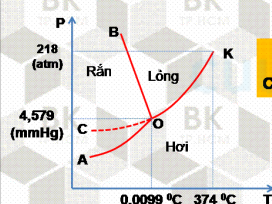
- Các vùng một pha (R, L, H):
→ $f = 1$ nên $c = 2$

T và P có thể thay đổi tùy ý trong giới hạn của vùng

By: Nguyễn Quang Long

6. Giải đồ pha của hệ một cấu tử

Giải đồ pha của nước



Áp dụng qui tắc pha Gibbs:

Bậc tự do:
 $c = k - f + 2 = 1 - 1 + 2 = 3 - f$

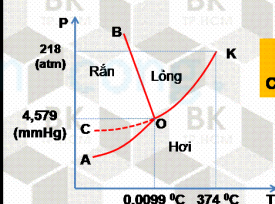
- Các đường cân bằng 2 pha
(OA, OB, OK):
 $f = 2$ nên $c = 1$

luôn tồn tại quan hệ: $P = f(T)$

By: Nguyễn Quang Long

6. Giải đồ pha của hệ một cấu tử

Giải đồ pha của nước



Áp dụng qui tắc pha Gibbs:

Bậc tự do:
 $c = k - f + 2 = 1 - 1 + 2 = 3 - f$

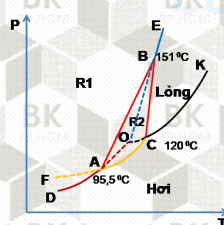
- Điểm Ba:
 $f = 3$ nên $c = 0$

Điểm Ba có T, P xác định

By: Nguyễn Quang Long

6. Giải đồ pha của hệ một cấu tử

Giải đồ pha của lưu huỳnh



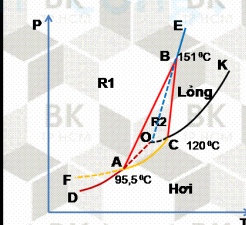
- **Pha Rắn 1 (R1):** dạng thù
hình **trực thoi** (rombic)

- **Pha Rắn 2 (R2):** dạng thù
hình **đơn tà** (monoclinic)

By: Nguyễn Quang Long

6. Giải đồ pha của hệ một cấu tử

Giải đồ pha của lưu huỳnh



- Các đường CB 2 pha: BE,
BC, BA, CK, CA, AD

- Các đường CB không bền
2 pha: OB, OC, OA, AF

- Các Điểm Ba: A, C, B

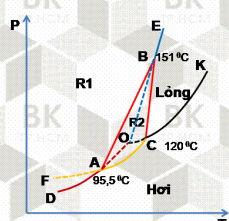
- Điểm Ba không bền: O

- Điểm Tới hạn: K

By: Nguyễn Quang Long

6. Giải đồ pha của hệ một cấu tử

Giải đồ pha của lưu huỳnh

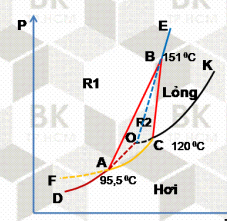


Sự hỗ biến (enantiotropy):
hai dạng thù hình (*rhombohedral* ($R1$) và *monoclinic* ($R2$)) có thể biến đổi tương hỗ cho nhau tùy Điều Kiện bên ngoài.

By: Nguyễn Quang Long

6. Giải đồ pha của hệ một cấu tử

Giải đồ pha của lưu huỳnh



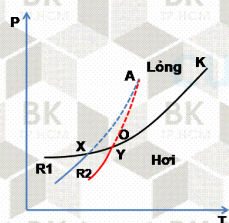
Sự hỗ biến (enantiotropy):

- $T < 95,5^\circ\text{C}$: AF (AC kéo dài) nằm trên AD nên $P_{R2} > P_{R1}$
→ $\mu_{R2} > \mu_{R1}$ → Quá trình chuyển $R2 \rightarrow R1$: tự xảy.
- $T > 95,5^\circ\text{C}$: AO (DA kéo dài) nằm trên AC nên $P_{R1} > P_{R2}$
→ $\mu_{R1} > \mu_{R2}$ → Quá trình chuyển $R1 \rightarrow R2$: tự xảy.

By: Nguyễn Quang Long

6. Giải đồ pha của hệ một cấu tử

Giải đồ pha của benzophenone



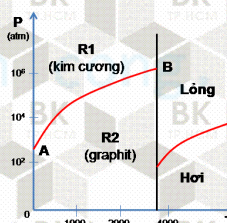
- Sự đơn biến (*monotropy*):
Ở mọi điều kiện, chỉ có một quá trình biến đổi (ví dụ $R1 \rightarrow R2$) là tự xảy.

• Đối với benzophenone:
 $P_{R1} > P_{R2}$ trong miền tồn tại các pha rắn → $\mu_{R1} > \mu_{R2}$ → Quá trình chuyển $R1 \rightarrow R2$: tự xảy.

By: Nguyễn Quang Long

6. Giải đồ pha của hệ một cấu tử

Giải đồ pha của cacbon



- Đường AB: là đường cân bằng 2 dạng rắn "kim cương" và "graphit".

- Do "graphit" bền hơn "kim cương" về mặt nhiệt động nên để chuyển hóa graphit thành kim cương ở 298 K cần $P > 2,2 \cdot 10^4 \text{ atm}$.

• Thực tế: bằng xúc tác tantan-coban, $T = 2273\text{K}$, $P = 7 \cdot 10^5 \text{ atm}$: graphit → kim cương.

By: Nguyễn Quang Long

Bài tập

- Bài 1,3 trong chương 4 sách Nhiệt Động Hóa Học
- Bài 2,3,6 trong chương 5 sách Nhiệt Động Hóa Học

By: Nguyễn Quang Long