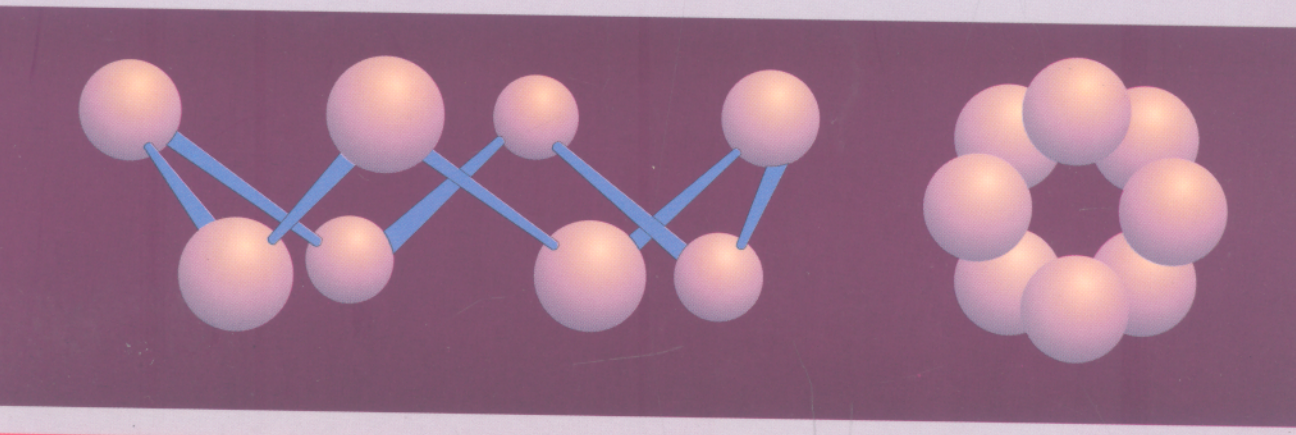
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
50 NĂM XÂY DỰNG VÀ PHÁT TRIỂN

1956 - 2006

PGS. TS. PHẠM KIM ĐĨNH
PGS. TS. LÊ XUÂN KHUÔNG



NHIỆT ĐỘNG HỌC & ĐỘNG HỌC ỨNG DỤNG

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
50 năm xây dựng và phát triển

PGS. TS. PHẠM KIM ĐĨNH
PGS. TS. LÊ XUÂN KHUÔNG

NHIỆT ĐỘNG HỌC & ĐỘNG HỌC ỨNG DỤNG

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI

LỜI NÓI ĐẦU

Đây là giáo trình cơ sở của tất cả các chuyên ngành thuộc lĩnh vực kỹ thuật vật liệu trong khuôn khổ chương trình khung đào tạo theo ngành rộng đã được Bộ Giáo dục và Đào tạo phê duyệt và Hội đồng Khoa học - đào tạo của Khoa Khoa học và Công nghệ vật liệu Trường Đại học Bách khoa Hà Nội thông qua.

Trên cơ sở các kiến thức về hóa học đại cương và hóa lí đã được trang bị các năm trước, giáo trình này cung cấp cho sinh viên những hiểu biết về nhiệt động học và động học hóa học áp dụng vào công nghệ nấu luyện, tinh luyện các kim loại và hợp kim, tạo hình, nhiệt luyện và xử lí bề mặt v. v... thuộc lĩnh vực kỹ thuật vật liệu nói chung, đặc biệt là kỹ thuật vật liệu kim loại.

Những ứng dụng có hệ thống và đa dạng của các quy luật Nhiệt động học và động học hóa học cũng rất bổ ích và cần thiết đối với các học viên cao học, nghiên cứu sinh cũng như các kỹ sư đang điều hành công nghệ và các nghiên cứu viên tại các Viện nghiên cứu về vật liệu học.

Đây là một công trình cùng biên soạn của PGS. TS Phạm Kim Đĩnh (phần Nhiệt động học) và PGS. TS. Lê Xuân Khuông (phần Động học), giảng viên của Trường đại học Bách khoa Hà Nội, được xuất bản nhân dịp Kỷ niệm 50 năm ngày thành lập Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

Mặc dầu đã có nhiều cố gắng nhưng do khả năng có hạn của người viết, chắc rằng sách không tránh khỏi thiếu sót, rất mong được sự góp ý của độc giả.

Xin chân thành cảm ơn Phòng Đào tạo Trường đại học Bách khoa Hà Nội và Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật đã tạo mọi điều kiện và giúp đỡ tận tình để cuốn sách này được ra đời.

Các tác giả

MỤC LỤC

PHẦN I

NHIỆT ĐỘNG HỌC

Trang

PHẦN II

ĐỘNG HỌC

PHẦN I
NHIỆT ĐỘNG HỌC

Chương 1
MỞ ĐẦU

1.1. KHÁI NIỆM VỀ NHIỆT ĐỘNG HỌC (NĐH)

1.1.1. ĐỊNH NGHĨA, NỘI DUNG

NĐH được định nghĩa như là một khoa học của Nhiệt và Công: "NĐH là một ngành khoa học nghiên cứu các quy luật về sự chuyển hóa năng lượng từ dạng này sang dạng khác, từ phần này sang phần khác của hệ, những hiệu ứng năng lượng gây ra bởi các quá trình vật lí và hóa học khác nhau, sự phụ thuộc của chúng vào điều kiện tiến hành các quá trình, cũng như khả năng, chiều hướng và giới hạn của các quá trình tự tiến hành (tự diễn biến) trong những điều kiện nhất định.

Nội dung cơ bản của NĐH là hai hàm số cơ bản về nội năng U và entrôpi S chúng được xác định bởi định luật II NĐH.

Có thể nói toàn bộ cấu trúc của NĐH cổ điển được rút ra từ hai định luật cơ bản này.Vì hai định luật này có bản chất toán học nên NĐH cũng có bản chất toán học và nó đòi hỏi một nền tảng toán học vững chắc để nghiên cứu.

1.1.2. SỰ PHÁT TRIỂN CỦA NĐH

Giai đoạn 1: Nghiên cứu hệ đơn giản, thuần túy cơ học, ở đó chỉ có lực cơ học và sự di chuyển không ma sát.

Giai đoạn 2: NĐH từ hệ đơn giản mở rộng cho hệ "Cơ - Nhiệt", tức là ngoài lực cơ học và chuyển động ra, còn chú ý đến sự trao đổi nhiệt. Từ 1780 (James Watt 1736–1819) đặt nền móng cho NĐH, đặc biệt từ 1824 (Carnot 1776–1832) đã là người sáng lập NĐH khi công bố sách nhan đề: "Những suy ngẫm về sức mạnh phát động của lửa và về các máy đặc biệt dùng để phát triển sức mạnh đó".

Giai đoạn 3: Gibbs J. W (1873) mở rộng các quy luật NĐH cho hệ hóa học, ở đó có cả sự thay đổi bản chất và thành phần của chất trong hệ - Hệ này còn gọi là NĐH trong hệ hở.

NĐH hóa học lúc đầu chỉ đề cập đến những hệ đồng thể 1 pha, và chỉ xảy ra một hay một số ít phản ứng hóa học. Vài chục năm lại đây, nó đã mở rộng cho các lĩnh vực nghiên cứu hóa học các hệ phức tạp như hệ sinh vật học, hình thành các lĩnh vực NĐH hiện đại như:

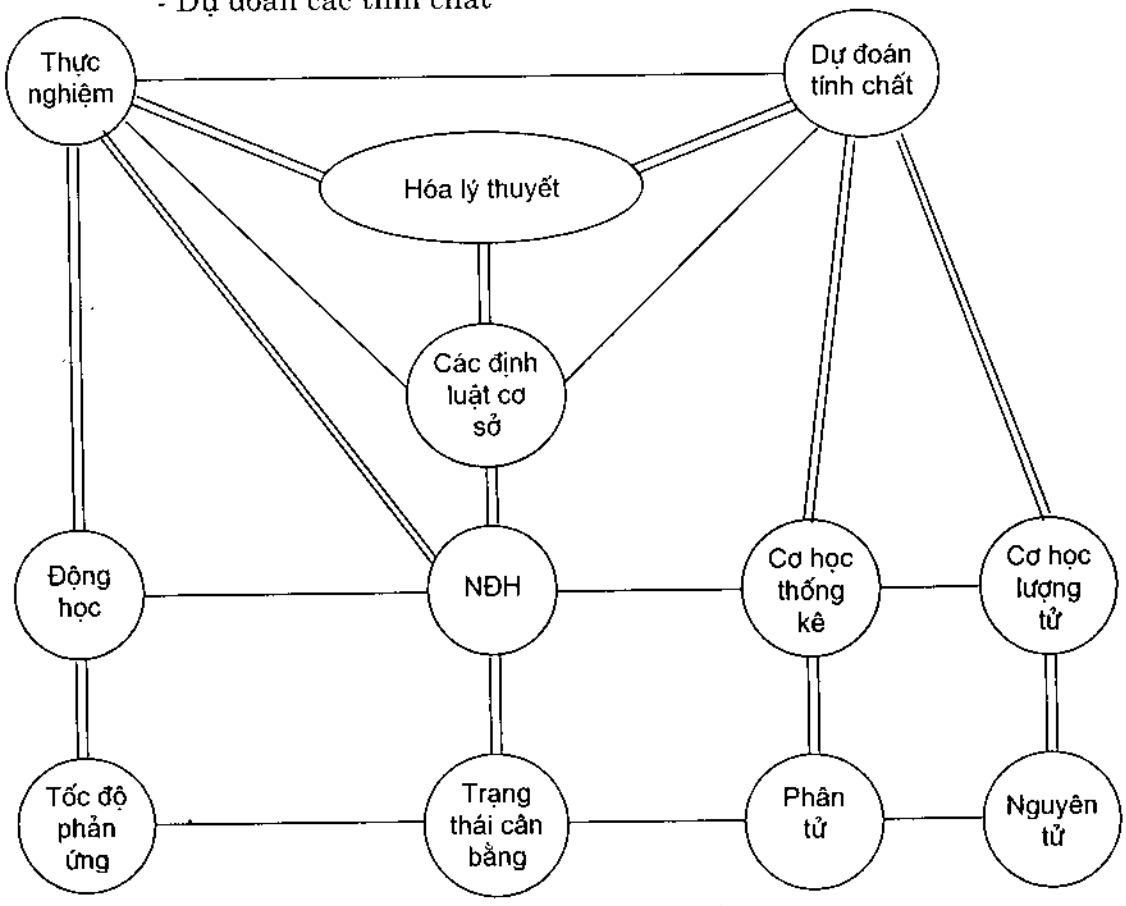
- NĐH các hệ nhiều phản ứng hóa học có liên quan đến sự phân tích các phản ứng hóa học.
- NĐH các môi trường biến đổi tổ chức liên tục từ điểm này đến điểm khác.
- NĐH của các quá trình bất thuận nghịch.

1.1.3. QUAN HỆ GIỮA NĐH VÀ HÓA HỌC LÍ THUYẾT

- NĐH là cầu nối giữa THỰC NGHIỆM VÀ CÁC ĐỊNH LUẬT CƠ SỞ

Nhiệt động học có vai trò quyết định trong cả 3 lĩnh vực của hóa học là:

- Thực nghiệm
- Các định luật cơ sở
- Dự đoán các tính chất



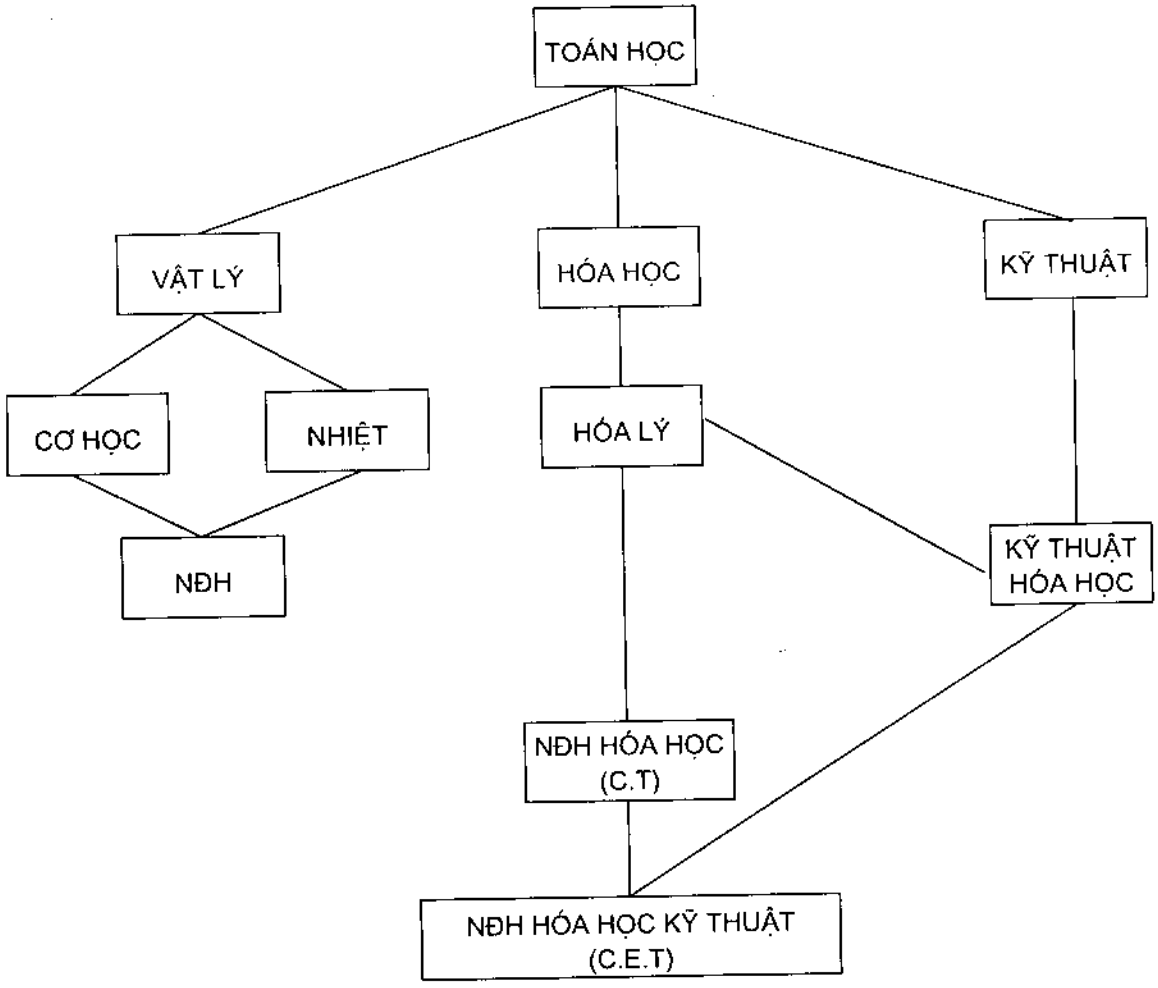
Hình 1.1. Mô hình quan hệ giữa NĐH và Hóa học lí thuyết.

Từ các tính chất thuần tuý vật lí của các phân tử riêng lẻ (như khoảng cách giữa các nguyên tử trong phân tử, khối lượng nguyên tử, hình dáng trong không gian...), có thể dự đoán hành vi hóa - lí của một tập hợp các phân tử này. Bằng phương pháp dự đoán này người ta đã xác lập được rất nhiều số liệu NĐH để áp dụng vào các quá trình hóa học, luyện kim.

Các định luật I và II NĐH đã được các nhà hóa học - luyện kim áp dụng vào công nghiệp rất phổ biến.

1.1.4. QUAN HỆ GIỮA NĐH HÓA HỌC VỚI CÁC KHOA HỌC CƠ SỞ

- NĐH hóa học là NĐH của hệ có thành phần thay đổi, áp dụng cho các chất riêng biệt, có hạn.



Hình 1.2. Mô hình quan hệ giữa NĐH hóa học kỹ thuật với các khoa học cơ sở.

- NĐH hóa học kỹ thuật - áp dụng cho vô số các chất khác nhau trong thực tế công nghiệp hóa học - luyện kim.

Cần phân biệt NĐH vật lí là NĐH của hệ có thành phần không đổi với NĐH hóa học là NĐH của hệ có thành phần thay đổi.

- NĐH hóa học kỹ thuật (C.E.T. Chimical Engineering Thermodynamic) là NĐH của các nguyên công kỹ thuật hóa học.

NĐH hóa học áp dụng cho các chất riêng biệt, có hạn còn NĐH hóa học kỹ thuật áp dụng cho vô số (không hạn định) các chất khác nhau trong thực tế công nghiệp hóa học - luyện kim.

Trong NĐH hóa học kỹ thuật, do các số liệu NĐH của các chất có thể thiếu, người ta đã dùng phổ biến phương pháp các hàm số tổng quát dựa trên định luật phù hợp trạng thái, nhằm mở rộng ứng dụng các số liệu NĐH đối với một số chất có hạn sang cho tất cả các chất.

1.2. NHẮC LẠI MỘT SỐ VẤN ĐỀ CỦA NĐH

1.2.1. ĐỊNH LUẬT I NĐH

$$dU = \delta q - \delta w = \delta q - pdV$$

$$U = U(V, T) \rightarrow dU = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dV + \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT$$

$$\Delta U = q - \int pdV$$

- Đẳng tích: $\int pdV = 0 \rightarrow \Delta U = q_v$

- Đẳng áp: $\Delta U = q_p - p\int_1^2 dV = q_p - p(V_2 - V_1)$

$$U_2 - U_1 = q_p - pV_2 + pV_1$$

hay: $$\underbrace{(U_2 + pV_2)}_{H_2} - \underbrace{(U_1 - pV_1)}_{H_1} = q_p$$

($H \equiv U + PV$ cũng là hàm TT)

Vậy: $\Delta H = q_P$

- Nhiệt dung: $C \equiv \frac{q}{\Delta T}$ hoặc đối với ∞ bé thì $C \equiv \frac{\partial q}{dT}$

do đó: $dU = (\partial q)_V = C_V dT$ *(quá trình đẳng tích)*

$$dH = (\partial q)_P = C_P dT \text{ (}\textit{quá trình đẳng áp}\text{)}$$

C_V - nhiệt dung đẳng tích (dV = 0)

C_P - nhiệt dung đẳng áp (dp = 0)

quan hệ: $C_P - C_V = R$ - Hệ thức Mayer [(vì H = U + PV = U + nRT) lấy đạo hàm H theo T sẽ có $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + nR$

chia cả 2 vế cho n sẽ có

$C_{P\,mol} = C_{V\,mol} + R$]

- Áp dụng định luật I cho các quá trình:

* Đoạn nhiệt thuận nghịch:

$$q = 0 \rightarrow dU = -\delta w$$

Nhưng: $dU = C_V\, dT$

và: $\delta w = pdV$ (*) công chỉ là công dãn nở thể tích

Do đó: $C_V dT = -pdV$

Tính cho 1 mol khí lí tưởng thì $P = \frac{RT}{V}$ (vì PV = nRT).

Thay vào biểu thức (*) sẽ có:

$$C_V dT = -RT\frac{dV}{V} \quad \text{hay } C_V\frac{dT}{T} = -R\frac{dV}{V}$$

Tích phân lên sẽ có: $C_V \ln\frac{T_2}{T_1} = R\ln\frac{V_1}{V_2}$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{C_V} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{R}, \quad \text{tức là : } \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{R}{C_V}} \qquad (**)$$

Vì $R = C_P - C_V \rightarrow \frac{C_P}{C_V} - 1 = \frac{R}{C_P}$ (sau khi chia cả 2 vế cho C_V và biến đổi)

Đặt $\frac{C_P}{C_V} \equiv \nu$ sẽ có: $\nu - 1 = \frac{R}{C_V}$

Vậy (**) sẽ trở thành: $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\nu - 1}$

Từ phương trình tổng quát của khí lí tưởng, cho biết:

$$\left.\begin{array}{l} P_1V_1 = RT_1 \\ P_2V_2 = RT_2 \end{array}\right\} \quad R = \frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} \text{ hay } \frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2V_2}{P_1V_1}$$

Như vậy có thể viết: $\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2V_2}{P_1V_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \quad \rightarrow \quad \frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma}$

Tổng quát đối với quá trình đoạn nhiệt thuận nghịch khí lí tưởng:

$$P_2V_2^{\gamma} = P_1V_1^{\gamma} = PV^{\gamma} = \text{const}$$

* Đẳng nhiệt thuận nghịch khí lí tưởng:

Từ định luật I:

$$dU = \delta q - \delta w$$

Vì $dT = 0$ nên $dU = C_V dT = 0$

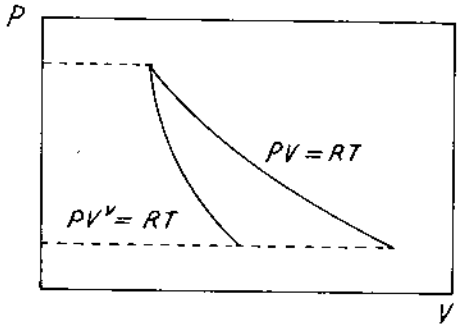
suy ra: $\delta w = \delta q = pdV = RT\frac{dV}{V}$

(vì đối với 1 mol khí lí tưởng: $PV = RT$ nên $P = \frac{RT}{V}$)

Tích phân có: $W = q = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$

(vì đẳng nhiệt nên: $P_1V_1 = P_2V_2 = RT \rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$)

tức là: $P_1V_1 = P_2V_2 = PV = \text{const}$



Hình 1.3. Đồ thị P - V biểu diễn quá trình đẳng nhiệt và đoạn nhiệt thuận nghịch.

Ví dụ áp dụng định luật I NĐH để tính các quá trình khác nhau:

Bài toán 1:

Cho 10 lít khí lí tưởng ở 25°C và 10 at dãn nở xuống còn 1 at. Biết nhiệt dung mol của khí đẳng tích là $C_V = \frac{3}{2}R$ và không phụ thuộc vào nhiệt độ.

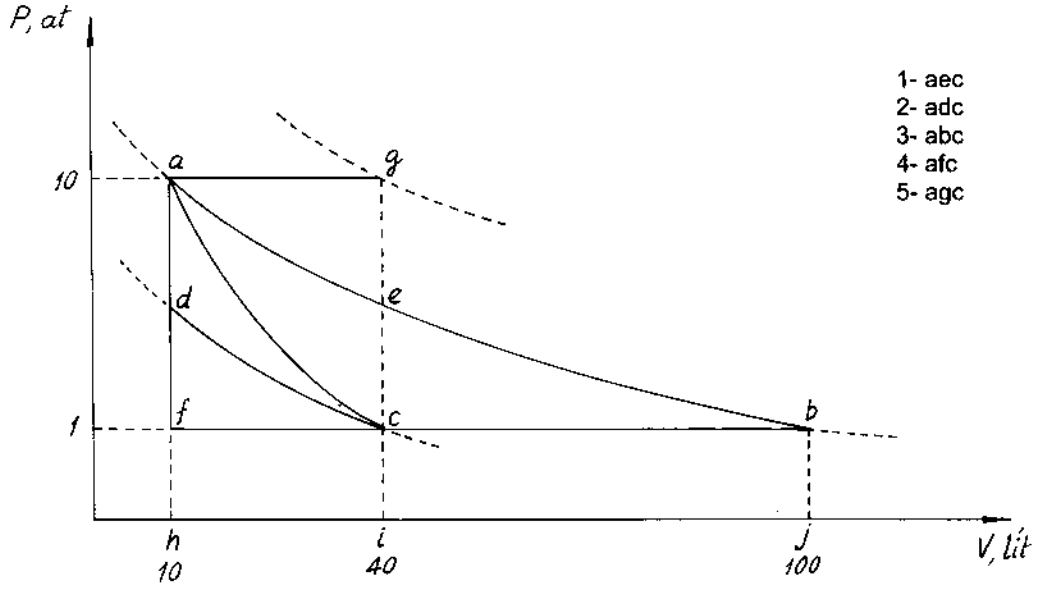
Hãy tính công sinh ra W, nhiệt hấp thụ q và biến thiên ΔU, ΔH của khí này nếu quá trình là dãn nở đẳng nhiệt thuận nghịch (a) và dãn nở đoạn nhiệt thuận nghịch (b).

Sau khi xác định trạng thái cuối của khí này (dãn nở đoạn nhiệt thuận nghịch (trạng thái c)), hãy chứng minh rằng ΔU của các quá trình sau đây không phụ thuộc vào đường đi từ trạng thái đầu đến trạng thái cuối:

1. đẳng nhiệt tiếp theo là đẳng tích
2. đẳng tích tiếp theo là đẳng nhiệt
3. đẳng nhiệt tiếp theo là đẳng áp
4. đẳng tích tiếp theo là đẳng áp
5. đẳng áp tiếp theo là đẳng tích.

Các quá trình trên được mô tả trên hình vẽ với điểm a là trạng thái đầu của hệ này.

Giải :



Hình 1.4. Biểu diễn bài toán 1.

Trước hết, tính số mol khí ban đầu:

Từ $P_aV_a = nRT_a$, suy ra: $n = \frac{P_aV_a}{RT_a} = \frac{10.10}{0,0821.298} = 4,09$ mol

a) Xét quá trình dãn nở đẳng nhiệt thuận nghịch (a → b):

Trạng thái khí thay đổi từ a đến b theo đường đẳng nhiệt 298K. Vì dọc theo đường đẳng nhiệt thì PV = const. Do đó:

$$V_b = \frac{P_aV_a}{P_b} = \frac{10.10}{1} = 100 \text{ mol}$$

Mặt khác, theo đường đẳng nhiệt thì $\Delta U = 0$ (vì $dT = 0$), do đó từ định luật NĐH I sẽ có:

$$q = W = \int_a^b pdV = nRT\int_a^b \frac{dV}{V} = nRT\ln\frac{V_b}{V_a} \quad \text{(jun)}$$

$$= 4,09.8,3144.298.2,303.\lg\frac{100}{10} = 23340 \text{ J} = 23,24 \text{ kJ}$$

Như vậy, khi chuyển từ trạng thái a tới trạng thái b, theo đường đẳng nhiệt 298K hệ này đã sinh ra một công bằng 23,34 kJ, đồng thời hấp thụ một nhiệt lượng bằng 23,34 kJ.

Vì $\Delta H = C_pdT$ nên đối với quá trình đẳng nhiệt thì $\Delta H = 0$.

Điều này cũng có thể chứng minh như sau:

$\Delta H_{a\to b} = 0$, nên :

$\Delta H_{a\to b} = P_bV_b - P_aV_a$

$= nRT_b - nRT_a = nR(T_b - T_a) = 0$ (vì $T_a = T_b$).

b) Xét quá trình dãn nở đoạn nhiệt thuận nghịch (a → c):

Xuất phát từ công thức đã nêu ở trên: $P_aV_a^\gamma = P_cV_c^\gamma$

Ở đây $\gamma \equiv \frac{C_P}{C_V}$. Đầu bài cho $C_V = \frac{3}{2}R$ do đó:

$$C_P = C_V + R = \frac{5}{2}R.$$

Thay vào sẽ có: $\gamma = \frac{5}{3}$.

Vì vậy: $V_c^v = \frac{P_n V_n^v}{P_c} \rightarrow V_c = \left(\frac{P_a V_a^v}{P_c}\right)^{\frac{1}{v}} = \left(\frac{10.10^{\frac{5}{3}}}{1}\right)^{\frac{5}{3}} = 40$ lít

Áp dụng định luật khí lí tưởng, rút ra quan hệ sau:

$$T_c = \frac{P_c V_c}{nR} = \frac{1.40}{4,09 . 0,0821} = 119\,K$$

Như vậy, điểm c nằm trên đường dãn nở đẳng nhiệt 119K. Vì đây là quá trình đoạn nhiệt nên q = 0 và do đó có quan hệ sau:

$$\Delta U_{a \to c} = \int_a^c nC_V dT = nC_V(T_c - T_a) = -W$$

$$= 4,09.1,5.8,3144.(119 - 298) = -9130\ J = -9,13\ kJ$$

Tức là hệ đã sinh ra một công bằng lượng giảm nội năng của hệ. Công đó là 9,13 kJ.

Việc xác định $\Delta H_{a \to c}$ rất đơn giản khi xem quá trình a – c bao gồm một phần là đẳng nhiệt (a – b) với $\Delta H = 0$ và một phần là đẳng áp (b – c), với:

$$\Delta H_{b \to c} = q_P = nC_P (T_c - T_b)$$

$$= 4,09.2,5.8,3144.(119 - 298) = -15218\ J = -15,218\ kJ$$

Vậy $\Delta H_{a \to c} = \Delta_{b \to c} = -15,218$ kJ

Có thể tính $\Delta H_{a \to c}$ bằng cách khác:

$\Delta H_{a \to c} = \Delta U_{a \to c} + (\Delta PV)_{a \to c}$ (bởi vì $H \equiv U + PV$)

$= \Delta H_{a \to c} + (P_c V_c - P_a V_a)$

$= -9130 + (1.40 - 10.10) . 101,3 = -9130 - 6078 = -15218$ J

$= -15,218$ kJ

Cần lưu ý hệ số đối với đơn vị ở đây: 1 *l*.at = 101,3 J

1) Quá trình đẳng nhiệt, sau đó là đẳng tích (a – e – c)

Vì đẳng nhiệt nên $dT = 0 \rightarrow U_{a-e} = 0$

Vì đẳng tích nên $\Delta V = 0$, do đó $W = 0 \rightarrow U_{e-c} = q_V$

$$\Delta U_{e-c} = q_V = \int_e^c nC_V dT = nC_V (T_c - T_e)$$

$= 4,09 \,.\, 1,5 \,.\, 8,3144 \,.\, (119 - 298)$, J

$= -9130$ J $= -9,13$ kJ

Như vậy $\Delta U_{e-c} = \Delta U_{e-c} = -9,13$ kJ

2) Quá trình đẳng tích, sau đó là đẳng nhiệt (a – d – c)

$\Delta U_{a-d} = q_V$ (vì $\Delta V = 0$ nên $W = 0$)

$$= \int_a^d nC_v dT = nC_V (T_d - T_a) =$$

$= 4,09 \,.\, 1,5 \,.\, 8,3144 \,.\, (119 - 298) = -9130$ J $= -9,13$ kJ

$\Delta U_{d-c} = 0$ (vì $dT = 0$ nên $\Delta U = 0$)

Như vậy $\Delta U_{a-c} = \Delta U_{a-d} = -9,13$ kJ

3) Quá trình đẳng nhiệt, sau đó là đẳng áp (a - b - c)

$\Delta U_{a-b} = 0$ vì $dT = 0$

$\Delta U_{b-c} = q_P - W$

$$= \int_b^c nC_p dT - P_b(V_c - V_b)$$

$= [4,09.2,5.8,3144 \,.\, (119 - 298)] - [1.(40 - 100) \,.\, 101,3]$

$= -9130$ J $= -9,13$ kJ

Như vậy: $\Delta U_{a-c} = \Delta U_{b-c} = -9,13$ kJ

4) Quá trình đẳng tích, sau đó là đẳng áp (a – f – c)

$\Delta U_{a-f} = q_V$ (vì đẳng tích nên $W = 0$)

$$= \int_a^f nC_V dT = nC_V (T_f - T_a)$$

Từ định luật của khí lí tưởng:

$$T_f = \frac{P_f V_f}{nR} = \frac{1.10}{4,09 \,.\, 0,0821} = 30 \text{ K}$$

Tức là trạng thái f nằm trên đường đẳng nhiệt 30K, do đó:

$\Delta U_{a-f} = 4,09.1,5.8,3144.(30 - 298) = -13670$ J $= -13,67$ kJ

$$\Delta U_{f\text{-}c} = q_P - W$$

$$= \int_f^c nC_p\, dT - P_f\,(V_c - V_f)$$

$$= [4{,}09.2{,}5.8{,}3144.(119 - 30)] - [1\,.\,(40 - 10)\,.\,101{,}3]$$

$$= 7566 - 3039 = 4527 \text{ J} = 4{,}527 \text{ kJ}$$

Như vậy: $\Delta U_{a-c} = \Delta U_{a-f} + \Delta U_{f-c} = -13{,}67 + 4{,}527 = -9{,}14$ kJ

5) Quá trình đẳng áp, sau đó là đẳng tích (a – g – c)

$$\Delta U_{a\text{-}g} = q_P - W$$

Từ định luật của khí lí tưởng:

$$T_g = \frac{P_g V_g}{nR} = \frac{10.40}{4{,}09\,.\,0{,}0821} = 1191\,\text{K}$$

Tức là trạng thái g nằm trên đường đẳng nhiệt 1191K, suy ra:

$$\Delta U_{a\text{-}g} = nC_P\,(T_g - T_a) - P_a\,(V_g - V_a)$$

$$= [4{,}09\,.\,2{,}5\,.\,8{,}3144\,.\,(1191 - 298)] - [10\,.\,(40 - 10).\,101{,}3]$$

$$= 75918 - 30390 = 45528 \text{ J} = 45{,}528 \text{ kJ}$$

$\Delta U_{g\text{-}c} = q_v$ (vì W = 0 do đó $\Delta V = 0$)

$$= \int_g^c nC_v\, dT = 4{,}09.1{,}5.8{,}3144.(119 - 1191)$$

$$= -54681 \text{ J} = -54{,}681 \text{ kJ}$$

Vậy $\Delta U_{a\text{-}c} = \Delta U_{a\text{-}g} + \Delta U_{g\text{-}c} = 45{,}528 - 54{,}681 = -9{,}15$ kJ

Tóm lại, biến thiên nội năng của cả 5 quá trình trên không phụ thuộc vào đường đi từ a đến c, nó chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu (a) và cuối (c).

Nhận xét:

- Trong tất cả 5 quá trình (đường đi) khác nhau ở trên, nhiệt và công của mỗi quá trình khác nhau, song hiệu số $\Delta U = q - W$ của chúng chỉ là một, và bằng –9,14 kJ.

Riêng đối với quá trình đoạn nhiệt thuận nghịch, q = 0, do đó:

$$W = -\Delta U = +9{,}14 \text{ kJ}$$

- Nếu tất cả các quá trình từ 1 đến 5 đều là thuận nghịch, thì dễ xác định lượng nhiệt của chúng bằng đồ thị trên hình 1.4:

- đối với quá trình 1: $q_1 = -9,14$ + diện tích aeih
- đối với quá trình 2: $q_2 = -9,14$ + diện tích dcih
- đối với quá trình 3: $q_3 = -9,14$ + diện tích abjh – diện tích cbji
- đối với quá trình 4: $q_4 = -9,14$ + diện tích fcih
- đối với quá trình 5: $q_5 = -9,14$ + diện tích agih.

Bài toán 2

Phân biệt quá trình thuận nghịch và bất thuận nghịch

Có 2 mol khí lí tưởng được chứa đoạn nhiệt trong một bình có áp suất là 30 at và nhiệt độ T = 298K. Bình được giảm áp suất đột ngột xuống 10at. Như vậy khí trong bình bị dãn nở đoạn nhiệt bất thuận nghịch và do đó hệ sinh ra một công là 500 cal. Hãy chứng minh rằng nhiệt độ cuối của khí này sau khi dãn nở bất thuận nghịch như trên sẽ lớn hơn nhiệt độ của khí nếu quá trình dãn nở trên là thuận nghịch. Hãy tính entrôpi của quá trình dãn nở bất thuận nghịch, biết C_V của khí này là 1,5R.

Giải

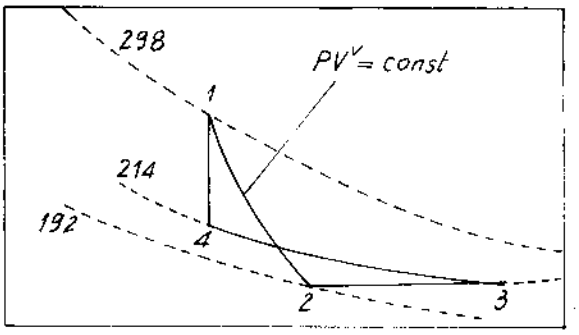
Bài toán 2 được mô tả trên hình (1.5).

Ở trạng thái ban đầu 1:

$$V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{2.0,0821.298}{30} =$$

$$= 1,63 \text{ lít}$$

- Khi quá trình là dãn nở bất thuận nghịch đoạn nhiệt từ trạng thái 1 đến trạng thái 3 thì do q = 0 nên:



Hình 1.5. Biểu diễn bài toán 2.

$$\Delta U = q - W = -W = -500 \text{ cal}$$

Mà $dU = C_V dT$ hay

$\Delta U = C_V \Delta T = C_V (T_3 - T_1)$

Tức là: $\Delta U = -W = -500 = nC_V (T_3 - T_1)$

$$-500 = 2.1,5.1,986.(T_3 - 298)$$

Từ đó tính được $T_3 = 214K$.

- Khi quá trình là dãn nở thuận nghịch đoạn nhiệt thì nó sẽ tuân theo quy luật:

$$PV^{\nu} = const$$

và ở trạng thái 2 này sẽ có:

$$V_2 = \left(\frac{P_1V_1^{\nu}}{P_2}\right)^{\frac{1}{\nu}} = \left[\frac{30.1,63^{\frac{5}{3}}}{10}\right]^{\frac{3}{5}} = 3,152 \text{ lít}$$

Ở đây $C_P = C_V + R = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$, do đó $\nu = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3}$

và $T_2 = \frac{P_2V_2}{nR} = \frac{10.3,152}{2.0,0821} = 192\,K$

Như vậy, rõ ràng là $T_3 = 214\ K > T_2 = 192\ K$.

Vì quá trình dãn nở bất thuận nghịch từ 1 đến 3 là đoạn nhiệt nên $q = 0$. Do đó ΔS giữa 3 và 1 chính là entrôpi được tạo ra, gọi là ΔS_{btn}. Có thể tính đại lượng này khi xem xét quá trình thuận nghịch từ 1 đến 3 như sau:

Coi S là một hàm của T và V:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad ; \qquad (*)$$

Đối với một quá trình đẳng tích thuận nghịch thì:

$$\delta q_V = nC_V dT = TdS \rightarrow dS = \frac{\partial q_V}{T}$$

Theo quan hệ Macxoen thì: $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

Do đó quan hệ (*) trở thành:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

$$= \frac{nC_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV \qquad \left(\text{vì } \frac{PV}{T} = nR \text{ hay } \frac{P}{T} = \frac{nR}{V}\right)$$

Lấy tích phân dS từ 1 đến 3, sẽ có:

$$\int_1^3 dS = nC_V \int_{T_1}^{T_3} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_3} \frac{dV}{V}$$

$$S_3 - S_1 = nC_V \ln \frac{T_3}{T_1} + nR \ln \frac{V_3}{V_1} \quad ; \qquad \text{(a)}$$

Nhưng vì $V_3 = \frac{nRT_3}{P_3} = \frac{2 . 0,0821 . 214}{10} = 3,51$ lít

Nên có thể tính:

$$\Delta S_{btn} = S_3 - S_1 = 2,1986.1,5.2,303 \lg \frac{214}{298} + 2.1,986.2,303.\lg \frac{3,51}{1,63}$$

$$= -1,976 + 3,047 = +1,07 \text{ cal/độ.}$$

Đó là giá trị entrôpi sinh ra khi dãn nở đoạn nhiệt bất thuận nghịch từ 1 đến 3.

Con đường đi của quá trình này, theo công thức tính toán (a) ở trên, bao gồm một biến đổi thuận nghịch đẳng tích, sau đó là một biến đổi thuận nghịch đẳng nhiệt, tức là con đường đi từ trạng thái 1 đến trạng thái 4 rồi sang trạng thái 3.

Xét hành trình từ 1 đến 4:

$$\Delta S_{1-4} = \int_1^4 \frac{\delta q_V}{T} dT = \int_1^4 nC_V \frac{dT}{T} = nC_V \ln \frac{T_4}{T_1} = nC_V \ln \frac{T_3}{T_1} \qquad (\text{vì } T_4 = T_3)$$

Đối với hành trình từ 4 đến 3:

Vì là quá trình đẳng nhiệt nên $\Delta T = 0$, do đó $\Delta U = 0$, từ đó:

$$\delta W = \delta q = PdV = nRT \frac{dV}{V} = nRTd \ln V$$

Như vậy:

$$\Delta S_{4-3} = \int_4^3 \frac{\delta q_V}{T} = \int_4^3 nRd \ln V = nR \ln \frac{V_3}{V_4} = nR \ln \frac{V_3}{V_1} \qquad (\text{vì } V_1 = V_4)$$

Tức là

$$\Delta S_{1-4} + \Delta S_{4-3} = \Delta S_{1-3}$$

Cũng có nghĩa là ΔS_{1-3} được tính theo công thức (a) ở trên.

- Tương tự, đối với biến đổi từ 1 đến 2, cũng có thể dùng công thức tương tự (a) ở trên:

$$S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R\ln \frac{V_2}{V_1}$$ (viết cho 1 mol khí lí tưởng)

Biến đổi ngược phép logarit hóa sẽ có:

$$e^{S_2-S_1} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{C_V} \cdot \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{R}$$

và $$e^{\frac{S_2-S_1}{C_V}} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)\cdot\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\frac{R}{C_V}} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)\cdot\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\nu-1} \quad ;$$

Hay: $$e^{\frac{S_2-S_1}{C_V}} = \left(\frac{P_2V_2}{P_1V_1}\right)\cdot\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\nu-1} = \frac{P_2V_2^{\nu}}{P_1V_1^{\nu}} \quad ;$$

$$\frac{e^{\frac{S_2}{C_V}}}{e^{\frac{S_1}{C_V}}} = \frac{P_2V_2^{\nu}}{P_1V_1^{\nu}}$$

Sau khi đổi dấu có thể viết:

$$P_1V_1^{\nu} \cdot e^{\frac{-S_1}{C_V}} = P_2V_2^{\nu} \cdot e^{\frac{-S_2}{C_V}} \qquad \text{(b)}$$

Nếu quá trình từ 1 - 2 là dãn nở đoạn nhiệt thuận nghịch thì $\Delta S = 0$, tức là $S_1 = S_2$; khi đó, quan hệ (b) trở về phương trình đoạn nhiệt thuận nghịch:

$$P_1V_1^{\nu} = P_2V_2^{\nu} = PV^{\nu} = \text{const}$$

Quan hệ (b) đặc trưng cho quá trình bất thuận nghịch, khi đó $S_2 > S_1$ và V_2 cũng như T_2 sẽ lớn hơn so với khi quá trình là dãn nở đoạn nhiệt thuận nghịch ($S_1 = S_2$).

$\Delta S_{btn(1\text{-}3)}$ đã tính trên cũng có thể được xác định theo một số quá trình thuận nghịch thích hợp. Đơn giản nhất là quá trình 1-2-3. Ở đây, do $S_1 = S_2$ nên:

$$\Delta S_{1-3} = \Delta S_{2-3} \text{ (vì } \Delta S_{1-2} = 0)$$

Đối với quá trình đẳng áp thuận nghịch 2 – 3:

$$\Delta S = \int_2^3 dS = \int_2^3 \frac{\delta Q_P}{T} = \int_2^3 nC_P \frac{dT}{T} = nC_P \ln \frac{T_3}{T_2}$$

$$= 2.2,5.1,986.2,303.\lg \frac{214}{192} = 1,07 \text{ cal/độ} = 1,07 \text{ e.u}$$

Như vậy tính toán đã chỉ rõ, sự dãn nở càng bất thuận nghịch thì công sinh ra càng bé, nhiệt độ cuối cùng càng cao và trị số ΔS_{btn} càng lớn.

1.2.2. ĐỊNH LUẬT II NHIỆT ĐỘNG HỌC

* Carno 1824, sau đó là Clausius và Thomson (Kelvin) 1850 – 1851 phát hiện quy luật tự nhiên là: W có thể biến đổi hoàn toàn thành Q nhưng, ngược lại, Q không thể biến hoàn toàn thành W:

tức là: $W \underset{\rightarrow}{=} Q$ (1)

nhưng: $Q \underset{\rightarrow}{>} W$ (2)

Đây là một cách phát biểu về định luật II NĐH.

Ngoài ra còn có thể phát biểu định luật II NĐH theo 2 cách sau đây:

- Theo Clausius: Không thể chế tạo được một động cơ hoạt động theo chu trình mà kết quả duy nhất là sự chuyển biến nhiệt từ vật lạnh hơn sang vật nóng hơn.

- Theo Thomson (Kelvin): Không thể chế tạo được một động cơ hoạt động theo chu trình mà kết quả duy nhất là sự chuyển nhiệt thành công.

* Biểu thức tổng quát của nguyên lí II đối với 1 chu trình bất kỳ, xuất phát từ lý thuyết của chu trình Carno:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

với $\frac{\delta Q}{T}$ là nguyên tố nhiệt thu gọn.

trong đó dấu = ứng với chu trình thuận nghịch.

dấu < ứng với chu trình bất thuận nghịch.

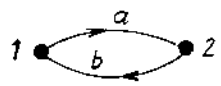
* Giới thiệu hàm TT entrôpi S

Entrôpi S là một hàm trạng thái.

Nội dung của nguyên lý II NĐH là khẳng định sự tồn tại của entrôpi.

Thật vậy:

Xét 2 quá trình *thuận nghịch* a, b:



Áp dụng biểu thức trên của nguyên lý II cho chu trình này, ta có:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q_a}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q_b}{T} = 0 \qquad \text{(vì thuận nghịch)}$$

Từ đó → $\int_1^2 \frac{\delta Q_a}{T} = -\int_2^1 \frac{\delta Q_b}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q_b}{T}$

Như vậy là Tổng (hay Tích phân) của nhiệt thu gọn trong quá trình thuận nghịch chuyển biến hệ từ trạng thái 1 → trạng thái 2 không phụ thuộc vào đường đi, mà chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu hay cuối. Điều đó có nghĩa là Tổng (hay Tích phân) của nhiệt thu gọn trong quá trình thuận nghịch phải bằng biến thiên của một hàm trạng thái (S) nào đó của hệ, nghĩa là:

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{tn} = S_2 - S_1 = \Delta S \qquad (*)$$

hoặc

$$\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{tn} = dS \qquad (**)$$

Các biểu thức (*) và (**) được coi là định nghĩa của một hàm trạng thái mới, kí hiệu là S, gọi là entrôpi, theo cách gọi của Clausius, năm 1865.

S có thứ nguyên trùng với nhiệt dung C, mặc dù hai đại lượng này hoàn toàn khác nhau. Đơn vị thường dùng là Cal/mol ^{0}K được gọi là đơn vị e.

* Biến thiên S trong các quá trình thuận nghịch (tn).

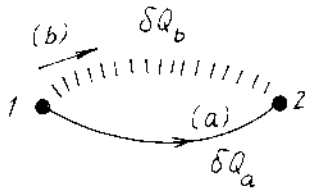
$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

- Nếu quá trình là thuận nghịch *đẳng nhiệt* thì $\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T}$

- Nếu quá trình là thuận nghịch *đoạn nhiệt* thì $\Delta S = 0$

* Biến thiên S trong các quá trình bất thuận nghịch (btn).

Giả thiết từ trạng thái 1 sang trạng thái 2, hệ có thể chuyển bằng quá trình tn (a) và btn (b).



Áp dụng nguyên lí I NĐH vào đây, ta có:

$$dU = \delta Q_a - \delta A_a \; ; \qquad \text{(tn)}$$

và

$$dU = \delta Q_b - \delta A_b \; ; \qquad \text{(btn)}$$

Vì công trong quá trình tn > công trong quá trình btn ($\delta A_a > \delta A_b$)

nên: $\delta Q_a > \delta Q_b$ (1) vì dU không đổi, nó là hàm trạng thái.

Nghĩa là lượng nhiệt mà hệ hấp thu trong quá trình btn bao giờ cũng bé hơn trong quá trình tn.

Mặt khác, đối với quá trình tn, theo quan hệ (**) trên:

$$\delta Q_a = TdS \; ; \quad (2) \qquad \text{mà } \delta Q_a > \delta Q_b$$

So sánh (1) và (2) sẽ có: $TdS > \delta Q_b$

hay: $$dS > \frac{\delta Q_b}{T} \text{ (đối với quá trình btn)}$$

Như vậy, đối với một biến thiên hữu hạn của quá trình btn thì:

$$\Delta S = S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q_b}{T}$$

Nếu quá trình là đẳng nhiệt btn thì:

$$\Delta S = S_2 - S_1 > \frac{Q_b}{T}$$

Nếu quá trình là đoạn nhiệt (Q = 0) btn thì:

$$\Delta S = S_2 - S_1 > 0$$

Như vậy, trong quá trình đoạn nhiệt btn thì S luôn tăng lên. Vì quá trình đoạn nhiệt chỉ có thể xảy ra trong hệ cô lập nên quá trình btn xảy ra trong hệ cô lập thì S tăng lên cho tới khi đạt trạng thái cân bằng với $S = S_{max}$. Đó là nguyên lí tăng S đến S_{max} trong quá trình btn xảy ra trong hệ cô lập.

Vậy S là tiêu chuẩn của tính 1 chiều hay btn ($\Delta S > 0$) đồng thời cũng là tiêu chuẩn của tính cân bằng hay tn (($\Delta S = 0$), $S = S_{max}$ đối với các quá trình xảy ra trong HỆ CÔ LẬP.

Cần lưu ý, nếu hệ không cô lập thì S không còn là tiêu chuẩn để xét tính btn (chiều hướng) hoặc cân bằng của một quá trình được nữa.

** Ý nghĩa vật lý của entrôpi S*

Theo biểu thức $\Delta S \geq 0$ thì mọi quá trình trong hệ cô lập đều tự xảy ra theo chiều tăng S. Vì sao lại có mối liên hệ giữa chiều của quá trình trong hệ cô lập với S ?

Boltzman đã giải đáp câu hỏi này và nêu rõ ý nghĩa vật lý của S như sau:

Một quá trình tự diễn biến từ trạng thái có xác suất nhiệt động thấp đến trạng thái có xác suất nhiệt động cao hơn, S là một hàm đồng biến với xác suất nhiệt động đó.

Theo Boltzman, xác suất nhiệt động của một hệ phân tử là số trạng thái vi mô hay số cách sắp xếp khác nhau của các phân tử ở mức năng lượng khác nhau ứng với một giá trị năng lượng chung của hệ.

Hãy xem dạng phụ thuộc giữa S và xác suất nhiệt động W của hệ.

Giả sử một hệ phân tử được tưởng tượng gồm 2 phần 1 và 2.

Vì S là đại lượng khuếch độ (cộng tính) nên:

$$S = S_1 + S_2$$

Gọi W_1 và W_2 là xác suất nhiệt động của mỗi phần tử, xác suất chung của hệ sẽ là:

$$W = W_1 . W_2$$

Nếu biểu diễn sự phụ thuộc giữa S và xác suất nhiệt động W bằng hàm số

$$S = f(W), \text{ sẽ có:}$$

$$S_1 = f(W_1)$$

$$S_2 = f(W_2)$$

$$S = f(W) = f(W_1) + f(W_2) \; ; \; (***)$$

Hệ thức (***) chỉ được thỏa mãn nếu f là hàm lôgarit, từ đó Boltzman đã đưa ra ĐỊNH ĐỀ sau:

$$S = k\ln W$$

trong đó k là hệ số Boltzman:

$$k = \frac{R}{N_0} = \frac{8{,}3143\,J.K^{-1}.mol^{-1}}{6{,}0225.10^{23}.mol^{-1}} = 1{,}3804.10^{-23}\ JK^{-1}$$

Tóm lại, các biểu thức toán học của nguyên lí II NĐH sẽ là:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \le 0$$

$$dS \ge \frac{\delta Q}{T}.$$ Với các dấu := : hệ tn

$$\Delta S \ge \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$ < và > : hệ btn

$\Delta S \ge 0$ (hệ cô lập tức đoạn nhiệt Q = 0).

1.2.3. TỔNG HỢP ĐỊNH LUẬT I VÀ II NĐH (đồng nhất thức NĐH liên hệ dU với dS)

Theo nguyên lí I:

$$dU = \delta q - \delta W$$

Nhưng $\delta W = p\,dV = \delta A'_{max}$ (Công = Công dãn nở + Công tự do) .

và $\delta q = T\,dS$, vì theo nguyên lí I thì $dS = \dfrac{\delta q}{T}$.

Do đó sẽ có quan hệ:

$$dU = TdS - p\,dV - \delta A'_{max} \quad (*)$$

Đây là biểu thức toán kết hợp nguyên lí I và II NĐH. Hay đó là đồng nhất thức NĐH giữa dU và dS.

Biểu thức này được dùng để thiết lập các biểu thức vi phân toàn phần của các hàm trạng thái cơ bản G, F, U, H:

Viết cho G:

$G = H - TS$

$= U + PV - TS$

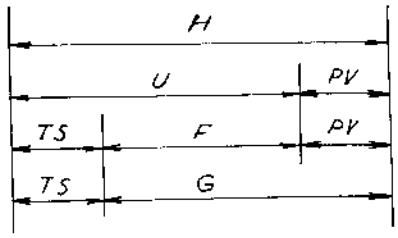
$dG = dU + pdV + VdP - TdS - SdT$

Nhưng theo (*):

$dU = TdS - pdV - \delta A'_{max}$

Nên:

$dG = VdP - SdT - \delta A'_{max}$. Như vậy $G = G\,(P, T)$



Hình 1.6. Quan hệ giữa các hàm trạng thái cơ bản.

Viết cho F:

$$F = U - TS$$

$$dF = dU - TdS - SdT$$

Thay dU bằng biểu thức (*):

$dF = -\,pdV - SdT - \delta A'_{max}$. Như vậy $F = F\,(V, T)$.

Viết cho H:

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + pdV + VdP$$

Thay dU bằng biểu thức (*), sẽ có:

$dH = TdS + VdP - \delta A'_{max}$. Như vậy $H = H\,(S, P)$

Viết cho U:

Từ (*) có ngay:

$$dU = TdS - pdV - \delta A'_{max}. \text{ Như vậy } U = U(S, V)$$

1.2.4. TIÊU CHUẨN XÉT CHIỀU HƯỚNG VÀ CÂN BẰNG CỦA CÁC QUÁ TRÌNH TRONG HỆ KHÔNG CÔ LẬP

Thông thường hệ không phải là cô lập, do đó không thể dùng ΔS để xét chiều hướng tự diễn biến và cân bằng được. Khi đó phải dùng các tiêu chuẩn khác là ΔG và ΔF.

a) Quá trình đẳng nhiệt, đẳng áp

Từ đồng nhất thức NĐH giữa định luật I và định luật II NĐH:

$$dU = TdS - pdV - \delta A'_{max}$$

$$\text{Suy ra: } \delta A'_{max} = -d\underbrace{\underbrace{(U + PV}_{=H} - TS)}_{=G}, \quad \text{vì } \begin{cases} dP = 0 & VdP = 0 \\ & \text{nên} \\ dT = 0 & SdT = 0 \end{cases}$$

Tức là $\delta A'_{max} = -dG$

Nhận xét:

Vì công tự do $\delta A'_{max} \geq 0$ nên $-dG \geq 0 \rightarrow dG \leq 0$

$$\Delta G \leq 0$$

Vậy trong hệ hở, không cô lập, đẳng nhiệt, đẳng áp, quá trình sẽ tự xảy ra theo chiều giảm G, tức là $\Delta G < 0$, và đạt cân bằng khi $\Delta G = 0$.

b) Quá trình đẳng nhiệt, đẳng tích

Tương tự trường hợp trên, xuất phát từ (*):

$$dU = TdS - pdV - \delta A'_{max}$$

$$\rightarrow \delta A'_{max} = TdS - dU \text{ (vì } dV = 0 \text{ nên } pdV = 0)$$

$$= -d(U - TS) \text{ (ở đây } SdT = 0 \text{ vì } dT = 0)$$

$$\delta A'_{max} = -dF$$

Nhận xét:

Vì $\delta A'_{max} \geq 0$ nên $-dF \geq 0$

$$\rightarrow dF \leq 0$$

$$\Delta F \leq 0$$

Vậy trong quá trình đẳng nhiệt, đẳng tích, quá trình tự xảy ra theo chiều giảm F (năng lượng tự do Helm Holtz).

Trong luyện kim, hầu hết các quá trình là đẳng nhiệt, đẳng áp cho nên thường dùng ΔG để xét khả năng và chiều hướng của các quá trình.

1.2.5. THẾ HÓA μ_i CỦA CẤU TỬ i

Đối với hệ hở, các phản ứng hóa học, thành phần các chất trong hệ thay đổi. Do đó các hàm nhiệt động, ngoài phụ thuộc vào P, T, V, S còn phụ thuộc vào số mol các cấu tử:

$$U = U(S, V, n_1, n_2, ..., n_i)$$

$$G = G(P, T, n_1, n_2, ..., n_i)$$

$$F = F(V, T, n_1, n_2, ..., n_i)$$

$$H = H(P, S, n_1, n_2, ..., n_i)$$

Khi đó xuất hiện các đại lượng thế hóa, được định nghĩa như sau:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j(j\neq i)}$$

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

$$= \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V,T,n_j(j\neq i)}$$

$$= \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{P,S,n_j(j\neq i)}$$

Thế hóa của cấu tử i là độ tăng các thế nhiệt động khi thêm vào đúng 1 mol cấu tử i với điều kiện số mol các cấu tử khác i và các điều kiện tương ứng của các thế nhiệt động không đổi.

Trong thực tế luyện kim hay gặp trường hợp đẳng nhiệt đẳng áp nên người ta thường dùng thế μ_i (G).

1.2.6. CÂN BẰNG HÓA HỌC

Xét phản ứng tổng quát:

$$\nu_1A_1 + \nu_2A_2 + \ldots \leftrightarrows \nu'_1A'_1 + \nu'_2A'_2 + \ldots \qquad (*)$$

Điều kiện cân bằng của phản ứng này là:

$$\Sigma\nu_i\mu_i = 0 \qquad (1)$$

ν_i là các hệ số hợp thức hóa học của phản ứng (*)

μ_i là thế hóa của cấu tử i (chất tham gia và sản phẩm phản ứng).

μ_i có thể biểu diễn qua các thông số nồng độ, áp suất riêng phần hoặc hoạt áp hay hoạt độ của các chất trong phản ứng, tùy theo các trường hợp cụ thể.

Giả thiết các chất tham gia và sản phẩm phản ứng đều là khí lí tưởng thì μ_i được biểu diễn như sau:

$$\mu_i = \mu_i^o(T) = RT\ln P_i \qquad (2)$$

Trong đó P_i là áp suất riêng phần của cấu tử i ở trạng thái cân bằng; $\mu_i^o(T)$ là thế hóa của i ở điều kiện chuẩn (P = 1 at).

Thay giá trị μ_i vào điều kiện cân bằng (1) ở trên sẽ có:

$$\Sigma\nu_i\,\mu_i = 0 \Rightarrow \Sigma\nu_i\,[\mu_i^o(T) + RT\ln P_i] = 0$$

hay:

$$\Sigma\nu_i\,\ln P_i = -\frac{\sum \nu_i\,\mu_i^o(T)}{RT} \qquad (3)$$

Vì $\mu_i^o(T)$ chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, nên vế phải của phương trình (3) là hằng số ở T = const. Người ta đặt hằng số này là $\ln K_p$, khi đó sẽ có quan hệ sau:

$$-\frac{\sum \nu_i\mu_i^o(T)}{RT} \equiv \ln K_p$$

Thay giá trị này vào (3) sẽ có:

$$\Sigma\nu_i\,\ln P_i = \Sigma\,\ln\,P_i^{\nu_i} \equiv \ln K_p \qquad (4)$$

Cần lưu ý về dấu của ν_i: dấu + cho các sản phẩm, còn dấu – cho các chất tham gia phản ứng.

Như vậy công thức (4) viết cho phản ứng (*) trên sẽ có dạng:

$$\ln P_{A'_1}^{\nu'_1} + \ln P_{A'_2}^{\nu'_2} + \ldots - \ln P_{A_1}^{\nu_1} - \ln P_{A_2}^{\nu_2} - \ldots = \ln \frac{P_{A'_1}^{\nu'_1} . P_{A'_2}^{\nu'_2}}{P_{A_1}^{\nu_1} . P_{A_2}^{\nu_2} \ldots} = P_i^{\nu_i} \equiv \ln K_P$$

Từ đó suy ra: $$\frac{P_{A'_1}^{\nu'_1} . P_{A'_2}^{\nu'_2}}{P_{A_1}^{\nu_1} . P_{A_2}^{\nu_2} \ldots} = \Pi P_i^{\nu_i} = K_P \qquad (5)$$

Như vậy, trong biểu thức của hằng số cân bằng phản ứng, các chất ở vế phải của phương trình phản ứng (sản phẩm) được viết ở tử số, còn các chất ở vế trái của phương trình phản ứng (chất tham gia) được viết ở mẫu số.

Đại lượng K_P chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, không phụ thuộc vào P tổng và áp suất riêng phần của các chất trong hỗn hợp ban đầu. Đại lượng K_P được gọi là HẰNG SỐ CÂN BẰNG, biểu diễn thông qua áp suất riêng phần của các cấu tử phản ứng.

Từ (5) có thể phát biểu ĐỊNH LUẬT TÁC DỤNG KHỐI LƯỢNG như sau:

"Ở điều kiện cân bằng, tích các áp suất riêng phần của các chất tham gia và tạo thành sau phản ứng có số mũ là các hệ số tỉ lượng trong phản ứng với dấu tương ứng là một hằng số".

Nếu biểu diễn μ_i qua nồng độ hay phần mol thì công thức hóa thế có dạng:

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

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

trong đó C_i là nồng độ mol/*l*, còn x_i là nồng độ phần mol.

Khi đó, tương tự quan hệ (5) ở trên, sẽ có:

$$K_C = \Pi C_i^{\nu_i} \qquad (6)$$

và $$K_X = \Pi x_i^{\nu_i} \qquad (7)$$

K_C và K_X là hằng số cân bằng biểu diễn qua nồng độ mol/*l* và phần mol.

- Quan hệ giữa các hằng số cân bằng:

$$PV = nRT \rightarrow P_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT$$

Mặt khác, theo định nghĩa:

$$x_i \equiv \frac{n_i}{\sum n_i} \text{ và } P_i = x_i P$$

(P là áp suất tổng; x_i là phần mol; n là số mol cấu tử i).

Từ các quan hệ trên, dễ dàng xác lập các quan hệ sau:

$$K_P = K_C(RT)^{\Delta\nu}$$

$$K_P = K_x P^{\Delta\nu}$$

$$K_x = K_n(\Sigma n_i)^{-\Delta\nu}$$

Ở đây, $\Delta\nu$ là biến thiên số mol trong phương trình phản ứng:

$$\Delta\nu = \nu'_1 + \nu'_2 + \ldots - \nu_1 - \nu_2 - \ldots$$

Vì K_P chỉ phụ thuộc T nên K_C cũng chỉ phụ thuộc T, còn K_x phụ thuộc cả T và P (vì $K_x = K_P \cdot P^{-\Delta\nu}$).

Đặc biệt, khi $\Delta\nu = 0$ thì $K_P = K_C = K_x = K_n$; khi đó K_x, K_n cũng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ (không phụ thuộc vào P nữa).

Chương 2

KHẢ NĂNG VÀ MỨC ĐỘ BIẾN ĐỔI CÂN BẰNG CỦA PHẢN ỨNG HÓA HỌC

2.1. BIẾN THIÊN THẾ ĐẲNG ÁP VÀ HẰNG SỐ CÂN BẰNG CỦA PHẢN ỨNG

ĐẶT VẤN ĐỀ

Khi đề xuất các quá trình luyện kim và công nghệ hóa học ở các giai đoạn khác nhau, cần đánh giá xác suất xảy ra các phản ứng khác nhau và hằng số cân bằng của chúng - quan hệ giữa các sản phẩm phản ứng và các chất tham gia ban đầu, ở trạng thái cân bằng. Khi đó, nếu biết mối quan hệ giữa biến thiên thế đẳng áp (thế nhiệt động) ΔG°_{T} theo nhiệt độ T của các phản ứng sẽ cho phép lựa chọn vùng nhiệt độ thích hợp nhất, trước khi làm thực nghiệm. Điều đó sẽ cho phép rút ngắn nhiều thời gian nghiên cứu thực nghiệm, giúp cho việc lập kế hoạch nghiên cứu, hiểu rõ những phản ứng nào cần nghiên cứu tỉ mỉ hơn và những phản ứng nào có thể bỏ qua ở các giai đoạn nghiên cứu.

Để tính toán biến thiên thế đẳng áp, người ta dùng các số liệu bảng về NĐH. Trong đa số trường hợp, các phép tính thường không phức tạp và có thể thực hiện bằng "tay", tức là nhờ các máy tính cầm tay đơn giản.

Khi chọn các số liệu ban đầu, cần chú ý đến độ chính xác của chúng. Thông thường, cùng một cẩm nang kỹ thuật, có khi đưa ra vài giá trị đối với một tính chất nào đó, phụ thuộc vào tác giả và thời gian xác định khác nhau; ngoài ra còn có sự khác nhau giữa cẩm nang kỹ thuật khác nhau. Có thể đưa ra nhận xét chung như sau:

+ Các số liệu cũ thường được xác định cho các chất không sạch lắm.

+ Các kim loại và hợp chất kim loại hiếm, phân tán có độ sạch cao thường mới được nghiên cứu và đề xuất trong những năm gần đây.

Sau đây chúng ta xét các phương pháp tính ΔG°_{T}.

2.1.1. TÍNH BIẾN THIÊN ĐẲNG ÁP THEO ENTRÔPI TUYỆT ĐỐI

Phương pháp này dựa trên các quan hệ sau:

$$\Delta G_T^o = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 \quad (2.1)$$

với:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T} \Delta C_p dT \quad (2.2)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2.3)$$

Các dữ liệu cần gồm có:

- Entanpi tiêu chuẩn sinh thành và entrôpi tiêu chuẩn sinh thành của tất cả các chất ban đầu và sản phẩm phản ứng.

- Sự phụ thuộc vào T của nhiệt dung các chất tham gia và sản phẩm của phản ứng - sự phụ thuộc này thường được biểu thị dưới dạng chuỗi số sau:

$$\left.\begin{aligned} C_p &= a_0 + a_1.10^{-3}\,T \\ C_p &= a_0 + a_1.10^{-3}\,T + a_2.10^{-6}\,T^2 \\ C_p &= a_0 + a_1.10^{-3}\,T + a_{-2}.10^{5}\,T^{-2} \end{aligned}\right\} \quad (2.4)$$

Sau khi lựa chọn các số liệu cần thiết, người ta tính biến thiên entanpi (ΔH_{P298}^0) và entrôpi (ΔS_{P298}^0) của phản ứng ở nhiệt độ chuẩn:

$$\left.\begin{aligned} \Delta H_{P298}^0 &= \sum m_i \Delta H_{i,C}^0 - \sum m_i \Delta H_{i,d}^0 \\ \Delta S_{P298}^0 &= \sum m_i \Delta S_{i,C}^0 - \sum m_i \Delta S_{i,d}^0 \end{aligned}\right\} \quad (2.5)$$

Ở đây: m_i là các hệ số hợp thức của phản ứng hóa học;

c là sản phẩm, d là chất tham gia ban đầu.

Khi tính biến thiên (sự thay đổi) nhiệt dung (ΔC_p), cần tính riêng mỗi thành phần (số hạng) của quan hệ (Δ), nghĩa là:

$$\left.\begin{aligned} \Delta a_0 &= \Sigma m_i a_{0i,c} - \Sigma m_i a_{0i,d} \\ \Delta a_1 &= \Sigma m_i a_{1i,c} - \Sigma m_i a_{1i,d} \\ \Delta a_2 &= \Sigma m_i a_{2i,c} - \Sigma m_i a_{2i,d} \\ \Delta a_{-2} &= \Sigma m_i a_{-2i,c} - \Sigma m_i a_{-2i,d} \end{aligned}\right\} \quad (2.6)$$

Sau đó sẽ tính biến thiên nhiệt dung ΔC_p theo phương trình sau:

$$\Delta C_p = \Delta a_0 + \Delta a_1.10^{-3}\,T + \Delta a_2.10^{-6}\,T^2 + \Delta a_{-2}.10^5\,T^{-2} \qquad (2.7)$$

Chú ý: - Nếu trong quá trình phản ứng có sự biến đổi pha thì phải tính đến nhiệt và entrôpi của biến đổi pha. Thực ra, ở đây chỉ cần biết ΔH^0_{bph} bởi vì từ đó có thể tính được

$$\Delta S^0_{bph} = \frac{\Delta H^0_{bph}}{T_{bph}} \text{ (lưu ý } \Delta S = \frac{Q}{T}\text{)} \qquad (2.8)$$

- Đồng thời khi có biến pha cũng sẽ có biến đổi các hệ số phụ thuộc nhiệt độ T của nhiệt dung, do đó phải tính đến các hệ số trong quan hệ (2.7) trên (Δa_0, Δa_1, Δa_2, Δa_{-2}) do sự chuyển biến pha.

** Tính gần đúng và tính đúng (chính xác)*

- Nếu phản ứng xảy ra ở T thấp ≤ 500 ÷ 600K: có thể bỏ qua sự phụ thuộc của nhiệt dung vào T, tức là coi $\Delta C_p = 0$, khi đó ΔG^0_T được xác định theo (2.1):

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} \qquad (2.9)$$

- Khi tính chính xác thì phải tính theo (2.1), (2.2) và (2.3) ở trên.

Các quan hệ (2.2) và (2.3) có thể tính nhanh hơn theo công thức đã biến đổi sau:

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \Delta a_0 t_0 + \frac{\Delta a_1 t_1}{2.10^3} + \frac{\Delta a_2 t_3}{3.10^6} + \frac{\Delta a_{-2}.10^5.t_0}{298T} \qquad (2.10)$$

$$\Delta S^0_T = \Delta S^0_{298} + \Delta a_o t_2 + \Delta a_1.10^{-3} t_0 + \frac{\Delta a_1 t_1}{2.10^3} + \frac{\Delta a_2 t_2}{2.10^6} + \frac{\Delta a_{-2}.10^5.t_1}{2.298.T^2} \qquad (2.11)$$

ở đây: $t_0 = T - 298$; $t_1 = (T^2 - 298)^2$.

$t_2 = \ln T - \ln 298$; $t_3 = T_3 - 298^3$

(các công thức này có được sau khi thay (2.7) vào (2.2) và (2.3) rồi lấy tích phân).

Nhận xét:

Phương pháp tính này chỉ cho một giá trị ΔG^0_T ứng với một nhiệt độ nào đó. Vì vậy khi cần tính cho một số lớn phản ứng với các T khác nhau thì khối lượng tính toán sẽ lớn. Vì vậy cần tìm cách tính nhanh hơn, mà phương pháp hay dùng nhất và thuận lợi hơn cả là phương pháp Temkin – Svatrơman.

PHƯƠNG PHÁP TEMKIN - SVATRƠMAN tính ΔG_T^0

Phương pháp này xuất phát từ phương trình đẳng áp Van Hôp:

$$\frac{d \ln Kp}{dT} = \frac{\Delta H^o}{RT^2} \qquad (2.12)$$

Phép tính trên có thể viết dưới dạng sau:

$$\frac{d(-R \ln Kp)}{dT} = \frac{-\Delta H^0}{T^2} \qquad (2.12)'$$

Mặt khác, từ phương trình đẳng nhiệt Van Hôp:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln Kp \qquad (2.13)$$

rút ra:

$$-R \ln Kp = \frac{\Delta G_T^0}{T}$$

thay giá trị này vào (2.12)' sẽ có :

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta G_T^0}{T}\right) = -\frac{\Delta H^0}{T^2} \qquad (2.14)$$

Thực hiện tích phân:

$$\int_{\left(\frac{\Delta G_{298}^0}{298}\right)}^{\left(\frac{\Delta G_T^0}{T}\right)} d\left(\frac{\Delta G_T^0}{T}\right) = -\int_{298}^{T} \frac{\Delta H^0}{T^2}\, dT$$

Sau khi lấy tích phân vế trái và thay vào vế phải các giá trị của ΔH_T^0 theo (2.2) sẽ được:

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} - \frac{\Delta G_{298}^0}{298} = -\int_{298}^{T} \left(\frac{\Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T} \Delta C_p dT}{T^2}\right) dT$$

Từ đó:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T\int_{298}^{T} \frac{dT}{T^2} \int_{298}^{T} \Delta C_p dT \qquad (2.14)'$$

Đây là phương trình xuất phát để rút ra các công thức tính ΔG_T^0 theo phương pháp Temkin–Svatrơman. Thay ΔC_p trong phương trình (2.7) vào phương trình (2.14)' trên, thực hiện phép tính tích phân, rồi biến đổi, sẽ được:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T(\Delta a_0 M_0 + \Delta a_1 M_1 + \Delta a_2 M_2 + \Delta a_{-2} M_{-2}) \quad (2.15)$$

hoặc: $$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\left(\Delta S_{298}^0 + \sum_{i=0}^{-2} \Delta a_i M_i\right) \quad (2.16)$$

Ở đây: i là chỉ số với các giá trị 0, 1, 2, –2.

$$M_0 = \ln\frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \quad ; \quad M_1 = \left[\frac{1}{2T}(T-298)^2\right]$$

$$M_2 = \left(\frac{T^2}{6} + \frac{298^2}{3T} - \frac{298^2}{2}\right) \quad ; \quad M_{-2} = \left[\frac{1}{2}\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right)^2\right]$$

Các giá trị M_i được tính cho tới 2500^{0}K với các khoảng cách không lớn (100^{0}K).

Công thức (2.16) trên được dùng khi trong hệ thống không có biến đổi pha, hoặc có biến pha nhưng năng lượng không thay đổi nhiều, để có thể bỏ qua. Trong tính toán cũng thường bỏ qua nhiệt biến pha ở trạng thái rắn (biến đổi thù hình) vì trị số ΔG do biến pha này thường nằm trong sai số về tính NĐH (1 – 3 kcal/mol).

Ví dụ: Tính ΔG theo phương pháp Temkin - Svatrơman

Tính ΔG_T^0 ở 500, 1000, 1500, 2000^{0}K của phản ứng:

$$2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2$$

Dữ kiện:

+ Sự phụ thuộc vào t^0 của nhiệt dung:

$$CH_4 : C_P^0 = 5{,}65 + 11{,}44.10^{-3}\,T - 0{,}46.10^5\,T^{-2},\ \text{cal/mol}^0\text{K}$$

$$H_2 : C_P^0 = 6{,}52 + 0{,}78.10^{-3}\,T + 0{,}12.10^5\,T^{-2}$$

$$C_2H_2 : C_P^0 = 12{,}13 + 3{,}84.10^{-3}\,T - 2{,}46.10^5\,T^{-2}$$

+ Các thông số trong bảng:

	ΔH_{St}^0 298kcal / mol	ΔG_{St}^0 298 kcal/mol	S_{298}^0 cal/mol/ °K
H_2(K)	0,00	0,00	31,21
CH_4(K)	–17,889	–12,140	44,50
C_2H_2(K)	54,194	50,000	47,997

T^0K	M_0	$M_1 10^{-3}$	$M_2 10^{-6}$	$M_{-2} 10^5$
500	0,1133	0,0407	0,0149	0,0916
1000	0,5088	0,2463	0,1134	0,2783
1500	0,8141	0,4814	0,3362	0,3610
2000	1,0525	0,7240	0,6265	0,4072

Giải

Theo (2.16): $\Delta G_T^0 = \Delta H_{P,298}^0 - T\left(\Delta S_{P,298}^0 + \sum_{i=0}^{-2} \Delta a_i M_i\right)$

Trước tiên tính $\Delta H_{P,298}^0$ và $\Delta S_{P,298}^0$:

$$\Delta H_{P,298}^0 = 54194 + 3 \times 0 - 2 \times (-17889) = 89972 \text{ cal/mol } C_2H_2$$

$$\Delta S_{P,298}^0 = 47,947 + 3 \times 31,21 - 2 \times 44,50 = 52,63 \text{ cal/mol}^0K$$

Sau đó tính các Δa_i:

$$\Delta a_0 = 12,13 + 3 \times 6,52 - 2 \times 5,65 = 20,39$$

$$\Delta a_1 = 3,84 + 3 \times 0,78 - 2 \times 11,44 = -16,70 \qquad (\text{ở đây } \Delta a_2 = 0)$$

$$\Delta a_{-2} = -2,46 + 3 \times 0,12 - (-0,46 \times 2) = -1,18$$

vậy:

$$\Delta G_{500}^0 = 89972 - 500(52,63 + 20,39x0,1133 - 16,70x0,0407 - 1,18x0,0916) = 62896 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G_{1000}^0 = 89972 - 1000(52,63 + 20,39x0,5088 - 16,70x0,2463 - 1,18x0,2783) = 31452 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G_{1500}^0 = 89972 - 1500(52,63 + 20,39x0,8141 - 16,70x0,4814 - 1,18x0,3610) = -1010 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G_{2000}^0 = 89972 - 2000(52,63 + 20,39x1,0525 - 16,70x0,7240 - 1,18x0,4072) = -33382 \text{ cal/mol}$$

Nhận xét: $\Delta H_P^0 > 0 \rightarrow Q < 0 : T\uparrow \Delta G\downarrow$, khả năng tự xảy ra của phản ứng phân ly khí mêtan càng cao.

Trong thực tế, các phản ứng liên kết thường xảy ra ở khoảng nhiệt độ cao, gắn liền với các biến đổi pha với ΔH_{bph}^0 đáng kể, và sự thay đổi đáng kể các hệ số trong phương trình nhiệt dung. Đó là các quá trình nóng chảy R – L, sôi, bay hơi L – H; thăng hoa R – H. Trên đường biểu diễn $\Delta G^0 - T$ sẽ có điểm gẫy tại các T biến pha, chứng tỏ có sự thay đổi đáng kể ΔG^0.

Do đó phải tính đến sự biến pha, khi đó công thức Temkin - Svatrơman sẽ phức tạp hơn.

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{P,298}^0 + \sum_{j=1}^{n} \Delta H_{j,bph} - T\left(\Delta S_{P,298}^0 + \sum_{j=1}^{n} \frac{\Delta H_{j,bph}}{T_{j,bph}} + \sum_{i=0}^{-2} \Delta a_i M_i + \sum_{i=0}^{-2} \sum_{j=1}^{n} \Delta b_{ij} \Delta M_{ij} \right) \quad (2.17)$$

Ở đây: ΔH_{bph}^0 - nhiệt biến pha;

T_{bph} - nhiệt độ biến pha;

Δa_i - biến thiên các hệ số của dãy số nhiệt dung trong (2.7) trên đoạn từ 298^0K đến T biến pha đầu tiên;

Δb_{ij} - biến thiên các hệ số của dãy số nhiệt dung trong phương trình (2.7) trong khoảng nhiệt độ nằm giữa các biến pha và từ sau T biến pha cuối cùng đến nhiệt độ T;

ΔM_{ij} - các biến thiên của M_i trên đoạn nằm giữa các T biến pha và từ sau T biến pha cuối cùng đến nhiệt độ T.

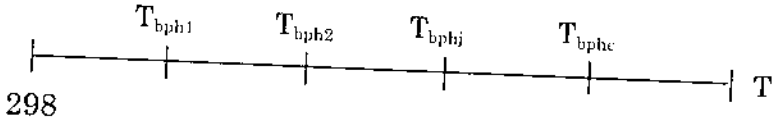
và

$$\Delta M_{ij} = M_{ij} - M_{i,j-1} \quad (2.17a)$$

n là số các biến pha.

* Khi tính gần đúng, có thể bỏ qua sự thay đổi các hệ số nhiệt dung, khi đó công thức (2.17), sẽ đơn giản hơn:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{P,298}^0 + \sum_{j=1}^{n} \Delta H_{j,bph} - T\left(\Delta S_{P,298}^0 + \sum_{j=1}^{n} \frac{\Delta H_{j,bph}}{T_{j,bph}} \right) \quad (2.18)$$



Sau khi tính được ΔG_T^0, dễ dàng xác định hằng số cân bằng K_p theo phương trình đẳng nhiệt Van Hôp:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p \quad (2.19)$$

Các nhân tố chính ảnh hưởng đến K_p là: T, P, nồng độ chất ban đầu, khí trơ. Các ảnh hưởng này tuân theo nguyên lí chuyển dịch cân bằng Le Chatellier: "Ở trạng thái cân bằng, nếu có một ngoại lực phá hủy cân bằng thì hệ sẽ tự dịch chuyển theo chiều làm yếu tác dụng của ngoại lực đó đi", cụ thể là:

+ Khi tăng P, cân bằng sẽ dịch chuyển về hướng làm giảm số lượng mol khí (về phía giảm thể tích của hệ).

+ Khi tăng T, cân bằng sẽ dịch chuyển về hướng phản ứng thu nhiệt, còn khi giảm T, cân bằng sẽ dịch chuyển về hướng phản ứng phát nhiệt.

+ Sự tăng nồng độ một trong các chất ban đầu cao hơn hệ số hợp thức của phản ứng sẽ làm tăng mạnh lượng sản phẩm phản ứng. Điều này được dùng nhiều trong thực tế: tăng nồng độ chất rẻ tiền ban đầu để tăng hiệu suất sử dụng các chất đắt tiền hơn.

+ Khí trơ ảnh hưởng đến cân bằng phản ứng giống như vai trò của áp suất, nó sẽ không ảnh hưởng đáng kể nếu biến thiên số mol của phản ứng bằng 0 ($\Delta V = 0$).

2.1.2. TÍNH TOÁN ΔG_T^0 THEO THẾ NHIỆT ĐỘNG QUY ƯỚC (RÚT GỌN, THỐNG KÊ)

Trong số các đặc trưng NĐH được đưa ra trong các bảng số trong cẩm nang kỹ thuật, tra cứu, bên cạnh các đại lượng ΔH_{298}, ΔG_{298}^0, S_{298}^0 ... còn có các đại lượng thế NĐH quy ước, thống kê như thế đẳng áp rút gọn ϕ hay ϕ' (Mỹ).

Định nghĩa:

$$\left.\begin{aligned} &\left.\begin{aligned} \phi &= -\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \\ \phi' &= -\frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T} \end{aligned}\right\} \rightarrow \phi' = \phi + \frac{H_{298}^0 - H_0^0}{T} \\ &\text{nếu thay : } \quad G_T^0 = H_T^0 - TS_T^0 \text{, sẽ có:} \\ &\phi = -\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} = -\frac{H_T^0 - H_0^0}{T} + S_T^0 \\ &\text{tương tự:} \quad \phi' = -\frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T} = -\frac{H_T^0 - H_{298}^0}{T} + S_T^0 \end{aligned}\right\} \qquad (2.20)$$

Đặc điểm của ϕ (ϕ') là ít phụ thuộc vào T, vì vậy bảng các giá trị ϕ của các chất ở các T khác nhau, cách nhau $100^\circ \div 500^\circ$.

Dựa vào giá trị ϕ ở một số T cho sẵn, có thể tìm ϕ ở T mong muốn bằng phương pháp ngoại suy (gần đúng tuyến tính).

Biến thiên thế đẳng áp thu gọn của phản ứng cũng được tính theo quy tắc thông thường, nghĩa là:

$$\Delta\phi_{fu} = \sum \varphi_{Sfam} - \sum \phi_{bandau}$$

Có thể viết:

$$-\Delta\phi_{fu} = \Delta(-\phi) = \Delta\left(\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}\right) = \frac{\Delta G_T^0}{T} - \frac{\Delta H_0^0}{T}$$

Từ đó, rút ra:

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} = \frac{\Delta H_0^0}{T} - \Delta\left(-\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}\right)$$

hay $$\Delta G_T^0 = \Delta H_0^0 - T\Delta\phi \qquad (2.21)$$

Tương tự đối với ϕ' sẽ có:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta\phi' \qquad (2.22)$$

Từ (2.21) có thể rút ra:

$$\Delta\phi - \frac{\Delta H_0^0}{T} = -\frac{\Delta G_T^0}{T}$$

Từ 2.22, rút ra:

$$\Delta\varphi' - \frac{\Delta H_{298}^0}{T} = -\frac{\Delta G_T^0}{T}$$

$$\rightarrow \Delta\varphi - \frac{\Delta H_0^0}{T} = \Delta\varphi - \frac{\Delta H_{298}^0}{T} = R\ln K_p \qquad (2.23)$$

Như vậy:

Có thể tính ΔG_T^0 (hay K_p) nếu biết ϕ hay ϕ' của tất cả các chất ban đầu và sản phẩm của phản ứng và ΔH_0^0 hay ΔH_{298}^0.

Từ (2.21) và (2.22) có thể xác định ΔH_0^0 hay ΔH_{298}^0 của phản ứng nếu đã biết ΔG_T^0 của phản ứng và các ϕ và ϕ' của các chất tham gia và sản phẩm của phản ứng.

Ví dụ:

Tính thế đẳng áp đẳng nhiệt ΔG_T^0 của phản ứng:

$$2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2 \text{ ; ở 1000 và 1500 K}$$

Dựa vào thế đẳng áp rút gọn ϕ cho trong bảng. Cho biết ΔG_{298}^0 của phản ứng trên là 74280 cal/mol C_2H_2.

Giải

Thế đẳng áp thu gọn $\phi = \dfrac{G_T^0 - H_0^0}{T}$, cal/mol^{0}K

Chất	ϕ ở T ^{0}K, cal/mol.^{0}K						
	298	400	600	800	1000	1200	1500
H_2	24,423	26,422	29,203	31,186	32,738	34,012	35,59
CH_4	36,46	38,86	42,39	45,21	47,65	49,86	52,84
C_2H_2	40,01	42,29	46,38	49,50	52,14	-	57,43

Đầu tiên tính ΔH_0^0 của phản ứng dựa vào ΔG_{298}^0 đã cho = 74280 cal/mol.

Từ (2.21) thay T = 289K vào, sẽ được:

$$\Delta H_0^0 = \Delta G_{298}^0 - 298 \times \Delta\phi_{(T=298)}$$

$$= 72480 + 298 \times (40,01 + 3 \times 24,423 - 2 \times 36,46) = 86310 \text{ cal/mol}$$

Thay ΔH_0^0 vừa tìm được vào (2.21) sẽ rút ra ΔG_T^0 ở 1000^{0}K:

$$\Delta G_{1000}^0 = \Delta H_0^0 - 1000.\Delta\phi_{(T=1000)}$$

$$= 86310 - 1000\ (52,14 + 3 \times 32,738 - 2 \times 47,65) = 31256 \text{ cal/mol}$$

Tương tự:

$$\Delta G_{1500}^0 = 86310 - 1500\ (57,43 + 3 \times 35,59 - 2 \times 52,84) = -2470 \text{ cal/mol}$$

So sánh với kết quả tính theo phương pháp Temkin - Svatrơman:

$$\left|\begin{array}{l}\Delta G_{1000}^0 = 31452 \text{ cal/mol} \\ \Delta G_{1500}^0 = -1010 \text{ cal/mol}\end{array}\right.$$

2.1.3. TÍNH TOÁN ΔG_T^0 THEO PHƯƠNG PHÁP CỘNG PHẢN ỨNG

Phương pháp này dựa trên cơ sở cộng đại số các tính chất NĐH. Nội dung như sau:

Theo tài liệu sổ tay, chọn một số phản ứng đã biết ΔG^0 ở khoảng T mong muốn, rồi sau đó bằng phương pháp cộng đại số, tìm ra phản ứng cần nghiên cứu ΔG^0 của phản ứng cần tìm sẽ là tổng đại số của các ΔG^0 của các phản ứng thành phần.

Giả sử cần tính ΔG^0 của phản ứng sau:

$$mAXn + nB = mA + nBXm \qquad (2.24)$$

Xuất phát từ 2 phản ứng tạo thành các hợp chất:

$$A + nX = AX_n \; ; (2.25) \rightarrow \Delta G^0_{2.25}$$

$$B = mX = BX_m \; ; (2.26) \rightarrow \Delta G^0_{2.26}$$

Bây giờ, nếu nhân (2.26) với n rồi trừ đi (2.25) nhân với m, sẽ có:

$$-\begin{cases} n\left(B + mX = BX_m\right); & n \times (2.26) \\ m\left(A + nX = AX_n\right); & m \times (2.25) \end{cases}$$

$$mB + mnX - mA - mnX = nBX_m - mAX_n$$

Hay:

$$mAX_n + nB = nBX_m + mA.$$

Đây là phản ứng (2.24)

Như vậy:

$$fu(2.24) = n \times fu(2.26) - m \times fu\ (2.25).$$

Do đó $\Rightarrow \Delta G^0_{2.24} = n\Delta G^0_{2.26} - m\Delta G^0_{2.25}$.

Như vậy, khi dùng biến thiên ΔG^0 sinh thành *các hợp chất* thì ΔG^0_T của phản ứng được tính theo công thức tương tự (2.5) khi tính ΔH^0_T và ΔS^0_T, tức là:

$$\Delta G^0_T = \sum m_i \Delta G^0_{Ti,c} - \sum m_i \Delta G^0_{Ti,d} \qquad (2.26)'$$

Ví dụ: $CaWO_4 + Na_2CO_3 = Na_2WO_4 + CaCO_3$

$$\Delta G^0_T = \Delta G^0_T, Na_2WO_4 + \Delta G^0_T, CaO_3 - \Delta G^0_T, CaWO_4 - \Delta G^0_T, Na_2CO_3$$

2.1.4. SỰ ĐÁNH GIÁ NHIỆT ĐỘNG HỌC CỦA QUÁ TRÌNH

Các nhà luyện kim, hóa học tiến hành thực nghiệm với mục đích xác định hướng có xác suất lớn nhất của quá trình. Khi đó:

- Nếu ΔG^0_T của phản ứng < 0 phản ứng tự xảy ra theo chiều tạo sản phẩm.

- Nếu ΔG^0_T của phản ứng > 0 phản ứng không tự xảy ra theo chiều tạo sản phẩm.

Nhưng khi ấy nếu chỉ dừng ở kết luận này thì sai lầm.

Bởi vì theo định luật đẳng nhiệt Van Hôp:

$\Delta G^0_T = -RT \ln K_p$ thì K_p luôn luôn > 0. Điều đó có nghĩa là khi chỉ có mặt trong vùng phản ứng các chất tham gia ban đầu thì ngay lập tức sẽ tạo ra một lượng sản phẩm nào đó > 0, mặc dù bé.

Nếu có cách tháo liên tục sản phẩm phản ứng ra khỏi vùng phản ứng, thì quá trình có thể tiếp tục tạo ra sản phẩm mong muốn.

Tiêu chuẩn của quá trình có $\Delta G_T^0 > 0$ này chính là hiệu quả kinh tế.

Ví dụ:

Khi tạo lớp phủ khuếch tán lên bề mặt kim loại và hợp kim bằng phản ứng phân ly halogenua kim loại đất hiếm, hằng số cân bằng mặc dù rất bé (10^{-5}–10^{-9}), nhưng do một trong các sản phẩm phản ứng được đưa ra khỏi vùng phản ứng để vào lớp khuếch tán, nên quá trình đã xảy ra liên tục:

$$M_cXn \Leftrightarrow Me\uparrow + nX$$

Trong nhiều trường hợp, cần tính NĐH để tìm ra phản ứng có xác suất lớn nhất trong các phản ứng có thể xảy ra.

Trong luyện kim, phải trả lời câu hỏi tạp chất nào nhiều nhất trong liệu ban đầu và tạp chất nào chuyển vào sản phẩm phản ứng ít nhất ? Khi đó phải tính ΔG_T^0 của các phản ứng tương ứng và sắp xếp tạp chất thành dãy theo thứ tự ΔG_T^0 của chúng. Chất nào ứng với ΔG_T^0 âm hơn sẽ vào sản phẩm nhiều hơn. Chất nào ứng với ΔG_T^0 dương hơn sẽ nằm lại liệu ban đầu.

Khi kiểm tra thực nghiệm các kết quả tính NĐH, có thể thấy quan hệ về các sản phẩm nói trên không theo đúng kết quả tính ΔG_T^0, có khi thấy chúng khác nhau xa. Vì sao? Đó là do tốc độ của các phản ứng không giống nhau mà người nghiên cứu lại dừng trước khi quá trình đạt cân bằng. Khi đó, nếu tăng thời gian phản ứng sẽ đạt được sự gần nhau giữa thực nghiệm và tính toán. Nghĩa là phải lưu ý đến hai mặt NĐH và Động học của quá trình.

2.2. MỨC ĐỘ BIẾN ĐỔI CÂN BẰNG

2.2.1. KHÁI NIỆM VỀ MỨC ĐỘ BIẾN ĐỔI CÂN BẰNG α

Hằng số cân bằng K_p chỉ cho biết quan hệ giữa các sản phẩm và chất tham gia phản ứng khi cân bằng. Nó không xác định được có bao nhiêu phần trăm chất ban đầu đã được biến đổi thành sản phẩm, tức là hiệu suất biến đổi từ chất ban đầu thành chất sản phẩm cuối cùng. Đó cũng là hiệu quả sử dụng nguyên liệu. Vì vậy để định lượng trạng thái cân bằng, người ta dùng khái niệm MỨC ĐỘ BIẾN ĐỔI CÂN BẰNG (α).

Đó là phần mol hay là % khối lượng chất tham gia phản ứng đã bị tiêu hao để tạo ra sản phẩm, khi đạt cân bằng.

α có thứ nguyên là phần mol hay % mol.

$\alpha = 0 \div 1$ $\quad 0 < \alpha < 1$ (phần mol)

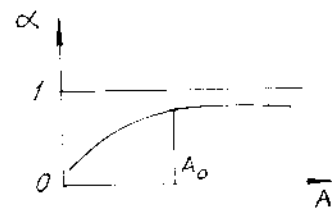
hay $\alpha = 0 \div 100$ $\quad 0 < \alpha < 100$ (%)

Khi $\alpha = 1$, ở trạng thái cân bằng sẽ không còn chất tham gia phản ứng.

Khi $\alpha = 0$, ở trạng thái cân bằng sẽ không có sản phẩm phản ứng.

α là chỉ tiêu đánh giá hiệu suất của phản ứng hóa học. Nó là tiêu chuẩn để xem xét ảnh hưởng của các nhân tố công nghệ tới hiệu quả của phản ứng.

Ví dụ, hình vẽ bên chỉ rõ ảnh hưởng của thông số A nào đó tới α.



Nếu sự tăng A lên quá A_0, α hầu như không thay đổi, A_0 là giá trị tối ưu của thông số A để đạt α_{max}.

2.2.2. MỨC ĐỘ BIẾN ĐỔI CÂN BẰNG CỦA PHẢN ỨNG HÓA HỌC

Tuyệt đại đa số các quá trình hóa - luyện kim ở nhiệt độ cao là quá trình dị thể.

Xét phản ứng tổng quát:

$$bB_K + dD_K + eE_L + ... = rR_K + sS_K + tT_R + ...$$

ở đây: b, d, e, r, s, t ... là các hệ số hợp thức của phản ứng hóa học.

B, D, E, R, S, T ... là chất tham gia và sản phẩm phản ứng.

K, L, R ... trạng thái khí, lỏng, rắn.

$$K_{cb} = \frac{a_T^t}{a_E^e} \times \frac{P_R^r \times \gamma_R^r \times P_S^s \times \gamma_S^s}{P_B^b \times \gamma_B^b \times P_D^d \times \gamma_D^d} \qquad (2.27)$$

$$K_{cb} = \underbrace{K_a}_{L,\,R} \cdot \underbrace{K_P \cdot K_\gamma}_{K} \qquad (2.28)$$

Trong đó:

a_i - hoạt độ của các cấu tử R, L;

p_i - áp suất riêng phần của các cấu tử khí;

K_n - hằng số cân bằng viết cho hoạt độ của các cấu tử R, L;

K_p - hằng số cân bằng viết cho áp suất riêng phần các cấu tử khí;

K_γ - hằng số cân bằng viết cho các hệ số hoạt độ các cấu tử khí.

Nhưng $$K_p = K_n \times \left(\frac{P}{\sum n_i}\right)^{\Delta m}$$

Bởi vì:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{P_i}{P} \Rightarrow$$

$$\left.\begin{array}{l} p_i = x_i P \rightarrow K_p = K_x \ P^{\Delta m} \\ x_i = \dfrac{n_i}{\sum n_i} \rightarrow K_x = \dfrac{K_n}{\left(\sum n_i\right)^{\Delta m}} \end{array}\right\} K_P = K_n \left(\frac{P}{\sum n_i}\right)^{\Delta m}$$

Do đó (2.28) trở thành:

$$K_{cb} = K_a \times K_n \times K_\gamma \left(\frac{P}{\sum n_i}\right)^{\Delta m} \qquad (2.29)$$

trong đó: K_n - là hằng số cân bằng viết cho số mol các cấu tử khí;

P - là áp suất tổng;

Δm - chênh lệch các hệ số hợp thức của phản ứng (m_i) giữa các sản phẩm phản ứng và các chất tham gia ban đầu:

$$\Delta m = \sum m_{i,c} - \sum m_{i,d}$$

$$\sum n_i = n_B + n_D + \ldots\ldots + n_R + n_s + \ldots\ldots + n_{tr}$$

(tổng số mol các cấu tử khí cân bằng của phản ứng)

n_{tr} là số mol khí trơ.

Với:

$$K_a = \frac{\pi_{a_{i,c}}^{m_i}}{\pi_{a_{i,d}}^{m_i}} \quad ; \qquad K_a = \frac{\pi_{n_{i,c}}^{m_i}}{\pi_{n_{i,d}}^{m_i}} \quad ; \qquad K_\gamma = \frac{\pi_{\gamma_{i,c}}^{m_i}}{\pi_{\gamma_{i,d}}^{m_i}}$$

(ở đây m_i là hệ số hợp thức của phản ứng của chất i).

Phương trình (2.29) đối với các quá trình thực chính là mô hình toán học của trạng thái cân bằng.

+ Khi áp suất P ≤ 20 atm, có thể tính quan hệ (2.29) với nồng độ thay cho hoạt độ, với dạng sau:

$$K_{cb} = K_c \times K_n \left(\frac{P}{\sum n_i} \right)^{\Delta m} \qquad (2.30)$$

Bởi vì có thể coi: $\begin{cases} K_c = K_a \\ K_\gamma = 1 \end{cases}$; với $K_C = \dfrac{\pi_{c_{i,c}}^{m_i}}{\pi_{c_{i,d}}^{m_i}}$

+ Ở áp suất cao hơn, các hệ số hoạt độ của chất khí có thể được xác định theo quy tắc Newton.

Theo quy tắc này, hệ số hoạt độ là hàm số của áp suất quy ước (π) và nhiệt quy ước (θ), với định nghĩa sau:

$$\pi = \frac{P}{P_{th}} \quad ; \quad \theta = \frac{T}{T_{th}} \qquad (2.31)$$

Đối với H_2, He, Ne thì:

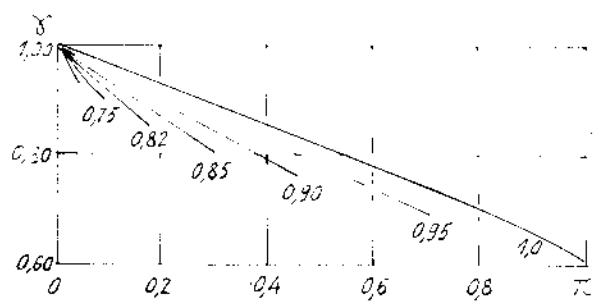
$$\pi = \frac{P}{P_{th} + 8} \quad ; \quad \theta = \frac{T}{T_{th} + 8} \qquad (2.32)$$

Ở đây P_{th}(at), T_{th}(^{0}K) là áp suất và nhiệt độ tới hạn của chất khí.

Khi đã biết các giá trị quy ước π và θ, các hệ số hoạt độ sẽ được tính theo giản đồ (hình 2.2a,b,c).

- Quy tắc Newton đúng khi P < 600 at.

Các giá trị tìm được bằng giản đồ của hệ số hoạt độ được dùng để tính K_γ với giả thiết là sự trộn lẫn các khí không làm thay đổi γ, tức là các khí lí tưởng (quy tắc Luis).



Hình 2.2a. Quan hệ γ – π ứng với các giá trị khác nhau của θ.

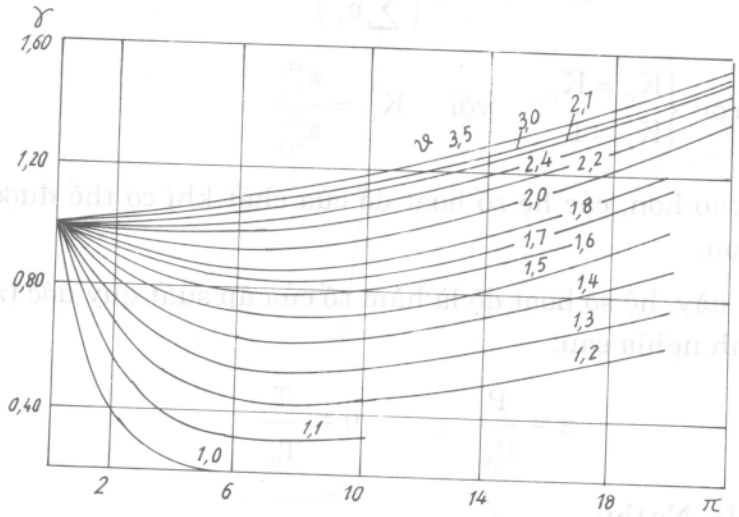
* Điểm tới hạn là điểm trên đường đẳng nhiệt P - V ứng với nhiệt độ mà nếu cao hơn thì hơi không thể hóa lỏng ở bất kỳ áp suất nào, còn nếu thấp hơn thì thu được vùng dị thể.

Điểm tới hạn được đặc trưng bởi 3 thông số T_{th}, P_{th}, V_{th}. Các thông số này cho trong bảng

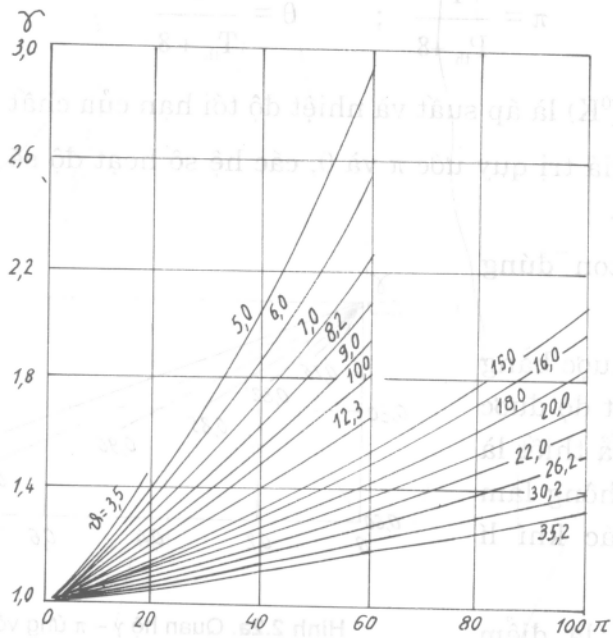
T_{th} đo bằng ^0K

P_{th} do bằng atm

V_{th} đo bằng l/mol.



Hình 2.2b. Quan hệ γ – π ứng với các giá trị θ khác nhau.



Hình 2.2c. Quan hệ γ – π ứng với các giá trị θ khác nhau.

Khi không có chất khí tham gia, không có pha khí tạo thành, chỉ còn chất rắn và lỏng, người ta coi tất cả là lỏng, với giả thiết chất rắn được xem như chất lỏng quá nguội, hoạt độ thay bằng nồng độ và coi dung dịch là lí tưởng - lúc đó sai số lớn.

Công thức hằng số cân bằng sẽ là:

$$K_{cb} = K_c \times \left(\frac{V}{\sum l_i}\right)^{\Delta m} \qquad (2.33)$$

Ở đây: V - là thể tích lỏng;

l_i - số mol của chất lỏng i;

Δm - chênh lệch giữa các hệ số hợp thức (m_i) giữa các sản phẩm phản ứng và các chất tham gia ban đầu (xem 2.28).

- Để tính α có thể dùng các quan hệ (2.29), (2.30), và (2.33)
- Nếu đặt $K = K_{cb} \times K_a^{-1} \times K_\gamma^{-1}$ thì từ (2.29) sẽ có:

$$K = K_n \left(\frac{P}{\sum n_i}\right)^{\Delta m} \qquad (2.34)$$

K ở đây thực chất là K_p (hằng số cân bằng viết cho các áp suất riêng phần của các chất trong phản ứng).

Như vậy quan hệ K – α được biểu thị ẩn bởi quan hệ (2.34) này.

Quan hệ tường minh K – α được xác định phụ thuộc vào kiểu phản ứng cụ thể, khi đã xác định được quan hệ K_n và $\sum n_i$ với α (sự biểu thị K_n và $\sum n_i$ thông qua α). Hãy xét 3 kiểu phản ứng ví dụ sau đây.

Ví dụ 1:

Phản ứng giữa một chất rắn và một chất khí, để tạo ra một sản phẩm rắn và một sản phẩm khí.

Gọi b là số mol khí B đầu.

α là phần mol đã phản ứng khi cân bằng. Nó là mức độ biến đổi cân bằng.

Phương trình hóa học cho trường hợp này là:

	$cC_R + bB_K = sS_K + dD_R$		$(FeO_R + CO = Fe_R + CO_2)$
Lúc ban đầu	b	0	
Khi cân bằng	b–bx	sα	

(Bởi vì khi phản ứng xảy ra, khi đạt cân bằng, sau khi đã phản ứng hết bα mol B thì tạo ra tương ứng sα mol chất khí S và hệ còn lại (b–bx) mol B.

Do đó, nếu trong hệ có mặt khí trơ (n_{tr}) thì:

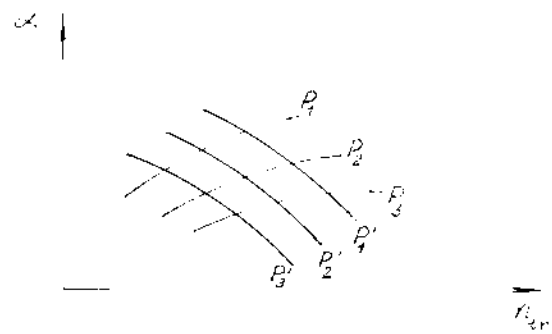
$$\left.\begin{aligned} K_n &= \frac{(s\alpha)^s}{(b-b\alpha)^b}\ ;\ \Delta m = s-b \\ \sum n_i &= s\alpha + (b-b\alpha) + n_{tr} \\ &= b + (s-b)\ x\ \alpha + n_{tr} \end{aligned}\right\} \qquad (2.35)$$

Thay các giá trị K_n, $\sum n_i$ và Δm theo (2.35) vào (2.34), sẽ có:

$$K = \frac{(s\alpha)^s}{(b-b\alpha)^b}\left[\frac{P}{b+(s-b)\ \alpha + n_{tr}}\right]^{s-b} \qquad (2.36)$$

Rõ ràng (2.36) phản ánh rõ nguyên lí chuyển dịch cân bằng Le Chatellier. Ảnh hưởng của P và n_{tr} tới α phụ thuộc vào biến thiên số mol khí khi phản ứng xảy ra; Khi $\Delta m = 0$ (s = b) thì các nhân tố này không ảnh hưởng đến α.

Khi s ≠ b, để nghiên cứu ảnh hưởng của áp suất và nồng độ khí trơ tới α, cần tính toán một số giá trị α ứng với các giá trị khác nhau của P và n_{tr}. Người ta thường dùng phương pháp đồ thị.



Hình 2.3. Quan hệ $\alpha = f(n_{tr})$ dưới các áp suất P khác nhau.

Ví dụ 2:

Phản ứng tương tác hai khí tạo thành một sản phẩm khí và một sản phẩm rắn.

- Khi có hai khí cùng tham gia phản ứng, nhân tố rất quan trọng làm dịch chuyển mạnh cân bằng về phía tạo thành các sản phẩm phản ứng là sự dư thừa một trong các chất tham gia phản ứng (thường là chất rẻ tiền hơn, theo nguyên lí chuyển dịch cân bằng).

Giả thiết B dư có số mol ban đầu là n_B

α là phần mol đã phản ứng của C.

Phản ứng cho trường hợp này là:

$$cC_k + bB_k = sS_k + dD_R \qquad (Zn_k + CO_{2,k} \Leftrightarrow CO_k + ZnO_R)$$

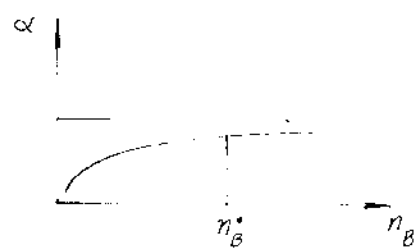
$$(SiCl_{4,k} + 2H_2 \Leftrightarrow 4HCl_k + Si_R)$$

Lúc ban đầu c n_B 0 0 ; $\sum n_i = n_B + c + s\alpha - c\alpha - b\alpha$;

Khi cân bằng c-cα n_B-bα sα $\Delta m = s - c - b$

$$K = K_n \times \left(\frac{P}{\sum n_i}\right)^{\Delta m} = \frac{(s\alpha)^s}{(c - c\alpha)^c \times (n_B - b\alpha)^b} \times \left[\frac{P}{n_B + c + (s - c - b)\,\alpha}\right]^{s-b-c} \qquad (2.37)$$

Bằng các biến đổi toán học có thể đưa ra quan hệ $\alpha = f(n_B)$ ở một áp suất P và nhiệt độ nhất định T. Thông thường người ta dùng phương pháp đồ thị. Việc xác định dư chất B theo đồ thị sẽ phụ thuộc vào trị số n_B^* (tới hạn).



Hình 2.4. Quan hệ $\alpha = f(n_B)$

Để xem xét ảnh hưởng tới α của đồng thời nhiều nhân tố: n_B, T, P, n_{tr}, người ta xây dựng đồ thị phụ thuộc của α vào một trong các thông số trên khi giữ cố định các nhân tố khác còn lại ở các trị số khác nhau.

Cũng có thể biểu diễn giải tích quan hệ $\alpha = f(n_B, T, P, n_{tr})$.

Ví dụ 3:

Công thức K-α cho 7 kiểu phản ứng khí thường gặp:

1) $A_K = 2B_K$ $\sum n_i$ Δm

Khi cân bằng: $n_0(1 - \alpha)$ $n_0(1 + \alpha)$; $1 \rightarrow K_1 = \dfrac{4\alpha^2 P}{1 - \alpha^2}$ (2.38)

2) $A_K = B_K + C_K$

$1-\alpha$ α α $(1 + \alpha)$; $1 \rightarrow K_2 = \dfrac{\alpha^2 P}{1 - \alpha^2}$ (2.39)

3) $A_K + B_K = C_K + D_K$

$1-\alpha$ $1-\alpha$ α α 2 ; $0 \rightarrow K_3 = \dfrac{\alpha^2}{2(1-\alpha)^2}$ (2.40)

4) $A_K = B_K + 2C_K$ $\sum n_i$ Δm

$1-\alpha$ α 2α $1+2\alpha$; $2 \rightarrow K_4 = \dfrac{4\alpha^3 P^2}{(1-\alpha)(1+2\alpha)^2}$ (2.41)

5) $A_K = B_K + 3C_K$

$1-\alpha$ α 3α $1+3\alpha$; $3 \rightarrow K_5 = \dfrac{27\alpha^4 P^3}{(1-\alpha)(1+3\alpha)^3}$ (2.42)

6) $A_K = B_K + 4C_K$

$1-\alpha$ α 4α $1+4\alpha$; $4 \rightarrow K_6 = \dfrac{256\alpha^5 P^4}{(1-\alpha)(1+4\alpha)^4}$ (2.43)

7) $2B_K = A_K$

$1-\alpha$ $\dfrac{\alpha}{2}$ $1-\dfrac{\alpha}{2}$; $-1 \rightarrow K_7 = \dfrac{\alpha(2-\alpha)}{4(1-\alpha)^2 P}$ (2.44)

2.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP BÁN KINH NGHIỆM TÍNH TOÁN NHIỆT ĐỘNG HỌC

2.3.1. TÍNH TOÁN ENTANPI TẠO THÀNH CÁC HỢP CHẤT

1. Quy tắc logarit nhiệt hóa học của Kapuchinski A.Ph:

$$\frac{\Delta H^o}{W} = A \lg Z + B \qquad (2.45)$$

W - hóa trị của nguyên tố trong hợp chất;

Z - số thứ tự nguyên tố trong bảng tuần hoàn;

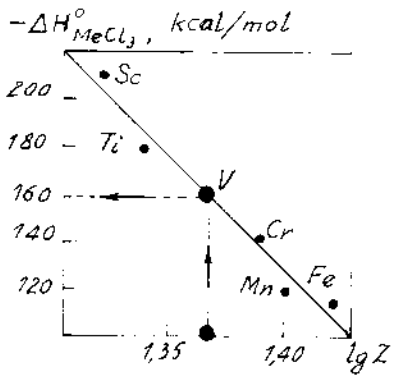
A-B - các hệ số hằng số.

Đối với các hợp chất cùng kiểu (là hợp chất của các kim loại nằm cùng trong một dãy hay một nhóm trong bảng tuần hoàn, có cùng hóa trị, là các chất có cùng công thức và các nguyên tố tương ứng có cùng trạng thái), có thể đưa hóa trị W vào trong các hệ số, khi đó phương trình sẽ có dạng:

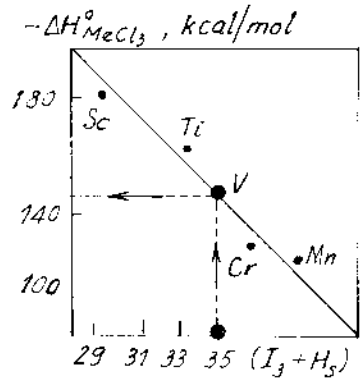
$$\Delta H^o = A' \lg Z + B' \qquad (2.46)$$

Người ta thường dùng (2.46) ở dạng đồ thị (hình 2.5).

Độ chính xác của quy tắc này giảm đi đối với các kim loại đa hóa trị khi tăng hóa trị của kim loại trong hợp chất. Do đó nó thường dùng cho hợp chất có hóa trị thấp.



Hình 2.5. Tính ΔH^0_{st} (VCl_3) theo quy tắc (2.46).



Hình 2.6. Xác định ΔH^0_{st} (VCl_3) theo quan hệ (2.47).

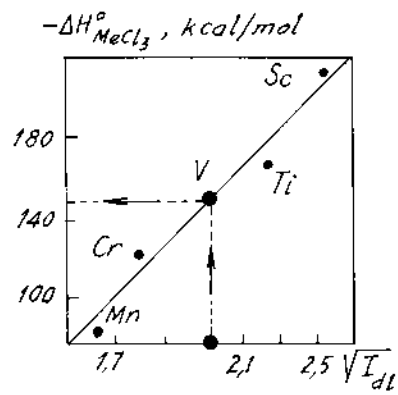
2. Tính ΔH^0_{st} theo thế ion hóa (dùng cho các clorua kim loại)

Cho các clorua (kim loại):

$$\Delta H^0_{st} = A(I_w + H_s) + B \qquad (2.47)$$

Với I_w – thế ion hóa kim loại tương ứng sự chuyển dịch ion từ hóa trị W – 1 đến W;

H_s – nhiệt thăng hoa của kim loại.



Hình 2.7. Xác định ΔH^0_{st} (VCl_3) theo quan hệ (2.49).

Công thức (2.47) cũng thường dùng phương pháp đồ thị (xem hình 2.6) để thể hiện.

Có thể tính ΔH^0_{st} theo thế ion hóa đương lượng:

$$I_{dl} = \frac{I_k + I_a}{N} \qquad (2.48)$$

Với I_k, I_a là thế ion hóa đầu tiên của cation và anion.

N là số nhóm trong bảng tuần hoàn các nguyên tố.

Khi ấy, công thức tính ΔH^0_{st} sẽ có dạng:

$$\Delta H^0_{st} = A\sqrt{I_{dl}} + B \qquad (2.49)$$

A, B đều là các hằng số kinh nghiệm. Quan hệ (2.49) cũng thường được dùng ở dạng đồ thị (hình 2.7).

3. Tính ΔH^0_{st} của hợp chất phức chứa K

Trên cơ sở thành phần các hợp chất này, người ta đưa ra công thức tính ΔH^0_{st} phụ thuộc vào các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử có trong phân tử.

Ví dụ, đối với hợp chất phức sau: $tKCl.mThCl_4.nH_2O$, công thức tính ΔH^0_{st} của nó sẽ là: $\Delta H^0_{st} = 104,21t + 204,1.m + 71,0\ n$

Người ta đã đưa ra công thức tính của khoảng 60 hợp chất loại này.

4. Tính ΔH^0_{st} của các halogenua kim loại

Nhiệt sinh thành các halogenua kim loại có thể tính theo các số liệu đối với các thế điện cực tiêu chuẩn của kim loại và nhiệt hòa tan các muối theo quan hệ sau:

$$\Delta H^0_{st} = (A + 23,06\ \varphi)\ Z - \Delta H_{ht} \qquad (2.50)$$

Ở đây: φ - thế điện cực tiêu chuẩn của kim loại;

Z - hóa trị của kim loại ;

ΔH_{ht} - nhiệt hòa tan của muối halogenua kim loại.

Trị số của hệ số A phụ thuộc bản chất các halogenua và hóa trị của kim loại, có thể tìm trong các bảng cho trong các cẩm nang kỹ thuật, hoặc có thể tính theo quan hệ sau:

$$A = 162,47 + 8,66\ Z - 47,59\ X - 1,02\ Z^2 + 5,49\ X^2 \qquad (2.51)$$

Ở đây: X = 1, 2, 3, 4 tương ứng với các florua, clorua, bromua và iôđua;

Z - hóa trị của kim loại.

Sau khi thay (2.51) vào (2.50) sẽ có công thức cuối tính ΔH^0_{st} :

$$\Delta H^0_{st} = 162,47\ z - 47,59\ x.z + 5,49\ x^2 + 23,06\ \varphi.z + 8,66\ z^2 - 1,02\ z^3 - H_{ht}) \qquad (2.52)$$

2.3.2. TÍNH TOÁN ENTROPI CỦA CÁC CHẤT

1. Phương pháp Kirêep:

Công thức tính:

$$S^0 = \sum_{i=0}^{n} \gamma_i S_i + \Delta S \qquad (2.53)$$

Ở đây: γ_i - số các nguyên tử cùng loại trong hợp chất;

S_i - entrôpi của các nguyên tử trong hợp chất;

ΔS - biến thiên entrôpi trong phản ứng tạo thành hợp chất từ các nguyên tố (được tính theo số liệu của các hợp chất cùng kiểu);

n - số các nguyên tố khác nhau trong hợp chất.

Ví dụ :

Tính S^0 ($ZrCl_2$) theo số liệu của hợp chất cùng kiểu là $TiCl_2$:

Trước hết, tính biến thiên entrôpi của phản ứng tạo thành $TiCl_2$;

$\Delta S = S^0(TiCl_2) - S^0(Ti) - S^0(Cl_2)$ (theo phản ứng: $Ti + Cl_2 = TiCl_2$;

$\Delta S = 24,1 - 7,3 - 53,3$ (lấy các giá trị trong sổ tay hóa lí)

$\Delta S = -36,5$ cal/mol.độ.

Sau đó, dùng quan hệ (2.53) trên, tính S^0 của $ZrCl_2$;

$S^0(ZrCl_2) = 9,3 \,.\, 1 + 26,65 \,.\, 2 - 36,5 = 26,1$ cal/mol.độ

(Ở đây từ sổ tay tìm được $S^0Zr = 9,3$ và $S^0(Cl_2) = 26,65$).

2. Phương pháp Sariphốp

$$S^0 = \sum_{i=1}^{n} \gamma_i S_{tt} - \Delta S_{ngt} + R \ln V . \sum_{i=1}^{n} \gamma_i \qquad (2.54)$$

ở đây : S_{tt} - entrôpi của chuyển động tịnh tiến các nguyên tử, với:

$$S_{tt} = 6,86 \lg A + 25,99 \qquad (2.55)$$

V - thể tích mol của hợp chất.

ΔS_{ngt} - biến thiên entrôpi của nguyên tử, được tính theo số liệu của các hợp chất cùng kiểu (ví dụ họ halogenua);

A - khối lượng nguyên tử của nguyên tố trong hợp chất;

γ_i - số các nguyên tử trong hợp chất.

Ví dụ:

Tính entrôpi của $ZrCl_2$ theo công thức (2.54).

Đầu tiên, xác định S_{ngt} theo hợp chất $TiCl_2$ cùng kiểu.

Từ khối lượng riêng của $TiCl_2$ là 3,15 g/cm^3 và khối lượng phân tử của $TiCl_2$ là 119,07 g/mol, tính được $V_{TiCl_2} = 37,8$ cm^3/mol. Sau đó từ quan hệ (2.55) tìm được:

$$S_{tt,Ti} = 6,86 \lg 47,8 + 25,99 = 37,5 \text{ cal/mol.độ}$$

$$S_{tt,Cl} = 6,86 \lg 35,5 + 25,99 = 36,6 \text{ cal/mol.độ}$$

Từ sổ tay hóa lí, tìm được $S^0_{TiCl_2} = 24,1$ cal/mol.độ

Cuối cùng, áp dụng (2.54), xác định giá trị của số hạng ΔS_{ngt} :

$$\Delta S_{ngt} = \sum_{i=1}^{n} \gamma_i . S_{tt,i} + R\ln V . \sum_{i=1}^{n} \gamma_i - S^0_{TiCl_2}$$

$$= 37,5.1 + 36,6.2 + 2.2,3.3 \lg 37,8 - 24,1 = 108,3 \text{ cal/mol.độ}$$

Sau cùng, lại từ (2.54) để tính S^0 của $ZrCl_2$:

$S_{tt,Zr} = 6,86 \lg 91,2 + 25,99 = 39,4$ cal/mol.độ

$$\left.\begin{array}{l} d_{ZrCl_2} = 3,6 \quad g/cm^3 \\ M_{ZrCl_2} = 162,2 \text{ g/mol} \end{array}\right\} \rightarrow V = \frac{162,2}{3,6} = 45,1 \quad cm^3/mol$$

$\Rightarrow S^0_{ZrCl_2} = 39,4.1 + 36,6.2 - 108,3 + 2.2,3 (\lg 45,1).3 = 27,9$ cal/mol.độ.

3. Phương pháp Đrôsbakhơ (cho các clorua kim loại)

Các clorua kim loại có qui luật phụ thuộc của S^0 vào khối lượng phân tử M như sau:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{- Đối với mônoclorua} & : S^0 = 15,0.\lg M - 9,1 \\ \text{- Đối với điclorua} & : S^0 = 24,2.\lg M - 26,2 \\ \text{- Đối với triclorua} & : S^0 = 23,8.\lg M - 22,4 \\ \text{- Đối với tetra clorua} & : S^0 = 81,9.\lg M - 149,6 \end{array}\right\} \quad (2.56)$$

Ví dụ:

Tính S^0 của $ZrCl_2$ theo (2.56):

$$S^0_{ZrCl_2} = 24,2 . \lg 162,2 - 26,2 = 27,3 \text{ cal/mol.độ}$$

4. Phương pháp Lachime

Tính entrôpi của từng ion trong chất rắn, rồi cộng lại:

$$S_{ngt,i} = 3/2R . \ln A - 0,940 \quad (2.57)$$

A là khối lượng nguyên tử ;

R là hằng số khí lí tưởng.

Ví dụ:

Tính S^0 của $ZrCl_2$ theo (2.57)

$$S^0_{Zr} = \frac{3}{2} \cdot 2.2,3 \lg 91,2 - 0,94 = 12,56 \text{ cal/ngtg.độ}$$

$$S^0_{cl} = \frac{3}{2} \cdot 2 \cdot 2,3 \lg 35,5 - 0,94 = 9,76 \text{ cal/ngtg.độ}$$

Từ đó, theo phép cộng: $S^0_{ZrCl_2} = 12,56 \cdot 1 + 9,76 \cdot 2 = 32,08$ cal/mol. độ.

Để chính xác hơn phải tính đến ảnh hưởng của các ion khác nhau. Ví dụ đối với hợp chất florua kiểu MF_n (n là điện tích của cation kim loại M) công thức tính S^0 có dạng như sau:

$$S^0 = 3/2\ R\ (\ln A_M + n \ln A_F) - 5,2\ n \qquad (2.58)$$

5. Phương pháp Iasimirski (cho các ion hóa trị 1 và 2 các chất tinh thể)

$$S^0_z = \frac{3}{2} R.\ln A - 1,5\ t^2 / r \qquad (2.59)$$

Ở đây: S^0_z - entrôpi của ion có điện tích Z;

t - điện tích của ion ;

A - nguyên tử gam;

r - bán kính ion (đo bằng A anstrơrông).

Entrôpi của hợp chất bằng tổng các entrôpi của các ion trong hợp chất.

Ví dụ:

Tính S^0 của $ZrCl_2$:

- Đối với ion clo hóa trị 1:

$$S_{-1} = \frac{3}{2}.2.2,3 \lg 35,5 - 1,5.\frac{1^2}{1,81} = 9,87 \text{ cal/ngtg.độ}$$

- Đối với ion Ziêccon hóa trị 2 :

$$S_{+2} = \frac{3}{2}.2.2,3 \lg 91,2 - 1,5.\frac{2^2}{0,9} = 6,7 \text{ cal/ngtg.độ}$$

Do đó: $S^0_{ZrCl_2} = 6,7.1 + 9,87.2 = 26,44$ cal/mol.độ

Chú ý : Phương pháp này, do tính đến ảnh hưởng của điện tích và kích thước ion nên kết quả tính entrôpi chính xác hơn phương pháp Lachime (2.57).

6. Phương pháp Philipốp

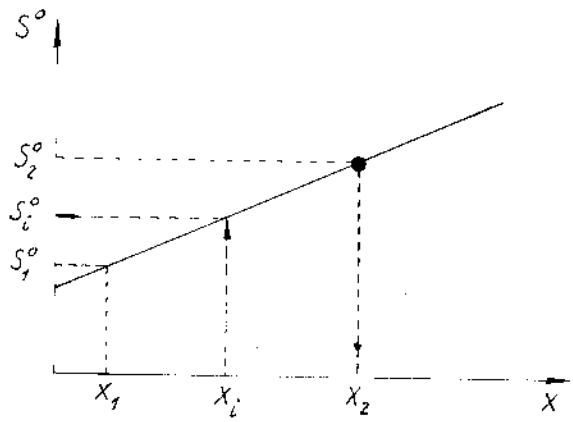
$$\left.\begin{aligned} S^0 &= AX + B \\ X &= 2\lg M - \lg\rho \end{aligned}\right\} \qquad (2.60)$$

ở đây: M là khối lượng phân tử;

ρ là khối lượng riêng của hợp chất;

A,B là các hệ số, có cùng giá trị đối với các hợp chất cùng kiểu.

Phương pháp này cũng thường được biểu diễn bằng đồ thị (hình 2.8).



Hình 2.8. Xác định entrôpi của hợp chất theo quan hệ (2.60).

Dựa vào 2 chất đã biết entrôpi là S_1^0 và S_2^0 vẽ đường thẳng quan hệ:

$$S^0 = AX + B$$

Sau đó, dựa vào X_i, tìm được S_i^0 tương ứng.

Phương pháp này cho phép tính entrôpi ở nhiệt độ chuẩn của các chất rắn.

2.3.3. TÍNH TOÁN HOẠT ĐỘ CỦA CÁC MUỐI NÓNG CHẢY

Nhiều quá trình luyện kim nhiệt độ cao xảy ra có sự tham gia của các muối nóng chảy. Khi đó, để tính toán NĐH, cần biết hoạt độ của các cấu tử hợp kim.

Trong một số trường hợp, có thể tính được hoạt độ của các muối nóng chảy nếu trong đó không có tương tác hóa học giữa các cấu tử để tạo phức chất.

Hãy ký hiệu A và B là các cation, X và Y là các anion nằm trong muối, N là phần mol của muối trong hợp kim, a là hoạt độ.

Khi đó hoạt độ của các hệ đơn giản có thể được tính như sau:

+ Hệ AX – B_2X và AX – AY_2 (ví dụ $BaSO_4$ – Na_2SO_4 ; $BaSO_4$ – $BaCl_2$)

$$\left.\begin{aligned} a_{AX} &= \frac{N_{AX}}{1 + N_{B_2X(\text{hoặc } AY_2)}} \\ a_{B_2X(AY_2)} &= \left[\frac{2N_{B_2X(AY_2)}}{1 + N_{B_2X(AY_2)}}\right]^2 \end{aligned}\right\} \quad (2.61)$$

+ Hệ AX – B_2X và AX – BY_2 (ví dụ: NaCl – K_2SO_4 ; NaCl – $CaCl_2$)

$$\left.\begin{aligned} a_{AX} &= \frac{N^2_{AX}}{1 + N_{B_2X(\text{hoặc } BY_2)}} \\ a_{B_2X(BY_2)} &= \left[\frac{4N^3B_{2X(BY_2)}}{1 + N_{B_2X(BY_2)}}\right]^2 \end{aligned}\right\} \quad (2.62)$$

+ Hệ X_2X – B_2Y và AX_2 – BY_2 (ví dụ: Na_2SO_4 – $K_2C_2O_4$; $CaCl_2$ – BaF_2)

Hoạt độ của cấu tử bất kỳ đều như nhau và bằng:

$$a = N^3 \quad (2.63)$$

+ Hệ
- A_2X – B_2X (ví dụ: Na_2SO_4 – K_2SO_4)
- AX_2 – AY_2 (ví dụ: $CaCl_2$ – CaF_2)
- AX – BY (ví dụ: NaCl – KI)

$$a = N^2 \quad (2.64)$$

+ Hệ A_2X – BY_2 (ví dụ Na_2SO_4 – $CaCl_2$)

$$a_{AX(BY_2)} = \frac{4N^3_{A_2X(BY_2)}}{\left[1 + N_{A_2X(BY_2)}\right]^2 \left[1 + N_{BY_2(A_2X)}\right]} \quad (2.65)$$

Nhận xét:

Các công thức từ (2.61) đến (2.65) rất thuận tiện, bởi vì nó không đòi hỏi bất kỳ số liệu thực nghiệm nào. Chỉ có điều đáng tiếc là chúng chỉ dùng cho các hợp kim 2 cấu tử và cho các muối do các ion hóa trị 1 và 2 tạo thành.

2.3.4. TÍNH NHIỆT DUNG CHẤT RẮN

1. Nhiệt dung các muối nóng chảy

Trong thực tế, nhiệt dung các muối nóng chảy dao động từ 7 – 8 cal/ntg. độ, có thể lấy trung bình là 8 cal/ntg.độ.

2. Phương pháp landia

Dùng để tính nhiệt dung các chất rắn theo entrôpi chuẩn.

a) Đối với hợp chất không chứa ôxi, người ta tính nhiệt dung nguyên tử đẳng tích:

$$C_{V,ngt} = 6,6 - \frac{2200}{S_{ngt}.T} \qquad (2.66)$$

Ở đây S_{ngt} - entrôpi tính cho một nguyên tử: $S_{ngt} = S^0_{hchat} / n$

n - là số nguyên tử của hợp chất ;

T - nhiệt độ tương ứng với nhiệt dung cần tính.

Nếu nhiệt độ T cao hơn nhiệt độ đặc trưng θ thì công thức sẽ phức tạp hơn:

$$C_{V,ngt} = 6,6 - \frac{2200}{S_{ngt}\left[\theta + K(T-\theta)\right]} \qquad (2.67)$$

Với θ - là nhiệt độ đặc trưng, $\theta = 2535/S_{ngt}$;

k - là hệ số ; $k = \theta / T_{nc}$

T_{nc} - là nhiệt độ nóng chảy của chất.

b) Đối với hợp chất chứa ôxi phức tạp, trong đó số nguyên tử ôxi lớn hơn số nguyên tử của nguyên tố khác, các công thức tính nhiệt dung sẽ phải tính đến hành vi đặc biệt của ôxi trong đó:

$$C_{V,ngt} = 6,6 \frac{4400}{S_{ngt}.T} \times \frac{n_1^2 + n_2^2}{n^2} \qquad (2.68)$$

Ở đây n_1 và n_2 là các số nguyên tử trong anion và cation của hợp chất.

- Ở nhiệt độ cao, khi $\theta / T \leq 1,6$, công thức tính sẽ là:

$$C_{V,ngt} = 6,6 - \frac{A}{B + K(T-B)} \qquad (2.69)$$

- Ở đây, các hằng số A, B và k được xác định theo các quan hệ sau:

$$A = 507 + \frac{1070}{S_{ngt}} ; \qquad B = 0,8\,A ; \qquad k = \frac{A - 298}{5070/S_{ngt} - 2980}$$

Công thức tính chuyển nhiệt dung đẳng tích sang nhiệt dung đẳng áp là:

$$C_{P,ngt} = C_{V,ngt} + \beta R^{2/3} \qquad (2.70)$$

- Ở đây:

$$\beta = \frac{1,24}{T_{nc}} \left(C^{298}_{v,ngt}\right) x\ T^{3/2} / 10^{3}$$

Nhiệt dung nguyên tử nhân với số nguyên tử trong hợp chất sẽ cho nhiệt dung của hợp chất.

3. Phương pháp Ivanốp

Dùng để tính nhiệt dung các chất đơn giản và các hợp chất vô cơ:

$$C_p = n\left(5,283 + 1,987\frac{T}{T_{b,ph}}\right) \qquad (2.71)$$

Ở đây:

$T_{b,ph}$ - nhiệt độ biến pha ;

n - số nguyên tử.

Quan hệ này đúng trong khoảng từ 0,3 $T_{b,ph}$ đến $T_{b,ph}$.

2.3.5. PHƯƠNG PHÁP SO SÁNH TÍNH CÁC ĐẠI LƯỢNG NHIỆT ĐỘNG HỌC

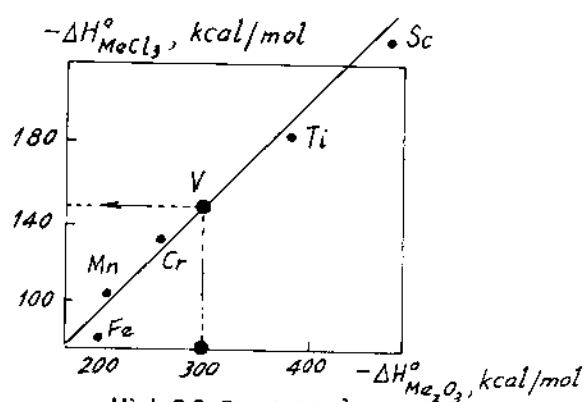
Phương pháp so sánh dựa trên tiền đề sự phụ thuộc tuyến tính giữa các tính chất khác nhau của hợp chất cùng kiểu (giữa các tính chất khác nhau, giữa các tính chất và thông số điều kiện (T, P)). Khi đó các giá trị chưa biết được xác định bằng đồ thị.

Khác với phương pháp bán kinh nghiệm, phương pháp này có tính chất vạn năng, cho phép xác định được tính chất hóa lí khác nhau (kể cả các đặc trưng NĐH) cũng như cho phép tổng hợp và giải thích các số liệu thực nghiệm.

Có 5 kiểu lập đồ thị để tính NĐH bằng phương pháp so sánh:

1. Kiểu I

Biểu diễn cùng một tính chất của 2 họ chất cùng kiểu trên toạ độ Đềcác, ở các điều kiện tiêu chuẩn, nhất định.

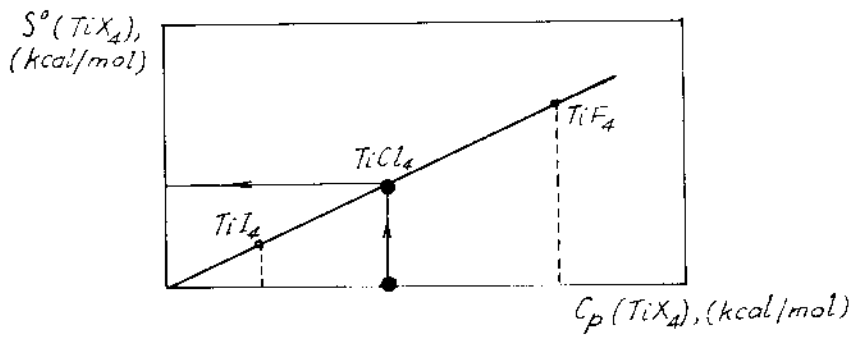


Hình 2.9. So sánh kiểu I.

Kiểu II

Biểu diễn 2 tính chất của một họ chất cùng kiểu trong điều kiện nhất định.

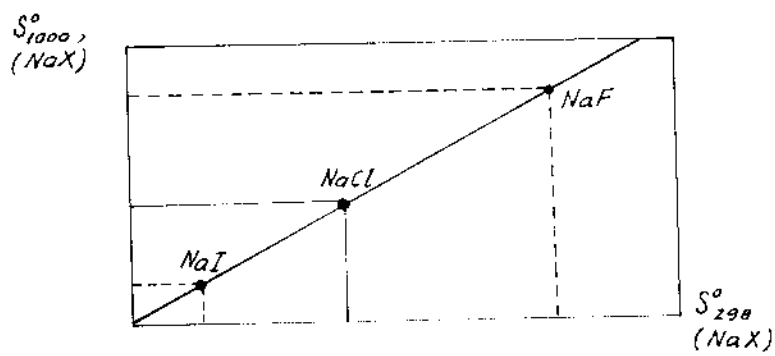
Ví dụ, so sánh nhiệt dung và entropi của các halogenua Ti.



Hình 2.10. So sánh kiểu II.

Kiểu III

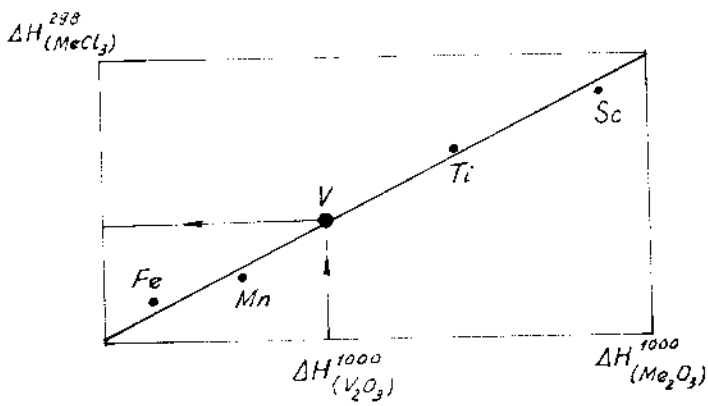
Biểu diễn so sánh 1 tính chất (S^0) của một họ chất cùng kiểu (NaX) nhưng ở 2 giá trị thông số điều kiện khác nhau (T = 298 và 1000K).



Hình 2.11. So sánh kiểu III.

4. Kiểu IV

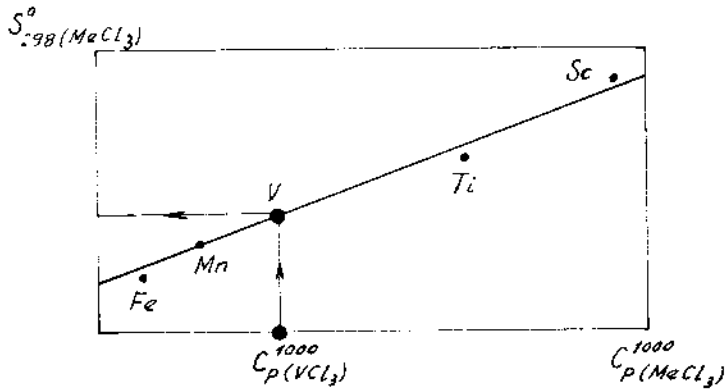
Biểu diễn so sánh 1 tính chất của 2 họ chất cùng kiểu ($MeCl_3$ và Me_2O_3) ứng với 2 giá trị thông số điều kiện (T = 298 và 1000K).



Hình 2.12. So sánh kiểu IV.

5. Kiểu V

Biểu diễn so sánh 2 tính chất của cùng 1 họ chất cùng kiểu theo 2 giá trị của thông số điều kiện (298 và 1000^{0}K).



Hình 2.13. So sánh kiểu V.

2.4. BÀI TẬP CÓ LỜI GIẢI

Bài số 1

Tính biến thiên thế đẳng nhiệt đẳng áp của phản ứng. Hãy tính ΔG^0_T của phản ứng hoàn nguyên $TiCl_4$ bằng Mg trong khoảng nhiệt độ 298 - 1500^{0}K theo phương trình sau:

$$TiCl_4 + 2Mg = Ti + 2MgCl_2 \qquad (1)$$

Các số liệu ban đầu để tính được nêu ở bảng sau:

Bảng các đặc trưng NĐH của các chất trong phản ứng (1)

Các chất	Trạng thái	$-\Delta H^0_{298}$ kcal/mol	S^0_{298} cal/mol^{0}K	T_{C1}, ^{0}K	ΔH_{nc} kcal/mol	T_S, ^{0}K	ΔH_S kcal/mol	C_P cal/mol.^{0}K
$TiCl_4$	L	191,6	59,6	-	-	410	9,92	35,7
	K	-	-	-	-	-	-	$25,45+0,24.10^3T-2,36.10^5.T^{-2}$
$MgCl_2$	R	153,4	21,4	987	10,3	-	-	$18,9+1,42.10^3T-2,06.10^5.T^{-2}$
	L	-	-	-	-	-	-	22,1

Ti	R	0,0	7,3	-	-	-	-	$5,28+2,4.10^{-3}$ T
Mg	R	0,0	7,77	923	2,1	-	-	$5,33+2,45.10^{-3}$ T– $0,103.10^{-3}.T^{-2}$
	L	-	-	-	-	1378	30,5	8,10
	K	-	-	-	-	-	-	4,98

Giải

a) Tính gần đúng

Theo (2.5) chương 2, tính được biến thiên entanpi và biến thiên entrôpi của phản ứng (1) ở điều kiện tiêu chuẩn (298^{0}K, 1at):

$$\Delta H^0_{298} = \sum m_j \Delta H^0_{ic} - \sum m_i \Delta H^0_{id}$$

$$= -2.153400 + 191600 = -115200 \text{ cal}$$

$$\Delta S^0_{298} = \sum m_i S^0_{ic} - \sum m_i S^0_{id}$$

$$= 7,3 + 2.21,4 - 59,6 - 2.7,77 = -25,04 \text{ cal/độ}$$

Vì trong hệ, ở khoảng nhiệt độ 298 - 1500K có biến pha, do đó phải tính ΔG^0_T theo công thức (2.17), nhưng để tính gần đúng thì trước hết dùng quan hệ (2.18):

$$\Delta G^0_{gd} = \Delta H^0_{P,298} + \sum_{j=1}^{n} \Delta H_{j,bph} - T.\left[\Delta S^0_{P,298} + \sum_{j=1}^{n} \frac{\Delta H_{j,bph}}{T_{j,bph}}\right] \qquad (2.18)$$

Sau đây nêu các kết quả tính ΔG^0_{Tgd} ở các nhiệt độ đặc biệt:

- Ở 298^{0}K:

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - 298.\Delta S^0_{298} = -115200 + 298.25,04 = -107738 \text{ cal}$$

- Ở 410^{0}K là nhiệt độ sôi của $TiCl_4$:

$$\Delta G^0_{410} = -115200 + 410.25,04 - 9920 + 410 . \frac{9920}{410} = -104934 \text{ cal}$$

Nhận xét:

Trong quan hệ (2.18), nếu lưu ý rằng ở T = $T_{b,ph}$ thì tổng đại số của $\Delta H_{bph} - T.\frac{\Delta H_{bph}}{T_{bph}}$ sẽ là 0.

- Ở 923^{0}K là nhiệt độ nóng chảy của Mg:

$$\Delta G^0_{923} = -115200 + 923.25,04 - 9920 + 923 . \frac{9920}{410} - 2100.2 = -79677 \text{ cal}$$

- Ở 987^{0}K là nhiệt độ nóng chảy của $MgCl_2$:

$$\Delta G^0_{987} = -115200 + 987.25,04 - 9920 - 2.2100 + 987 . \frac{9920}{410} +$$

$$+ 987 . \frac{2.2100}{923} + 10300.2 = -76235 \text{ cal}$$

- Ở 1378^{0}K là nhiệt độ sôi của Mg:

$$\Delta G^0_{1378} = -115200 + 1378.25,04 - 9920 - 2.2100 + 2.10300 + 1378 . \frac{9920}{410} +$$

$$+ 1378 \frac{2.2100}{923} - 1378 \frac{2.10300}{987} - 2.30500 = -63364 \text{ cal}$$

- Ở 1500^{0}K là nhiệt độ sôi của $TiCl_4$:

$$\Delta G^0_{1500} = -115200 + 1500.25,04 - 9920 - 2.2100 + 2.10300 - 2.30500 +$$

$$+ 1500 . \frac{9920}{410} + 1500 . \frac{2.2100}{923} - 1500 \frac{2.10300}{987} + 1500 . \frac{2.30500}{1378} =$$

$$= -53949 \text{ cal}$$

b) Tính chính xác ΔG^0_T theo phương pháp Temkin - Svatrơman

Từ quan hệ (2.17) và (2.18) chương 2, rút ra quan hệ sau:

$$\Delta G^0_T = \Delta G^0_{gd} - T\left(\sum_{i=0}^{-2} \Delta a_i m_i + \sum_{i=0}^{-2}\sum_{j=1}^{n} \Delta b_{ij} \Delta m_{ij}\right); \qquad (2)$$

Nhận xét:

Ở T = 298K thì $\Delta G^0_T = \Delta G^0_{298gd} = -107738$ cal vì không có biến pha nào cả.

Để tính biến thiên nhiệt dung theo nhiệt độ T, có thể dùng các quan hệ (2.6) và (2.7) chương 2, hoặc dùng công thức suy dẫn từ (6) và (7) sau đây:

$$\Delta C_P = \sum C_{P,C} - \sum C_{P,d} \qquad (3)$$

trong đó $C_{P,C}$ là nhiệt dung của các chất cuối tức là sản phẩm phản ứng;

$C_{P,d}$ là nhiệt dung của các chất đầu, tham gia phản ứng.

- Tính ở 410^0K:

$$TiCl_{4\,L} + 2Mg_R = Ti_R + 2MgCl_{2\,R}$$

Tính biến thiên nhiệt dung trong khoảng 298 – 410K theo quan hệ (3):

$$\Delta C_{P\,410} = C_{P(2MgCl_2)} + C_{P(Ti)} - \left[C_{P(2Mg)} + C_{P(TiCl_4)}\right] =$$

$$= 2.(18,9 + 1,42.10^{-3}\,T - 2,06.10^5.T^{-2}) + 5,28 + 2,4.10^{-3}\,T -$$

$$- 2(5,33 + 2,45.10^{-3}\,T - 0,103.10^5.T^{-2}) - 35,7 =$$

$$= -3,28 + 0,34.10^{-3}T - 3,914.10^5T^{-2}$$

Từ đó tính được

$$\Delta a_0 = -3,28\ ;\ \Delta a_1 = 0,34\ ;\ \Delta a_{-2} = -3,914$$

Các giá trị của hệ số TemKin - Svatrơman (M_i) được lấy từ bảng dữ liệu sau:

Bảng giá trị M_i để tính ΔG_T^0 theo phương pháp TemKin - Svatrơman

T, K	M_0	$M_1.10^{-3}$	$M_{-2}.10^5$
410	0,0465	0,0155	0,0427
923	0,4532	0,2116	0,2578
987	0,5000	0,2455	0,2745
1378	0,7360	0,4310	0,3450
1500	0,8051	0,4950	0,3610

$$M_0 = \ln\frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1$$

$$M_1 = \frac{1}{2T}(T - 298)^2$$

$$M_{-2} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right)^2$$

Cuối cùng tính theo công thức (2) ở trên sẽ được:

$$\Delta G_{410}^0 = -104934 - 410\,(-3,28.0,0465 + 0,34.0,0155 - 3,914.0,0427) =$$

$$= \Delta G_{gd}^0 - T.\sum_{i=0}^{-2}\Delta a_i M_i \quad (\text{vì } b_{ij} = \Delta M_{ij} = 0)$$

$$= -104934 + 410.0,314 = -104805 \text{ cal}$$

- Tính ở 923^0K :

$$TiCl_{4\,K} + 2Mg_R = Ti_R = 2MgCl_{2\,R}$$

Đầu tiên, tính Δa_i theo quan hệ (2.6) chương 2:

$$\Delta a_0 = \Sigma a_{0,C} - \Sigma a_{0,d} = 2.18,9 + 5,28 - 2.5,33 - 25,45 = 6,97$$

$$\Delta a_1 = \Sigma a_{1,C} - \Sigma a_{1,d} = 2.1,42 + 2,4 - 2.2,45 - 0,24 = 0,10$$

$$\Delta a_{-2} = \Sigma a_{-2,C} - \Sigma a_{-2,d} = 2\ .\ (-2,06) + 0 + 2.0,103 + 2,36 = -1,554$$

Tiếp theo cần xác định M_{ij} theo quan hệ (2.18a) chương 2:

$$\Delta M_{ij} = M_{ij} - M_{i,j-1}$$

$$\Delta M_0 = M_0(923) - M_0(410) = 0,4532 - 0,0465 = 0,4067$$

$$\Delta M_1 = M_1(923) - M_1(410) = 0,2116 - 0,0155 = 0,1961$$

$$\Delta M_{-2} = M_{-2}(923) - M_{-2}(410) = 0,2578 - 0,0427 = 0,2151$$

Cuối cùng tính được ΔG_T^0 ở 923^0K là:

$$\Delta G_{923}^0 = -79677 + 923.0,314 - 923.(6,97.0,4067 + 0,1.1961 - 1,554.0,2151) =$$

$$= -79677 + 923.0,314 - 923.2,520 = -81713 \text{ cal}$$

- Tính ở 987^0K:

$$TiCl_{4\,K} + 2Mg_L = Ti_R + 2MgCl_{2\,R}$$

$$\Delta a_0 = 2.18,9 + 5,28 - 2.8,1 - 25,45 = 1,43$$

$$\Delta a_1 = 2.1,42 + 2,4 - 0,24 - 0 = 5,0$$

$$\Delta a_{-2} = 2\ .\ (-2,06) + 0 - (-236) - 0 = -1,76$$

$$\Delta M_0 = M_0(987) - M_0(923) = 0,0468$$

$$\Delta M_1 = M_1(987) - M_1(923) = 0,0339$$

$$\Delta M_{-2} = M_{-2}(987) - M_{-2}(923) = 0,0167$$

$$\Delta G_{987}^0 = -76235 + 897.0,314 - 987.2,520 - 987.(1,43.0,0468 + 5,0.0,339 - 1,76.0,0167) =$$

$$= -76235 + 987.0,314 - 987.2,520 - 987.0,207 = -78616 \text{ cal}$$

- Tính ở 1378^0K:

$$TiCl_{4\,K} + 2Mg_L = Ti_R + 2MgCl_{2\,L}$$

$$\Delta a_0 = 2.22,10 + 5,28 - 2.8,10 - 25,45 = 7,83$$

$$\Delta a_1 = 2,0 + 2,40 - 0,234 - 0 = 2,16$$

$\Delta a_{-2} = 0 + 0 - (-2,36) - 0 = 2,36$

$\Delta M_0 = M_0(1378) - M_0(987) = 0,2360$

$\Delta M_1 = M_1(1378) - M_1(987) = 0,1855$

$\Delta M_{-2} = M_{-2}(1378) - M_{-2}(987) = 0,0705$

$\Delta G^0_{1378} = -63364 + 1378.0,314 - 1378.2,520 - 1378.0,207 -$

$- 1378 . (7,83.0,2360 + 2,16.0,1855 + 2,36.0,0705) =$

$= -63364 + 1378.0,314 - 1378.2,520 - 1378.0,207 - 1378.2,415 = -71275$ cal

- Tính ở nhiệt độ 1500^0K:

$$TiCl_{4\,K} + 2Mg_K = Ti_R + 2MgCl_{2\,L}$$

$\Delta a_0 = 2.22,10 + 5,28 - 2.4,98 - 25,45 = 14,07$

$\Delta a_1 = 2,40 + 0 - 0,24 - 0 = 2,16$

$\Delta a_{-2} = 0 + 0 - (-2,36) - 0 = 2,36$

$\Delta M_0 = M_0(1500) - M_0(1378) = 0,0691$

$\Delta M_1 = M_1(1500) - M_1(1378) = 0,0640$

$\Delta M_{-2} = M_{-2}(1500) - M_{-2}(1378) = 0,0160$

$\Delta G^0_{1500} = -53949 + 1500.0,314 - 1500.2,520 - 1500.0,207 -$

$- 1500.2,415 - 1500.(14,07.0,0691 + 2,16.0,0604 + 2,36.0,0160) =$

$= -53949 + 1500.0,314 - 1500.2,520 - 1500.0,207 - 1500.2,415 - 1500.1,14 =$

$= -63901$ cal

Bài số 2

Tính ảnh hưởng của các nhân tố tới mức độ biến đổi cân bằng của phản ứng.

Hãy xem xét ảnh hưởng của nhiệt độ, tới mức độ biến đổi cân bằng α của phản ứng hoàn nguyên silic từ $SiCl_4$ ở nhiệt độ $T > 356^0K$ (nhiệt độ sôi của $SiCl_4$):

Phản ứng có dạng sau:

$$SiCl_{4\,K} + 2H_{2\,K} = Si_R + 4HCl_K \qquad (4)$$

Tính K_P, K_γ, K của phản ứng này.

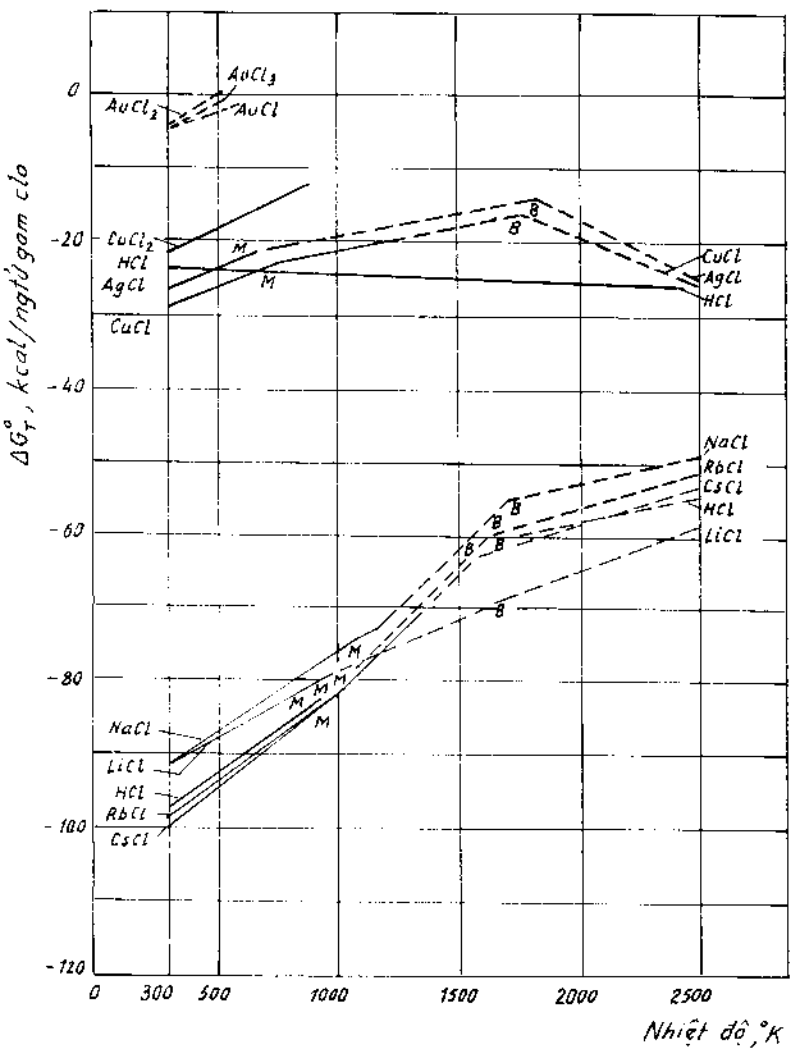
Giải

Các biến độc lập ở đây là:

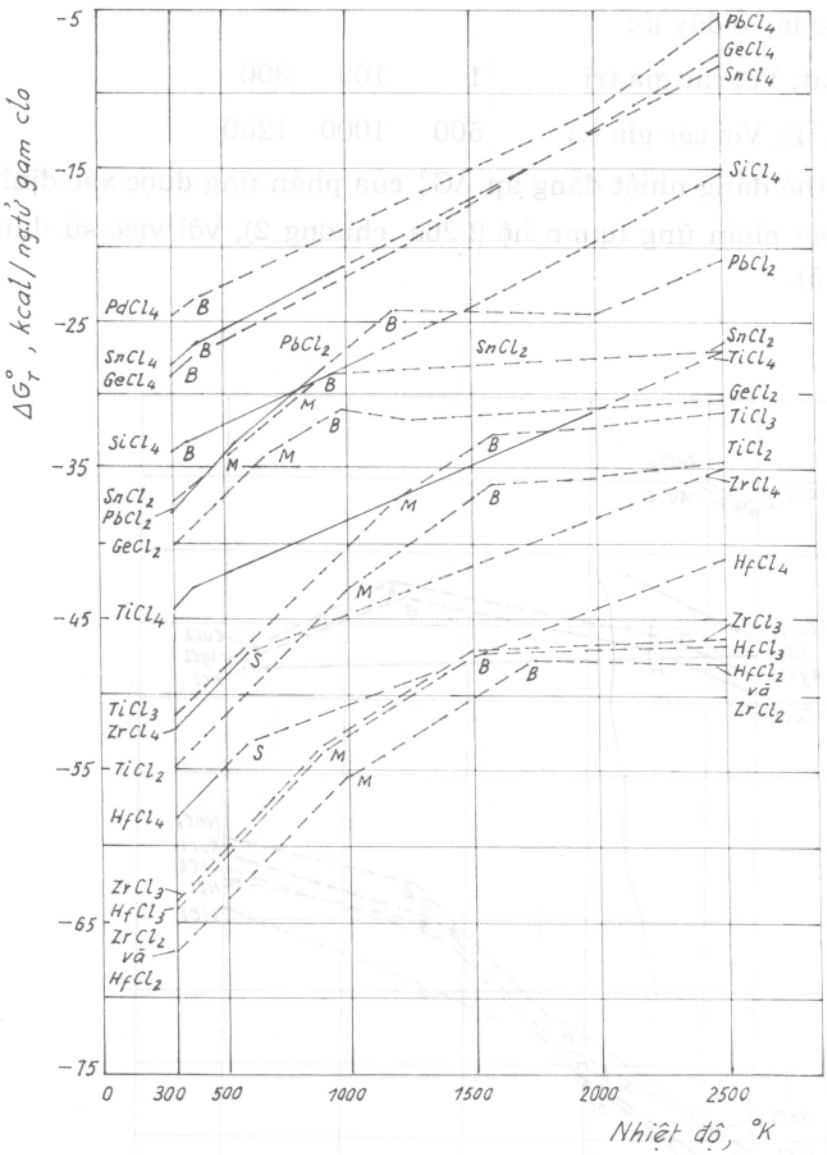
P, áp suất, at; Với các giá trị 1 100 300

T, nhiệt độ, ^{0}K; Với các giá trị 500 1000 1250

Biến thiên thế đẳng nhiệt đẳng áp ΔG_T^0 của phản ứng được xác định theo phương pháp cộng phản ứng (quan hệ 2.26a, chương 2), với việc sử dụng các hình (2.14 và 2.15).



Hình 2.14. Quan hệ ΔG_T^0 – T^{0}K của các kim loại nhóm I trong bảng tuần hoàn các nguyên tố.



Hình 2.15. Quan hệ $\Delta G_T^0 - T^0K$ của các kim loại nhóm IV trong bảng tuần hoàn các nguyên tố.

Khi dùng hai đồ thị này, cần lưu ý rằng ΔG_T^0 trong đồ thị có thứ nguyên là kcal/1ngt Cl. Vì vậy cần nhân nó với số nguyên tử clo trong phân tử $SiCl_4$, tức là đối với phản ứng (4) ở đây, công thức để tính ΔG_T^0 theo các giá trị $\Delta G_{HCl}^0, \Delta G_{SiCl_4}^0$ lấy từ các đồ thị hình 2.14 và 2.15 sẽ có dạng sau:

$$\Delta G_T^0 = \sum \Delta G_c^0 - \sum \Delta G_d^0 = 4\left(\Delta G_{HCl}^0 - \Delta G_{SiCl_4}^0\right)$$

Ví dụ, với T = 1250°K sẽ có:

$$\Delta G^0_{1250} = 4\,(-24{,}40 + 25{,}94) = 6{,}15 \text{ kcal} = 6150 \text{ cal}$$

Theo định luật đẳng nhiệt Van Hôp: $\Delta G^0_T = -RT \ln K_p$

Từ đó tính được: $K_{p1250} = 0{,}1189.10^{-1}$

Theo tài liệu tham khảo, sổ tay NĐH, các giá trị áp suất tới hạn và nhiệt độ tới hạn cần thiết để tính K_γ được nêu ở dưới đây:

	Si	HCl	H_2
P_{th}, at	37,1	81,5	12,8
T_{th}, ^0K	506,2	324,6	33,3

Các giá trị trên được dùng để tính các áp suất và nhiệt độ quy ước (π, θ) của các chất theo công thức (2.31) và công thức (2.32), chương 2.

Ví dụ, đối với P = 300 at và T = 1250 K, sẽ có:

$$\pi_{SiCl_4} = \frac{P}{P_{th}} = \frac{300}{37{,}1} = 8{,}0862 \quad ; \quad \theta_{SiCl_4} = \frac{T}{T_{th}} = \frac{1250}{506{,}2} = 2{,}4693$$

$$\pi_{HCl} = \frac{P}{P_{th}} = \frac{300}{81{,}5} = 3{,}6809 \quad ; \quad \theta_{HCl} = \frac{T}{T_{th}} = \frac{1250}{324{,}6} = 3{,}8509$$

$$\pi_{H_2} = \frac{P}{P_{th} + 8} = \frac{300}{12{,}8 + 8} = 14{,}4230 \quad ; \quad \theta_{H_2} = \frac{T}{T_{th} + 8} = \frac{1250}{33{,}3 + 8} = 30{,}2663$$

Khi đã biết θ và π, theo hình 2.2a,c chương 2, sẽ tìm ra các hệ số hoạt độ như sau (ở P = 300 at và T = 1250 ^{0}K):

$$\gamma_{SiCl_4} = 1{,}05 \quad \text{và} \quad \gamma_{H_2} = 1{,}04$$
$$\gamma_{HCl} = 1{,}08$$

Những giá trị θ và π cần có để tính γ_i sẽ được tính tương tự trên và cho ở bảng dưới đây:

Bảng áp suất qui ước, π

Chất	π tương ứng với áp tổng, at		
	1	100	300
$SiCl_4$	0,0269	2,6954	8,0862
HCl	0,0122	1,2269	3,6809
H_2	0,0480	4,8076	14,4230

Bảng nhiệt độ quy ước, θ

Chất	θ tương ứng với nhiệt độ, ^{0}K		
	500	1000	1250
$SiCl_4$	0,9877	1,9755	2,4693
HCl	1,5403	3,0807	3,8509
H_2	12,1065	24,2130	30,2663

Cuối cùng, việc tính toán các đại lượng K_γ và K_p đối với phản ứng đã cho (4) được tiến hành theo quan hệ (2.29) và (2.34) chương 2.

Ở đây cần lưu ý rằng $K_a = 1$ vì chỉ có 1 sản phẩm rắn Si_R (coi như Si nguyên chất) với $a_{Si} = 1$.

$$K_\gamma = \frac{\gamma_{HCl}^4}{\gamma_{SiCl_4} \cdot \gamma_{H_2}^2}$$

$$K_{cb} = K_a \cdot K_p \cdot K_\gamma$$

Vì $K_a = 1 \rightarrow K_{cb} = K_P \cdot K_\gamma \rightarrow K_P = \frac{K_{cb}}{K_\gamma}$

Ví dụ, tính ở P = 300 at và T = 1250 ^{0}K

$$K_\gamma = \frac{1,08^4}{1,05.1,04^2} = 1,1977$$

và

$$K_P = \frac{0,01189}{1,1977} = 0,00992$$

Các kết quả tính toán các hằng số cân bằng tương ứng với các biến độc lập P, T khác nhau được đưa ra trong bảng dưới đây:

Các kết quả tính của bài tập 2.

T, ^{0}K	ΔG_T^0, kcal	K_{cb}	P, at	K_γ	$K_P = K$
500	35,10	$0,2209.10^{-15}$	1	0,9702	$0,2276.10^{-15}$
			100	1,8596	$0,1187.10^{-15}$
			300	1,8984	$0,1163.10^{-15}$
1000	16,40	$0,3841.10^{-3}$	1	1,0000	$0,3841.10^{-3}$
			100	1,0296	$0,3730.10^{-3}$
			300	1,0882	$0,3529.10^{-3}$
1250	6,15	$0,1189.10^{-1}$	1	1,0000	$0,1189.10^{-1}$
			100	1,0098	$0,1177.10^{-1}$
			300	1,1977	$0,0992.10^{-1}$

Bài tập số 3

Cho một hỗn hợp các khí lí tưởng nằm cân bằng hóa học ở một nhiệt độ nhất định, trong một bình chứa với thể tích là V lít.

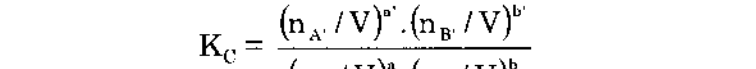
a) Hãy xác định biểu thức hằng số cân bằng K_C (nồng độ), K_P (áp suất riêng phần).

b) Khi nào thì $K_C = K_P$?

c) Xác định K_P nếu nhân tất cả các hệ số của phản ứng của phương trình hóa học lên một hệ số là h ?

Giải

a) Giả thiết có phản ứng hóa học sau:



$$aA + bB \Leftrightarrow a'A' + b'B'$$

Hằng số cân bằng theo nồng độ các chất sẽ là:

$$K_C = \frac{(n_{A'}/V)^{a'}.(n_{B'}/V)^{b'}}{(n_A/V)^a.(n_B/V)^b} \quad (1)$$

trong đó: $n_{A'}$, $n_{B'}$, n_A, n_B là số mol các khí A', B', A, B tương ứng;

V là thể tích V của pha khí ở T, lít;

n_i/V là nồng độ mol/ *l*.

Còn hằng số cân bằng theo áp suất riêng phần của các chất sẽ là:

$$K_P = \frac{P_{A'}^{a'}.P_{B'}^{b'}}{P_A^a.P_B^b} \quad (2)$$

trong đó $P_{A'}$, $P_{B'}$, P_A, P_B là áp suất riêng phần của A', B', A, B tương ứng cùng ở nhiệt độ T.

Mặt khác, xuất phát từ phương trình trạng thái khí lí tưởng:

pV = nRT có thể suy ra:

$$\frac{n_i}{V} = C = \frac{P_i}{RT}$$

trong đó: P_i là áp suất riêng phần khi cân bằng của khí i;

n_i là số mol của khí i;

V là thể tích tổng của pha khí.

Thay các nồng độ (mol) trong các biểu thức (1) bằng các áp suất riêng phần, sẽ được:

$$K_C = \frac{(P_{A'}/RT)^{a'}.(P_{B'}/RT)^{b'}}{(P_A/RT)^a.(P_B/RT)^b} = \frac{P_{A'}^{a'}.P_{B'}^{b'}}{P_A^a.P_B^b}[RT]^{(a+b)-(a'+b')}$$

Đặt $\Delta m = (a' + b') - (a + b)$

Do đó, biểu thức trên sẽ trở thành:

$$K_C = K_P \cdot (RT)^{-\Delta m} \quad \text{hay} \quad K_P = K_C(RT)^{\Delta m}$$

b) $K_C = K_P$ khi $\Delta m = 0$, tức là khi không có sự thay đổi số mol khí trong quá trình phản ứng.

c) Khi nhân h vào các hệ số của phản ứng thì K_P sẽ tăng lên theo quan hệ luỹ thừa, với số mũ là h. Thật vậy:

$$h.aA + h.bB \Leftrightarrow ha'A' + hb'B'$$

$$K'_P = \frac{P_{A'}^{ha'} \cdot P_{B'}^{hb'}}{P_A^{ha} \cdot P_B^{hb}} = \left(\frac{P_{A'}^{a'} \cdot P_{B'}^{b'}}{P_A^{a} \cdot P_B^{b}}\right)^h = K_P^h$$

Bài tập số 4

Trong một bình thể tích V, người ta tổng hợp NH_3 theo phản ứng sau:

$$N_2 + 3H_2 \Leftrightarrow 2NH_3$$

Ở nhiệt độ T, người ta đưa vào a mol N_2 và b mol H_2.

Khi cân bằng được thiết lập, áp suất tổng là P atm và có x mol N_2 đã bị tiêu hao.

Hãy xác định:

a) Biểu thức của áp suất riêng phần của mỗi chất khí trong cân bằng theo a, b, x và P.

b) Biểu thức K_P ở nhiệt độ T và a = 1, b = 3.

Giải

a) Trước hết lập bảng sau:

Trước khi phản ứng, mol		N_2	H_2	NH_3	Hỗn hợp khí
		a	b	o	a + b
Khi cân bằng	Số mol	a – x	b – 3x	2x	a + b – 2x
	Phần mol	$\frac{a - x}{a + b - 2x}$	$\frac{b - 3x}{a + b - 2x}$	$\frac{2x}{a + b - 2x}$	
	Áp suất riêng phần	$\frac{2x}{a + b = 2x}.P$	$\frac{b - 3x}{a + b - 2x}.P$	$\frac{2x}{a + b - 2x}.P$	

Như vậy:

$$P_{N_2} = \frac{a - x}{a + b - 2x} \quad ; \quad P_{H_2} = \frac{b - 3x}{a + b - 2x}.P \quad ; \quad P_{NH_3} = \frac{2x}{a + b - 2x}.P$$

b) $$K_P = \frac{P^2_{NH_3}}{P_{N_2}.P^3_{H_2}}$$

Khi a = 1, b = 3 thì:

$$P_{N_2} = \frac{1 - x}{2(2 - x)}.P \quad ; \quad P_{H_2} = \frac{3.(1 - x)}{2(2 - x)}.P \quad ; \quad P_{NH_3} = \frac{x}{(2 - x)^2}.P$$

và $$K_P = \frac{\dfrac{P^2x^2}{(2 - x)^2}}{\dfrac{(1 - x).P}{2.(2 - x)}.\dfrac{27.(1 - x)^3.P^3}{8(2 - x)^3}} = \frac{16x^2(2 - x)^2}{27(1 - x)^4.P^2}$$

Bài tập số 5

Xét cân bằng của phản ứng khí hóa cacbon:

$$CO_2 + C \Leftrightarrow 2CO$$

a) Hãy viết định luật tác dụng khối lượng theo áp suất riêng phần và theo phần mol các khí.

b) Cân bằng trên sẽ dịch chuyển theo hướng nào khi:

- Thêm CO vào bình phản ứng.

- Thêm C vào bình phản ứng (bỏ qua thể tích của C rắn).

c) Với V = const, theo quá trình phản ứng khi đạt cân bằng thì thấy áp suất tổng tăng từ 1 at ban đầu lên 1,5 at. Biết rằng hệ gồm 1 mol CO_2 và dư C, hãy xác định:

- Số mol CO_2 còn lại và số mol CO tạo thành.

- Các áp suất riêng phần của CO và CO_2.

- Giá trị hằng số cân bằng phụ thuộc vào các áp suất riêng phần của các chất khí.

Giải

a) $$K_P = \frac{P^2_{CO}}{P_{CO_2}} = \frac{(x_{CO}.P)^2}{(x_{CO_2}.P)} = \frac{x^2_{CO}}{x_{CO_2}}.P$$

trong đó: P là áp suất tổng;

x_i là nồng độ phần mol các khí $0 < x_i < 1$;

P_{CO}, P_{CO_2} là các áp suất riêng phần của CO và CO_2.

Khi P đo bằng at, thì K_P cũng có thứ nguyên là at.

b) Khi đưa thêm CO vào, cân bằng sẽ dịch chuyển sang trái. Còn khi đưa C vào, cân bằng không thay đổi, vì C là pha rắn duy nhất nên hoạt độ của nó bằng 1.

c) Gọi x là số mol CO_2 đã phản ứng để đạt cân bằng. Khi cân bằng sẽ có (1 - x) mol CO_2, 2x mol CO và (1 + x) mol khí hỗn hợp.

	C +	CO_2 ⇔	2CO	Pha khí tổng
Trước phản ứng:		1 mol		1 mol
Khi cân bằng:		1 - x	2x	(1 + x) mol

Biết rằng, tỉ lệ giữa áp suất khí cân bằng và áp suất ban đầu cũng bằng tỉ lệ giữa số mol khí cân bằng so với số mol khí ban đầu, tức là:

$$\frac{1,5}{1} = \frac{1+x}{1}$$

Từ đó suy ra x = 0,5 mol.

Vậy số mol CO_2 còn lại sẽ là: 1 - 0,5 = 0,5 mol.

Số mol CO tạo thành sẽ là: 2x = 1 mol

Áp suất riêng phần của CO_2 là: $1,5 \cdot \frac{0,5}{1,5} = 0,5$ at

Áp suất riêng phần của CO là: $1,5 \cdot \frac{1}{1,5} = 1$ at

Giá trị hằng số cân bằng của phản ứng phụ thuộc vào các áp suất riêng phần là:

$$K_P = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = \frac{1^2.at^2}{0,5.at} = 2at$$

Mức độ biến đổi cân bằng của phản ứng trong trường hợp này $\alpha = 0,5$.

Bài tập số 6

Hằng số cân bằng K_P của phản ứng:

$$Fe_3O_{4R} + CO \Leftrightarrow 3FeO_R + CO_2 \qquad \text{ở } 600^oC \text{ là } 1,15.$$

Hỗn hợp ban đầu gồm 1 mol Fe_3O_4; 2 mol CO; 0,5 mol FeO và 0,3 mol CO_2, áp suất tổng của hệ là 5 at.

Hãy tính lượng mỗi chất khi cân bằng.

Giải

Gọi y là số mol của Fe_3O_4 đã phản ứng để đạt cân bằng:

	Fe_3O_4 +	CO ⇔	3FeO +	CO_2
Lúc ban đầu:	1	2	0,5	0,3
Khi cân bằng:	1-y	2-y	0,5+3y	0,3+y

Tổng số mol khí khi cân bằng là:

$$2 - y + 0,3 + y = 2,3 \text{ mol}$$

Áp suất riêng phần của các khí khi cân bằng là:

$$P_{CO} = \frac{2-y}{2,3}.5 \quad ; \quad P_{CO_2} = \frac{0,3+y}{2,3}.5$$

$$K_P = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \frac{(0,3+y)/2,3}{(2-y)/2,3} = 1,15$$

Giải ra được y = 0,93

Như vậy, khi cân bằng thì:

Số mol CO_2 là $0,3 + y = 0,3 + 0,93 = 1,23$ mol

Số mol CO là $2 - y = 2 - 0,93 = 1,07$ mol

Số mol Fe_3O_4 là $1 - y = 1 - 0,93 = 0,07$ mol

Số mol FeO là $0,5 + 3y = 0,5 + 3.0,93 = 3,29$ mol

Bài tập số 7

Trong phản ứng:

$$A_K + 2B_K \Leftrightarrow C_R + 2D_K ;$$

A, B, D là các khí lí tưởng; C có áp suất hơi rất bé và thể tích không đáng kể. Ở một nhiệt độ nào đó, các quá trình sau đây sẽ xảy ra:

a) A và B được đưa vào bình phản ứng cho tới khi áp suất riêng phần của mỗi cấu tử A và B đều đạt 1 at, trước khi tạo ra C và D. Khi đạt được cân bằng với áp suất tổng không đổi là 2 at, thì thấy 75% A còn lại không phản ứng (so

với lượng khí A ban đầu). Hãy tìm áp suất riêng phần của D khi cân bằng và hằng số cân bằng K_P của phản ứng này.

b) A và B được đưa vào bình phản ứng có thể tích xác định cho tới khi áp suất riêng phần của mỗi cấu tử A và B đều đạt 1 at trước khi tạo ra C và D. Hãy viết phương trình, trong đó ở điều kiện cân bằng chỉ có đại lượng áp suất riêng phần của khí D là ẩn số.

c) Trong 2 trường hợp thí nghiệm trên (a và b), trong trường hợp nào thì áp suất riêng phần cân bằng của khí D có trị số lớn hơn? Giải thích vì sao?

Giải

a) $$A_K + 2B_K \Leftrightarrow C_R + 2D_K$$

Vì trước khi tạo ra C và D, áp suất riêng phần A và B bằng nhau (1 at), nên số mol mỗi cấu tử này là bằng nhau, đó là số mol ban đầu, kí hiệu là n_0.

Gọi α là mức độ biến đổi cân bằng, biểu thị bằng phần mol của cấu tử A, như vậy phần mol đã phản ứng của B sẽ là 2α.

Từ đó, có thể viết sơ đồ sau:

	A_K	+ $2B_K$	$\Leftrightarrow$ C_R	+ $2D_K$	Σ mol khí
Trước phản ứng:	n_0	n_0	0	0	$2n_0$
Khi cân bằng:	$n_0(1-\alpha)$	$n_0(1-2\alpha)$	$n_0\alpha$	$n_0 2\alpha$	$n_0(2-\alpha)$

Theo đầu bài thì $1 - \alpha = 0,75$

Do đó $\alpha = 0,25$ và áp suất tổng là P = 2 at.

Vậy áp suất riêng phần cân bằng của D là:

$$P_D = \frac{2n_0\alpha}{n_0(2-\alpha)}.P = \frac{2\alpha}{2-\alpha}.P = \frac{2.0,25}{2-0,25}.2 = \frac{4}{7}\text{ at}$$

Để tìm K_P, cần tính các áp suất riêng phần cân bằng của A và B:

$$P_A = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(2-\alpha)}.P = \frac{1-0,25}{2-0,25}.2 = \frac{6}{7}\text{ at}$$

$$P_B = \frac{n_0(1-2\alpha)}{n_0(2-\alpha)}.P = \frac{1-0,5}{2-0,25}.2 = \frac{4}{7}\text{ at}$$

$$K_P = \frac{P_D^2}{P_A.P_B^2} = \frac{(4/7)^2}{(6/7).(4/7)^2} = \frac{7}{6}\text{ at}^{-1}$$

b) Viết lại sơ đồ phản ứng:

	A_K	+	$2B_K$	$\Leftrightarrow$	C_R	+	$2D_K$	
Trước phản ứng:	n_0		n_0		0		0	
Khi cân bằng:	$n_0\left(1-\frac{x}{2}\right)$		$n_0(1-x)$					($n_0.x$ số mol khi cân bằng)

Theo đầu bài đã cho thì n_0 tương ứng với 1 at. Vì vậy, theo phương trình tổng quát của khí lí tưởng có thể viết: $\frac{n_0RT}{V} = 1$ at ; (PV = nRT).

$$P_A = n_0\left(1-\frac{x}{2}\right).\frac{RT}{V} = 1-\frac{x}{2}$$

Khi cân bằng: $$P_B = n_0(1-x)\,.\,\frac{RT}{V} = 1-x\,.$$

$$P_D = n_0\,x\,.\,\frac{RT}{V} = x$$

Vậy: $K_P = \dfrac{x^2}{\left(1-\frac{x}{2}\right).(1-x)^2} = \dfrac{7}{6}$ (vì cùng nhiệt độ như thí nghiệm a).

c) Trong trường hợp thí nghiệm a) áp suất tổng luôn luôn là 2 at. Còn trường hợp thí nghiệm b) thì do V = const, khi phản ứng xảy ra thì 3 mol khí ban đầu chỉ tạo ra 2 mol khí nên áp suất tổng sẽ giảm. Do đó theo nguyên lí chuyển dịch cân bằng, thì đối với phản ứng có $\Delta m = -1$ (nói chung $\Delta m < 0$) đang xem xét, khi tăng P phản ứng sẽ chuyển dịch theo chiều tạo ra nhiều D hơn, tức là áp suất riêng phần của D trong thí nghiệm a) sẽ lớn hơn so với trong thí nghiệm b).

Bài tập số 8

A, B, C là các khí lí tưởng; D là chất rắn có thể tích rất bé và có áp suất hơi riêng phần không đáng kể. Hằng số cân bằng K_P của phản ứng: $A + 2B \Leftrightarrow C + D$ bằng $1{,}0.10^{-3}$ (áp suất đo bằng at). A và B được đưa vào bình đến khi áp suất riêng phần của mỗi cấu tử này đều đạt 1 at (trước khi phản ứng bắt đầu xảy ra).

Hãy tìm áp suất riêng phần của khí sản phẩm C khi phản ứng đạt cân bằng:

a) Khi thể tích của bình phản ứng không đổi.

b) Khi áp suất tổng trong bình phản ứng không đổi và bằng 2 at.

Trong cả 2 trường hợp trên, nhiệt độ giữ ổn định như nhau.

Thiết lập phương trình để xác định chính xác áp suất riêng P_C.

Giải phương trình này một cách gần đúng cho phép.

c) Kết quả tính P_C không đủ độ chính xác để chứng tỏ được sự khác nhau giữa 2 trường hợp a và b. Hãy chỉ rõ trong trường hợp nào thì phần chất phản ứng tiêu hao để biến thành sản phẩm khi cân bằng là lớn hơn? Hãy giải thích kết quả về mặt toán học và vật lí học.

Giải

A	+	2B	⇔	C	+	D_R	
$n_0(1-\alpha)$		$n_0(1-2)$		$n_0\,\alpha$			(số mol các chất khi cân bằng)

Vì n_0 là số mol chất A và B trước khi phản ứng, khi chúng có áp suất riêng phần ban đầu đều bằng 1 at.

Từ đó, theo phương trình trạng thái khí lí tưởng, có thể viết:

$$\frac{n_0RT}{V} = P_A = 1 \text{ (at) (trước khi phản ứng)}$$

a) Tính các áp suất riêng phần khi cân bằng theo phương trình trạng thái khí lí tưởng:

$$P_A = n_0(1-\alpha).\frac{RT}{V} = 1-\alpha$$

$$P_B = n_0(1-2\alpha).\frac{RT}{V} = 1-2\alpha$$

$$P_C = n_0.\alpha.\frac{RT}{V} = \alpha$$

Từ đó tính được: $K_P = \dfrac{P_C}{P_A.P_B^2}$

hay $\dfrac{\alpha}{(1-\alpha)(1-2\alpha)^2} = 1{,}0.10^{-3}$ (theo giả thiết đầu bài).

Nếu $2\alpha << 1$ thì có thể coi $1-\alpha \sim 1$ và $1-2a \sim 1 = P_A = P_B$.

Do đó $P_C = \alpha = 1{,}0.10^{-3}$ at.

hay chính xác hơn thì: $1-\alpha = 0{,}999$ và $1-2\alpha = 0{,}998$

$$\alpha = 1{,}0.10^{-3}\,.\,0{,}999\,.\,0{,}998 = 0{,}995.10^{-3} \text{ at} = P_C.$$

b) Từ sơ đồ phản ứng ở phần trên, có thể tính được tổng số mol khí khi cân bằng:

$$\Sigma n_0 = n_0(1 - \alpha + 1 - 2\alpha + \alpha) = n_0(2 - 2\alpha)$$

và áp suất tổng của hệ là: P = 2 at.

Do đó, giá trị các áp suất riêng phần các chất khí khi cân bằng là:

$$P_A = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(2-2\alpha)}.P = \frac{n_0(1-\alpha)}{2n_0(1-\alpha)}.2 = 1\text{at}$$

$$P_B = \frac{n_0(1-2\alpha)}{n_0(2-2\alpha)}.P = \frac{n_0(1-2\alpha)}{2n_0(1-\alpha)}.2 = \frac{1-2\alpha}{1-\alpha}\ \text{at}$$

$$P_C = \frac{n_0\alpha}{n_0(2-2\alpha)}.P = \frac{\alpha(1-\alpha)}{2n_0(1-\alpha)}.2 = \frac{\alpha}{1-\alpha}\ \text{at}$$

Vậy: $K_P = \dfrac{P_C}{P_A.P_B^2} = \dfrac{\alpha(1-\alpha)}{(1-2\alpha)^2} = 1.10^{-3}$ (theo giả thiết đã cho)

Nếu $2\alpha << 1$ thì $\alpha \sim 10.10^{-3}$ at $\sim P_C$. Cũng như trường hợp a trên, có thể nhận được kết quả chính xác hơn, tức là:

$$\frac{1.10^{-3}.(1-2\alpha)^2}{(1-\alpha)} = \frac{1.10^{-3}.0{,}998^2}{0{,}999} = 0{,}997.10^{-3}$$

$$P_C = \frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{0{,}997.10^{-3}}{0{,}999} = 0{,}998.10^{-3}\ \text{at}$$

Trong trường hợp b, phần chất phản ứng tiêu hao để biến thành sản phẩm khí C sẽ nhiều hơn so với trường hợp a. Thật vậy:

- Về mặt lí thuyết: Do phản ứng kèm theo sự giảm số mol khí, nếu thể tích giữ không đổi, thì áp suất cuối sẽ phải nhỏ hơn 2 at. Như vậy, phản ứng sẽ chuyển dịch sang trái (theo nguyên lí chuyển dịch cân bằng Le Chatelier) nhiều hơn so với khi giữ không đổi áp suất tổng là 2 at. Kết quả là làm tăng lượng sản phẩm khí C khi áp suất tổng không đổi.

- Về mặt toán học:

a) $$\alpha_a = K_P(1-\alpha_a)(1-2\alpha_a)^2$$

b) $$\alpha_b = \frac{K_P(1-2\alpha_b)^2}{(1-\alpha_b)}$$

Do đó $\dfrac{\alpha_a}{\alpha_b} \approx (1-\alpha)^2 < 1$ tức là $\alpha_a < \alpha_b$.

Bài tập số 9

Khí lí tưởng A_2 bị phân li một phần thành khí lí tưởng A:

$$A_2 \Leftrightarrow 2A$$

Hằng số cân bằng của phản ứng (biểu diễn bằng áp suất riêng phần) là K.

a) Chứng tỏ rằng $\alpha = \left(1+\frac{4P}{K}\right)^{-\frac{1}{2}}$, trong đó α là độ phân li A_2 và P là áp suất tổng của A_2 và A.

b) Hãy viết phương trình trạng thái của hỗn hợp khí này qua các thông số P, $\overline{V}$, T, K và R trong 2 trường hợp sau, khi:

1) Khối lượng phân tử của hỗn hợp khí là A_2.

2) Khối lượng phân tử của hỗn hợp khí là A; ($\overline{V}$ là thể tích mol).

Giải

a) $$A_2 \Leftrightarrow 2A$$

Gọi số mol ban đầu của khí A_2 là n_0. Vậy khi cân bằng sẽ có:

- Số mol A_2 sẽ là $n_0(1-\alpha)$
- Số mol A sẽ là $2n_0\alpha$
- Tổng số mol khí sẽ là: $n_0(1-\alpha) + 2n_0\alpha = n_0(1+\alpha)$.

Áp suất riêng phần:

$$P_{A_2} = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)}.P \;;$$

$$P_A = \frac{2n_0\alpha}{n_0(1+\alpha)}.P \;;$$

$$K = \frac{P_A^2}{P_{A_2}} = \frac{4\alpha^2.P}{(1-\alpha).(1+\alpha)} = \frac{4\alpha^2.P}{1-\alpha^2}$$

Hay :

$$K(1-\alpha^2) = 4\alpha^2.P \Rightarrow K - K.\alpha^2 = 4\alpha^2.P \Rightarrow K = 4\alpha^2.P + K\alpha^2 = \alpha^2.(4P+K) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \alpha^2 = \frac{K}{K+4P} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K}{K+4P}} = \left(1+\frac{4P}{K}\right)^{-\frac{1}{2}}$$

b) Khi khối lượng phân tử của hỗn hợp khí bằng khối lượng phân tử A_2, tức là ứng với thời điểm đầu khi 100% là khí A_2 với số mol khí là n_0, khi đó:

$$\overline{V} = \frac{V}{n_0} \qquad \text{mà} \qquad V = \frac{nRT}{P} = n_0(1+\alpha).\frac{RT}{P}$$

nên $\overline{V} = (1+\alpha)\frac{RT}{P}$. Thay giá trị α ở trên vào, sẽ có:

$$\overline{V} = \left[1 + \left(1 + \frac{4P}{K}\right)^{-\frac{1}{2}}\right].\frac{RT}{P} \text{ (trường hợp 1)}$$

Còn đối với trường hợp 2), khi số mol khí là $2n_0$ thì:

$$\overline{V} = \frac{V}{2n_0} = (1+\alpha).\frac{RT}{2P} = \left[1 + \left(1 + \frac{4P}{K}\right)^{-\frac{1}{2}}\right].\frac{RT}{2P}$$

Bài tập số 10

Cho biết các số liệu NĐH quy ước sau:

Các đại lượng NĐH / Chất	$\frac{\overline{G}^0_{1000} - \overline{H}^0_{298}}{1000} = -\phi'$ cal/mol,°K	$\overline{H}^0_{298}$ kcal/mol
Cu_2O	−31,48	−40,4
O_2	−52,78	0
CuO	−16,09	−37,6

a) Hãy tính K_P ở 1000°K đối với phản ứng:

$$2CuO_{(R)} \Leftrightarrow Cu_2O_{(R)} + \frac{1}{2}O_2$$

b) Xác định nhiệt độ mà ở đó áp suất riêng phần O_2 nằm cân bằng với CuO và Cu_2O đạt trị số 10^{-6} at.

Giải

a)

Các đại lượng NĐH / Chất	$\frac{\overline{G}^0_{1000} - \overline{H}^0_{298}}{1000} = -\phi'$ cal/mol.^{0}K	$\overline{H}^0_{298}$ kcal/mol
Cu_2O	−31,48	−40,4
$\frac{1}{2}O_2$	−26,39	0
$-2CuO$	+32,18	+75,2
	−25,69	+34,8

Từ biểu thức (22) chương 2, có thể viết thành:

$$\frac{\Delta G^0_T}{T} = \frac{\Delta H^0_{298}}{T} + \Delta(-\phi')$$

Hay : $\frac{\Delta G^0_{1000}}{1000} = \frac{\Delta H^0_{298}}{1000} + \Delta\left(\frac{G^0_{1000} - H^0_{298}}{1000}\right) = \frac{34,8.1000}{1000} - 25,69 = 9,1 \text{ cal.mol}^{-1}.{}^0K^{-1}$

Suy ra:

$$\lg K_P = \frac{-\Delta G^0}{2,303.RT} = \frac{-9,1.1000}{4,575.1000} = -1,99$$

Và $K_P \approx 1,0.10^{-2}$

b) Theo phản ứng đã cho thì: $K_P = P^{1/2}_{O_2}$

Vì $P_{O_2} = 10^{-6}$ at nên $K_P = 10^{-3}$ at

và $\Delta G^0 = -4,575.T.\lg(10^{-3}) = 13,725.T$

Nhận xét: Hàm thế đẳng áp quy ước (rút gọn) $-\phi' = \frac{(G^0_T - H^0_{298})}{T}$ biến đổi chậm theo nhiệt độ. Vì vậy có thể giả thiết rằng hàm số này ở nhiệt độ T nào đó cũng sẽ bằng giá trị của nó ở 1000^{0}K, khi đó có thể rút ra:

$$\frac{\Delta G^0}{T} = \frac{\Delta H^0_{298}}{T} + \Delta(-\phi')_{1000} = \frac{\Delta H^0_{298}}{T} = -25,69$$

Ở trên đã có: $\Delta G^0 = 13,725.T$ hay $\frac{\Delta G^0}{T} = 13,725$

Như vậy: $\frac{\Delta H^0_{298}}{T} - 25,69 = 13,725$

hay: $\frac{34800}{T} - 25,69 = 13,725 \Rightarrow T = 882^0K.$

Bài tập số 11

Cho 2 phản ứng:

$$FeO_{(R)} + CO \Leftrightarrow Fe_{(R)} + CO_2 ; \qquad K_1 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$$

$$Fe_3O_{4(R)} + CO \Leftrightarrow 3FeO_R + CO_2 ; \qquad K_2 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$$

Với các giá trị hằng số cân bằng thay đổi theo nhiệt độ như sau:

t	K_1	K_2
600	0,871	1,15
700	0,678	1,77
800	0,552	2,54
900	0,466	3,43
1000	0,403	4,42

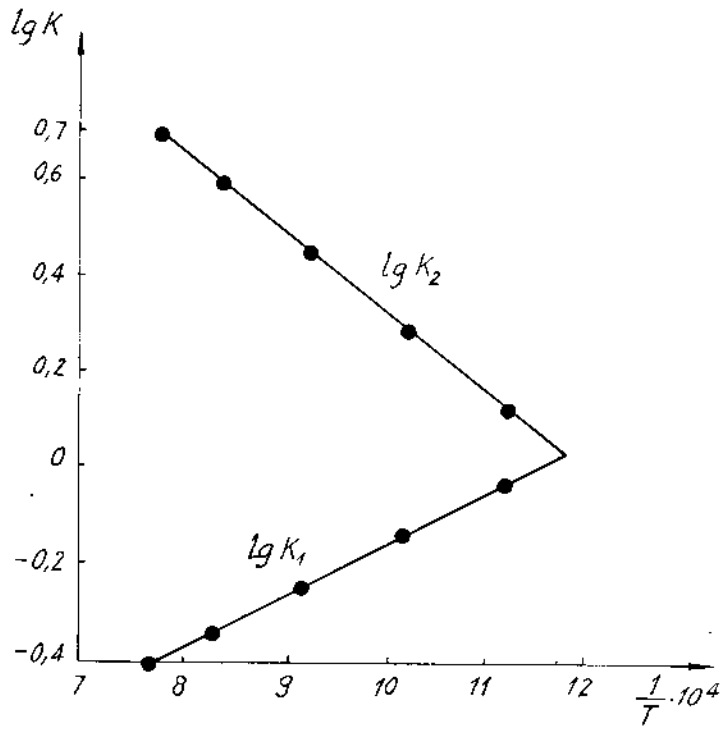
Hãy xác định nhiệt độ để cả 5 cấu tử của 2 phản ứng trên nằm cân bằng với nhau.

Giải

Vì điều kiện cân bằng có cùng một dạng biểu thức $K = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$ nên sẽ chỉ có một nhiệt độ để cho cả 2 phản ứng cùng đạt trạng thái cân bằng. Có nghĩa là ở nhiệt độ đó thì $K_1 = K_2$.

Người ta xây dựng giản đồ biểu diễn quan hệ lgK_1 với 1/T và lgK_2 với 1/T. Đó là các đường thẳng: $lgK = \frac{A}{T} + B$.

Giao điểm lgK_1 và lgK_2 là $\frac{1}{T} = 11,9.10^{-4} \Rightarrow T = 840^0K$ hay t = 567°C và $lgK_1 = lgK_2 = -0,01$ hay K = 0,98.



Hình 2.16. Minh họa lời giải bài số 11.

Bài số 12

Cho phản ứng giữa các khí lí tưởng sau:

$$Br_2 \Leftrightarrow 2Br$$

a) Ở T = 1600 ^{0}K, hằng số cân bằng của nó là K_P = 0,255 at. Hãy xác định mức độ phân ly (mức độ biến đổi cân bằng của Br_2 ở nhiệt độ 1600 ^{0}K tương ứng với áp suất tổng của hệ là 0,10 at).

b) Xác định ΔH^0_T của phản ứng.

Giải

a) Lập sơ đồ phản ứng phân ly:

	Br_2	$\Leftrightarrow$	2Br	Σn
Ban đầu:	1		0	1 (số mol khí)
Cân bằng:	$1-\alpha$		2α	$1+\alpha$ (α là mức độ phân ly hay mức độ biến đổi cân bằng).

Tính các áp suất riêng:

$$P_{Br_2} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}.P \quad ; \quad P_{Br} = \frac{2\alpha}{1+\alpha}.P$$

$$K_P = \frac{P_{Br}^2}{P_{Br_2}} = \frac{4.\alpha^2.P}{(1-\alpha).(1+\alpha)} = 0,255$$

Thay P = 0,10 vào:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = \frac{0,255}{0,4} = 0,64 \rightarrow \alpha^2 = 0,39 \rightarrow \alpha = 0,62.$$

b) $$\frac{d\ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^0}{R} \quad \ln\frac{K_{1600}}{K_{1400}} = -\frac{\Delta H^0}{R}\left(\frac{1}{1600} - \frac{1}{1400}\right) = \frac{\Delta H^0}{1,12.10^4.R};$$

$$\Delta H^0 = 1,12.10^4.R.\ln\frac{K_{1600}}{K_{1400}} = 1,12.10^4.4,575.\lg\frac{K_{1600}}{K_{1400}} =$$

$$= 1,12.10^4.4,575.0,925 = 4,74.10^6 \text{ Cal} = 47,4 \text{ kCal}$$

Bài số 13

Cho phản ứng sau:

$$A_R + 2B_K = AB_{2K}$$

Trong đó A là chất rắn tinh thể có áp suất hơi không đáng kể. Người ta đưa 1 mol khí B và 1 mol AB_2 vào bình chứa chất rắn A. Khi phản ứng đạt trạng thái cân bằng với $K_P = 5,92$ at^{-1}, người ta thu được 1,10 mol AB_2.

Hãy xác định áp suất khí tổng khi cân bằng.

Giải

$$A_R + 2B_K = AB_{2K}$$

Khi cân bằng:

- Số mol khí B là: $1 - 2\alpha$
- Số mol khí AB_2 là: $1 + \alpha$;

α là mức độ biến đổi cân bằng tính bằng phần mol

Vì $1 + \alpha = 1,10$ mol $\rightarrow$ $\alpha = 0,10$ mol.

Như vậy: $n_B = 1 - 2\alpha = 1 - 0,2 = 0,8$ mol.

Tổng số mol khí khi cân bằng là:

$$n_t = 1,10 + 0,8 = 1,90 \text{ mol.}$$

Tính các áp suất riêng phần:

$$P_B = \frac{n_B}{n_t}.P = \frac{0,8}{1,90}.P; \qquad P_{AB_2} = \frac{n_{AB_2}}{n_t}.P = \frac{1,10}{1,90}.P$$

$$K_P = \frac{P_{AB_2}}{P_B^2} = \frac{1,10.P}{1,90}.\frac{1,90^2}{0,8^2.P^2} = 5,92 \Rightarrow P = 0,55 \text{ at}$$

Chương 3

CÁC GIẢN ĐỒ ELLINGHAM

(Giản đồ năng lượng tự do)

3.1. MỞ ĐẦU

3.1.1. GIỚI THIỆU GIẢN ĐỒ ELLINGHAM

Các kim loại, trừ các kim loại quý (Ag, Au, Pt, Pd, Ir,...) rất ít gặp trong tự nhiên ở trạng thái đơn chất (kim loại tự nhiên). Các quặng thường là những hợp chất bị ôxi hóa (các ôxit, sunfua, sunfat, cacbonat, hologenua, nitrat...).

Trong luyện kim, việc chế tạo kim loại thường được thực hiện bằng cách khử ôxit, do đó cần hiểu rõ cân bằng tạo thành các ôxit khác nhau nhằm xác định các điều kiện nhiệt động chi phối các phản ứng có thể xảy ra với các chất khử khác nhau.

Mặt khác, quá trình ăn mòn các kim loại do sự ôxi hóa trong không khí cũng liên quan đến vấn đề này.

Từ 1944, lần đầu tiên ông Ellingham, sau nhiều xác định thực nghiệm quan hệ $\Delta G^0 - T$ của các quá trình ôxi hóa và sunfua hóa của nhiều kim loại, đã vẽ đồ thị quan hệ giữa năng lượng tự do tạo thành các hợp chất kim loại phụ thuộc vào nhiệt độ. Ông đã phát hiện ra quan hệ $\Delta G^0 - T$ gần như tuyến tính trong khoảng t^0 không có thay đổi trạng thái vật lý (chuyển pha) của các cấu tử, mặc dù về lý thuyết, quan hệ này là phi tuyến:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T} \Delta C_P.dT \qquad (3.1)$$

$$= \Delta H^0 + IT - \Delta a \ln T - \frac{\Delta b T^2}{2} - \frac{\Delta C}{2T}$$

hoặc $$\Delta G_T^0 = A + BT\lg T + CT$$

Theo Ellingham, có thể đưa ra quan hệ tuyến tính giữa ΔG_T^0 và T như sau:

$$\Delta G_T^0 = A + BT \qquad (3.2)$$

Về sau, quan hệ này cũng như giản đồ Ellingham được mở rộng ra cho hệ các halogenua, silicat, cacbonat.... Nó cho phép, một cách trực quan, biết ngay những kim loại nào tạo nên các hợp chất bền vững hơn so với các kim loại khác.

Giản đồ Ellingham có 3 đặc điểm chung sau đây:

a) Độ dốc của các đường thẳng là biến thiên entrôpi của phản ứng, bởi vì:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 \qquad (3.3)$$

$$d\,\frac{\Delta G_T^0}{dt} = -\Delta S_T^0$$

b) Đường quan hệ $\Delta G^0 - T$ là đường thẳng trong suốt khoảng nhiệt độ không có biến đổi pha (nóng chảy, sôi, chuyển pha...) đối với cả chất tham gia và chất tạo thành sau phản ứng. Khi có biến pha thì ΔS^0 thay đổi rõ rệt, nên độ dốc của đường thẳng sẽ thay đổi rõ rệt. Như vậy ở các điểm (nhiệt độ) biến pha, đường Ellingham sẽ có đột biến về độ dốc.

c) Giao điểm của đường Ellingham với trục tung tại hoành độ 0^0K chính là ΔH_T^0.

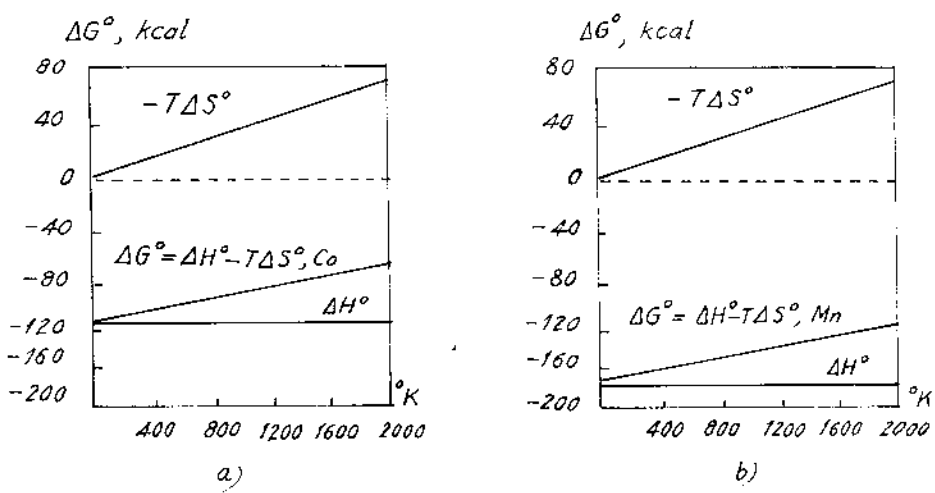
$$(\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 \text{ khi } T = 0)$$

Hãy xét ảnh hưởng của ΔH^0 và ΔG^0 tới giản đồ Ellingham. Giả thiết có hai phản ứng:

a) $2Co + O_2 = 2CoO$ với $\Delta G^0 = -111800 + 34{,}35\ T$, cal

b) $2Mn + O_2 = 2MnO$ với $\Delta G^0 = -183900 + 34{,}63\ T$, cal

Các đường Ellingham của phản ứng a) và b) được biểu diễn trên hình (3.1) sau:



Hình 3.1. Đồ thị minh họa ảnh hưởng của ΔH^0 đến ΔG^0 ôxi hóa kim loại, kiểu $2Me_R + O_2 = 2MeO_R$.

Trong trường hợp này, vì thực tế ΔS^0 của 2 phản ứng hầu như giống nhau nên giá trị ΔH^0 đã quyết định sự khác nhau của ΔG^0: trị số ΔH^0 càng âm thì ôxit càng bền vì ΔG^0 sinh thành chúng càng âm.

3.1.2. GIẢN ĐỒ ELLINGHAM ĐỐI VỚI ÔXIT KIM LOẠI

Phản ứng tổng quát tạo thành ôxit kim loại cũng tức là phản ứng ôxi hóa các kim loại có dạng sau:

$$\frac{2x}{y} Me_R + O_2 = \frac{2}{y} Me_xO_{yR} \qquad (3.4)$$

$$K = \frac{1}{P_{O_2}}$$

$$\Delta G^0 = -RT.\ln K = -RT\ln\frac{1}{P_{O_2}}$$

Vậy là $\Delta G^0 = RT\ln P_{O_2}$

Và vì thế mà giản đồ Ellingham của các ôxit kim loại có hệ tọa độ là $\Delta G^0_T = RT.\ln P_{O_2}$ và T. Ở đây P_{O_2} là áp suất riêng phần cân bằng của O_2 trong phản ứng ôxi hóa các kim loại.

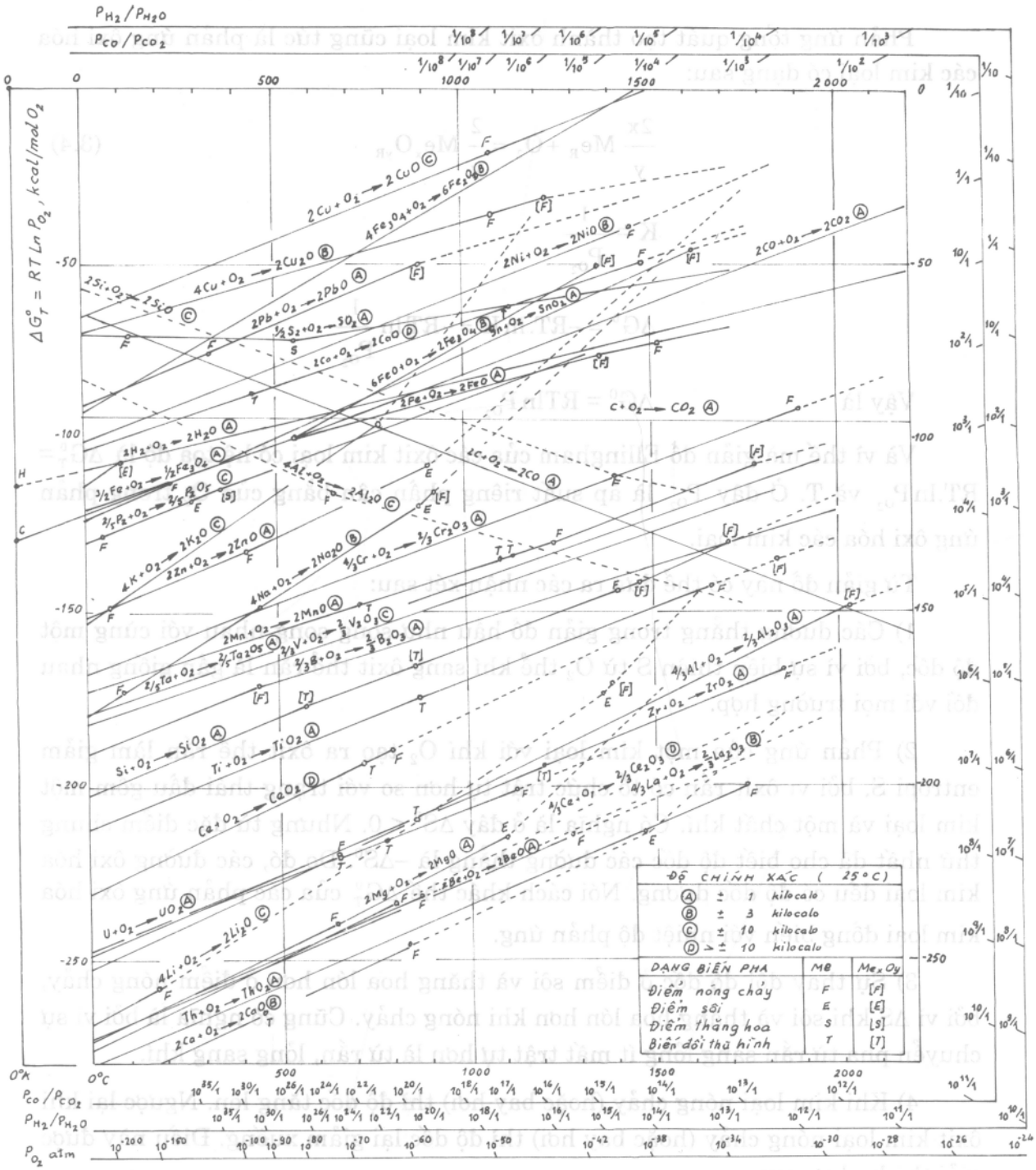
Từ giản đồ này có thể đưa ra các nhận xét sau:

1) Các đường thẳng trong giản đồ hầu như song song nhau với cùng một độ dốc, bởi vì sự biến thiên S từ O_2 thể khí sang ôxit thể rắn là gần giống nhau đối với mọi trường hợp.

2) Phản ứng của một kim loại với khí O_2 tạo ra ôxit thể rắn làm giảm entrôpi S, bởi vì ôxit rắn có tổ chức trật tự hơn so với trạng thái đầu gồm một kim loại và một chất khí. Có nghĩa là ở đây $\Delta S^0 < 0$. Nhưng từ đặc điểm chung thứ nhất đã cho biết độ dốc các đường thẳng là $-\Delta S^0$. Do đó, các đường ôxi hóa kim loại đều có độ dốc dương. Nói cách khác thế ΔG^0_T của các phản ứng ôxi hóa kim loại đồng biến với nhiệt độ phản ứng.

3) Sự thay đổi độ dốc ở điểm sôi và thăng hoa lớn hơn ở điểm nóng chảy, bởi vì ΔS khi sôi và thăng hoa lớn hơn khi nóng chảy. Cũng có nghĩa là bởi vì sự chuyển pha từ rắn sang lỏng ít mất trật tự hơn là từ rắn, lỏng sang khí.

4) Khi kim loại nóng chảy (hoặc bay hơi) thì độ dốc tăng lên. Ngược lại khi ôxit kim loại nóng chảy (hoặc bay hơi) thì độ dốc lại giảm xuống. Điều này được giải thích như sau:



Hình 3.2. Giản đồ Ellingham đối với các ôxit kim loại.

** Khi kim loại nóng chảy*

$$-\begin{cases} M_R + O_2 \rightarrow MO_2 & (1) \quad \text{với} \quad \Delta S_1^0 = -\Delta S_1 \text{ ; (S giảm)} \\ M_R \rightarrow M_L & (2) \quad \text{với} \quad \Delta S_2^0 = +\Delta S_2 \text{ ; (S tăng)} \end{cases}$$

$$M_L + O_2 \rightarrow MO_{2R} \quad (3) \text{ ;} \quad \Delta S_3^0 = -\Delta S_1 - \Delta S_2 \text{ ;} \qquad \Delta S_3^0 \text{ âm hơn } \Delta S_1^0$$

Độ dốc của đường (3) lớn hơn độ dốc của đường (1)

** Khi ôxit kim loại nóng chảy*:

$$+\begin{cases} M_R + O_2 \rightarrow MO_2 & (1) \quad \text{với} \quad \Delta S_1^0 = -\Delta S_1 \text{ ; (S giảm)} \\ MO_{2R} \rightarrow MO_{2L} & (2)' \quad \text{với} \quad \Delta S_2^0 = +\Delta S_2 \text{ ; (S tăng)} \end{cases}$$

$$M_R + O_2 \rightarrow MO_{2L} \quad (3)' \quad \text{với} \quad \Delta S_3^0 = -S_1 + S'_2 \text{ ;}$$

ΔS_3^0 ít âm hơn ΔS_1^0, do đó độ dốc của đường (3)' ít hơn độ dốc của đường (1).

5) Mọi kim loại nằm ở phía dưới, thuộc vùng ΔG^0 âm mới bị ôxi hóa tự phát thành ôxit, còn những kim loại ở vùng trên với ΔG^0 dương sẽ không bị ôxit hóa, ví dụ Au, hoặc Cu ở nhiệt độ trên 1500°C. Đường càng nằm phía dưới càng có ΔG^0 âm hơn, ôxit càng bền hơn.

6) Khi một đường thẳng chạm vào vùng $\Delta G^0 > 0$, thì từ nhiệt độ đó, kim loại tương ứng sẽ không bị ôxi hóa hoặc ôxit tạo thành ở vùng này sẽ không bền. Ví dụ phản ứng:

$$4\ Fe_3O_4 + O_2 = 6\ Fe_2O_3$$

Khi nhiệt độ vượt quá 1500°C sẽ không xảy ra, hoặc nếu đặt Fe_2O_3 ở nhiệt độ đó, nó sẽ bị phân ly thành ôxit sắt từ. Tương tự Ag_2O và HgO cũng bị phân ly thành kim loại khi nung nóng nhẹ.

7) Một ôxit chỉ bị hoàn nguyên bởi các kim loại có đường $\Delta G^0 - T$ nằm dưới đường ôxit này. Ví dụ ở 800°C, Cr_2O_3 có thể được hoàn nguyên bằng Al nhưng Al_2O_3 không thể được hoàn nguyên bởi Cr, bởi vì:

$$-\begin{cases} \frac{4}{3}Al + O_2 = \frac{2}{3}Al_2O_5 & \text{với} \quad \Delta G_{800}^0 = -212 \text{ kcal} \\ \frac{2}{3}Cr + O_2 = \frac{2}{3}Cr_2O_3 & \text{với} \quad \Delta G_{800}^0 = -133 \text{ kcal} \end{cases}$$

$$\frac{2}{3}Cr_2O_3 + \frac{4}{3}Al = \frac{2}{3}Al_2O_3 + \frac{4}{3}Cr \text{ ;} \qquad \Delta G_{800}^0 = -79 \text{ kcal}$$

8) ΔG^0 của một ôxit nào đó có thể lớn hơn ΔG^0 của một ôxit khác ở nhiệt độ thấp nhưng lại trở nên bé hơn ở nhiệt độ cao. Ví dụ MnO khi t < 220°C sẽ bị Na hoàn nguyên, nhưng khi t > 220°C thì ngược lại, Na_2O bị hoàn nguyên bởi Mn.

9) Đường thẳng $\Delta G^0 - T$ của phản ứng $C + O_2 = CO_2$ gần như song song với trục hoành, tức là có độ dốc xấp xỉ bằng 0, hay thực tế không có biến đổi về entrôpi ($\Delta S^0 \approx 0$). Điều này được giải thích bởi thực tế có thể xem trong quá trình phản ứng, không có sự thay đổi thể tích (1 mol CO_2 sinh ra từ 1 mol O_2, trong điều kiện chuẩn đều là 22,4 lít), và entrôpi của C rắn có thể bỏ qua.

10) Đường Ellingham của phản ứng $2C + O_2 = 2CO$ lại có độ dốc âm (dốc xuống). Ở đây $\Delta S^0 > 0$, bởi vì trong đó có sự tăng mạnh thể tích khí (1 mol O_2 sinh ra 2 mol CO), hệ tăng độ mất trật tự và entrôpi tăng lên nhiều. Trong trường hợp này, ΔG^0 trở nên âm hơn khi tăng nhiệt độ, tức là ΔG^0 nghịch biến với nhiệt độ (điều này hoàn toàn ngược lại với đường ôxi hóa kim loại).

Đặc điểm dốc xuống của đường Ellingham của phản ứng ôxi hóa cacbon tạo thành CO có tầm quan trọng trong hỏa luyện kim. Nó làm cho tất cả các đường Ellingham của các Me – Me_xO_y đều cắt đường Ellingham của C - CO ở một nhiệt độ cao thích hợp. Điều đó có nghĩa là C có thể hoàn nguyên tất cả ôxit kim loại ở nhiệt độ cao. Một cách lý thuyết, ngay cả Al_2O_3 cũng bị C hoàn nguyên ở nhiệt độ trên 2000°C (điều này đúng về lý thuyết nhiệt động học, thực tế thì ở nhiệt độ cao này, sẽ tạo thành Al_2O_3 dễ bay hơi và cacbit nhôm, còn nhôm kim loại rất khó thu được ở dạng sạch).

11) Ôxit cacbon CO có thể hoàn nguyên các ôxit kim loại có đường Ellingham nằm phía trên đường $2CO + O_2 = 2CO_2$.

Ví dụ, ở 700°C, NiO có thể được hoàn nguyên bởi CO:

$$-\left|\begin{array}{ll} 2CO + O_2 = 2CO_2 & \text{với } \Delta G^0 = -95 \text{ kcal} \\ 2Ni + O_2 = 2NiO & \text{với } \Delta G^0 = -75 \text{ kcal} \end{array}\right.$$

$$2CO + 2NiO = 2Ni + 2CO_2 \quad \text{với } \Delta G^0 = -20 \text{ kcal}$$

hay $$CO + NiO = Ni + CO_2 \quad \text{với } \Delta G^0 = -10 \text{ kcal.}$$

Như vậy, với ΔG^0 ở 700°C bằng -10 kcal, phản ứng hoàn nguyên NiO bằng CO sẽ tự tiến hành một cách dễ dàng.

12) Một ôxit kim loại có đường Ellingham nằm phía trên đường $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ đều bị hoàn nguyên bởi khí H_2.

Ví dụ ở 700°C, phản ứng hoàn nguyên CoO bằng H_2 sẽ dễ dàng tự tiến hành với trị số ΔG^0 của nó bằng –8,5 kcal:

$$-\left|\begin{array}{ll} 2H_2 + O_2 = 2H_2O & \text{với } \Delta G^0 = -92 \text{ kcal} \\ 2Co + O_2 = 2CoO & \text{với } \Delta G^0 = -75 \text{ kcal} \end{array}\right.$$

$$2H_2 + 2CoO = 2Co + 2H_2O \quad \text{với } \Delta G^0 = -17 \text{ kcal}$$

hay $H_2 + CoO = Co + H_2O$ với $\Delta G^0 = -8{,}5$ kcal.

3.1.3. GIẢN ĐỒ ELLINGHAM CỦA CÁC CLORUA KIM LOẠI

So sánh với các ôxit tương ứng, các clorua kim loại đều có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn và khả năng bay hơi lớn hơn. Sự tạo thành các clorua kim loại và hoàn nguyên chúng thành kim loại là những vấn đề quan trọng trong luyện kim hóa học (extrative metallurgy). Hình 3.3 đưa ra giản đồ Ellingham của các clorua kim loại.

$$\frac{2x}{y} Me + Cl_2 = \frac{2}{y} Me_xCl_y \qquad (3.5)$$

$$K_P = \frac{1}{P_{Cl_2}}$$

$$\Delta G_T^0 = RTlnK_P = RTlnP_{Cl_2}$$

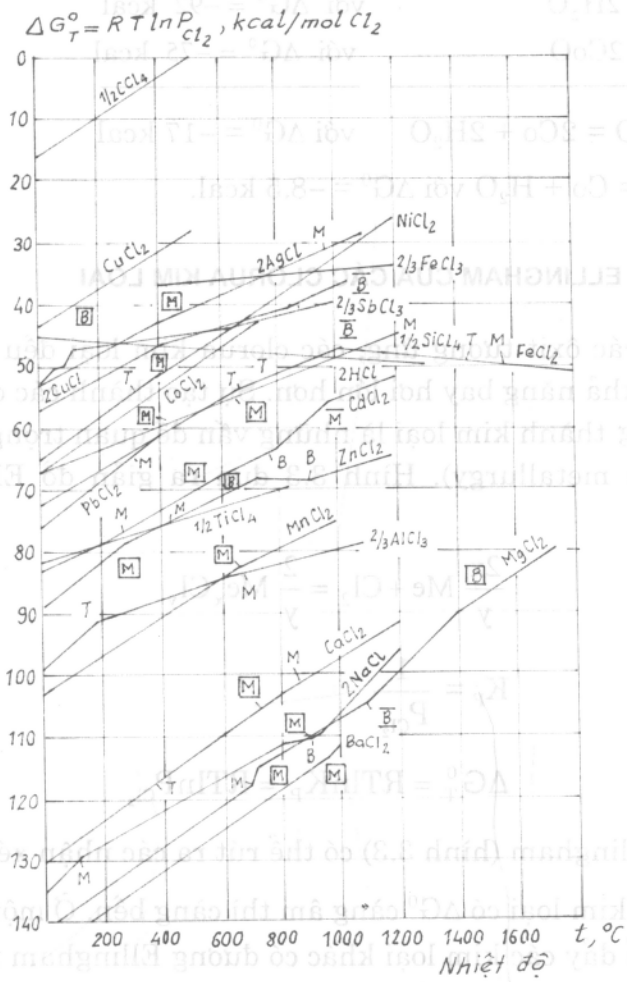
Từ giản đồ Ellingham (hình 3.3) có thể rút ra các nhận xét sau đây:

1) Các clorua kim loại có ΔG^0 càng âm thì càng bền. Ở một nhiệt độ nào đó, một kim loại có thể đẩy các kim loại khác có đường Ellingham nằm phía trên nó ra khỏi các clorua của chúng. Các clorua kim loại kém bền nhất là clorua vàng và thủy ngân. Các clorua bền nhất là các clorua của kim loại kiềm và kiềm thổ. Vì vậy các kim loại kiềm và kiềm thổ đã được dùng rộng rãi để hoàn nguyên các clorua kim loại thành kim loại như UCl_4, $ZrCl_4$, $TiCl_4$.

2) Clorua của một kim loại kém bền hơn ôxit của nó. Bởi vì theo giản đồ Ellingham thì khoảng biến thiên ΔG^0 của các clorua là từ 0 đến −140 kcal, trong khi khoảng biến thiên ΔG^0 của các ôxit là từ 0 đến −250 kcal.

3) Các đường Ellingham cắt nhau, có nghĩa là khi thay đổi nhiệt độ thì tương quan về độ bền của các clorua kim loại sẽ thay đổi. Ở nhiệt độ thấp, một kim loại nào đó có thể hoàn nguyên một clorua kim loại Me^*, nhưng đến nhiệt độ cao, clorua của nó lại được hoàn nguyên bởi kim loại Me^* này.

4) Tương tự các ôxit kim loại, khi có biến pha thì các đường Ellingham của các clorua kim loại sẽ có thay đổi rõ rệt về độ dốc tại các điểm biến pha. Nếu kim loại biến pha thì độ dốc tăng, còn nếu clorua kim loại biến pha thì độ dốc lại giảm.



Hình 3.3. Giản đồ năng lượng tự do - nhiệt độ của các clorua kim loại - Giản đồ Ellingham của các clorua kim loại (Kellogg 1951).

5) Nếu đường Ellingham của các clorua kim loại nằm phía trên đường Ellingham của phản ứng tạo HCl ($Cl_2 + H_2 = 2HCl$) thì các clorua kim loại này sẽ bị hoàn nguyên bởi khí H_2:

$$-\left|\begin{array}{lll} H_2 + Cl_2 = 2HCl & (1) & \text{với } \Delta G_1^0 \text{ là một số âm } -\Delta G_1^0 \\ Me + Cl_2 = MeCl_2 & (2) & \text{với } \Delta G_2^0 \text{ là một số âm } -\Delta G_2^0 \end{array}\right.$$

$$H_2 + MeCl_2 = Me + 2HCl \ (3), \quad \text{với } \Delta G_3^0 = -\Delta G_1^0 - \left(-\Delta G_2^0\right)$$

$$\text{với } \Delta G_3^0 = -\Delta G_1^0 + \Delta G_2^0$$

Nhưng vì $\left|\Delta G_1^0\right| > \left|\Delta G_2^0\right|$ (do đường $MeCl_2$ nằm phía trên đường HCl) nên $\Delta G_3^0 < 0$, nghĩa là phản ứng (3) tự xảy ra và $MeCl_2$ được hoàn nguyên thành kim loại nhờ H_2.

6) Ngược lại, một kim loại có đường Ellingham nằm phía dưới đường Ellingham của phản ứng tạo HCl thì nó sẽ bị clorua hóa bởi HCl:

$$
\begin{array}{rll}
- & Me + Cl_2 = MeCl_2 \quad (1) & \text{với } \Delta G_1^0 = -\Delta G_1^0 \\
 & H_2 + Cl_2 = 2HCl \quad (2) & \text{với } \Delta G_2^0 = -\Delta G_2^0 \\
\hline
 & Me + 2HCl = MeCl_2 + H_2 \ (3), & \text{với } \Delta G_3^0 = -\Delta G_1^0 + \Delta G_2^0
\end{array}
$$

Nhưng do $|\Delta G_1^0| > |\Delta G_2^0|$ nên $\Delta G_3^0 < 0$, và phản ứng (3) sẽ tự xảy ra với sự clorua hóa Me bởi HCl.

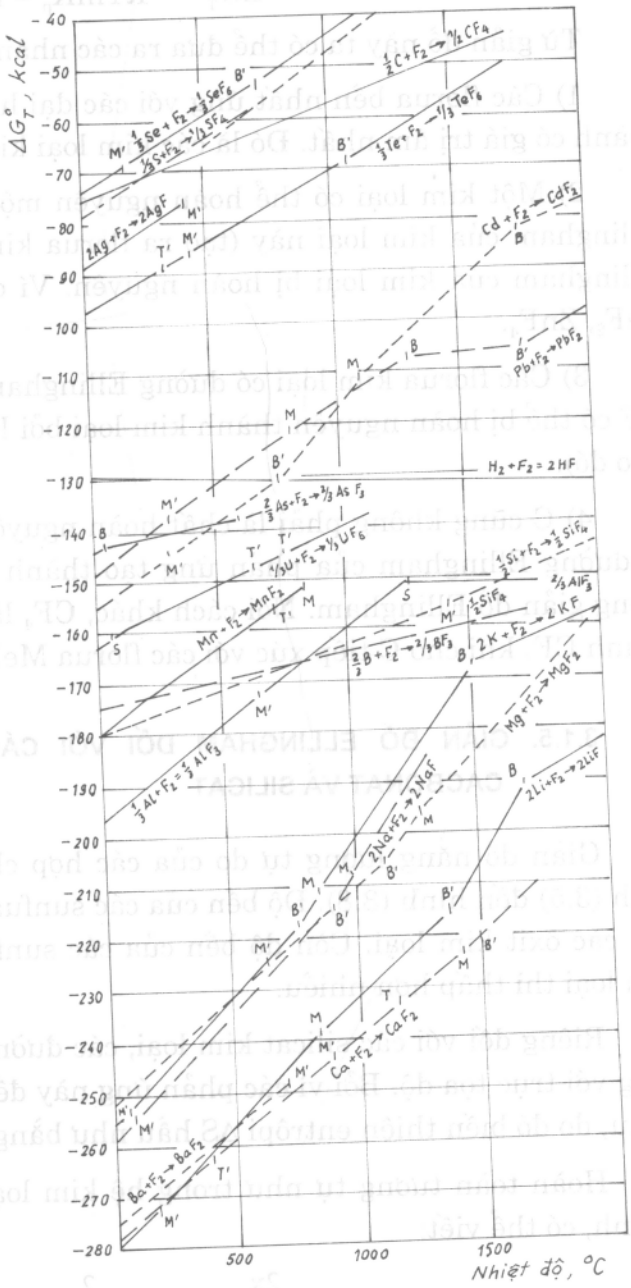
7) Trong khi C là chất hoàn nguyên vạn năng đối với các ôxit kim loại thì nó lại không thể hoàn nguyên được các clorua kim loại. Đó là vì đường Ellingham của C:

$$\frac{1}{2}C + Cl_2 = \frac{1}{2}CCl_4$$

nằm ở vị trí cao nhất trên giản đồ Ellingham của các clorua kim loại. Nói cách khác là cacbon clorua (clorofooc) kém bền nhất do cacbon có ái lực đối với clo thấp đến mức mà ΔG_{st}^0 của CCl_4 ở 475°C bằng 0 và CCl_4 bị phân ly thành C và Cl_2 ở nhiệt độ lớn hơn 475°C này.

3.1.4. GIẢN ĐỒ ELLINGHAM CỦA CÁC FLORUA KIM LOẠI

Các hợp chất florua kim loại ít hút ẩm hơn các clorua kim loại. Chúng có thể được điều chế ở dạng sạch bằng phương pháp ướt (thủy) hay



Hình 3.4. Giản đồ Ellingham đối với các florua kim loại (Kellogg 1951).

khô (hỏa–nhiệt). Chúng được dùng rộng rãi để sản xuất các kim loại. Hình 3.4 mô tả giản đồ Ellingham đối với các florua kim loại.

$$\frac{2x}{y}Me + F_2 = \frac{2}{y}Me_xF_y \qquad (3.6)$$

$$K_P = \frac{1}{pF_2}$$

$$\Delta G_T^0 = -RT\ln K_p = RT\ln P_{F_2}$$

Từ giản đồ này ta có thể đưa ra các nhận xét sau:

1) Các florua bền nhất ứng với các đại lượng thế đẳng nhiệt, đẳng áp sinh thành có giá trị âm nhất. Đó là các kim loại kiềm hay kiềm thổ.

2) Một kim loại có thể hoàn nguyên một florua kim loại khác nếu đường Ellingham của kim loại này (tạo ra florua kim loại này) nằm phía dưới đường Ellingham của kim loại bị hoàn nguyên. Ví dụ, Mg có thể hoàn nguyên TiF_4, BeF_2, ZnF_4.

3) Các florua kim loại có đường Ellingham nằm trên đường Ellingham của HF có thể bị hoàn nguyên thành kim loại bởi H_2 (để tạo thành HF bền hơn MeF nào đó).

4) C cũng không phải là chất hoàn nguyên đối với các florua kim loại. Bởi vì đường Ellingham của phản ứng tạo thành CF_4 từ C và F_2 nằm ở vị trí cao trong giản đồ Ellingham. Nói cách khác, CF_4 là chất không bền nên rất khó tạo thành CF_4 khi cho C tiếp xúc với các florua MeF.

3.1.5. GIẢN ĐỒ ELLINGHAM ĐỐI VỚI CÁC HỢP CHẤT SUNFUA, SUNFAT, CACBONAT VÀ SILICAT

Giản đồ năng lượng tự do của các hợp chất này được giới thiệu trên các hình (3.5) đến hình (3.8). Độ bền của các sunfua kim loại cũng gần giống độ bền của các ôxit kim loại. Còn độ bền của các sunfat, cacbonat và silicat và silicat kim loại thì thấp hơn nhiều.

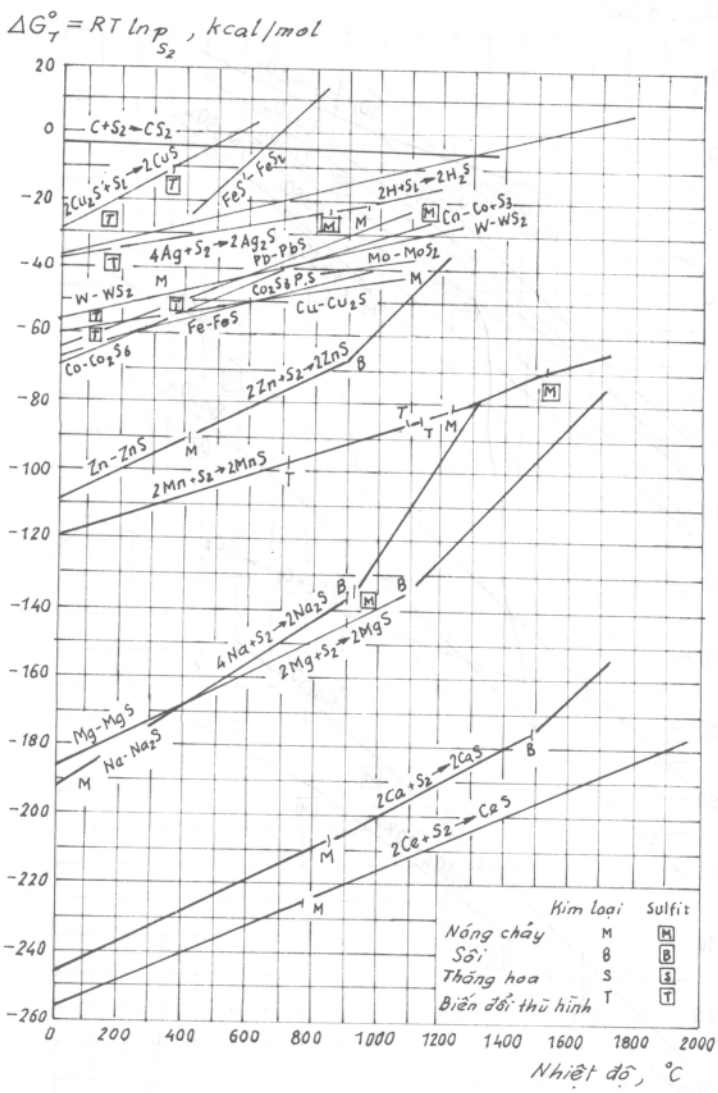
Riêng đối với các silicat kim loại, các đường Ellingham hầu như nằm song song với trục tọa độ. Bởi vì các phản ứng này đều do các cấu tử rắn tác dụng với nhau, do đó biến thiên entrôpi ΔS hầu như bằng không (độ dốc bằng không).

Hoàn toàn tương tự như trong hệ kim loại - ôxi, trong hệ kim loại – lưu huỳnh, có thể viết:

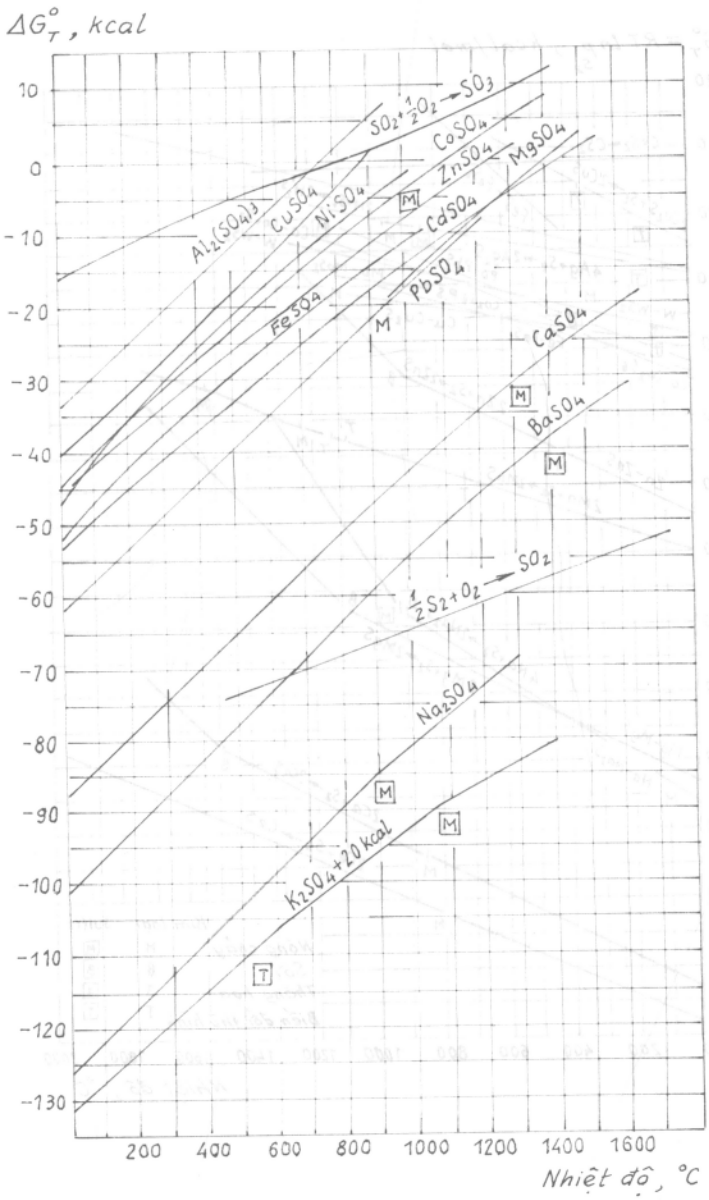
$$\frac{2x}{y}Me + S_2 = \frac{2}{y}Me_xO_y \qquad (3.7)$$

với $$K_p = \frac{1}{P_{S_2}}$$

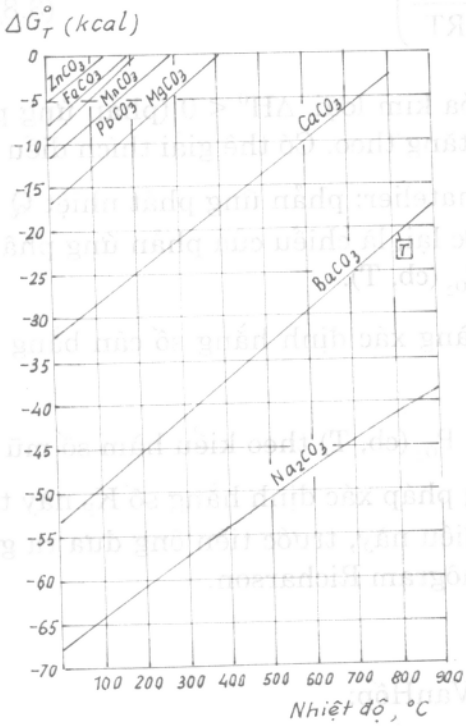
và $$\Delta G_T^0 = -RT\ln K_p = RT\ln P_{S_2}$$



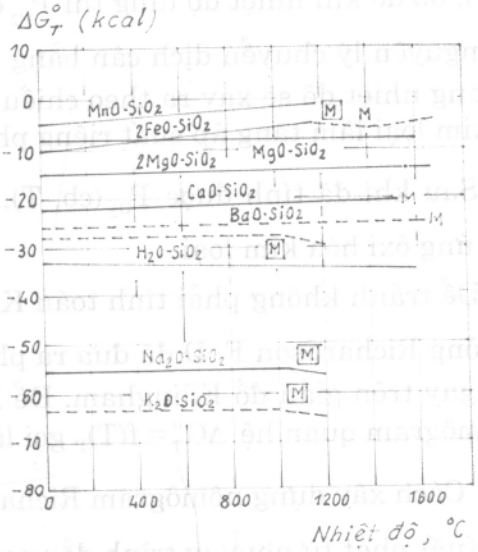
Hình 3.5. Giản đồ Ellingham đối với các sunfua kim loại (Osborn, 1950).



Hình 3.6. Giản đồ năng lượng tự do của các sunfat kim loại (Osborn, 1950).



Hình 3.7. Giản đồ năng lượng tự do của hợp chất cacbonat kim loại (Osborn, 1950).



Hình 3.8. Giản đồ năng lượng tự do của hợp chất silicat kim loại (Richarson, 1948).

3.2. ỨNG DỤNG GIẢN ĐỒ ELLINGHAM

3.2.1. XÁC ĐỊNH HẰNG SỐ CÂN BẰNG CỦA PHẢN ỨNG ÔXI HÓA KIM LOẠI

Bằng phương pháp giải tích, người ta có thể tính hằng số cân bằng của phản ứng ôxi hóa kim loại (phản ứng 3.4) xuất phát từ quan hệ sau:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 = -RT.\ln K_P = RT.\ln P_{O_2}(cb, T)$$

Bởi vì: $$K_P = \frac{1}{P_{O_2}(cb,T)}$$

Từ đó suy ra: $$\ln K_P = -\frac{\Delta H_T^0}{RT} + \frac{\Delta S_T^0}{R} = -\ln P_{O_2}\ (cb, T)$$

Hay: $$P_{O_2}(cb,T) = \exp.\left(\frac{\Delta H_T^0}{RT}\right)\exp\left(\frac{-\Delta S_T^0}{R}\right)$$

$$P_{O_2}(cb, T) = const.\exp\left(\frac{\Delta H_T^0}{RT}\right) \quad (3.8)$$

Nhận xét: Vì đối với phản ứng ôxi hóa kim loại, $\Delta H^0 < 0$ (phản ứng phát nhiệt), do đó khi nhiệt độ tăng thì P_{O_2} cũng tăng theo. Có thể giải thích điều này theo nguyên lý chuyển dịch cân bằng Le Chatelier: phản ứng phát nhiệt Q > 0, khi tăng nhiệt độ sẽ xảy ra theo chiều ngược lại, là chiều của phản ứng phân ly ôxit kim loại làm tăng áp suất riêng phần P_{O_2} (cb, T).

Sau khi đã tính được P_{O_2} (cb, T), dễ dàng xác định hằng số cân bằng của phản ứng ôxi hóa kim loại.

Để tránh không phải tính toán K_P hay P_{O_2} (cb, T) theo kiểu hàm số mũ nói trên, ông Richardson F. D đã đưa ra phương pháp xác định hằng số K_P này trực tiếp ngay trên giản đồ Ellingham. Để làm điều này, trước tiên ông đưa ra giản đồ nõmôgram quan hệ $\Delta G_T^0 = f(T)_P$ gọi là nômôgram Richarson.

- Cách xây dựng nômôgram Richarson:

Xuất phát từ phương trình đẳng nhiệt VanHốp:

$$\Delta G_T^0 = -RTlnK_P \quad (3.9)$$

Vì ở đây $K_P = \frac{1}{P_{O_2}(cb, T)}$ nên có thể viết $\Delta G_T^0 = RTln\,P_{O_2}$ (cb, T).

Bây giờ nếu giữ áp suất riêng phần cân bằng của ôxi (P_{O_2} cb, T) ở một trị số không đổi P nào đó, thì ΔG_T^0 sẽ phụ thuộc tuyến tính vào nhiệt độ theo quan hệ:

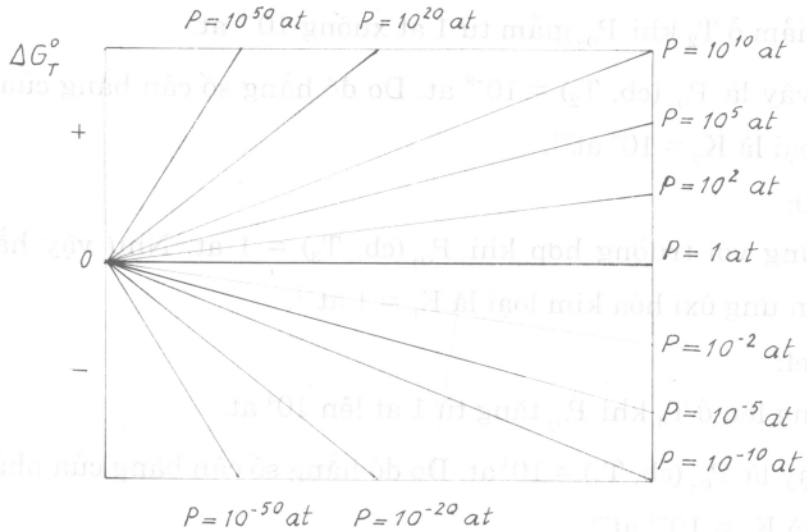
$$\Delta G_T^0 = RlnP.T = const.T \quad (3.10)$$

Như vậy ΔG_T^0 sẽ là độ giảm năng lượng tự do khi giảm áp đẳng nhiệt 1 mol O_2 từ 1 at xuống P_{O_2} (cb, T) ở nhiệt độ T hoặc sẽ là độ tăng năng lượng tự do khi tăng áp đẳng nhiệt 1 mol O_2 từ 1 at lên áp suất P_{O_2} (cb, T).

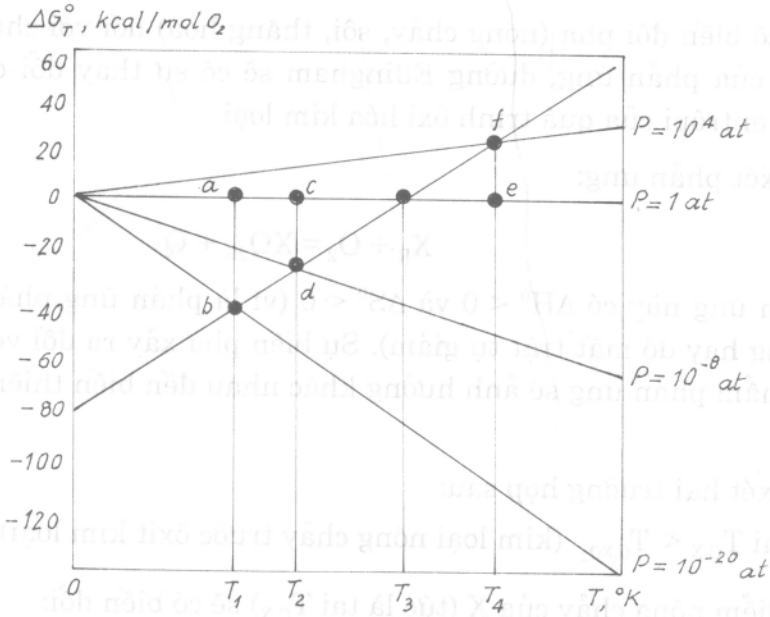
Khi P = const, thì độ dốc đường ΔG_T^0 – T sẽ là RlnP. Với P < 1 at ; $\Delta G_T^0 < 0$, độ dốc âm, khi đó ΔG_T^0 nghịch biến theo T. Nếu P > 1 at thì $\Delta G_T^0 > 0$, độ dốc dương, khi đó ΔG_T^0 đồng biến theo T. Khi P = 1 thì $\Delta G_T^0 = 0$.

Vậy nômôgram Richarson $\Delta G_T^0 = f(T)_P$ là một họ đường thẳng xuất phát từ gốc 0 (0^0K, 1 at), tạo thành hình rẻ quạt đồng biến với T (nếu P > 1at) và nghịch biến với T (nếu P < 1 at) như hình (3.9).

Bây giờ, để có thể xác định ngay trên giản đồ Ellingham trị số P_{O_2} (cb, T), người ta vẽ chồng các đường Ellingham lên nomogram Richarson.



Hình 3.9. Nomogram Richarson (ΔG^0 = T) của 1 mol khí lý tưởng giữa trạng thái (P, T) và (1 at, T), ứng với quan hệ đường thẳng ΔG_T^0 = RlnP.T.



Hình 3.10. Vẽ chồng đường Ellingham bdf lên nomogram Richarson.

- Ở T_1, ΔG^0 = ab:

ΔG^0 giảm ở T_1 khi P_{O_2} giảm từ 1 at xuống 10^{-20} at. Như vậy là P_{O_2} (cb, T_1) = 10^{-20} at. Do đó hằng số cân bằng của phản ứng ôxi hóa kim loại, theo phản ứng tổng quát (1) là $K_p = \dfrac{1}{P_{O_2}(cb, T)} = 10^{20}\ at^{-1}$

- Ở T_2, ΔG^0 = cd:

ΔG^0 giảm ở T_2 khi P_{O_2} giảm từ 1 at xuống 10^{-8} at.

Như vậy là P_{O_2} (cb, T_2) = 10^{-8} at. Do đó hằng số cân bằng của phản ứng ôxi hóa kim loại là $K_p = 10^8$ at^{-1}.

- Ở T_3, $\Delta G^0 = 0$:

Tương ứng với trường hợp khi P_{O_2} (cb, T_3) = 1 at. Như vậy hằng số cân bằng của phản ứng ôxi hóa kim loại là $K_p = 1$ at^{-1}.

- Ở T_4, ΔG^0 = ef:

ΔG^0 tăng lên ở T_4 khi P_{O_2} tăng từ 1 at lên 10^4 at.

Như vậy là P_{O_2} (cb, T_4) = 10^4 at. Do đó hằng số cân bằng của phản ứng ôxi hóa kim loại là $K_p = 10^{-4}$ at^{-1}.

3.2.2. ĐƯỜNG ELLINGHAM XÁC ĐỊNH SỰ BIẾN ĐỔI PHA

Khi có biến đổi pha (nóng chảy, sôi, thăng hoa) đối với chất tham gia hay sản phẩm của phản ứng, đường Ellingham sẽ có sự thay đổi độ dốc rõ rệt do biến thiên entrôpi của quá trình ôxi hóa kim loại.

Hãy xét phản ứng:

$$X_R + O_2 = XO_{2R} + Q \qquad (3.11)$$

Phản ứng này có $\Delta H^0 < 0$ và $\Delta S^0 < 0$ (vì là phản ứng phát nhiệt và có độ trật tự tăng hay độ mất trật tự giảm). Sự biến pha xảy ra đối với chất tham gia hay sản phẩm phản ứng sẽ ảnh hưởng khác nhau đến biến thiên entrôpi ΔS của phản ứng.

Hãy xét hai trường hợp sau:

a) Khi $T_{C,X} < T_{C,XO_2}$ (kim loại nóng chảy trước ôxit kim loại).

Tại điểm nóng chảy của X (tức là tại $T_{C,X}$) sẽ có biến đổi:

$$X_R = X_L \qquad (3.12)$$

ứng với ẩn nhiệt nóng chảy $\Delta H^0_{C,X}$ và biến thiên entrôpi $\Delta S^0_{C,X}$

Có thể biểu diễn quá trình như sau:

$$-\left|\begin{array}{lll} X_R + O_2 = XO_{2R} & (3.11) & \text{với } \Delta H^0_{3.11}, \Delta S^0_{3.11} \\ X_R = X_L & (3.12) & \text{với } \Delta H^0_{3.12}, \Delta S^0_{3.12} \end{array}\right.$$

$$X_L + O_2 = XO_{2R} \qquad (3.13)$$

Vì (3.13) = (3.11)-(3.12) nên $\Delta H^0_{3.13} = \Delta H^0_{3.11} - \Delta H^0_{3.12}$ và $\Delta S^0_{3.13} = \Delta S^0_{3.11} - \Delta S^0_{3.12}$.

Do quá trình nóng chảy kim loại (3.12) là quá trình thu nhiệt (Q < 0) và tăng độ mất trật tự $\Delta S > 0$ nên $\Delta H^0_{3.12} > 0$ và $\Delta S^0_{3.12} > 0$. Kết kết quả cuối cùng là $\Delta H^0_{3.13}$ sẽ âm hơn $\Delta H^0_{3.11}$ và $\Delta S^0_{3.13}$ cũng sẽ âm hơn $\Delta S^0_{3.11}$, dẫn đến hệ quả là đường Ellingham của phản ứng ôxit hóa X_L thành XO_{2R} sẽ dốc hơn đường ôxi hóa X_R thành XO_{2R}, tức là đường Ellingham của quá trình $X_R + O_2 = XO_{2R}$ sẽ dốc lên trên tại điểm $T_{C,X}$ (hình 3.11).

b) Khi $T_{C,XO_2} < T_{C,X}$ (ôxit kim loại nóng chảy trước kim loại).

Ở nhiệt độ T_{C,XO_2} sẽ có phản ứng:

$$XO_{2R} = XO_{2L} \qquad (3.14)$$

ứng với ẩn nhiệt nóng chảy $\Delta H^0_{C,XO_2}$ và biến thiên entrôpi $\Delta S^0_{C,XO_2}$

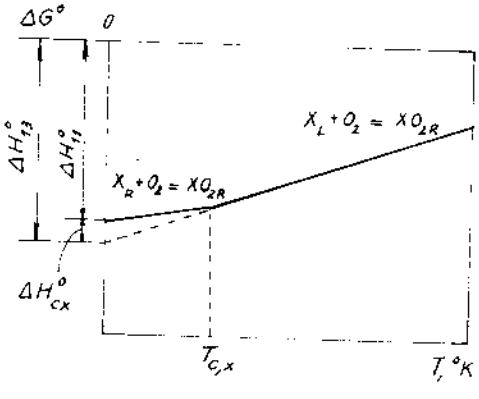
Tương tự trường hợp trên, phản ứng tổng sẽ là:

$$+\left|\begin{array}{ll} X_R + O_2 = XO_{2R} & (3.11) \\ XO_{2R} = XO_{2L} & (3.14) \end{array}\right. \qquad \begin{array}{l} \text{với } \Delta H^0_{3.11},\ \Delta S^0_{3.11} \\ \text{với } \Delta H^0_{3.14} \text{ và } \Delta S^0_{3.14} \end{array}$$

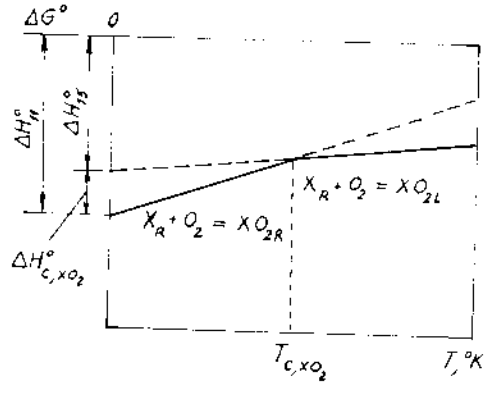
$$X_R + O_2 = XO_{2L} \qquad (3.15)$$

Vì (3.15) = (3.11) + (3.14) nên $\Delta H^0_{3.15} = \Delta H^0_{3.11} + \Delta H^0_{3.14}$ và $\Delta S^0_{3.15} = \Delta S^0_{3.11} + \Delta S^0_{3.14}$.

Do quá trình nóng chảy ôxit kim loại (3.14) là quá trình thu nhiệt và tăng độ mất trật tự nên $\Delta H^0_{3.14} > 0$ và $\Delta S^0_{3.14} > 0$. Vì vậy $\Delta H^0_{3.15}$ ít âm hơn $\Delta H^0_{3.11}$ và $\Delta S^0_{3.15}$ cũng ít âm hơn $\Delta H^0_{3.11}$. Có nghĩa là độ dốc của đường (3.15) sẽ thấp hơn độ dốc của đường (3.11) hay tại T_{C,XO_2} đường (3.11) sẽ "dốc xuống" (hình 3.12).

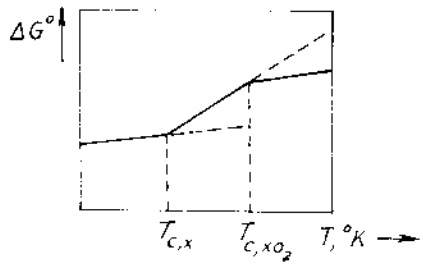


Hình 3.11.

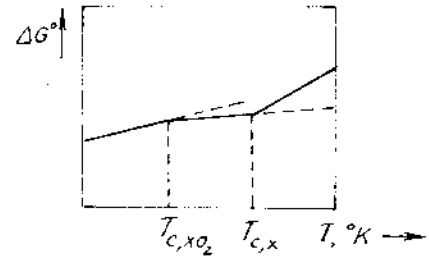


Hình 3.12.

Như vậy sự biến đổi pha (nóng chảy) được thể hiện trên giản đồ Ellingham qua 2 hình vẽ sau (hình 3.13 và 3.14).



Hình 3.13. Khi kim loại nóng chảy trước.



Hình 3.14. Khi ôxit kim loại nóng chảy trước.

Hành vi của sự sôi và thăng hoa kim loại hay ôxit kim loại cũng ảnh hưởng đến các đường Ellingham ôxi hóa kim loại tương tự như hành vi của sự nóng chảy này.

Ví dụ 1:

Cu là kim loại có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn so với ôxit hóa trị thấp nhất của nó là Cu_2O. Đo áp suất ôxi cân bằng với Cu rắn và Cu_2O rắn trong khoảng nhiệt độ ổn định của Cu rắn và áp suất ôxi cân bằng với Cu lỏng và Cu_2O rắn trong khoảng nhiệt độ ổn định của Cu lỏng, được kết quả như sau:

$$\Delta G^0 = -81000 - 7{,}84.T.\lg T + 59{,}0.T, \text{ cal}$$

cho phản ứng sau:

$$4Cu_R + O_2 = 2Cu_2O_R \; ; (298^0K - T_{C,Cu}) \qquad (1)$$

và $\Delta G^0 = -93400 - 7{,}84\ T.\lg T + 68{,}2.T$, cal,

cho phản ứng sau:

$$4Cu_L + O_2 = 2Cu_2O_R \; ; (T_{C,Cu} - 1503^0K) \qquad (2)$$

Hãy vẽ giản đồ Ellingham của quá trình ôxi hóa đồng từ 298^0K đến 1503^0K.

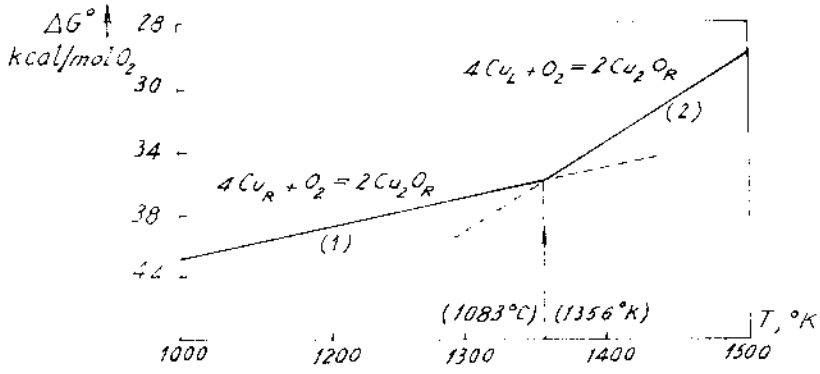
Hai đường (1) và (2) cắt nhau tại 1356^0K (1083°C) là nhiệt độ nóng chảy của Cu.

Vì phản ứng chảy lỏng đồng:

$$4Cu_R = 4Cu_L \qquad (3)$$

là hiệu của phản ứng (1) và (2), nên:

$$\Delta G_3^0 = \Delta G_{C,Cu}^0 = \Delta G_1^0 - \Delta G_2^0$$



Hình 3.15. Giản đồ Ellingham của quá trình ôxi hóa đồng.

Sau khi thay số vào sẽ được:

$$\Delta G^0_{C,Cu} = 12400 - 9,2.T, \text{ cal}$$

Nếu tính cho 1 mol Cu thì được:

$$\Delta G^0_{C,Cu} = 3100 - 2,3.T, \text{ cal}$$

trong đó: $\Delta G^0_{C,Cu} = 3100$ cal/mol và $\Delta S^0_{C,Cu} = 2,3$ cal/mol.độ.

Như vậy, ở nhiệt độ $t^0_{C,Cu}$, giản đồ Ellingham đối với sự ôxi hóa Cu sẽ có độ dốc tăng lên 2,3 đơn vị entrôpi (cal/mol.độ).

Ví dụ 2:

Vì $FeCl_2$ sôi ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ chảy lỏng của Fe nên giản đồ Ellingham đối với quá trình clorua hóa Fe sẽ có 2 điểm ngoặt xuống (giảm độ dốc) tương ứng với nhiệt độ nóng chảy t_C và nhiệt độ sôi t_S của $FeCl_2$.

Cho biết: $$Fe_R + Cl_2 = FeCl_{2R} \quad (4)$$

với $\Delta G^0_4 = -82770 - 6,98.T.\lg T + 50,84.T$, cal

(trong khoảng $298^0K - T_{C,FeCl_2} = 969^0K$).

và phản ứng:

$$Fe_R + Cl_2 + FeCl_{2L} \quad (5)$$

với $\Delta G^0_5 = -68450 + 15,22.T$, cal

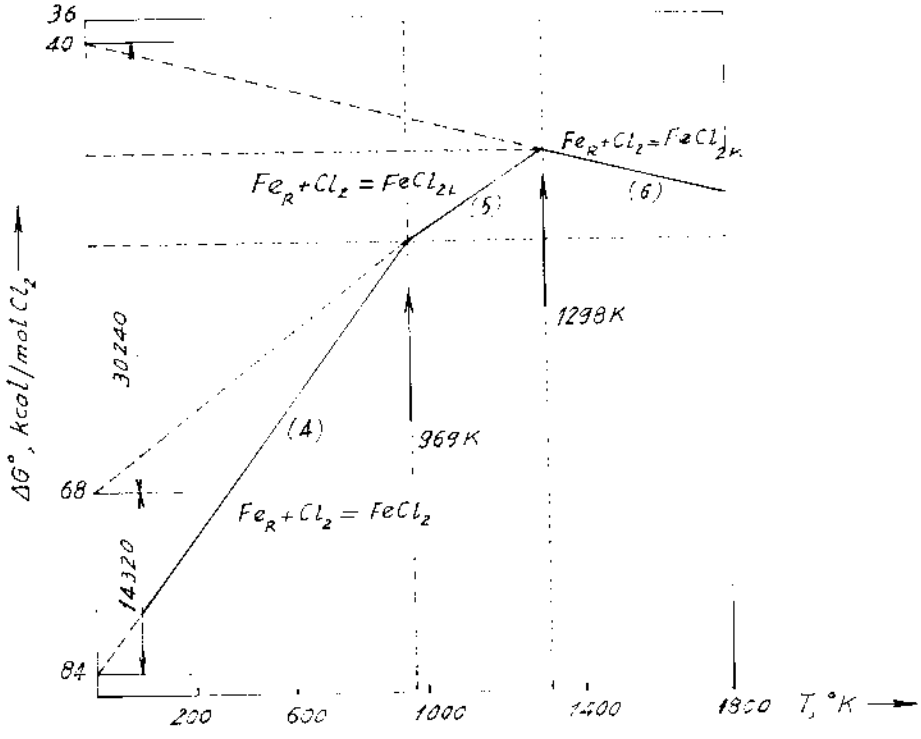
(trong khoảng $T_{C,FeCl_2} - T_{S,FeCl_2} = 1298^0K$)

cùng phản ứng: $$Fe_R + Cl_2 = FeCl_{2K} \quad (6)$$

với $\Delta G_6^0 = -38210 + 23.T.\lg T - 89,65\ T$, cal

(trong khoảng $T_{S,FeCl_2} - T_{C,Fe} = 1812\ ^0K$).

Hãy biểu diễn các đường Ellingham trên và tính $\Delta H^0_{C,FeCl_2}$ và $\Delta H^0_{S,FeCl_2}$.



Hình 3.16. Giản đồ Ellingham của quá trình clorua hóa Fe.

Cách vẽ các đường Ellingham trong trường hợp này là xác định 2 điểm: một điểm là tại T = 0 và một điểm là $T = T_C$ hay $T = T_S$ của $FeCl_2$.

3.2.3. NGHIÊN CỨU CÁC PHẢN ỨNG CHÁY CACBON

Cacbon khi cháy tạo thành hai ôxit là CO_2 và CO tương ứng với các phản ứng sau:

$$C_{gr} + O_2 = CO_2 \quad (1)$$

với $\Delta G_1^0 = -94200 - 0,20.T$, cal

$$2C_{gr} + O_2 = 2CO \quad (2)$$

với $\Delta G_2^0 = -53400 - 41,91.T$, cal

Cộng đại số 2 phản ứng này (lấy 2 lần (1) trừ đi (2)) sẽ được:

$$2CO + O_2 = 2CO_2 \quad (3)$$

với $\Delta G_3^0 = -135000 + 41{,}50.T$, cal

Các đường Ellingham đối với các phản ứng (1), (2) và (3) này được biểu diễn ngay trên giản đồ Ellingham của các ôxit kim loại nói chung.

Nhận xét:

- Đường (3) có độ dốc dương tương tự các đường ôxi hóa kim loại, bởi vì $\Delta\upsilon < 0$, $\Delta S^0 < 0$.

- Đường (1) có độ dốc xấp xỉ bằng 0, đường hầu như nằm ngang bởi vì $\Delta\upsilon \approx 0$ và $\Delta S^0 \approx 0$

- Đường (2) đặc biệt có độ dốc âm khác hẳn các đường ôxi hóa kim loại bởi vì $\Delta\upsilon > 0$ và $\Delta S^0 > 0$.

Bây giờ hãy nghiên cứu một cân bằng khác, khi lấy phản ứng (2) trừ đi phản ứng (1):

$$C_{gr} + CO_2 = 2CO \qquad (4)$$

với $\Delta G_4^0 = \Delta G_2^0 - \Delta G_1^0 = 40800 - 41{,}70.T$, cal

Ở nhiệt độ T = 720°C (975°K) thì $\Delta G_4^0 = 0$. Đó là giao điểm của hai đường Ellingham (1) và (2). Ở nhiệt độ này, CO và CO_2 ở trạng thái tiêu chuẩn với áp suất riêng phần bằng 1 at, nằm cân bằng với C rắn dưới áp suất tổng là 2 at.

Vì cân bằng các phản ứng cháy C trong luyện kim thường được xem xét ở điều kiện tiêu chuẩn áp suất tổng là 1 at. Khi đó, theo nguyên lý chuyển dịch cân bằng Le Chaterlier sẽ thấy nhiệt độ ứng với giao điểm trên sẽ thấp hơn 975°K.

Thật vậy, khi T = 975°K thì $\Delta G_4^0 = 0 = -RT.\ln K_P = -RT.\ln\left(\frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}\right)$

$K_P = 1$ và $P_{CO} = P_{CO_2} = 1$ at, do đó $P_{tổng} = 2$ at.

Nếu áp suất tổng giảm xuống còn 1 at thì khi đó, do K_P không phụ thuộc vào áp suất tổng nên K_P vẫn là 1. Vì vậy để tỉ số $\frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$ giữ nguyên bằng đơn vị thì P_{CO} phải lớn hơn P_{CO_2}; có nghĩa là cân bằng của phản ứng (4) – phản ứng Ben-Buđoa sẽ chuyển dịch từ trái sang phải, theo hướng tạo ra khí CO, đúng như nguyên lý Le Chatelier về chuyển dịch cân bằng: đối với phản ứng tăng thể tích thì khi giảm áp suất, nó sẽ chuyển dịch sang phía tăng thể tích (từ trái sang phải).

Mặt khác, vì $\Delta H_4^0 > 0$ nên $Q_4 < 0$ (phản ứng thu nhiệt), do đó khi giảm nhiệt độ, phản ứng (4) sẽ chuyển dịch về phía phản ứng phát nhiệt, tức là về phía tạo ra $CO_2 + C$. Như vậy, nếu cần giảm áp tổng của hệ từ 2 at xuống 1 at và giữ nguyên quan hệ $P_{CO} = P_{CO_2}$ thì phải giảm nhiệt độ của hệ. Nhiệt độ yêu cầu để giữ cho đẳng thức:

$$P_{CO}\,(cb) = P_{CO_2}\,(cb) = 0,5$$

được tính như sau:

- Xét phản ứng (1)

$$C + O_{2(1at)} = CO_{2(1at)} \text{ với } \Delta G_1^0 = -94200 - 0,2.T \text{ cal;} \qquad (1)$$

Khi giảm áp suất riêng phần của CO_2 từ 1 at xuống 0,5 at sẽ xảy ra quá trình biến đổi:

$$CO_2\,(T, P = 1 \text{ at}) = CO_2\,(T, P = 0,5 \text{ at}) \qquad (5)$$

tương ứng với biến thiên : $\Delta G_5^0 = RT \ln \dfrac{P_2}{P_1} = RT.\ln 0,5.$

Như vậy, khi xét phản ứng:

$$C_{gr} + O_2\,(1 \text{ at}) = CO_2\,(0,5 \text{ at}) \qquad (6)$$

sẽ có: $\Delta G_6^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_5^0$ (vì phản ứng (6) = (1) + (5)).

$= -94200 - 0,2.T + RT.\ln 0,5$; cal

Trên giản đồ Ellingham, đường $\Delta G_6^0 = f(T)$ này được tạo ra do quay đường (1) theo chiều kim đồng hồ quanh giao điểm của đường (1) với trục tung T = 0 (điểm C) cho đến khi khoảng cách giữa (1) và (6) là RTln 0,5 (xem hình 3.17).

Tương tự trên, xét phản ứng:

$$C_{gr} + O_2\,(1 \text{ at}) = 2CO\,(0,5 \text{ at}) \qquad (7)$$

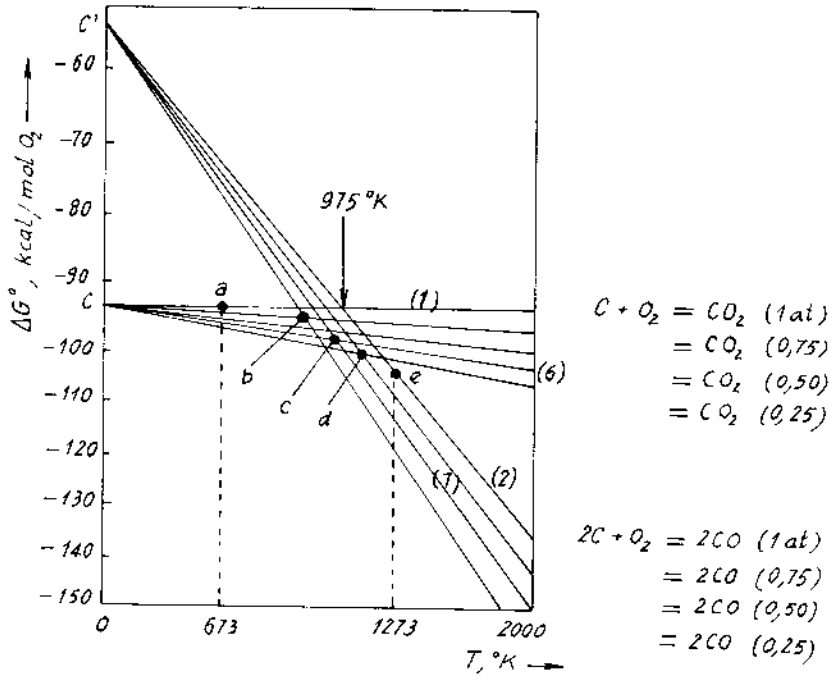
ΔG_7^0 là tổng của ΔG_2^0 và ΔG_8^0 do 2 mol CO giảm áp suất từ 1 at xuống 0,5 at.

$$2CO\,(T, P = 1 \text{ at}) = 2CO\,(T, P = 0,5 \text{ at}) \qquad (8)$$

với $\Delta G_8^0 = 2RT\ln 0,5$

Như vậy $\Delta G_7^0 = \Delta G_2^0 + \Delta G_8^0 = -5340 - 41,9.T + 2RT\ln 0,5$, cal

Trên giản đồ Ellingham, đường $\Delta G_7^0 = f(T)$ này được tạo ra do quay đường (2) theo chiều kim đồng hồ quanh giao điểm của nó với trục tung (T = 0) cho tới khi khoảng cách thẳng đứng giữa đường (2) và (7) là 2 RTln 0,5.



Hình 3.17. Hiệu quả thay đổi áp suất riêng phần của khí sản phẩm của các phản ứng: $C + O_2$ (1 at) = CO_2 và $2C + O_2$ (1 at) = 2CO tới quan hệ $\Delta G^0 - T$ của chúng.

Bây giờ xét phản ứng:

$$C_{gr} + CO_2\ (0,5) = 2CO\ (0,5) \qquad (9)$$

Vì phản ứng (9) = phản ứng (7) – phản ứng (6) cho nên:

$$\Delta G_9^0 = \Delta G_7^0 - \Delta G_6^0$$

Như vậy là CO_2 và CO với áp suất riêng phần 0,5 at, nằm cân bằng với C rắn ở nhiệt độ mà ở đó $\Delta G_9^0 = 0$. Đó là nhiệt độ ứng với giao điểm của đường (6) với đường (7), trên hình vẽ nó là điểm c.

Lập luận tương tự như trên, có thể kết luận tiếp các trường hợp sau:

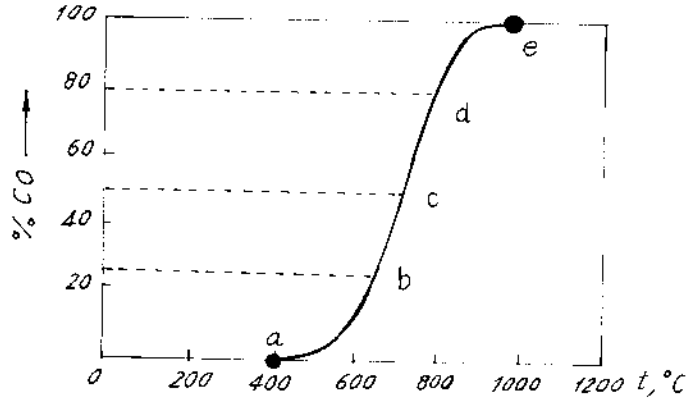
- Nhiệt độ mà ở đó CO_2 (P = 0,75 at) và CO (P = 0,25 at) nằm cân bằng với C rắn cũng được xác định tương tự khi quay đường (1) theo chiều kim đồng hồ quanh giao điểm của nó với trục tung (T = 0), ứng với việc dịch chuyển một khoảng cách thẳng đứng là RTln 0,75 và quay đường (2) theo chiều kim đồng hồ quanh giao điểm của nó với trục tung (T = 0), ứng với việc dịch chuyển một khoảng cách thẳng đứng là 2RTln 0,25 (điểm b).

- Và điểm d trên hình vẽ là nhiệt độ mà ở đó CO_2 với áp suất 0,25 at và CO với áp suất 0,75 at nằm cân bằng với C rắn.

Và như vậy, đối với một khí là hỗn hợp của CO và CO_2 có áp suất tổng P = 1 at, nằm cân bằng với C rắn, biến đổi của tỷ lệ $\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$ theo nhiệt độ được nêu ra trong bảng sau:

t, °C	1900	1460	1180	980	820	670	530	410	300
$\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$	$10^5/1$	$10^4/1$	$10^3/1$	$10^2/1$	10/1	1/1	1/10	$1/10^2$	$1/10^3$

Sự biến thiên % CO (thể tích) trong khí hỗn hợp này theo nhiệt độ được mô tả trên hình (3.18). Các điểm a, b, c, d, e được lấy từ hình (3.17). Hình (3.18) cho biết: ở t < 400°C, cân bằng khí thực tế là 100% CO_2 với áp suất riêng phần của CO_2 là 1 at. Còn ở t > 1000°C, cân bằng thực tế là 100% CO với áp suất riêng phần của CO là 1 at. Đó là 2 điểm ứng với 2 điểm a và e trên hình (3.17). Do đó, biến thiên của phản ứng ôxi hóa C rắn tạo nên hỗn hợp CO - CO_2 với áp suất 1 at nằm cân bằng với C rắn theo nhiệt độ sẽ bắt đầu từ đường (1) cho tới điểm a, sau đó theo đường abcde, rồi tiếp tục theo đường (2) từ sau điểm e.



Hình 3.18. Biến thiên theo nhiệt độ của thành phần CO - CO_2 trong hỗn hợp khí cân bằng với C_{gr} rắn dưới áp suất tổng 1 at.

Thực tế công nghệ chứng tỏ rằng, ở một nhiệt độ nào đó, hỗn hợp CO - CO_2 nằm cân bằng với C được thể hiện tương ứng với một áp suất riêng phần của ôxi tự do cân bằng theo phản ứng sau:

$$2CO + O_2 = 2CO_2 \qquad (3)$$

Đối với cân bằng này, biến thiên thế đẳng nhiệt đẳng áp được xác định theo phương trình:

$$\Delta G_3^0 = -135000 + 41{,}50\ T,\ cal$$

$$\Delta G_3^0 = -RT\ln\left(\frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2 . P_{O_2}}\right)$$

$$= 2RT.\ln\left(\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}\right)_{cb\ với\ c} + RT\ \ln P_{O_2cb}$$

Từ đó rút ra:

$$\lg\ P_{O_2\,cb} = -\frac{135000}{4,575.T} + \frac{41,50}{4,575} + 2\lg\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)_{cb\ với\ c} \qquad (3.16)$$

Biểu thức này đặc trưng cho độ hoàn nguyên - ôxi hóa của môi trường khí CO - CO_2 nằm cân bằng với C, P_{O_2cb} ở đây càng bé thì khả năng hoàn nguyên của môi trường càng lớn. Khi P_{O_2cb} này nhỏ hơn P_{O_2cb} trong phản ứng Me + O_2 = MeO_2 thì C sẽ là chất hoàn nguyên để hoàn nguyên ôxit MeO_2 (điều này sẽ được nói rõ thêm ở ứng dụng 5 sau này).

3.2.4. NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG HOÀN NGUYÊN ÔXIT KIM LOẠI BẰNG KHÍ CO

Hãy xem xét cân bằng của phản ứng cháy tiếp ở điều kiện chuẩn:

$$2CO\ (1\ at) + O_2\ (1\ at) = 2CO_2\ (1\ at)\ ; \qquad (3)$$

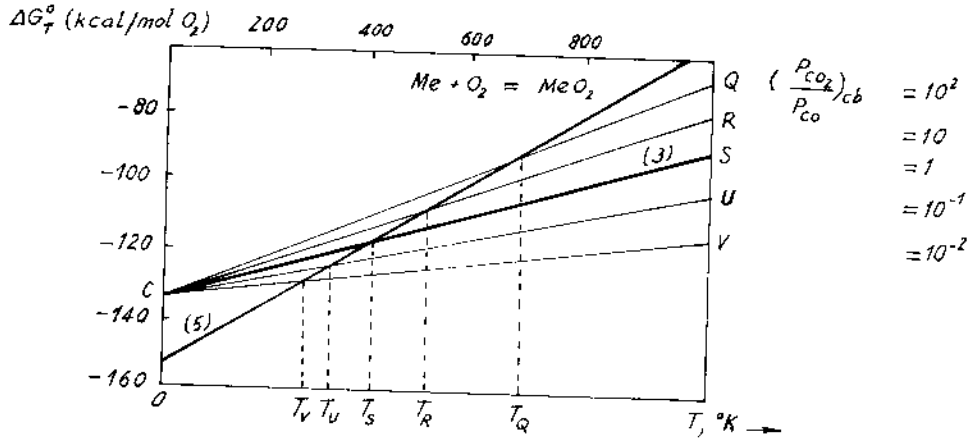
Đường Ellingham của phản ứng này được mô tả trên hình (3.19) (đường CS). Đường này là biến thiên ΔG^0 của phản ứng tạo ra CO_2 (1 at) từ CO (1 at) và O_2 (1 at).

Nếu khí CO_2 sinh ra có áp suất riêng phần P ≠ 1 at (từ hỗn hợp CO (1 at) và O_2 (1 at)) thì đường Ellingham CS sẽ quay xung quanh điểm C theo chiều kim đồng hồ (khi P_{CO_2} < 1 at) và ngược chiều kim đồng hồ (khi P_{CO_2} > 1 at).

Đối với một giá trị P_{CO_2} nào đó, ở nhiệt độ T nhất định, cũng giống như ở hình (3.17) trên, độ dịch chuyển thẳng đứng của đường CS sẽ là ΔG^0 = $2RT\ln P_{CO_2}$

Như vậy trên hình (3.19) này, một loạt đường thẳng xuất phát từ C được vẽ ra tương ứng với các giá trị khác nhau của P_{CO_2} . Cụ thể là:

- Đường CQ tương ứng với P_{CO_2} hay P_{CO_2}/P_{CO} bằng 10^2 at.
- Đường CR tương ứng với P_{CO_2} hay P_{CO_2}/P_{CO} bằng 10 at.
- Đường CU tương ứng với P_{CO_2} hay P_{CO_2}/P_{CO} bằng 10^{-1} at.
- Đường CV tương ứng với P_{CO_2} hay P_{CO_2}/P_{CO} bằng 10^{-2} at.



Hình 3.19. Ảnh hưởng của tỷ lệ P_{CO_2} / P_{CO} trong hỗn hợp khí CO - CO_2 tới nhiệt độ thiết lập cân bằng của phản ứng:
$Me + O_2 = MeO + CO$

Bây giờ, để nghiên cứu quá trình hoàn nguyên ôxit kim loại, người ta vẽ đồng thời đường Ellingham của kim loại bất kỳ Me:

$$Me + O_2 = MeO_2 \qquad (5)$$

Giao điểm của đường này với C_S ở nhiệt độ T_S, là nhiệt độ mà ở đó, phản ứng hoàn nguyên MeO_2 bằng CO đạt cân bằng:

$$MeO_2 + 2CO\ (1\ at) = Me + 2CO_2\ (1\ at) \qquad (6)$$

Ở đây $\Delta G^0_6 = 0$ vì $\Delta G^0_6 = \Delta G^0_3 - \Delta G^0_5$, tại giao điểm thì $\Delta G^0_3 = \Delta G^0_5$

Như vậy là tại nhiệt độ T_S sẽ có quan hệ sau:

$$\Delta G^0_6 = -RT.\ln\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)^2_{cb} = 0 \Rightarrow \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = 1$$

Ở nhiệt độ cao hơn T_S, $\Delta G^0_6 < 0$; hỗn hợp CO + CO_2 với tỷ lệ $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = 1$ là chất hoàn nguyên đối với MeO_2. Còn ở nhiệt độ thấp hơn T_S thì $\Delta G^0_6 > 0$, hỗn hợp khí này sẽ ôxi hóa kim loại Me. Rõ ràng là, nếu ở nhiệt độ $T < T_S$, muốn hỗn hợp CO + CO_2 sinh ra có thể hoàn nguyên được MeO_2 thì tỷ lệ $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$ phải giảm xuống, bé hơn 1. Thật vậy, ví dụ, đường Ellingham của phản ứng (5) cắt đường CU ở T_U. Chính T_U là nhiệt độ để cho phản ứng sau đây đạt cân bằng:

$$MO_2 + 2CO\ (1\ at) = Me + 2CO_2\ (0{,}1\ at) \qquad (7)$$

Phản ứng (7) là tổng của phản ứng (6) và phản ứng giảm áp suất sau:

$$2CO_2\ (1\ at) = 2CO_2\ (0,1\ at) \qquad (8)$$

Do đó, $\Delta G_7^0 = \Delta G_6^0 + \Delta G_8^0$ hay $\Delta G_7^0 = \Delta G_6^0 + 2RT.\ln 0,1$

Ở T_u, phản ứng (7) đạt cân bằng, tức là

$$\Delta G_7^0 = -2RT.\ln\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)_{cb} + 2RT.\ln 0,1 = 0, \text{ và kết quả là : } \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = 0,1.$$

Có nghĩa là, ở nhiệt độ T_U với tỷ lệ $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = 0,1$ thì phản ứng hoàn nguyên (7) đạt cân bằng và với bất kỳ nhiệt độ T nào nằm trong khoảng $T_U \leq T \leq T_S$, hỗn hợp khí CO – CO_2 với tỷ lệ $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = 0,1$ đều có thể hoàn nguyên MeO_2. Nói cách khác, do sự giảm nhiệt độ từ T_S xuống T_U, tỷ lệ $\frac{CO_2}{CO}$ cần phải giảm từ 1 xuống 0,1 để duy trì cân bằng phản ứng hoàn nguyên ôxit kim loại bằng khí CO.

Tương tự như vậy, ở nhiệt độ T_v, tỷ lệ cân bằng $\frac{CO_2}{CO}$ sẽ là 0,01; còn ở nhiệt độ T_R thì $\left(\frac{CO_2}{CO}\right)_{cb} = 10$ và ở nhiệt độ T_Q thì $\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)_{cb} = 10^2$.

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ $\frac{CO_2}{CO}$ trong hỗn hợp khí CO – CO_2 đến cân bằng của phản ứng hoàn nguyên ôxit kim loại trên đã khiến các nhà luyện kim đưa thêm vào giản đồ Ellingham đối với các ôxit kim loại một thước nomogram $\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$ để có thể xác định nhanh chóng trên giản đồ này hành vi hoàn nguyên ôxit kim loại phụ thuộc vào nhiệt độ và tỷ lệ $\frac{CO}{CO_2}$.

Như vậy là đối với một phản ứng hoàn nguyên bất kỳ:

$$MeO_2 + 2CO = Me + 2CO_2 \qquad (6)$$

Tỷ lệ cân bằng $\frac{CO}{CO_2}$ tương ứng với một nhiệt độ T nào đó sẽ được chỉ rõ trên nomogram qua điểm C (giao điểm của đường (3) với trục tung T = 0) và

điểm xác định giá trị $\Delta G^0_{(T=T)}$ của đường Ellingham của kim loại Me (phản ứng (5)). Thước chia nomogram này được vẽ ngay trên giản đồ Ellingham (hình 3.1).

Hoàn toàn tương tự, để khảo sát quá trình hoàn nguyên MeO_2 bằng khí H_2, người ta cũng đưa thêm vào giản đồ Ellingham của các ôxit kim loại một thước nomogram $\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}$.

Và đối với một phản ứng hoàn nguyên bất kỳ:

$$MeO_2 + 2H_2 = Me + 2H_2O \qquad (6')$$

Tỷ lệ cân bằng $\frac{H_2}{H_2O}$ tương ứng với một nhiệt độ T nào đó sẽ được chỉ rõ trên nomogram qua điểm H (giao điểm của đường $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ với trục tung T = O) và điểm xác định giá trị $\Delta G^0_{(T-T)}$ của đường Ellingham của kim loại Me (5).

Ví dụ áp dụng:

Xét phản ứng hoàn nguyên FeO bằng C rắn ở 600°C. Hãy xác định áp suất cực đại của pha khí.

Cho biết: $FeO_R = Fe_R + \frac{1}{2} O_2$; $\Delta G^0 = 62050 - 14,95\ T$, cal (a)

$C_R + O_2 = CO_2$; $\Delta G^0 = -94200 - 0,2\ T$, cal (1)

$2C_R + O_2 = 2CO$; $\Delta G^0 = -53400 - 41,90\ T$, cal (2)

$2CO + O_2 = 2CO_2$; $\Delta G^0 = -135000 + 41,50\ T$, cal (3)

$C_R + CO_2 = 2CO$; $\Delta G^0 = 40800 - 41,70\ T$, cal (4)

Giải

- Nếu FeO được hoàn nguyên theo phản ứng phân ly (a) thì

$$\Delta G^0 = 62050 - 14,95\ T = -RT\ln K_p$$

Ở T = 873°K (600°C):

$$\Delta G^0_{873} = 49000 \text{ cal} = -4,575 \,.\, 873 \lg K_P \rightarrow \lg K_P = -12,27$$

Theo phản ứng (a) thì $K_P = P^{\frac{1}{2}}_{O_2}$ (cb, T)

Từ đó tính ra:

$$\lg K_P = \frac{1}{2}\lg P_{O_2}\ (cb,T) \rightarrow P_{O_2}(cb,T) = 10^{-24,54} = 2,9.10^{-25}\ at.$$

Giá trị này có thể xác định trực tiếp trên giản đồ Ellingham (đường Ob kéo dài đến điểm A (hình 3.20).

- Nếu FeO được hoàn nguyên theo phản ứng (b):

$$FeO + C = Fe + CO$$

Vì (b) = (a) + $\frac{1}{2}$ (2)

Do đó:

$$\Delta G_b^0 = \Delta G_a^0 + \frac{1}{2}\Delta G_2^0 = 35350 - 35,9T = -RT\ln K_P$$

Ở đây $K_P = P_{CO}$ (cb, T)

Vởy ở t = 873°K (600°C) sẽ có:

$$\Delta G_{873}^0 = 4010\ \ cal = -4,575.873\ \lg P_{CO}(cb,873)$$

→ Suy ra:

$$\lg P_{CO}\ (cb,\ 873K) = -1,0\ ;$$

Tức là: P_{CO} (cb, 873) = 0,1 at

Như vậy, để hoàn nguyên FeO theo (b) thì áp suất riêng CO trong hệ phải < 0,1 at.

- Nếu FeO được hoàn nguyên theo phản ứng (c):

$FeO + \frac{1}{2}C = Fe + \frac{1}{2}CO_2$ thì, vì phản ứng (c) = phản ứng (a) + $\frac{1}{2}$ phản ứng (1).

Do đó:

$$\Delta G_c^0 = \Delta G_a^0 + \frac{1}{2}\Delta G_1^0 = 14950 - 15,05T = -RT\ln K_p\ ;$$

Ở đây: $K_P = P_{CO_2(cb,T)}^{\frac{1}{2}}$

Vậy ở T = 873K thì:

$$\Delta G_{c873}^0 = 1810\ cal = -4,575\ .\ 873.\lg\ P_{CO_2}^{1/2}\ (cb,\ 873)$$

Suy ra → $\lg P_{CO_2(cb,873K)} = -0,9$, do đó $P_{CO_2(cb,873K)} = 0,126$ at.

Tức là, để hoàn nguyên FeO theo (c), áp riêng của $CO_2 < 0,126$ at.

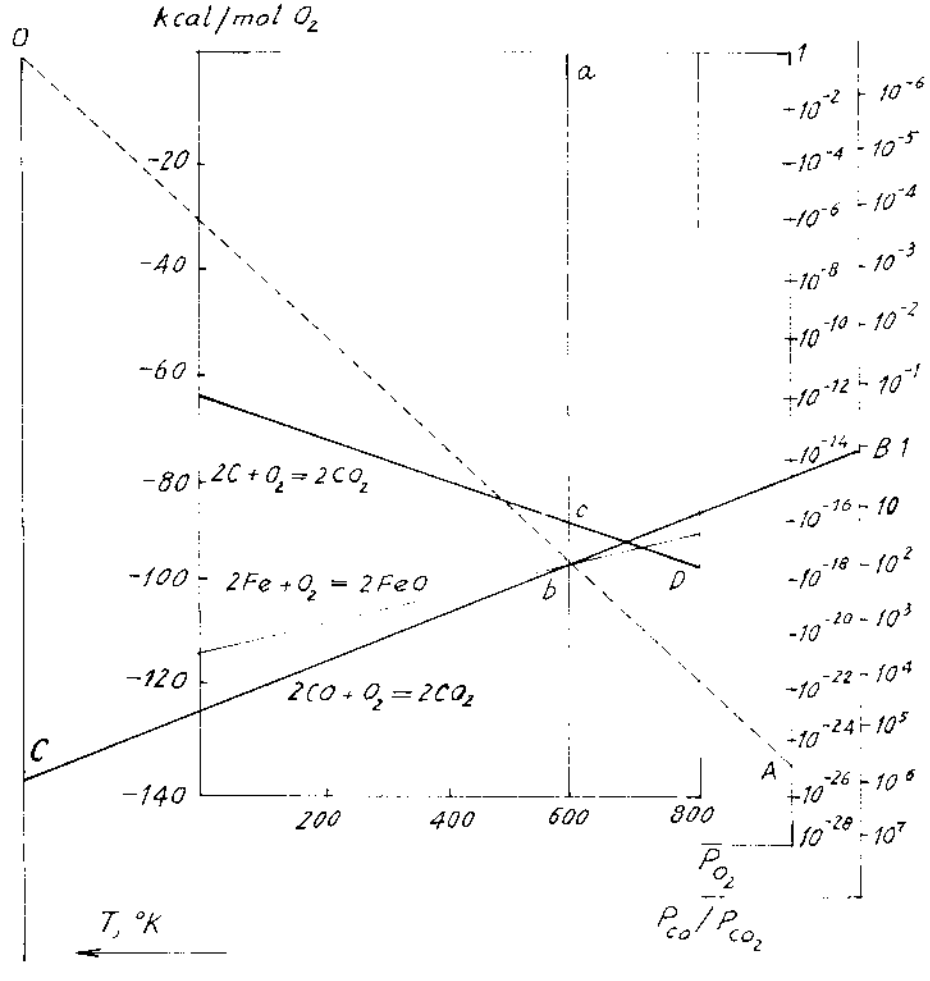
- Tóm lại, ở 600°C (873°K), thành phần pha khí cân bằng để tồn tại hệ gồm FeO, Fe, C sẽ là:

$$\begin{cases} P_{CO} = 0,1 \text{ at} \\ P_{CO_2} = 0,126 \text{ at} \\ P_{O_2} = 2,9.10^{-25} \text{ at} \end{cases}$$

Vậy áp suất tổng max của pha khí để có thể hoàn nguyên FeO bằng C rắn ở 600°C là:

$$P_{\Sigma} = 0,1 + 0,126 + 2,9.10^{-25} = 0,226 \text{ at}$$

Và ở t^0 đó, tỉ lệ $\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$ sẽ là 0,1/0,126 = 0,794.



Hình 3.20. Minh họa ví dụ áp dụng.

Giá trị này cũng được xác định trực tiếp trên giản đồ Ellingham bằng cách nối điểm C (giao điểm của đường $2CO + O_2 = 2CO_2$ với T = 0) với điểm b (ứng với t = 600°C). Đó là điểm B nằm trên thước $\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$.

Cần lưu ý là giá trị áp suất riêng phần oxi trong pha khí trong trường hợp này có thể xác định dựa vào cân bằng của phản ứng:

$$2CO + O_2 = 2CO_2 \qquad (3)$$

nằm cân bằng với C rắn.

Theo đầu bài đã cho thì:

$$\Delta G_3^0 = -135000 + 41,50T = -RT.\ln K_{P_3}$$

Nhưng $K_{P_3} = \left(\frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2 . P_{O_2}}\right)_{cb,T}$

Ở T = 873°K (hay 600°C) thì: $\Delta G_3^0 = -98770$ cal

Do đó: $\lg\left(\frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2 . P_{O_2}}\right)_{cb,T} = 24,73$.

Như vậy là $\lg P_{O_2} = 2\lg P_{CO_2} - 2\lg P_{CO} - 24,73$

Thay giá trị $\lg P_{CO} = -1$ (đã xác định ở trên)

và $\lg P_{CO_2} = -0,9$ (đã xác định ở trên).

Sẽ có: $\lg P_{O_2\,(cb,863K)} = 2,9.10^{-25}$ at.

Kết quả này hoàn toàn trùng với kết quả đã tính theo phản ứng phân ly FeO.

Mặt khác, giá trị áp suất riêng phần của CO_2 cũng có thể xác định theo cân bằng của phản ứng khí hóa cacbon:

$$C + CO_2 = 2CO \qquad (4)$$

Đối với phản ứng này:

$$\Delta G_4^0 = 40800 - 41,70T = -RT\ln K_{P_4}$$

Ở đây $K_{P_4} = \left(\frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}\right)_{cb,T}$

Khi t = 600°C hay T = 873°K thì $\Delta G_4^0 = -4396$ cal $= -4,575.873.\lg K_{p_4}$

Từ đó tính được: $\lg\left(\frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}\right)_{cb,873} = -1,1$ và $\lg P_{CO_2} = 2\lg P_{CO} + 1,1$.

Thay giá trị $\lg P_{CO} = -1,0$ đã tính được ở trên vào, sẽ có:

$$\lg P_{CO_2} = 2.(-1,0) + 1,1 = -0,9 \text{ ; và } P_{CO_2}(cb,873) = 0,126 \text{ atm}$$

Kết quả này hoàn toàn trùng với kết quả đã tính theo phản ứng hoàn nguyên:

$$FeO + \frac{1}{2}C = Fe + \frac{1}{2}CO_2 \text{ ở trên}$$

Cuối cùng, giá trị áp suất riêng phần của khí CO cũng có thể xác định ngay trên giản đồ Ellingham (hình 3.20) theo lập luận sau đây:

Trên giản đồ Ellingham (hình 3.20), nhiệt độ cân bằng của phản ứng hoàn nguyên ôxit sắt bằng C:

$$2FeO + 2C = 2Fe + 2CO$$

chính là nhiệt độ ứng với giao điểm của các đường năng lượng tự do tiêu chuẩn của 2 phản ứng:

$$2Fe + O_2 = 2FeO \quad \text{và} \quad 2C + O_2 = 2CO$$

Nhiệt độ đó là T = 985 K hay 712°C, tương ứng với giao điểm D. Ở nhiệt độ này, áp suất CO đối với cân bằng trong hệ FeO–Fe–C–CO là 1 atm (trạng thái chuẩn). Nếu áp suất riêng phần CO giảm đi (<1 atm) thì, đường cân bằng $2C + O_2 = 2CO$ sẽ quay theo chiều kim đồng hồ xoay quanh điểm C (là giao điểm của đường này với trục tung T = 0). Điều đó sẽ làm cho nhiệt độ của giao điểm này với đường năng lượng tự do chuẩn của phản ứng $2Fe + O_2 = 2FeO$ giảm xuống. Sự quay này diễn ra sao cho, ở một nhiệt độ T nào đó, đoạn dịch chuyển thẳng đứng từ đường chuẩn sẽ có giá trị bằng $2RT\ln P_{CO}$. Như vậy vấn đề đặt ra là phải xác định trị số áp suất CO cân bằng, tương ứng với giao điểm mới của hai đường trên sau khi đã quay đường $2C + O_2 = 2CO$ dịch chuyển một đoạn thẳng đứng bằng $2R.874.\ln P_{CO}$. Nhiệt độ ứng với giao điểm mới chính là 873K hay 600°C. Từ hình (3.20) có thể biết, ở 873K, biến thiên năng lượng tự do tiêu chuẩn đối với phản ứng $2Fe + O_2 = 2FeO$ là:

$$\Delta G_{873}^0 = ab = 98000 \text{ cal} = \Delta G_2^0 + 2RT\ln P_{CO}$$

$$98000 = -53400 - 41,90.873 + 4,575.873.2\lg P_{CO}$$

$$ab = ac + cb$$

Từ đó rút ra:

$$\lg P_{CO} = \frac{-98000 + 53400 + 41{,}9.873}{2.4{,}575.873} = -1{,}0 \text{ và } P_{CO} = 0{,}1 \text{ atm}$$

Kết quả này hoàn toàn trùng với kết quả đã tính ở trên.

3.2.5. BIỂU DIỄN ĐỒ THỊ CÂN BẰNG CÁC PHẢN ỨNG TRONG HỆ KIM LOẠI–ÔXIT–CACBON (Me-O-C)

Giản đồ Ellingham có ý nghĩa quan trọng, giúp các nhà luyện kim thấy rõ bức tranh tổng thể về cân bằng nhiệt động học các phản ứng ôxi hóa phụ thuộc vào nhiệt độ và môi trường khí hoàn nguyên/ôxi hóa (tỷ lệ CO/CO_2 và H_2/H_2O). Tuy nhiên hệ tọa độ đã chọn của nó ($\Delta G_T^0 - T$) không cho phép biểu diễn trực tiếp các đường cân bằng của các phản ứng ôxi hóa hay hoàn nguyên, đặc biệt là không cho phép biểu diễn đường cân bằng của phản ứng khí hóa C - phản ứng Ben-Buđoa, phản ứng có vai trò quyết định trong việc xác định tính chất của môi trường khi dùng C là chất hoàn nguyên thông dụng, vạn năng để sản xuất các kim loại.

Vì vậy từ giản đồ Ellingham, người ta đã xây dựng một kiểu giản đồ cân bằng khác, dựa trên tọa độ $\lg\left[\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right] - t^0$ để có thể biểu diễn đồng thời các cân bằng của quá trình hoàn nguyên - ôxit hóa với các thông số quan trọng của môi trường và nhiệt độ trong hệ các kim loại - ôxi và cacbon.

Sở dĩ người ta chọn tung độ là logarit thập phân của P_{CO_2}/P_{CO} bởi các nomogram này trong giản đồ Ellingham có đơn vị đo là những tỷ số P_{CO}/P_{CO_2} với giá trị là những số mũ cơ số 10. Hệ tọa độ $\lg\left[\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right] - t^0$ cho phép đưa ra nhiều thông tin một cách rõ ràng, sáng sủa.

Để giải thích đồ thị này, hãy xuất phát từ cân bằng của phản ứng ôxit hóa CO, phản ứng (3) đã nêu trên:

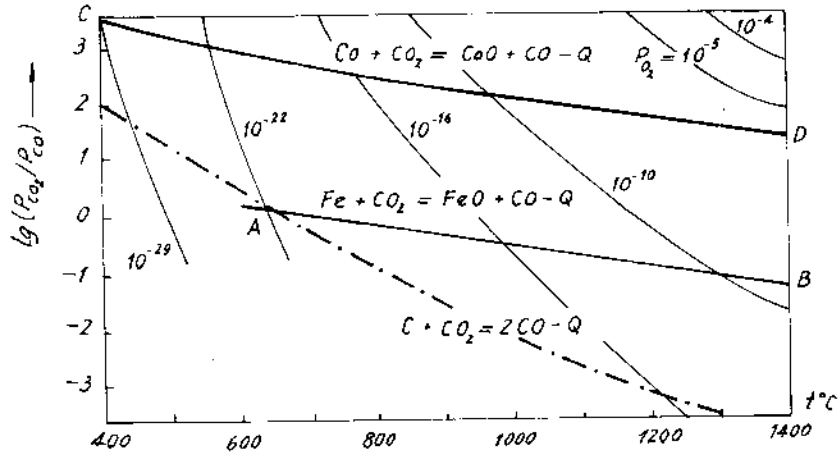
$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

với $\Delta G_3^0 = -135000 + 41{,}5\,T$, cal $= -RT\ln\left(\frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2 . P_{O_2}}\right)$

Từ đó rút ra quan hệ sau:

$$\lg\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right) = \frac{1}{2}\lg P_{O_2} + \frac{135000}{2.4,575.T} - \frac{41,5}{2.4,575} \qquad (3.17)$$

Biểu thức này cho biết sự biến thiên của đường đẳng áp O_2 theo $\lg\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)$ và nhiệt độ T. Những đường đẳng áp O_2 này dao động trong thực tế từ 10^{-29} đến 10^{-4} đã được biểu diễn trên hình (3.21) như một hàm số của $\lg\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)$ và T.



Hình 3.21. Quan hệ giữa P_{O_2} của hỗn hợp khí CO - CO_2 và nhiệt độ trong hệ thống kim loại-ôxit-cacbon.

Trên hình 3.21 có các đường cân bằng sau:

- Đường đẳng áp P_{O_2} của môi trường.
- Đường quan hệ $\lg\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)$ của phản ứng $C + CO_2 = 2CO - Q$ (Ben–Buđoa).
- Đường quan hệ $\lg\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)_{cb} - t^o$ của phản ứng $Fe + CO_2 = FeO + CO - Q$.
- Đường quan hệ $\lg\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)_{cb} - t^o$ của phản ứng $Co + CO_2 = CoO + CO - Q$.

Xét đường AB

Phản ứng cân bằng trên AB có thể viết:

$$FeO + CO = Fe_R + CO_2 + Q$$

có $\Delta G^0 = -5450 + 5,8.T$, cal $= RT\lg\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)_{cb}$

hay $\lg\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)_{cb} = \frac{5450}{4,575.T} - \frac{5,8}{4,575}$.

Như vậy một khí hỗn hợp nào đó trong hệ này nằm ở vị trí phía trên của đường AB sẽ ôxi hóa Fe (để giảm CO_2 và tăng CO, đưa P_{CO_2}/P_{CO} về giá trị cân bằng). Ngược lại nếu hỗn hợp khí này nằm dưới đường AB thì nó sẽ hoàn nguyên ôxit FeO thành Fe kim loại.

Mặt khác, biến thiên theo nhiệt độ của $\lg P_{O_2}$ (cb, T, Fe/FeO) được xác định theo các giao điểm của đường đẳng áp P_{O_2} với đường AB. Nhiệt độ mà ở đó AB cắt đường $\lg\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)_{cb}$ – t^o của phản ứng Ben–Buđoa sẽ là nhiệt độ thấp nhất để cho FeO_R được hoàn nguyên thành Fe bằng C rắn. Nói đúng hơn, đó là nhiệt độ mà ở đó Fe_R, FeO_R, C_R và hỗn hợp khí CO – CO_2 (với áp suất tổng $P_{CO} + P_{CO_2} = 1$ at) cùng tồn tại cân bằng; tức là ở đó có cân bằng sau:

$$P_{O_2}(cb, C/CO/CO_2) = P_{O_2}(cb, Fe/FeO)$$

Đường AB dừng lại ở t = 560°C, bởi vì thấp hơn nhiệt độ này thì vuôctit FeO bị phân hủy thành Fe và Fe_3O_4:

$$4FeO \rightarrow Fe + Fe_3O_4$$

Xét đường CD

Đường CD biểu diễn sự biến thiên của $\lg\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)_{cb}$ theo nhiệt độ của phản ứng sau:

$$CoO_R + CO = Co + CO_2 + Q$$

với $\Delta G^0 = -11600 + 3,57\ T$, cal $= -RT\ln\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)$

Từ đó suy ra:

$$\lg\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)_{cb,CoO/Co} = \frac{11600}{4,575T} - \frac{3,57}{4,575}$$

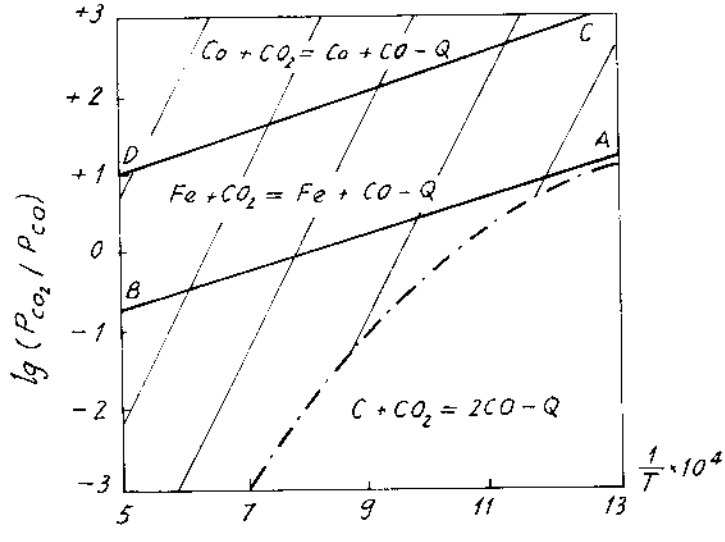
Vì đường cân bằng CD luôn luôn nằm phía trên của đường Ben–Buđoa nên trong suốt khoảng nhiệt độ trên giản đồ (400 – 1400°C), ôxit coban CoO_R đều được hoàn nguyên thành kim loại Co_R bằng C rắn.

Từ các biểu thức số của quan hệ $\lg\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)_{cb}$ – T của các quá trình cân bằng AB và CD trên, có thể thấy rõ sự tiện lợi khi biểu diễn đồ thị cân bằng các phản ứng trong hệ kim loại–ôxi–cacbon trong hệ tọa độ $\lg K = \lg\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)_{cb} - \frac{1}{T}$ như hình (3.22).

Như vậy, từ hình (3.22) biểu diễn quan hệ $\lg\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right) - \frac{1}{T}$ có thể đưa ra các nhận xét sau:

- Các đường $\lg\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)_{cb}$ của cân bằng $MeO + CO = Me + CO_2$ là các đường thẳng.

Từ quan hệ (3.17) khi nghiên cứu cân bằng của phản ứng cháy tiếp CO; nếu như trên hình (3.21), các đường đẳng áp P_{O_2} là các đường cong hypecbon thì trên hình (3.22) với quan hệ $\lg K - \frac{1}{T}$, chúng sẽ là các đường thẳng song song với nhau do có cùng độ dốc.



Hình 3.22. Đồ thị quan hệ $\lg K = \lg\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} - \frac{1}{T}$ trong hệ C-O-Me.

- Nhờ việc tuyến tính hóa khi dùng hệ tọa độ $\lg K - \frac{1}{T}$, các nhà luyện kim có thể xác định ngay trên đồ thị các thông số nhiệt động học chủ yếu của phản ứng ôxi hóa - hoàn nguyên các kim loại trong môi trường cân bằng giữa C và O_2. Cụ thể là đối với các đường AB và CD trên hình (3.22), độ dốc của chúng chính là $-\frac{\Delta H^0}{R}$, còn giao điểm của chúng với trục tung $\left(\frac{1}{T} = 0\right)$ chính là $-\frac{\Delta S^0}{2{,}303R}$.

3.2.6. NGHIÊN CỨU SỰ ĂN MÒN KIM LOẠI BỞI ÔXI (ăn mòn khô, ăn mòn hóa học)

Sự ăn mòn này được thể hiện ở phản ứng tổng quát (3.4) sau đây:

$$\frac{2x}{y} Me + O_2 \Leftrightarrow \frac{2}{y} Me_xO_y \qquad (3.4)$$

Khi phản ứng (3.4) này đạt được trạng thái cân bằng thì áp suất riêng phần cân bằng của ôxi $(P_{O_2})_{cb}$ được gọi là áp suất ăn mòn tại nhiệt độ T nào đó. Các giá trị $(P_{O_2})_{cb}$ này chính là các nomogram Richarson.

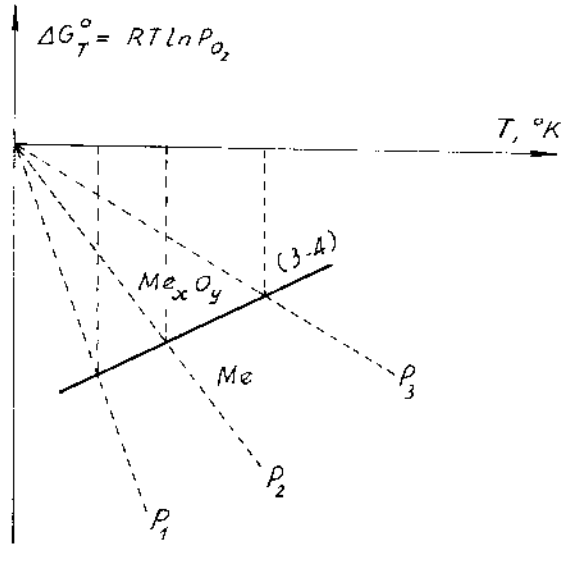
a) Xác định nhiệt độ ăn mòn giới hạn T_L của kim loại.

Nhiệt độ T_L này tương ứng với một áp suất đã cho của ôxi (hình 3.23).

Theo nguyên lý chuyển dịch cân bằng thì vùng nằm dưới đường Ellingham (3.4) là vùng phân ly ra Me, bởi vì ở đó tại bất kỳ một nhiệt độ nào thì: $P_{O_2} < (P_{O_2})_{cb}$.

Ngược lại, vùng nằm trên đường Ellingham (3.4) lại là vùng ôxi hóa (ăn mòn kim loại) bởi vì khi ấy: $P_{O_2} > (P_{O_2})_{cb}$.

Tại các giao điểm của đường Ellingham (3.4) với các nomogram Richarson P_1, P_2, P_3, do $P_{O_2} = (P_{O_2})_{cb}$ nên phản ứng ăn mòn kim loại (3.4) đạt cân bằng. Và nhiệt độ ứng với các giao điểm này

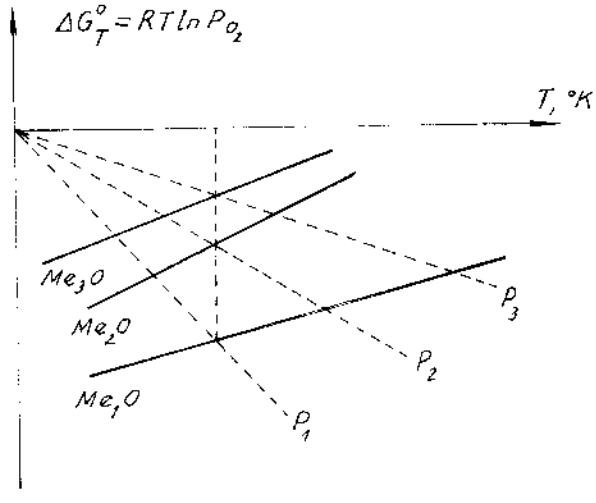


Hình 3.23. Để xác định nhiệt độ ăn mòn giới hạn.

chính là nhiệt độ ăn mòn giới hạn T_{L1}, T_{L2}, T_{L3}. Vì đường Ellingham các kim loại đều đồng biến với nhiệt độ, mặt khác ở vùng P < 1 atm thì khi tăng T sẽ làm tăng P_{O_2}, do đó khi tăng áp suất ôxi theo chiều $P_1 < P_2 < P_3$ thì nhiệt độ ăn mòn giới hạn cũng tăng lên theo chiều $T_{L1} < T_{L2} < T_{L3}$. Như vậy là áp suất ăn mòn càng lớn thì nhiệt độ ăn mòn giới hạn cũng càng lớn, có nghĩa là kim loại càng khó bị ăn mòn hơn.

b) Đánh giá áp suất ăn mòn P_{O_2}, cb *(hình 3.24)*

Ở nhiệt độ T đã cho, áp suất ăn mòn của các kim loại khác nhau phụ thuộc vào giá trị ΔG_T^0 của phản ứng ôxi hóa các kim loại. Áp suất này giảm khi ΔG_T^0 giảm. Điều đó có nghĩa là kim loại càng dễ bị ôxi hóa thì áp suất ăn mòn càng nhỏ, kim loại càng dễ bị ăn mòn.



Hình 3.24. Để đánh giá áp suất ăn mòn P_{O_2}.

Theo hình (3.24) thì ở nhiệt độ T đã cho, áp suất ăn mòn của các kim loại khác nhau, nó tăng theo chiều $P_1 < P_2 < P_3$ tương ứng với chiều tăng dần $\Delta G_1^0 < \Delta G_2^0 < \Delta G_3^0$.

***Bảng 3.* Các áp suất ăn mòn lý thuyết của một số kim loại Me thông dụng (tạo ôxit M_xO_y)**

Me	Me_xO_y	$P_{ăn\ mòn}$ (bar) 1 bar = 0,987 atm 298°K	$P_{ăn\ mòn}$ (bar) 1300°K
1	2	3	4
Al	Al_2O_3	4.10^{186}	2.10^{-34}
Ag	Ag_2O	1.10^{4}	4.10^{4}
Ca	CaO	3.10^{-212}	1.10^{-40}
Cu	CuO	4.10^{-46}	1.10^{-3}
Fe	FeO	4.10^{-85}	5.10^{-15}
Mg	MgO	1.10^{-200}	2.10^{37}
Mn	MnO	5.10^{-128}	8.10^{-24}

Tiếp bảng 3

1	2	3	4
Hg	HgO	4.10^{-22}	2.10^{8}
Au	Au_2O_3	2.10^{15}	4.10^{10}
Pb	PbO	6.10^{-24}	2.10^{-7}
Si	SiO_2	5.10^{-151}	2.10^{28}
Ti	TiO_2	1.10^{-156}	5.10^{29}
Zn	ZnO	2.10^{112}	8.10^{-17}
Fe	Fe_3O_4	4.10^{-88}	2.10^{14}

3.2.7. XÁC ĐỊNH NHIỆT ĐỘ BẮT ĐẦU HOÀN NGUYÊN CÁC ÔXIT KIM LOẠI BẰNG C RẮN

Đó là giao điểm của hai đường Ellingham (hình 3.25):

$$\begin{array}{l} 2C + O_2 = 2CO \; ; \qquad (1) \\ -\left| \dfrac{2x}{y} Me + O_2 = \dfrac{2}{y} Me_xO_y \; ; \quad (2) \right. \end{array}$$

$$\frac{2}{y}Me_xO_y + 2C = \frac{2}{y}Me + 2CO \; ; \quad (3)$$. Ta có (3) = (1) – (2).

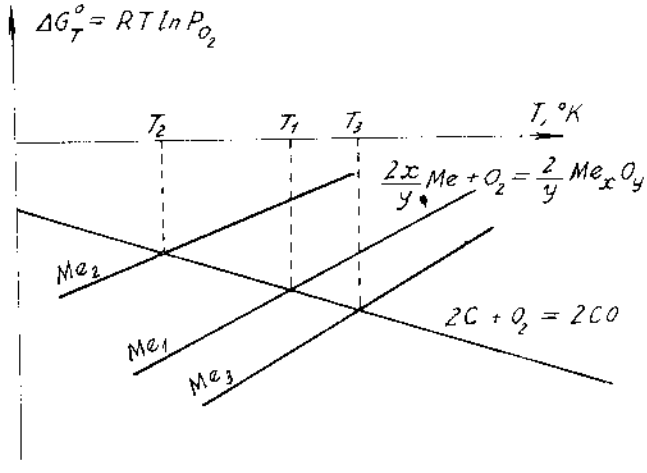
$$\Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 - \Delta G_2^0$$

$$\Delta G_3^0 < 0 \Leftrightarrow \Delta G_1^0 < \Delta G_2^0$$

$$\Delta G_3^0 > 0 \Leftrightarrow \Delta G_1^2 > \Delta G_2^0$$

$$\Delta G_3^0 = 0 \Leftrightarrow \Delta G_1^0 = \Delta G_2^0$$

Nhiệt độ ứng với giao điểm của đường Ellingham của kim loại với đường cân bằng $2C + O_2 = 2CO$ trên giản đồ Ellingham chính là nhiệt độ bắt đầu hoàn nguyên ôxit kim loại bằng C rắn.



Hình 3.25. Xác định nhiệt độ bắt đầu hoàn nguyên ôxit kim loại bằng C rắn.

Chương 4

NHIỆT ĐỘNG HỌC PHÂN LY ÔXIT VÀ HỢP CHẤT KIM LOẠI

4.1. KHÁI NIỆM VỀ ÁI LỰC HÓA HỌC CỦA KIM LOẠI VỚI ÔXI VÀ CÁC Á KIM KHÁC

Trong luyện kim, lý thuyết về phân ly các hợp chất kim loại là cơ sở của nhiều quá trình hỏa luyện như ôxi hóa, clorua hóa, sunfua hóa, thiêu, nấu luyện và tinh luyện, phun phủ, xử lý bề mặt, hợp kim hóa...

Trong thực tế, độ bền hóa học của các ôxit và hợp chất kim loại rất khác nhau. Mg kim loại bị ôxi hóa mãnh liệt trong không khí, tạo nên MgO rất bền vững. Nhưng Cu và Fe bị ôxi hóa chậm hơn nhiều. Một số kim loại quý như Ag, Au, Pt hầu như không bị ôxi hóa ngoài không khí. Khi nung, ôxit bạc hay thủy ngân ở 300-400°C chúng đã bị phân ly tiết ra khí O_2, nhưng ôxit nhôm và ôxit canxi lại hầu như không bị phân hủy, ngay cả ở nhiệt độ gần 3000°C.

Từ đó đưa đến khái niệm về ái lực hóa học của kim loại với ôxi và các á kim khác như clo, lưu huỳnh.

Ái lực hóa học của kim loại với ôxi được đặc trưng bằng khả năng kết hợp kim loại với ôxi để tạo ra ôxit hay bằng độ bền vững của liên kết Me – O. Về mặt nhiệt động học, ái lực hóa học giữa kim loại và ôxi được đặc trưng bởi thế nhiệt động đẳng nhiệt đẳng áp sinh thành ôxit kim loại $\left(\Delta G^0_{st}\right)$ hoặc thế nhiệt động phân li ôxit kim loại $\left(\Delta G^0_{pl}\right)$.

Vì ôxit kim loại là hợp chất kim loại phổ biến nhất trong công nghệ luyện kim nên trước tiên cần nghiên cứu nhiệt động học của quá trình phân li tạo thành các ôxit kim loại, sau đó sẽ mở rộng tới các hợp chất kim loại khác.

Phản ứng tổng quát phân li hoặc sinh thành ôxit kim loại được biểu diễn bằng phương trình sau đây (viết cho 1 mol ôxi):

$$\frac{2}{y}Me_xO_y \Leftrightarrow \frac{2x}{y}Me + O_2 \qquad (4.1)$$

Ở đây x và y là các chỉ số biểu thị các ôxit kim loại với hóa trị khác nhau như Me_2O, MeO, Me_2O_3, MeO_2...

Trạng thái cân bằng của phản ứng phân li - tạo thành ôxit (4.1) được đặc trưng bởi đại lượng áp suất phân li cân bằng của ôxi.

4.2. NHIỆT ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH PHÂN LI ÔXIT KIM LOẠI NGUYÊN CHẤT

4.2.1. ÁP SUẤT PHÂN LI ÔXIT - ĐIỀU KIỆN PHÂN LI ÔXIT VÀ ÔXI HÓA KIM LOẠI

Áp suất phân li ôxit là áp suất riêng phần của ôxi tiết ra khi phản ứng phân li (4.1) đạt tới trạng thái cân bằng nhiệt động học. Nó được ký hiệu là P_{O_2} hay P_{O_2} (Me_xO_y).

Áp suất phân li ôxit cũng là một thông số nhiệt động học của quá trình phân li ôxit kim loại. Bởi vì nó có mối liên hệ về bản chất với các thông số độc lập khác nhau như hằng số cân bằng và thế đẳng nhiệt, đẳng áp.

Phụ thuộc vào trạng thái tồn tại của ôxit và kim loại, áp suất phân li sẽ là những hàm số với các biến số độc lập khác nhau. Người ta phân biệt 4 trường hợp sau đây:

a) Khi ôxit kim loại và kim loại đều là pha ngưng tụ (R, L)

$$\frac{2}{y}Me_xO_y(R) \Leftrightarrow \frac{2x}{y}Me(R) + O_2$$

Theo quy tắc Gibbs, khi ấy bậc tự do của hệ là:

$$C = K - Ph + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$$

Do đó $$P_{O_2} = f(T).$$

Hằng số cân bằng của phản ứng phân li có dạng đơn giản nhất:

$$K_P^0 = P_{O_2} \qquad (4.2)$$

b) Khi kim loại là pha khí với hơi kim loại không bão hòa

$$\frac{2}{y}Me_xO_y(\text{ngưng tụ}) \Leftrightarrow \frac{2x}{y}Me(K) + O_2 \;;$$

Theo quy tắc Gibbs, bậc tự do của hệ là:

$$C = 2 - 2 + 2 = 2$$

Tức là $P_{O_2} = f(T, P_1)$.

Hằng số cân bằng của phản ứng phân li sẽ có dạng sau:

$$K'_P = P_{O_2}.P_{Me}^{\frac{2x}{y}} \quad (4.3)$$

c) Khi ôxit kim loại là pha khí không bão hòa

$$\frac{2}{y} Me_xO_y(K) \Leftrightarrow \frac{2x}{y} Me\ (\text{ngưng tụ}) + O_2$$

Theo quy tắc Gibbs, khi ấy, bậc tự do của hệ là:

$$C = 2 - 2 + 2 = 2$$

Khi đó $P_{O_2} = f(T, P_2)$

Và hằng số cân bằng của phản ứng phân li có dạng sau:

$$K''_P = P_{O_2}.P_{Me_xO_y}^{-\frac{2}{y}} \quad (4.4)$$

d) Khi cả ôxit và kim loại đều là khí không bão hòa

$$\frac{2}{y} Me(K) \Leftrightarrow \frac{2x}{y} Me(K) + O_2$$

Theo quy tắc Gibbs, khi ấy, bậc tự do của hệ là:

$$C = 2 - 1 + 2 = 3$$

Khi ấy $P_{O_2} = f(T, P_1, P_2)$

Và hằng số cân bằng của phản ứng phân li ôxit sẽ là:

$$K''_P = P_{O_2}.P_{Me}^{\frac{2x}{y}}.P_{Me_xO_y}^{-\frac{2}{y}} \quad (4.5)$$

Nếu trong hệ thống nghiên cứu xuất hiện ôxit ngưng tụ (khi dung dịch ôxit đã bão hòa) thì ở một nhiệt độ nhất định sẽ có quan hệ sau:

$$P(Me_xO_y) = P^0(Me_xO_y) = const$$

Ở đây $P^0(Me_xO_y)$, là áp suất hơi riêng phần cân bằng của Me_xO_y trên ôxit ngưng tụ.

Như vậy, từ (4.5) có thể viết:

$$K'''_P.\left(P^0_{Me_xO_y}\right)^{\frac{2}{y}} = P_{O_2}.P_{Me}^{\frac{2x}{y}} = K'_P \qquad (4.6)$$

Nếu trong hệ lại xuất hiện pha kim loại ngưng tụ (khi dung dịch kim loại bão hòa) thì ở một nhiệt độ nhất định sẽ có quan hệ sau:

$$P_{Me} = P^0_{Me} = const$$

ở đây P^0_{Me} là áp suất hơi riêng phần cân bằng của Me trên kim loại ngưng tụ.

Khi đó, từ (4.5) có thể viết:

$$K'''_P.\left(P^0_{Me}\right)^{-\frac{2x}{y}} = P_{O_2}.P_{Me_xO_y}^{-\frac{2}{y}} = K''_P \qquad (4.7)$$

Nếu trong hệ nghiên cứu xuất hiện cả pha ôxit và kim loại ngưng tụ (khi dung dịch ôxit và kim loại đều bão hòa) thì ở một nhiệt độ nhất định, sẽ có quan hệ sau:

$$P_{Me_xO_y} = P^0_{Me_xO_y} = const$$

$$P_{Me} = P^0_{Me} = const$$

Và do đó, từ (4.5) có thể viết:

$$K'''_P.\left(P^0_{Me_xO_y}\right)^{-\frac{2}{y}}.\left(P^0_{Me}\right)^{-\frac{2x}{y}} = P_{O_2} = K^0_P \qquad (4.8)$$

Mặt khác, từ (4.6) và lưu ý rằng $P^0_{Me} = P_{Me}$ nên có thể viết:

$$K^0_P = P_{O_2} = K'_P\left(P^0_{Me}\right)^{-\frac{2x}{y}} \qquad (4.9)$$

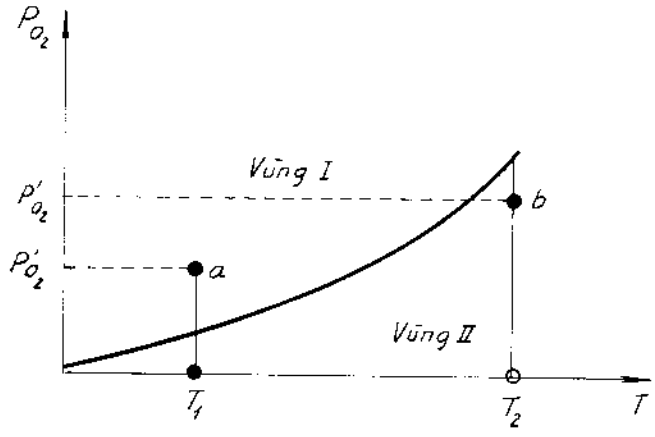
Đồng thời, từ (4.7) và lưu ý rằng $P^0_{Me_xO_y} = P_{Me_xO_y}$ nên có thể viết:

$$K^0_P = P_{O_2} = K''_P\left(P^0_{Me_xO_y}\right)^{\frac{2}{y}} \qquad (4.10)$$

Cuối cùng, từ các quan hệ (4.9) và (4.10) cho phép rút ra:

$$K'_P = K''_P.\left(P^0_{Me_xO_y}\right)^{\frac{2}{y}}.\left(P^0_{Me}\right)^{\frac{2x}{y}} \qquad (4.11)$$

Điều kiện nhiệt động học phân li ôxit kim loại phụ thuộc vào quan hệ giữa áp suất phân li của ôxit và áp suất riêng phần của ôxi trong môi trường $\left(P_{O_2}\right)$. Khi ấy phản ứng phân li ôxit (4.1) có thể xảy ra theo chiều phân li ôxit (thuận) hay ôxi hóa kim loại (nghịch) hoặc nằm ở trạng thái cân bằng (hình 4.1).



Hình 4.1. Quan hệ $P_{O_2} - T$ trong hệ $Me\text{-}O_2\text{-}Me_xO_y$

Người ta phân biệt 3 trường hợp sau:

1. Tại điểm a:

$$P'_{O_2} > P_{O_2}$$

Do đó, từ biểu thức xác định biến thiên thế đẳng nhiệt đẳng áp:

$$\Delta G = RT.\ln K_{bd} - RT.\ln K_{cb}$$

Có thể viết cho trường hợp này như sau:

$$\Delta G = RT.\ln\left(P'_{O_2} - P_{O_2}\right)$$

Có nghĩa là tại điểm a, $\Delta G > 0$, do đó phản ứng (4.1) xảy ra theo chiều ôxi hóa kim loại (nghịch). Như vậy trên hình (4.1) tất cả các điểm nằm trên đường cân bằng phân li ôxit kim loại (vùng I) là vùng ôxi hóa kim loại hay vùng tồn tại Me_xO_y.

2. Tại điểm b:

$$P'_{O_2} < P_{O_2}$$

Do đó tương tự lập luận cho điểm a, ở đây sẽ có: $\Delta G < 0$, tức là phản ứng phân li ôxit (4.1) xảy ra theo chiều phân li ôxit kim loại (thuận). Như vậy, tại tất cả các điểm nằm phía dưới đường cân bằng của phản ứng phân li ôxit (4.1) (vùng II) là vùng phân li ôxit kim loại hay vùng tồn tại Me kim loại.

3. Tại các điểm nằm trên đường cân bằng (4.1)

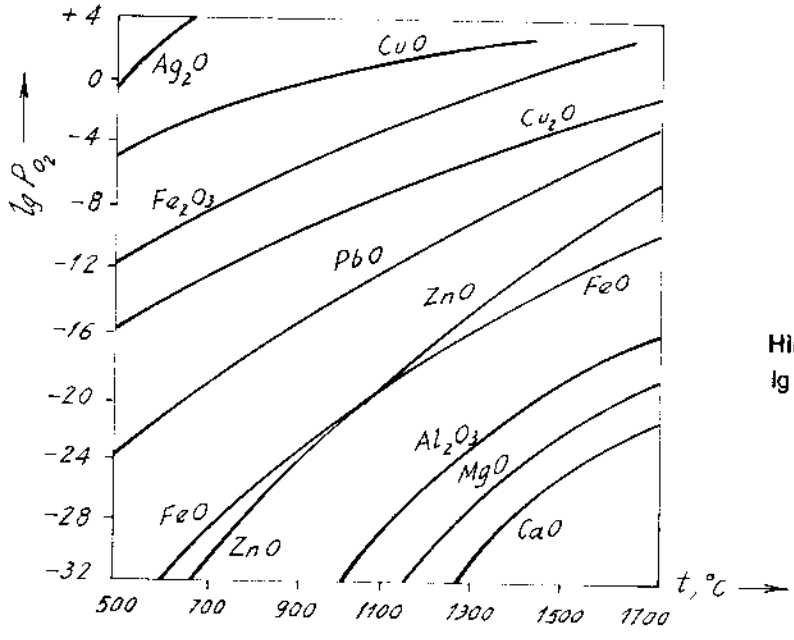
Ở đây áp suất phân li ôxit cân bằng với áp suất riêng phần của O_2 trong môi trường $\left(P_{O_2} = P'_{O_2}\right)$ do đó $\Delta G = 0$. Đây là vùng tồn tại cân bằng cả 3 cấu tử Me_xO_y. Me và O_2.

Để biểu diễn quan hệ giữa ái lực hóa học của ôxi với kim loại phụ thuộc vào nhiệt độ, người ta có thể dùng 3 cách sau đây:

- Biểu diễn gián tiếp bằng giản đồ Ellingham (xem hình (3.2) chương 2), với quan hệ: $\Delta G^{o}_{st(Me_xO_y)}$ - T hay $RT.\ln P_{O_2} - T$.

- Biểu diễn bằng đồ thị quan hệ $\lg P_{O_2} - T$ (hình 4.2).

- Biểu diễn bằng đồ thị quan hệ $P_{O_2} - T$ (hình 4.3).

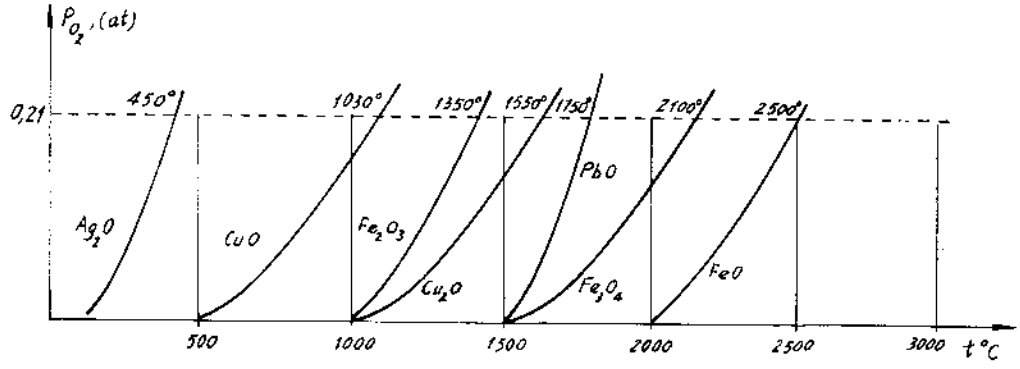


Hình 4.2. Quan hệ $\lg P_{O_2}$ – nhiệt độ.

Ở hai cách biểu diễn đầu, các đường $\Delta G^0 = f(T)$ và $\lg P_{O_2} = f(T)$ di chuyển một cách có quy luật về phía các trị số âm hơn theo chiều tăng ái lực hóa học giữa kim loại và ôxi. Theo chiều đó, áp suất phân li P_{O_2} giảm xuống. Ở phần trên của các đồ thị là các ôxit kém bền, còn ở phía dưới là các ôxit bền. Cũng từ giản đồ Ellingham và hình (4.2) có thể thấy: kim loại tạo nên ôxit bền hơn (Me") có thể lấy ôxi từ ôxit kém bền hơn (Me'O), ứng với đường Ellingham hoặc đường $\lg P_{O_2} - T$ nằm phía trên nó; theo phản ứng sau:

$$Me'O + Me'' = Me''O + Me'$$

Đây là cơ sở nhiệt động học của phương pháp hoàn nguyên nhiệt kim.



Hình 4.3. Quan hệ giữa áp suất phân li và nhiệt độ của một số ôxit kim loại, trong môi trường không khí.

4.2.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH ÁP SUẤT PHÂN LI CỦA ÔXIT KIM LOẠI

a) Tính áp suất phân li theo thế đẳng áp sinh thành ôxit kim loại

Xét phản ứng sinh thành ôxit (phản ứng ôxi hóa kim loại) cho trường hợp đơn giản nhất (Me, Me_xO_y nguyên chất, ngưng tụ):

$$\frac{2x}{y}Me + O_2 \Leftrightarrow \frac{2}{y}Me_xO_y$$

$$\Delta G^0_{st} = -RT.\ln K_{P_{st}} = RT.\ln K_{P_{st}} = RT.\ln P_{P_{pl}} = 4{,}575 \lg P_{O_2}$$

Từ đó có:

$$\lg P_{O_2} = \frac{\Delta G^0_{st}(Me_xO_y)}{4{,}575.T} \qquad (4.2)'$$

Khi kim loại nằm ở pha khí (hơi kim loại không bão hòa) thì từ (4.3) có thể viết:

$$K'_{P_{Pl}} = P_{O_2}.P_{Me}^{\frac{2x}{y}}$$

từ đó suy ra:

$$\lg P_{O_2} = \lg K'_{P_{Pl}} - \lg P_{Me}^{\frac{2x}{y}}$$

Mặt khác:

$$\Delta G'^0_{st} = -RT.\ln K'_{P_{st}} = RT.\ln K'_{P_{pl}} = 4{,}575.T.\lg K'_{P_{pl}}$$

Do đó:

$$\lg K'_{P_{pl}} = \frac{\Delta G'^0_{st}}{4{,}575.T}$$

và cuối cùng áp suất phân li trong trường hợp này sẽ là:

$$\lg P_{O2} = \frac{\Delta G'^{0}_{st}}{4,575.T} - \lg P_{Me}^{\frac{2x}{y}} \qquad (4.3)'$$

Tương tự, khi ôxit kim loại tồn tại ở thể khí (hơi ôxit không bão hòa) thì xuất phát từ quan hệ (4.4), có thể viết:

$$K''_{P_{pl}} = P_{O_2}.P_{Me_xO_y}^{-\frac{2}{y}} \rightarrow \lg P_{O_2} = \lg K''_{P_{pl}} + \lg P_{Me_xO_y}^{\frac{2}{y}}$$

Mặt khác: $\lg K''_{P_{pl}} = \dfrac{\Delta G''^{0}_{st}}{4,575.T}$

Do đó: $$\lg P_{O_2} = \frac{\Delta G''^{0}_{st}}{4,575.T} + \lg P_{Me_xO_y}^{\frac{2}{y}} \qquad (4.4)'$$

Khi cả kim loại và ôxit đều tồn tại ở pha khí (hơi kim loại và hơi ôxit đều không bão hòa).

Bằng lập luận như trên sẽ xác định được quan hệ sau:

$$\lg P_{O_2} = \frac{\Delta G'''^{0}_{st}}{4,575.T} - \lg P_{Me}^{\frac{2x}{y}} + \lg P_{Me_xO_y}^{\frac{2}{y}} \qquad (4.5)'$$

Cần lưu ý rằng trong các công thức từ (4.2)' đến (4.5)', đại lượng thế đẳng áp sinh thành các ôxit đều tính bằng đơn vị calo.

b) Tính áp suất phân li ôxit kim loại gián tiếp qua các số liệu nhiệt động học của phản ứng đã biết

Đó là phản ứng phân li khí CO_2 (hoặc H_2O) và phản ứng hoàn nguyên các oxit kim loại bằng khí CO (hoặc H_2).

Hãy xem sơ đồ dưới đây:

$$+\left|\begin{array}{ll} 2CO_2 = 2CO + O_2; & (a) \\ 2[MeO + CO = Me + CO_2]; & 2(b) \end{array}\right. \quad \text{hoặc} \quad +\left|\begin{array}{ll} 2H_2O = 2H_2 + O_2: & (a) \\ 2[MeO + H_2 = Me + H_2O]; & 2(b) \end{array}\right.$$

$$2MeO = 2Me + O_2; \quad (c) \qquad\qquad 2MeO = 2Me + O_2; \quad (c)$$

Theo phương pháp cộng phản ứng, ở đây có quan hệ sau:

$$(c) = (a) + 2(b)$$

Do đó: $\Delta G^0_c = \Delta G^0_a + 2\Delta G^0_b$

hay $$K_{p_c} = K_{p_a}.K^2_{p_b}$$

Nhưng đối với phản ứng phân li (c) thì: $K_{p_c} = P_{O_2}$

Vì vậy sẽ có kết quả cuối cùng: $P_{O_2} = K_{p_a} . K^2_{p_b}$

Trong đó K_{p_a} và K_{p_b} đều đã biết trước.

c) Đo thực nghiệm áp suất phân li ôxit

Đối với các ôxit dễ phân li như Ag_2O, HgO, Pb_3O_4... có thể xác định áp suất phân li bằng cách đo trực tiếp trong các thiết bị đo thực nghiệm.

4.2.3. ẢNH HƯỞNG CỦA CHUYỂN BIẾN PHA TỚI ÁP SUẤT PHÂN LI ÔXIT

Quy luật phụ thuộc vào nhiệt độ của áp suất phân li sẽ biến đổi khi có sự chuyển biến pha (nóng chảy, sôi, thăng hoa...).

Hãy xem xét đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của áp suất phân li ôxit vào nhiệt độ.

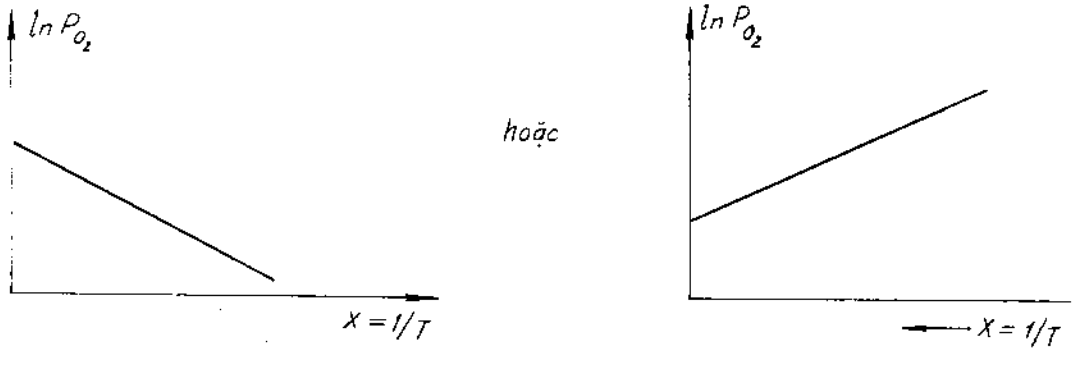
Từ phương trình đẳng nhiệt Van Hốp:

$$\Delta G^0_{pl} = -RT.\ln Kp_{pl} = -RT.\ln P_{O_2}$$

Đồng thời $\Delta G^0_{pl} = \Delta H^0_{pl} - T.\Delta S^0_{pl}$

Do đó: $$\lg P_{O_2} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

Phản ứng phân li ôxit là phản ứng thu nhiệt, vì vậy biến thiên entanpi ΔH^0 luôn luôn dương.



Hình 4.4. Hai cách biểu diễn quan hệ lg P_{O_2} và T.

Từ đó có thể thấy quan hệ P_{O_2} với 1/T là một đường thẳng:

$$\lg P_{O_2} = -\frac{A}{T} + B = -AX + B$$

(A và B là các hằng số: $A = \frac{\Delta H^0}{R}$ và $B = \frac{\Delta S^0}{R}$)

Như vậy là độ dốc của đường $P_{O_2} - \frac{1}{T}$ sẽ thay đổi phụ thuộc vào ΔH^0_{pl} ôxit. Khi có biến đổi pha, ΔH^0_{pl} sẽ thay đổi rõ rệt dẫn đến thay đổi rõ rệt độ dốc của đường này. Hơn nữa, sự tăng hay giảm độ dốc này còn phụ thuộc vào sự biến pha của kim loại hay của ôxit kim loại.

Khi kim loại Me nóng chảy:

Biến thiên entanpi của quá trình phân li ôxit được xác định theo sơ đồ sau:

$$+\left|\begin{array}{ll} 2MeO_R = 2Me_R + O_2\ ; & (1) \\ 2[Me_R = 2Me_L]; & (2) \end{array}\right.$$

$$2MeO_R = 2Me_L + O_2 \quad (3)$$

Vì (3) = (1) + (2) nên $\Delta H^0_3 = \Delta H^0_1 + \Delta H^0_2$

Khi ôxit kim loại MeO nóng chảy, tương tự có sơ đồ sau:

$$-\left|\begin{array}{ll} 2MeO_R = 2Me_R + O_2; & (1) \\ 2MeO_R = 2MeO_L; & (4) \end{array}\right.$$

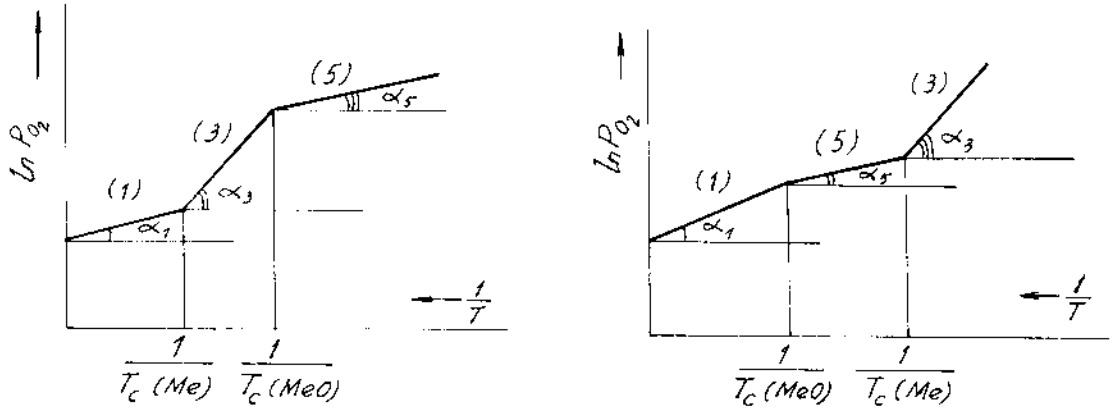
$$2MeO_L = 2Me_R + O_2\ ; \quad (5)$$

Vì (5) = (1) – (4) nên $\Delta H^0_5 = \Delta H^0_1 - \Delta H^0_4$

Do phản ứng phân li và quá trình nóng chảy đều thu nhiệt nên $\Delta H^0_1 > 0$; $\Delta H^0_2 > 0$ và $\Delta H^0_4 > 0$, từ đó có bất đẳng thức sau:

$$|\Delta H^0_5| < |\Delta H^0_1| < |\Delta H^0_3|$$

Có nghĩa là khi ôxit kim loại nóng chảy (biến pha) thì ΔH^0_{pl} giảm, còn khi kim loại nóng chảy (biến pha) thì ΔH^0_{pl} tăng (so với khi phân li ở trạng thái rắn). Tương ứng với sự tăng hay giảm ΔH^0_{pl}, độ dốc của đường thẳng $\ln P_{O_2} - \frac{1}{T}$ cũng sẽ tăng hay giảm theo (hình 4.5).



Hình 4.5. Đồ thị biểu diễn sự biến đổi độ dốc đường quan hệ $\ln P_{O_2} - \frac{1}{T}$ khi Me hoặc MeO nóng chảy.

4.2.4. ẢNH HƯỞNG CỦA CHÂN KHÔNG ĐẾN ÁP SUẤT PHÂN LI ÔXIT KIM LOẠI

Từ các công thức biểu thị biến thiên của thế nhiệt động đẳng áp cho phản ứng phân li ôxit khi cả Me và MeO đều là pha ngưng tụ:

$$\Delta G = RT.\ln K_{p_d} - RT.\ln K_{p_{cb}}$$

hay

$$\Delta G = RT.\ln P'_{O_2} - RT.\ln P_{O_2}$$

Có thể dễ dàng nhận thấy P'_{O_2} chính là độ chân không. Ở điều kiện chuẩn, khi P'_{O_2} ban đầu = 1 at thì, rõ ràng lại có:

$$\Delta G^0 = -RT.\ln P_{O_{2\,cân\,bằng}} = -RT.\ln K_p$$

Khi độ chân không $P'_{O_2} = 0$ thì $\Delta G = -\infty$, phản ứng phân li ôxit vô cùng dễ dàng xảy ra. Có nghĩa là độ chân không càng cao thì phản ứng phân li càng dễ và áp suất phân li càng lớn. Nên nhớ rằng kết luận trên chỉ đúng khi Me và MeO đều là pha ngưng tụ (R hay L).

Một cách tổng quát, khi phản ứng phân li ôxit có sự tăng thể tích thì theo nguyên lý chuyển dịch cân bằng Le Chatelier, khi đó sự giảm áp suất sẽ thúc đẩy quá trình phân li, tức là chân không sẽ thúc đẩy sự phân li.

Khi kim loại ở thể khí:

$$\frac{2}{y} Me_xO_{y\,R,L} = \frac{2x}{y} Me_{R,L} + O_2$$

$$\frac{2}{y} Me_xO_{yK} = \frac{2x}{y} Me_K + O_2$$

$$\frac{2}{y} Me_xO_{yR,L} = \frac{2x}{y} Me_K + O_2$$

Từ các phương trình phản ứng phân li này có thể thấy, khi kim loại ở thể khí thì thể tích pha khí tăng lên khi phân li. Điều đó có nghĩa là chân không (thực chất là giảm áp suất) luôn luôn thúc đẩy quá trình phân li ôxit kim loại.

Nhưng khi ôxit kim loại tồn tại ở thể khí còn kim loại là pha ngưng tụ thì phụ thuộc vào giá trị chỉ số y mà chân không có thể tăng cường hay kìm hãm quá trình phân li ôxit kim loại.

Thật vậy hãy xem xét sự biến thiên thể tích của quá trình này bằng phản ứng dưới đây:

$$\frac{2}{y} Me_xO_{y(K)} = \frac{2x}{y} Me_{(R,L)} + O_2$$

Nếu $y = 1 \rightarrow 2MeO_{(K)} = 2Me_{(R,L)} + O_2$

Nếu $y = 2 \rightarrow MeO_{2(K)} = Me_{(R,L)} + O_2$

Nếu $y > 2 \rightarrow MeO_{3(K)} = Me_{(R,L)} + \frac{3}{2} O_2$

Như vậy chỉ khi y > 2 thì chân không mới thúc đẩy quá trình phân li ôxit, khi y = 1 chân không kìm hãm quá trình này. Và khi y = 2 thì thực tế chân không không ảnh hưởng đến nhiệt động học của quá trình này.

4.3. PHÂN LI ÔXIT KIM LOẠI KHI TẠO THÀNH DUNG DỊCH

Trong thực tế công nghệ luyện kim, các kim loại và ôxit kim loại thường hòa tan vào nhau, tạo thành các dung dịch có thành phần thay đổi, ở nhiệt độ cao. Vì vậy cần xác định ảnh hưởng của nồng độ (hoạt độ) của các dung dịch kim loại hay dung dịch ôxit tới sự phân li các ôxit kim loại.

Khi tạo thành dung dịch, áp suất phân li không chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, mà còn phụ thuộc vào nồng độ (hoạt độ) của các cấu tử trong dung dịch. Người ta quy ước viết các phương trình hóa học với dấu móc vuông, [ ] chỉ nồng độ hay hoạt độ của kim loại hoặc ôxit nằm trong pha kim loại, còn dấu móc tròn, ( ) chỉ nồng độ hay hoạt độ của các cấu tử trong pha xỉ, bã. Phản ứng tổng quát của sự phân li ôxit kim loại khi ấy được biểu diễn như sau:

$$\frac{2}{y}\left(Me_xO_y\right) \Leftrightarrow \frac{2x}{y}\left[Me\right] + O_2 \qquad (4.14)$$

4.3.1. TRƯỜNG HỢP TỔNG QUÁT

Xét trường hợp tổng quát khi phản ứng phân li xảy ra với sự có mặt của cả dung dịch kim loại và dung dịch ôxit (xỉ, bã).

Xuất phát từ công thức xác định hằng số cân bằng phân li ôxit khi ôxit và kim loại cùng tồn tại ở thể khí (hơi ôxit và kim loại chưa bão hòa):

$$K_p^{''} = P_{O_2}.P_{Me}^{\frac{2x}{y}}.P_{Me_xO_y}^{-\frac{2}{y}} \qquad (4.5)$$

Khi trong hệ có 2 pha lỏng (dung dịch) là dung dịch kim loại và dung dịch ôxit thì các áp suất riêng phần của Me và Me_xO_y trong biểu thức (4.5) được thay bằng các áp suất hơi kim loại (P'_{Me}) và hơi ôxit kim loại ($P'_{Me_xO_y}$). Chúng là các đại lượng không đổi ở mỗi nhiệt độ nhất định và chỉ phụ thuộc vào thành phần của dung dịch. Thay các giá trị này vào biểu thức (4.5), sẽ có công thức tính áp suất phân li ôxit trong trường hợp tổng quát này.

$$P_{O_2} = K_p^{''}\left(P'_{Me}\right)^{-\frac{2x}{y}}.\left(P'_{Me_xO_y}\right)^{\frac{2}{y}} \qquad (4.15)$$

Để cho đơn giản, giả thiết dung dịch là lí tưởng, thì từ định luật Raoult và Henri xét cho dung môi và chất hòa tan, có thể thấy nồng độ chất hòa tan trong dung dịch tỷ lệ thuận với áp suất hơi cân bằng của nó trên dung dịch, tức là:

$$[Me] = K.p'_{Me} \qquad (*)$$

Mặt khác, áp suất riêng phần của hơi chất hòa tan trên dung dịch bão hòa (chất tan) lại bằng áp suất hơi cân bằng của nó khi là dung dịch nguyên chất. Như vậy khi bão hòa, có thể viết:

$$[Me]_{bh} = K.\ P_{Me}^0 \qquad (**)$$

Ở đây P_{Me}^0 là áp suất hơi của kim loại Me nằm cân bằng bên trên dung dịch Me nguyên chất.

Đem chia quan hệ (*) cho quan hệ (**) sẽ được:

$$\frac{[Me]}{[Me]_{bh}} = \frac{P_{Me}}{P_{Me}^0}$$

Từ đó rút ra:

$$P'_{Me} = P^0_{Me} \frac{[Me]}{[Me]_{bh}}$$

Lập luận tương tự đối với dung dịch ôxit, sẽ xác định được quan hệ sau:

$$P'_{Me_xO_y} = P^0_{Me_xO_y} \frac{(Me_xO_y)}{(Me_xO_y)_{bh}}$$

Ở đây, $P^0_{Me_xO_y}$ là áp suất hơi của ôxit kim loại Me_xO_y nằm cân bằng bên trên dung dịch Me_xO_y nguyên chất. Bây giờ nếu thay các giá trị P'_{Me} và $P'_{Me_xO_y}$ ở trên vào biểu thức (4.15), sẽ có quan hệ sau:

$$P_{O_2} = K''_P \left[P^0_{Me} \cdot \frac{[Me]}{[Me]_{bh}} \right]^{-\frac{2x}{y}} \left[P_{Me_xO_y} \cdot \frac{(Me_xO_y)}{(Me_xO_y)_{bh}} \right]^{\frac{2}{y}} \qquad (4.15)'$$

Nhưng, theo công thức (4.8) ở mục 4.2.1. thì tích của các thừa số hằng số ở vế phải của (4.15)' lại chính là hằng số của phản ứng phân li ôxit kim loại nguyên chất, ngưng tụ:

$$K^0_P = K'''.(P^0_{Me})^{-\frac{2x}{y}}.(P^0_{Me_xO_y})^{\frac{2}{y}}$$

Như vậy, công thức xác định áp suất phân li ôxit hòa tan trong dung dịch ôxit để tạo ra kim loại hòa tan trong dung dịch kim loại sẽ là:

$$P_{O_2} = K^0_P \left[\frac{[Me]_{bh}}{[Me]} \right]^{\frac{2x}{y}} \cdot \left[\frac{[Me_xO_y]}{(Me_xO_y)_{bh}} \right]^{\frac{2}{y}} \qquad (4.16)$$

Công thức (4.16) cho kết quả chính xác nếu dung dịch là lý tưởng.

Từ công thức (4.16) có thể thay đổi nồng độ kim loại và ôxit kim loại trong các dung dịch kim loại và xỉ để thay đổi áp suất phân li P_{O_2} của ôxit kim loại, tức là thay đổi độ bền hóa học của ôxit kim loại. Điều này có ý nghĩa rất lớn trong công nghệ ôxi hóa hoặc khử ôxi (hoàn nguyên) các kim loại.

4.3.2. CÁC TRƯỜNG HỢP RIÊNG

a) Ôxit hòa tan phân li ra kim loại ngưng tụ, nguyên chất

Phản ứng phân li ôxit trong trường hợp này có dạng sau:

$$\frac{2}{y}(MeO) \Leftrightarrow \frac{2x}{y} Me_{ngt} + O_2 \qquad (4.17)$$

Vì kim loại là pha lỏng nguyên chất nên:

$$\frac{[Me]_{bh}}{[Me]} = 1$$

Do đó từ (4.16), suy ra:

$$P_{O_2} = K_P^0 \left\{ \frac{(Me_xO_y)}{(Me_xO_y)_{bh}} \right\}^{\frac{2}{y}} \qquad (4.18)$$

Từ (4.18) có thể đưa ra các nhận xét sau:

- Ôxit hòa tan trong dung dịch có áp suất phân li P_{O_2} nhỏ hơn ôxit tự do. Điều đó có nghĩa là khi nằm trong dung dịch, ôxit sẽ bền hơn và khó phân li hơn ở dạng tự do.

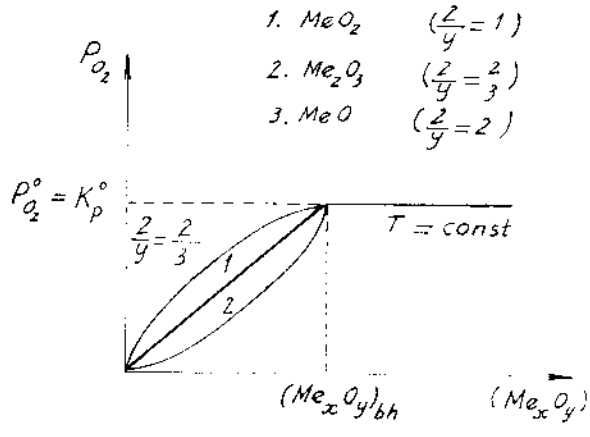
- Áp suất phân li của ôxit giảm theo nồng độ của ôxit trong dung dịch.

- Nếu tăng nồng độ của ôxit tới bão hòa, áp suất phân li của nó sẽ đạt được giá trị cực đại bằng áp suất phân li của ôxit nguyên chất tự do.

1. MeO_2 $\left(\frac{2}{y} = 1\right)$

2. Me_2O_3 $\left(\frac{2}{y} = \frac{2}{3}\right)$

3. MeO $\left(\frac{2}{y} = 2\right)$



Hình 4.6. áp suất phân li ôxit hòa tan tạo thành kim loại ngưng tụ nguyên chất.

Công thức (4.18) thường dùng để tính áp suất phân li của các ôxit hòa tan vào ngay sản phẩm phân li là kim loại sạch. Ví dụ Cu_2O hòa tan vào Cu lỏng; FeO hòa tan trong thép lỏng, Ni_2O_3 hòa tan trong Ni lỏng; CoO hòa tan Co lỏng; TiO_2 hòa tan trong Ti lỏng. Đó là khâu hòa tan ôxi vào các kim loại thô để khử các tạp chất kim loại trong quá trình hỏa tinh luyện bằng phương pháp ôxi hóa trong công nghệ luyện đồng, thép, niken, coban và titan.

b) Ôxit nguyên chất phân li ra kim loại hòa tan vào dung dịch

Phản ứng phân li ôxit trong trường hợp này có dạng sau:

$$\frac{2}{y} Me_xO_{y\,ngt} \Leftrightarrow \frac{2x}{y}[Me] + O_2 \qquad (4.19)$$

Vì ôxit là chất lỏng nguyên chất nên:

$$\frac{Me_xO_y}{(Me_xO_y)_{bh}} = 1$$

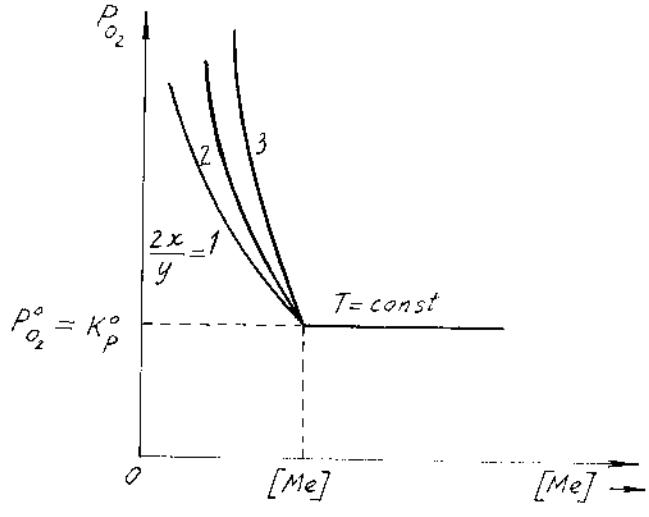
Do đó từ công thức (4.19) sẽ thu được công thức sau:

$$P_{O_2} = K_P^0 \left[\frac{[Me]_{bh}}{[Me]}\right]^{\frac{2x}{y}} \qquad (4.20)$$

1. MeO_2 ; $\left(\frac{2x}{y} = 1\right)$

2. MeO ; $\left(\frac{2x}{y} = 2\right)$

3. Me_2O ; $\left(\frac{2x}{y} = 4\right)$



Hình 4.7. Áp suất phân li ôxit nguyên chất ngưng tụ tạo thành kim loại hòa tan vào dung dịch.

Từ (4.20) có thể đưa ra nhận xét sau:

- Áp suất phân li của ôxi ngưng tụ nguyên chất tạo ra kim loại hòa tan vào dung dịch luôn luôn lớn hơn áp suất phân li của ôxit ngưng tụ nguyên chất tạo ra kim loại ngưng tụ nguyên chất:

$$P_{O_2} \geq K_P^0 = P_{O_2}^0(Me_xO_y)$$

Cũng có nghĩa là độ bền ôxit trong trường hợp này giảm xuống khiến cho nó dễ bị phân li ra kim loại hơn.

- Nồng độ kim loại [Me] càng bé thì ôxit càng dễ bị phân li.

- Công thức (4.20) dùng để biểu thị áp suất phân li của các ôxit kim loại tạp chất khi bị tinh luyện ôxi hóa. Không tính đến vai trò của pha xỉ nằm cân bằng hoặc coi pha xỉ chỉ là dung dịch nguyên chất của ôxit kim loại tạp chất.

Từ các trường hợp tổng quát và đặc biệt riêng của sự phân li ôxit kim loại nói trên có thể rút ra 2 kết luận sau:

- Sự tạo thành dung dịch ôxit và dung dịch kim loại có ảnh hưởng trái ngược nhau đến áp suất phân li của ôxit: dung dịch ôxit làm giảm P_{O_2} từ $P^0_{O_2}$ đến 0; còn dung dịch kim loại lại làm tăng P_{O_2} từ $P^0_{O_2}$ đến $+\infty$.

- Khi phân li ôxit với sự tạo ra đồng thời cả hai dung dịch (ôxit và kim loại), áp suất phân li P_{O_2} biến đổi từ 0 đến $+\infty$ tùy theo nồng độ của các dung dịch.

Cần lưu ý là các công thức (4.16), (4.18) và (4.20) vẫn đúng cho trường hợp phân li ôxit bậc cao thành ôxit bậc thấp. Khi đó, trong tính toán các quá trình tương tự, ôxit bậc thấp sẽ thay vào vị trí của kim loại:

$$2MeO_2 \Leftrightarrow 2MeO + O_2$$

c) Trường hợp đặc biệt khi ôxit tồn tại ở thể khí

Trong thực tế công nghệ luyện kim ở nhiệt độ cao, các ôxit dễ bị bay hơi (As_2O_3, Sb_2O_3...) hoặc khi ôxi hóa các tạp phi kim sẽ tạo ra các ôxit thể khí như SO_2, CO, CO_2...

Hãy xét sự phân li ôxit thể khí khi tạo ra dung dịch kim loại theo phản ứng sau:

$$\frac{2}{y}Me_xO_{yK} \Leftrightarrow \frac{2x}{y}[Me] + O_2 \qquad (4.21)$$

Để tính áp suất phân li cho trường hợp này, người ta xuất phát từ trường hợp tổng quát với công thức (4.5) ở trên:

$$K'''_P = P_{O_2}.P_{Me}^{\frac{2x}{y}}.P_{Me_xO_y}^{-\frac{2}{y}} \qquad (4.5)$$

Từ định luật Henri, theo lập luận để rút ra quan hệ (4.16) ở trên, áp suất riêng phần cân bằng của Me được viết như sau:

$$P_{Me} = P^0_{Me}.\frac{[Me]}{[Me]_{bh}}$$

Thay giá trị này vào công thức (4.5), sẽ được:

$$P_{O_2}.P_{Me_xO_y}^{-\frac{2}{y}} = K'''_P\left[P^0_{Me}.\frac{[Me]}{[Me]_{bh}}\right]^{\frac{2x}{y}}$$

Nhưng theo quan hệ (4.7) thì: $K'''_P\left(P^0_{Me}\right)^{\frac{2x}{y}} = K''_P$

Do đó, công thức cuối cùng cho trường hợp đặc biệt này sẽ là:

$$P_{O_2} = K''_P . P_{Me_xO_y}^{\frac{2}{y}} \left(\frac{[Me]_{bh}}{[Me]} \right)^{\frac{2x}{y}} \quad (4.22)$$

Ở đây K''_P là hằng số phân li cân bằng ôxit khi không tạo dung dịch nhưng hơi kim loại bão hòa.

Công thức (4.22) cho phép xác định áp suất phân li P_{O_2} khi biết áp suất riêng phần của hơi ôxit $P_{Me_xO_y}$ và nồng độ kim loại trong dung dịch [Me].

4.4. PHÂN LI ÔXIT TRONG HỢP CHẤT HÓA HỌC

Trong thực tế luyện kim, các ôxit kim loại thường liên kết trong các hợp chất hóa học như silicat, cacbônat, ferit... Đặc biệt trong xỉ luyện và tinh luyện, các ôxit kim loại thường nằm trong liên kết phức tạp $MeO–Fe_2O_3–Fe_3O_4–FeO–CaO–SiO_2–MgO–Al_2O_3$. Khi đó mọi hành vi của các ôxit kim loại sẽ phụ thuộc vào hoạt độ của kim loại và ôxit trong các dung dịch hoặc trong các liên kết hóa học; quá trình phân li ôxit sẽ phức tạp hơn nhiều.

Để xem xét trường hợp này, người ta ký hiệu MeO.RO là hợp chất hóa học chứa ôxit MeO phân li; RO là một ôxit khác như SiO_2, Fe_2O, Al_2O_3...

Sự phân li ôxit kim loại nằm trong hợp chất hóa học sẽ bao gồm 2 giai đoạn theo sơ đồ sau đây:

$$+\left|\begin{array}{ll} 2(MeO.RO)_{ngt} \Leftrightarrow 2MeO_{ngt} + 2RO_{ngt}; & 2.(1) \\ 2MeO_{ngt} \Leftrightarrow 2Me_{ngt} + O_2 \quad ; & (2) \end{array}\right.$$

$$2(MeO.\ RO)_{ngt} \Leftrightarrow 2Me_{ngt} + 2RO_{ngt} + O_2 \quad (3)$$

Vì phản ứng (3) bằng 2 lần phản ứng (1) cộng với phản ứng (2), nên:

$$\Delta G_3^0 = 2\Delta G_1^0 + \Delta G_2^0$$

Với giả thiết trường hợp đơn giản nhất là MeO.RO, MeO và Me đều là các chất nguyên chất ngưng tụ thì áp suất phân li MeO trong hợp chất theo (3) sẽ là:

$$\Delta G_3^0 = -RT.\ln K_P = -4{,}575.T,.\lg K_P = -4{,}575.T.\lg P_{O_2}$$

Từ đó suy ra:

$$\lg P_{O_2} = -\frac{\Delta G_3^0}{4{,}575.T} = \frac{\Delta G_{3,st}^0}{4{,}575.T}$$

hay:

$$\lg P_{O_2} = \frac{2\Delta G_{st\,(MeO.RO)}^0 + \Delta G_{st\,(MeO)}^0}{4{,}575.T} \quad (4.23)$$

Công thức (4.23) cho kết quả của P_{O_2} đúng với thực nghiệm nếu MeO kém bền hơn RO. Ngược lại, nếu MeO bền hơn RO thì RO sẽ cùng phân li và khi đó áp suất phân li P_{O_2} sẽ lớn hơn kết quả tính theo (4.23).

Vì ΔG_1^0 của phản ứng phân li hợp chất hóa học thành các ôxit đơn giản thường có giá trị dương, do đó $\Delta G^0_{st(MeO.RO)}$ trong (4.23) sẽ là một giá trị âm. Điều đó cũng có nghĩa là áp suất phân li MeO nằm trong hợp chất hóa học tính theo (4.23) luôn luôn nhỏ hơn áp suất phân li MeO tự do:

$$P_{O_2}(MeO.RO) < P_{O_2}(MeO)$$

Và $|\Delta G_1^0|$ càng lớn thì $P_{O_2}(MeO.RO)$ càng bé: hợp chất càng bền thì MeO nằm trong đó càng khó phân li.

Ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ nóng chảy của MeO.RO, phản ứng phân li ôxit trong hợp chất hóa học sẽ có mặt pha lỏng (MeO.RO). Khi ấy cũng có thể tạo ra pha lỏng (RO) và ít nhiều sẽ có một lượng pha lỏng (MeO) tự do do hợp chất phân li ra. Như vậy sẽ có sự tạo thành pha lỏng các ôxit (pha xỉ).

Khi đó, sơ đồ phân li hợp chất hóa học sẽ có dạng:

$$(MeO.RO) = (MeO) + (RO)$$

Hằng số phân li của hợp chất hóa học MeO.RO sẽ là:

$$K = \frac{(MeO).(RO)}{(MeO.RO)}$$

hay chính xác hơn sẽ là:

$$K = \frac{a_{MeO} \cdot a_{RO}}{a_{MeO.RO}}$$

Khi đó, nếu biết giá trị của K và giá trị của nồng độ (hay hoạt độ) của (RO) và của (MeO.RO) sẽ tính được nồng độ (hay hoạt độ) của (MeO) tự do. Cuối cùng, theo quan hệ (4.18) sẽ tính được áp suất phân li của ôxit trong trường hợp này:

$$P_{O_2} = K^0_{MeO}.(MeO) \quad \text{hay} \quad P_{O_2} = K^0_{MeO} \cdot a_{MeO}$$

Ở đây K^0_{MeO} là hằng số phân li của MeO ngưng tụ nguyên chất.

4.5. NHIỆT ĐỘNG HỌC PHÂN LI CÁC SUNFUA KIM LOẠI

Trong luyện kim loại màu, quặng sunfua là nguyên liệu chủ yếu để luyện các kim loại màu nặng cơ bản như đồng, niken, côban, chì, kẽm, antimoan..., một số

kim loại hiếm như môlipđen, giecmani... Trong các quặng sunfua kim loại màu còn chứa nhiều FeS_2, Fe_7S_8. Vì vậy, tương tự như hệ kim loại – ôxi, cần xem xét sự phân li các sunfua kim loại làm cơ sở cho các quá trình hoàn nguyên kim loại từ dạng hợp chất này.

Phản ứng phân li và tạo thành sunfua kim loại cũng có dạng tương tự như ôxit kim loại:

$$\frac{2}{y} Me_xS_y \Leftrightarrow \frac{2x}{y} Me + S_2 \qquad (4.24)$$

Khi Me_xS_y và Me đều tồn tại ở thể ngưng tụ, nguyên chất hoặc dung dịch đã bão hòa thì áp suất phân li sunfua kim loại có dạng đơn giản nhất:

$$K_P^0 = P_{S_2} \qquad (4.25)$$

Khi Me_xS_y và Me tạo thành các dung dịch chưa bão hòa thì phản ứng phân li sẽ có dạng:

$$\frac{2}{y}(Me_xS_y) \Leftrightarrow \frac{2x}{y}[Me] + S_2 \qquad (4.26)$$

trong đó (Me_xS_y) là nồng độ của sunfua trong dung dịch sunfua.

[Me] là nồng độ của kim loại trong dung dịch kim loại.

Tương tự như đối với quá trình phân li ôxit kim loại, khi tạo thành dung dịch thì áp suất phân li sunfua kim loại hòa tan vào dung dịch sunfua để tạo thành lưu huỳnh và kim loại hòa tan trong dung dịch kim loại được xác định theo công thức sau:

$$P_{S_2} = K_P^0 \left(\frac{[Me]_{bh}}{[Me]}\right)^{\frac{2x}{y}} \cdot \left(\frac{(Me_xO_y)}{(Me_xO_y)_{bh}}\right)^{\frac{2}{y}} \qquad (4.27)$$

Như vậy là có thể thay đổi áp suất phân li sunfua kim loại tức là độ bền hóa học của sunfua kim loại bằng cách thay đổi nồng độ (hoạt độ) của [Me] và (Me_xS_y).

Trong thực tế công nghệ, các sunfua kim loại hóa trị cao thường có áp suất phân li lớn nên có thể đo trực tiếp bằng thực nghiệm. Còn đối với các sunfua kim loại hóa trị thấp, có áp suất phân li nhỏ nên thường phải xác định gián tiếp qua các phản ứng khác.

Ví dụ, cần tính áp suất phân li của Me theo phản ứng sau:

$$2MeS = 2Me + S_2 ; \qquad (1)$$

với $K_{P_1} = P_{S_2}$

Vì phản ứng (1) là hiệu của hai phản ứng sau:

$$-\left|\begin{array}{ll} 2H_2S = 2H_2 + S_2; & (2) \\ 2.[Me + H_2S = MeS + H_2]; & 2.(3) \end{array}\right.$$

$$2MeS = 2Me + S_2; \quad (1)$$

Vì vậy theo công thức tính động nhiệt học theo phương pháp cộng đại số, có thể viết:

$$\Delta G_1^0 = \Delta G_2^0 - 2\Delta G_3^0$$

hay:

$$-RT.\ln K_{P_1} = -RT.\ln K_{P_2} + 2RT.\ln K_{P_3}$$

$$K_{P_1} = \frac{K_{P_2}}{K_{P_3}^2}$$

Nhưng vì $K_{P_1} = P_{S_2}$ nên áp suất phân li của phản ứng (1) sẽ là:

$$P_{S_2} = \frac{K_{P_2}}{K_{P_3}^2}$$

Trong đó K_{P_2} là hằng số cân bằng của phản ứng phân li H_2S đã được nghiên cứu kỹ lưỡng và định lượng cho khoảng nhiệt độ rất rộng, với giá trị như sau:

$$\lg K_{P_2} = \lg\frac{P_{H_2}^2.P_{S_{2(2)}}}{P_{H_2S}^2} = \lg K_{P_3}^2.P_{S_{2(2)}} =$$

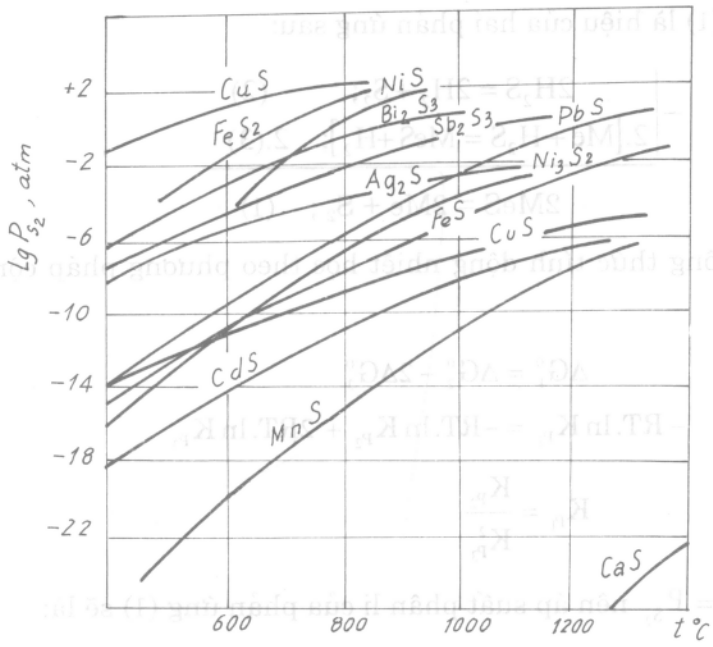
$$= -\frac{8400}{T} + 0{,}947.\lg.T + 0{,}722.10^{-3}.T - 1{,}62.10^{-7} + 0{,}722$$

Còn K_{P_3} là hằng số cân bằng của phản ứng hoàn nguyên sunfua kim loại bằng H_2 hay sunfua hóa kim loại bằng H_2S.

$$K_{P_3} = \frac{P_{H_2}}{P_{H_2S}}$$

K_{P_3} có thể xác định bằng cách đo trực tiếp áp suất riêng phần của H_2 và H_2S trong thí nghiệm phân tích pha khí khi phản ứng (3) đạt trạng thái cân bằng.

Sự phụ thuộc ΔG^0 sinh thành Me_xS_y của các sunfua kim loại vào nhiệt độ đã được tính trình bày trong giản đồ Ellingham đối với các sunfua kim loại (hình 3.5). Còn sự phụ thuộc vào nhiệt độ của áp suất phân li các sunfua kim loại được biểu thị trong hình (4.8) dưới đây.



Hình 4.8. Quan hệ lg $P_{S_2(Me_2O_y)}$ và nhiệt độ.

4.6. NHIỆT ĐỘNG HỌC PHÂN LI CÁC HALOGENUA KIM LOẠI

Do nhiệt độ nóng chảy tương đối thấp và ái lực hóa học giữa các á kim trong nhóm halogen với kim loại khá cao, các nhà luyện kim màu thường dùng các nguyên tố halogenua (Cl_2, Fe, Br_2, I_2) trong công nghệ nấu luyện và tinh luyện các kim loại màu. Vì vậy cần xem xét quy luật nhiệt động học phân li các halogen kim loại màu, cơ sở lý thuyết để lựa chọn và điều hành công nghệ luyện kim màu khi sử dụng các halogienua.

Phản ứng tổng quát phân li và tạo thành các halogenua kim loại cũng có dạng tương tự như ôxit và sunfua kim loại. Trong trương hợp này, do các nguyên tố halogen luôn luôn có hóa trị là 1 nên, phản ứng tổng quát phân li các halogenua có dạng:

$$\frac{2}{y}Me + G_2 \Leftrightarrow \frac{2}{y}MeG_y \qquad (4.28)$$

Ở đây, y là hóa trị của kim loại;

G là ký hiệu của halogen ở thể khí 2 nguyên tử (Cl_2, F_2...).

Ái lực hóa học của kim loại với một halogen bất kỳ được đánh giá thông qua đại lượng biến thiên thế đẳng áp sinh thành halogenua tương ứng $\left(\Delta G^0_{st}\right)$ hoặc thông qua áp suất phân li của halogenua này $\left(P_{G_2}\right)$.

Cũng như đối với ôxit và sunfua kim loại, có thể thiết lập quan hệ $P_{G_2} - \Delta G^0_{st(Me_xO_y)}$ hay $P_{G_2} - K_{P(phan\ li\ MeG_y)}$. Các quan hệ này có dạng khác nhau phụ thuộc vào trạng thái tồn tại kim loại và halogenua kim loại.

Nếu Me, MeG_y đều tồn tại ở pha ngưng tụ, nguyên chất hoặc dung dịch bão hòa thì từ (4.28) sẽ có:

$$P_{G_2} = K^0_{P(MeG_y)} \tag{4.29}$$

Nếu Me tồn tại ở thể khí và hơi kim loại không bão hòa thì:

$$P_{G_2} = K'_P . P_{Me}^{-\frac{2}{y}} \tag{4.30}$$

Nếu MeG_y tồn tại ở thể khí và hơi halogenua kim loại không bão hòa thì:

$$P_{G_2} = K''_P . P_{MeG_y}^{\frac{2}{y}} \tag{4.31}$$

Cuối cùng, một cách tổng quát, nếu Me và MeG_y đều tồn tại ở pha khí không bão hòa thì:

$$P_{G_2} = K'''_P . P_{Me}^{-\frac{2}{y}} . P_{MeG_y}^{\frac{2}{y}} \tag{4.32}$$

Trong các biểu thức từ (4.29) đến (4.32), các hằng số phân li halogenua kim loại K^0_P, K'_P, K''_P, K^{-}_P, đặc trưng cho trạng thái tồn tại của kim loại và halogenua kim loại:

K^0_P - khi Me và MeG_y đều ở trạng thái ngưng tụ.

K'_P- khi Me ở trạng thái khí.

K''_P- khi MeG_y ở trạng thái khí.

K'''_P - khi Me và MeG_y đều ở trạng thái khí.

Cũng tương tự đối với hệ Me – O_2, trong hệ Me – G_2, giữa các dạng hằng số phân li trên, có thể thiết lập các biểu thức liên hệ với nhau.

Nếu trong hệ xuất hiện pha halogienua ngưng tụ thì:

$$P_{MeG_y} = P^0_{MeG_y} = const$$

Do đó từ biểu thức (4.32) sẽ có quan hệ sau:

$$K'''_P . \left(P^0_{MeG_y}\right)^{\frac{2}{y}} = P_{G_2} . P_{Me}^{-\frac{2}{y}} = K'_P \tag{4.33}$$

Nếu trong hệ xuất hiện pha kim loại ngưng tụ thì:

$$P_{Me} = P^0_{Me} = const$$

và từ biểu thức (4.32), sẽ có quan hệ sau:

$$K'''_P.\left(P^0_{Me}\right)^{-\frac{2}{y}} = P_{G_2}.P^{-\frac{2}{y}}_{Me_yG_y} = K''_P \qquad (4.34)$$

Nếu trong hệ xuất hiện cả MeG và Me ngưng tụ thì từ biểu thức (4.32) sẽ có quan hệ sau:

$$K'''_P.\left(P^0_{MeG_y}\right)^{\frac{2}{y}}.\left(P^0_{Me}\right)^{-\frac{2}{y}} = P_{G_2} = K^0_P \qquad (4.35)$$

Mặt khác, theo (4.33), nếu thay $P_{G_2} = K^0_P$ sẽ có quan hệ giữa K^0_P và K'_P như sau:

$$K^0_P = K'_P.\left(P^0_{Me}\right)^{\frac{2}{y}} \qquad (4.36)$$

Tương tự như trên, theo (4.34), nếu thay $P_{G_2} = K^0_P$ và lưu ý rằng $P_{MeG_y} = P^0_{MeG_y}$, sẽ có quan hệ giữa K^0_P và K''_P như sau:

$$K^0_P = K''_P.\left(P^0_{MeG_y}\right)^{\frac{2}{y}} \qquad (4.37)$$

Cuối cùng, so sánh (4.36) và (4.37), sẽ rút ra quan hệ giữa K'_p và K''_p như sau:

$$K'_P = K''_P\left(P^0_{MeG_y}\right)^{\frac{2}{y}}.\left(P^0_{Me}\right)^{\frac{2}{y}} \qquad (4.38)$$

Trong nhóm halogen, ái lực hóa học của các nguyên tố trong nhóm với kim loại giảm dần theo thứ tự F_2, Cl_2, Br_2, I_2. So sánh với các ôxit và sunfua kim loại, các halogenua kim loại có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi thấp hơn nhiều. Ngoài ra, ái lực hóa học của các halogien với kim loại lớn hơn ái lực hóa học của ôxi với kim loại. Do đó chúng có thể tác dụng với kim loại ngay ở nhiệt độ thường. Năng lượng hoạt hóa tạo halogenua kim loại bé hơn năng lượng hoạt hóa tạo ôxit kim loại.

PHẦN II
ĐỘNG HỌC

Chương 5
MỞ ĐẦU

5.1. PHẠM VI VÀ GIÁ TRỊ CỦA ĐỘNG HỌC

Phân biệt nhiệt động học và động học.

Động học là khoa học về tốc độ phản ứng, về những yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng (nồng độ, nhiệt độ, chất xúc tác...), về cơ chế phản ứng (sự diễn biến của phản ứng từ trạng thái đầu đến trạng thái cuối).

Động học có giá trị lý thuyết và thực tiễn.

- Lý thuyết: tìm tòi và nắm vững các quy luật, các đặc trưng động học và cơ chế phản ứng.

- Thực tiễn: điều khiển có ý thức quá trình công nghệ, có thể tính được chế độ làm việc tối ưu của thiết bị, đặc biệt là sáng tạo ra quá trình công nghệ mới.

Khi một phản ứng về mặt lý thuyết có khả năng nhiệt động học xẩy ra, mà trên thực tế không xẩy ra được, ta nói đó là vì có những trở ngại động học kìm hãm nó, làm cho nó có tốc độ cực kỳ nhỏ, không quan sát được.

Khi tạo ra những điều kiện thích hợp (nhiệt độ tăng, có ánh sáng, chất xúc tác) để vượt qua trở ngại động học thì phản ứng mới xẩy ra.

Về mặt động học, khả năng thực hiện một phản ứng được đặc trưng bằng năng lượng hoạt hóa của nó. Khái niệm này do Arrhenius đề ra năm 1889. Năng lượng hoạt hóa là năng lượng dư tối thiểu mà các phân tử tương tác phải có để xẩy ra tương tác giữa chúng, dẫn đến phản ứng thực sự.

Một cách hình tượng, người ta nói là, để phản ứng có thể xẩy ra thực sự, hệ phản ứng như phải vượt qua một hàng rào thế năng ngăn cách trạng thái đầu và trạng thái cuối, hàng rào càng cao càng khó vượt, và là một trở ngại động học. Khi hàng rào rất cao, phản ứng thực tế có thể hoàn toàn không xẩy ra được, mặc dù ở nhiệt độ thấp này phản ứng vẫn có thể có khả năng diễn ra về mặt nhiệt động học.

5.2. TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG

Tốc độ của phản ứng

$$A + B \rightarrow AB$$

là số lượng của A (hoặc B) đã biến đổi trong đơn vị thời gian:

$$\text{Tốc độ} = \frac{\text{Số lượng chất biến đổi}}{\text{Thời gian quan sát}}$$

Biểu thức này chỉ xác định tốc độ trung bình của phản ứng trong thời gian quan sát, bởi vì tốc độ thường không cố định.

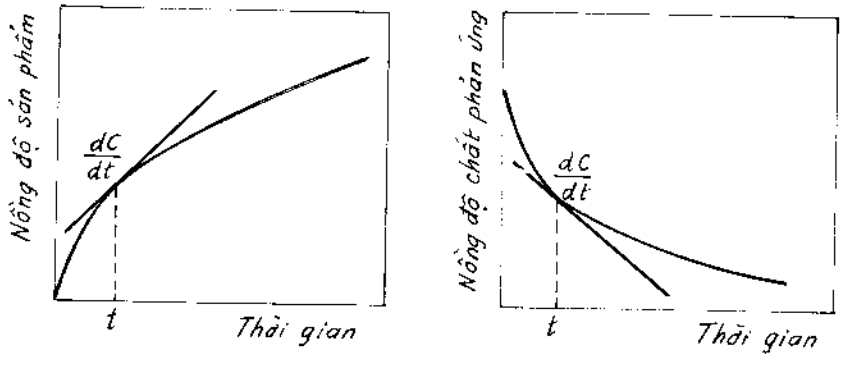
Nếu C_1, C_2 là nồng độ của chất nào đó ở các thời điểm t_1, t_2 tương ứng thì tốc độ phản ứng (v_{tb}) xác định như sau:

$$v_{tb} = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$$

Ở trường hợp giới hạn khi $(C_2 - C_1)$ và $(t_2 - t_1)$ rất nhỏ, thì:

$$v = \frac{dC}{dt}$$

Nếu nồng độ của một trong các chất phản ứng (hoặc sản phẩm) đặt trong hệ tọa độ với thời gian thì tốc độ ở thời điểm t là độ nghiêng của đường cong tại thời điểm đó (xem hình 5.1).



Hình 5.1. Tốc độ của phản ứng hóa học tại thời điểm t bằng $\frac{dC}{dt}$, độ nghiêng của đường biểu diễn với t.

Tốc độ phản ứng có thể là một trong ba loại sau đây:

1. Tốc độ không đổi theo thời gian;

2. Tốc độ giảm theo thời gian;

3. Tốc độ tăng theo thời gian.

Trường hợp 1 xảy ra khi phản ứng xảy ra giữa chất rắn với chất lỏng với điều kiện nồng độ của chất phản ứng không đổi và diện tích của pha rắn không đổi trong suốt quá trình.

Trường hợp 2 xảy ra khi:

- Nồng độ của một trong các chất phản ứng giảm.
- Diện tích của một trong các chất phản ứng giảm.
- Trên bề mặt của pha rắn của chất phản ứng tạo ra sản phẩm phản ứng như là lớp màng bảo vệ.

Trường hợp 3:

Ứng với các phản ứng tự xúc tác. Trường hợp này sản phẩm của phản ứng lại phản ứng tiếp tục với chất tham gia phản ứng.

Tốc độ của phản ứng thay đổi từ cực kỳ chậm đến cực kỳ nhanh.

Vì vậy cần biết các kiến thức về các yếu tố làm cho phản ứng kết thúc ở thời gian tối thiểu.

Các ảnh hưởng của các yếu tố sau đây được xem là quan trọng.

a) Ảnh hưởng của nồng độ chất phản ứng

Ví dụ, khi hòa tách cần biết nồng độ tối thiểu của dung môi hòa tách.

Nếu một trong các chất tham gia phản ứng là pha khí thì cần biết ảnh hưởng của áp suất để việc sử dụng áp suất trong bình khí một cách có hiệu quả.

b) Ảnh hưởng của nhiệt độ

Một số phản ứng dị thể không bị ảnh hưởng của nhiệt độ một cách rõ rệt. Trong khi đó một số phản ứng dị thể khác thì bị ảnh hưởng rất lớn.

c) Ảnh hưởng của sự khuấy trộn (hoặc tốc độ của dòng khí)

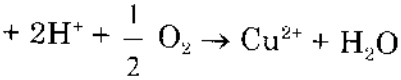
Trong một số phản ứng dị thể, nhân tố này có thể làm thay đổi rất lớn. Trong khi, trong các phản ứng khác, chúng không có tác dụng gì trên thực tế.

d) Ảnh hưởng của kích thước hạt

Nếu phản ứng đã nhanh thì việc nghiền nhỏ sẽ không quan trọng, mà việc nghiền lại gây tốn kém. Thông thường, việc nghiền nhỏ chỉ cần thiết đối với phản ứng chậm.

Động học là công cụ có hiệu lực nhất để nghiên cứu cơ chế phản ứng.

Ví dụ: Hòa tan đồng trong dung dịch axit loãng. Phương trình diễn tả bởi sự hợp thức sau:



$$Cu + 2H^+ + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow Cu^{2+} + H_2O$$

Sự thực là, đồng không hòa tan nếu không có ôxi.

Có thể giải thích phản ứng nêu trên theo cơ chế giả thiết như sau: ôxi đầu tiên ôxi hóa đồng; ôxit đồng được hình thành, sau đó phản ứng với axit.

Tuy nhiên, nếu tách riêng quá trình ôxi hóa đồng, đặt lá đồng vào trong ôxi để tạo thành màng ôxit, sau đó mới hòa tan trong axit. Làm như vậy đồng hòa tan trong axit rất chậm.

Vì thế cơ chế giả thiết nêu trên không đúng.

Cần có một cơ chế khác để giải thích sự thật này.

Các phản ứng luôn luôn xẩy ra cho từng bước.

Bước có tốc độ chậm nhất quyết định động học của toàn bộ quá trình, do đó nó được gọi là bước có tốc độ quyết định.

Việc hiểu cơ chế của phản ứng, vì thế, có vai trò quan trọng.

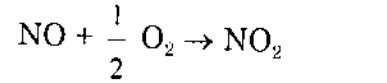
5.3. SỰ XÚC TÁC

Các phản ứng đồng thể có thể có xúc tác hoặc không có xúc tác.

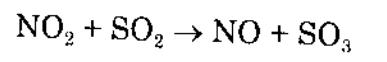
Chất xúc tác là chất làm tăng tốc độ của phản ứng hóa học mà bản thân nó không trải qua biến đổi gì.

Chất xúc tác có thể là chất khí, là một loại ion trong dung dịch hoặc là một chất rắn.

• *Ví dụ,* phản ứng đồng thể có xúc tác thể khí là trường hợp ôxi hóa SO_2 bởi ôxi, chất xúc tác là khí NO:

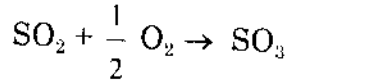


$$NO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow NO_2$$



$$NO_2 + SO_2 \rightarrow NO + SO_3$$

Phản ứng tổng:



$$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow SO_3$$

(Đây là phương pháp cũ dùng sản xuất H_2SO_4 trong bình chì).

• Ví dụ về phản ứng đồng thể pha lỏng có xúc tác là phản ứng phân hóa peroxit hydro (H_2O_2), sự có mặt của các ion Cu^{2+} coi như chất xúc tác.

• Các phản ứng đồng thể ở pha lỏng không có xúc tác: có thể xem phản ứng trung hòa kiềm bằng axit là ví dụ điển hình.

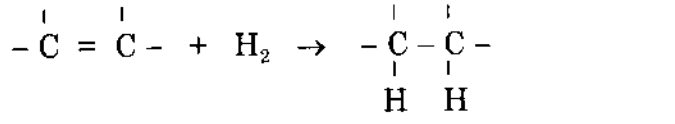
Các phản ứng dị thể cũng có thể có chất xúc tác hoặc không có chất xúc tác (xem hình 5.2).

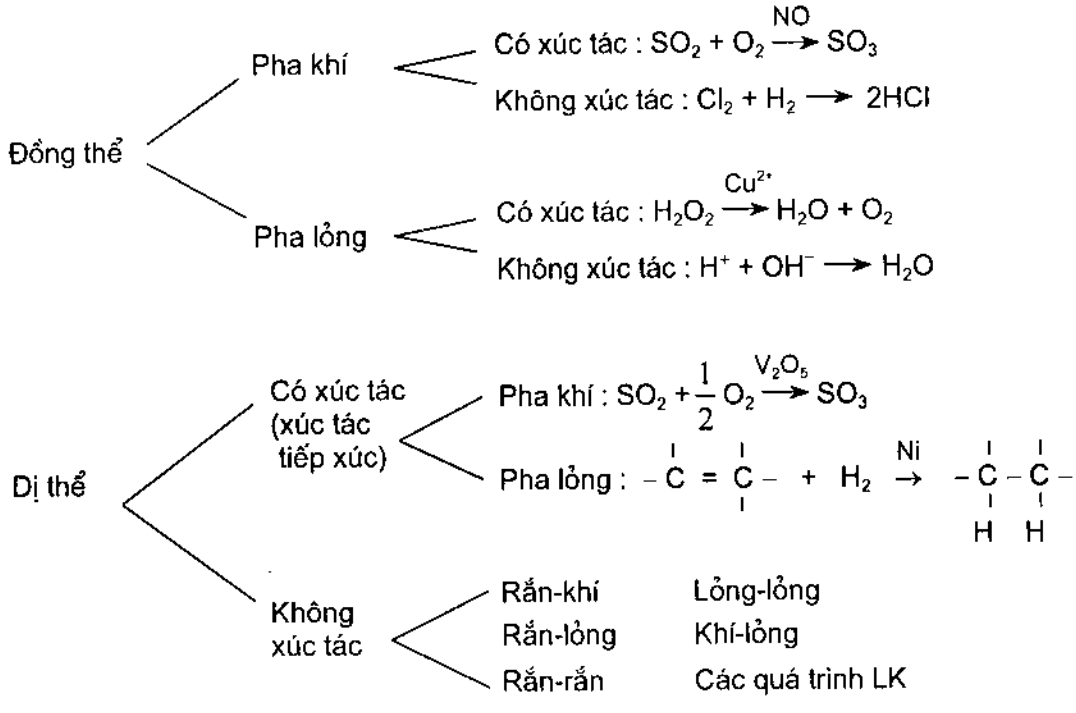
Trong các phản ứng có xúc tác, bề mặt pha rắn (ví dụ, Fe, Ni, Pt,...) đóng vai trò xúc tác, vì vậy các phản ứng kiểu này thường gọi là xúc tác tiếp xúc.

Các phản ứng này có thể xẩy ra trong pha khí, ví dụ, SO_3 được tạo ra trên chất xúc tác V_2O_5:

$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3$$

hoặc xẩy ra trong pha lỏng, ví dụ, hydro hóa dầu thực vật chất xúc tác là niken:





Hình 5.2. Các phản ứng đồng thể và dị thể có xúc tác và không xúc tác.

Các phản ứng luyện kim là các phản ứng dị thể và không có xúc tác.

Trên thực tế chỉ có hai pha tham gia vào phản ứng dị thể, dù rằng trong phản ứng hỗn hợp số pha có thể nhiều hơn. Vấn đề là ở chỗ bước có tốc độ chậm nhất quyết định tốc độ tổng của phản ứng.

Chương 6

CƠ SỞ ĐỘNG HỌC CỦA PHẢN ỨNG ĐỒNG THỂ VÀ DỊ THỂ

6.1. PHƯƠNG TRÌNH TỐC ĐỘ CỦA PHẢN ỨNG ĐỒNG THỂ

Phản ứng đồng thể là phản ứng xảy ra trong một pha, nghĩa là các chất tham gia phản ứng và sản phẩm phản ứng hoặc ở trong pha khí, hoặc chỉ ở trong một pha lỏng.

Tốc độ của phản ứng đồng thể phụ thuộc vào nồng độ chất phản ứng và vào nhiệt độ.

6.1.1. ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ (HOẶC ÁP SUẤT) ĐẾN TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG

a) Hằng số tốc độ

Đối với phản ứng A + B → sản phẩm, tốc độ xác định được bằng thực nghiệm, có thể mô tả bằng toán học sự phụ thuộc của tốc độ vào nồng độ của chất phản ứng hoặc sản phẩm. Từ đó có thể tính được số lượng chất phản ứng và sản phẩm ở mỗi khoảng thời gian.

Ví dụ 1: Giả sử có phản ứng: $A + B \rightarrow C + D$

$$\text{Tốc độ} = k\,[A]\,[B]$$

k - hằng số tốc độ, có thể tính được từ các số liệu thực nghiệm.

Bảng 6.1. **Ví dụ về ảnh hưởng của nồng độ đến tốc độ phản ứng**
A + B → C + D; Tốc độ = k [A] [B]

[A], mol/l	[B], mol/l	Tốc độ, mol/l.s	k
$2,1 \times 10^{-6}$	$2,1 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^{-6}$	$0,36 \times 10^{7}$
4,2	2,1	3,2	0,36
6,3	2,1	4,8	0,36
6,3	4,2	9,5	0,36
6,3	6,3	14,3	0,36

Ở ví dụ 1, tốc độ phụ thuộc vào cả nồng độ A và nồng độ B, tốc độ tăng khi tăng nồng độ A hoặc tăng nồng độ B, hằng số tốc độ k không đổi.

Ví dụ 2: Giả giử có phản ứng:

$$2A + B \rightarrow C + D$$

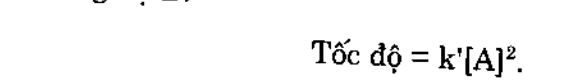
Số liệu thực nghiệm nêu ở bảng 6.2.

Bảng 6.2. **Ví dụ về ảnh hưởng của nồng độ đến tốc độ phản ứng**
$2A + B \rightarrow C + D$; Tốc độ = $k'[A]^2$

[A], mol/l	[B], mol/l	Tốc độ, mol/l.s	k'
$1,6 \times 10^{-4}$	$3,1 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{-6}$	$1,02 \times 10^{2}$
3,2	3,1	10,0	0,98
6,4	3,1	41,0	1,00
1,6	4,7	2,6	1,02
1,6	6,2	2,6	1,02

Ở ví dụ 2: Tốc độ phản ứng phụ thuộc vào bình phương nồng độ A, không phụ thuộc vào nồng độ B.

Ta có:



$$\text{Tốc độ} = k'[A]^2.$$

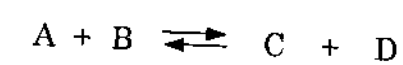
Giá trị k' cũng tính được.

Tóm lại, tăng nồng độ chất phản ứng sẽ tăng tốc độ phản ứng.

Quan hệ giữa tốc độ phản ứng với nồng độ có thể biểu thị bằng công thức toán học, bằng cách đưa vào công thức hằng số tốc độ k.

b) Hằng số cân bằng

Trong khi tốc độ của phản ứng tăng với nồng độ chất phản ứng, hằng số cân bằng vẫn không bị ảnh hưởng.

Xét ví dụ: Phản ứng 

$$A + B \rightleftharpoons C + D.$$

Thực nghiệm tìm được: có 66,7% A và B chuyển thành C và D (theo tỷ lượng hợp thức) ở trạng thái cân bằng.

Từ đó:

$$\underset{(1-0,667)}{A} + \underset{(1-0,667)}{B} \rightleftharpoons \underset{0,667}{C} + \underset{0,667}{D}$$

$$K = \frac{0,667 \times 0,667}{(1-0,667)\,(1-0,667)} = 4$$

Khi tăng nồng độ ban đầu của A lên gấp đôi, giữ nguyên B, ta tìm được ở trạng thái cân bằng 84,5% sản phẩm được tạo thành.

Từ đó:

$$\begin{array}{ccccccc} A & + & B & \rightleftharpoons & C & + & D \\ (2-0,845) & & (1-0,845) & & 0,845 & & 0,845 \end{array}$$

$$K = \frac{0,845 \times 0,845}{(2-0,845)\,(1-0,845)} = 4$$

Có thể thấy rằng giá trị K không đổi khi tăng nồng độ chất phản ứng, nhưng số lượng C và D tăng, nghĩa là cân bằng chuyển dịch sang phía phải.

c) Phương trình tốc độ trong phản ứng đồng thể

□ *Phản ứng bậc một*

Phản ứng được gọi là bậc một khi tốc độ phản ứng tỷ lệ bậc một với nồng độ của một chất tham gia phản ứng.

Ví dụ, đối với phản ứng:

$$A + B \rightarrow C + D$$

được gọi là bậc một tương ứng với chất tham gia phản ứng A khi sự giảm nồng độ của A ở thời điểm bất kỳ tỷ lệ bậc một với nồng độ của chất này. Ta viết:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

trong đó: [A] - nồng độ của A;

k - hằng số tỷ lệ (hằng số tốc độ).

Nếu a là nồng độ ban đầu của A;

x là độ giảm sau khoảng thời gian t;

thì (a – x) là nồng độ của A còn lại ở bất kỳ thời điểm nào.

Do đó:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)$$

Bởi vì a là hằng số (nồng độ ban đầu), do đó:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

Bởi vậy:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x)$$

$$\int_0^t dt = \frac{1}{k}\int_0^x \frac{dx}{a - x}$$

Khi t = 0 giá trị của x bằng 0, do đó:

$$t = \frac{1}{k}\ln\frac{a}{a - x}$$

$$t = \frac{2{,}303}{k}\lg a - \frac{2{,}303}{k}\lg(a - x)$$

Nếu đặt trong hệ tọa độ *t và lg(a − x) sẽ có quan hệ tuyến tính* với hệ số góc bằng $\frac{-2{,}303}{k}$ (xem hình 6.1).

Quy luật nêu trên có các đặc điểm sau:

• Nếu gọi $t_{1/2}$ là thời gian cần thiết để nồng độ của chất tham gia phản ứng giảm đi một nửa giá trị ban đầu, nghĩa là $x = \frac{1}{2}a$, thì:

$$t_{1/2} = \frac{2{,}303}{k}\lg 2 = \frac{0{,}693}{k} = \text{const}$$

Nói cách khác, thời gian cần thiết để giảm nồng độ (hoặc áp suất) của chất tham gia phản ứng tới một nửa giá trị ban đầu đối với phản ứng bậc một là một hằng số.

Rất thú vị nêu lên rằng, sự phân hủy của chất phóng xạ theo kiểu động học như vậy, $t_{1/2}$ được gọi là chu kỳ bán hủy.

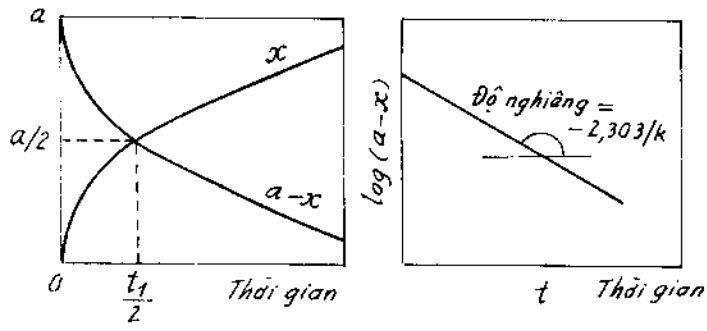
• Quy luật này cho ta thấy tốc độ của phản ứng luôn luôn giảm. Về mặt lý thuyết phản ứng chỉ kết thúc ở thời gian vô tận: khi $x \to a$ thì $\ln\frac{a}{(a - x)}$ có giá trị rất lớn, nghĩa là $t \to \infty$.

• Phương trình tốc độ có thể viết ở dạng $t = \frac{1}{k}\ln\frac{a}{a - x}$, nhưng cũng có thể viết ở dạng:

$$\frac{a}{a - x} = e^{kt}$$

$$a - x = a\,e^{-kt}$$

nghĩa là, nồng độ sau thời gian t bằng nồng độ ban đầu a nhân với thừa số e^{-kt}.



Hình 6.1. Biến đổi của chất A, phản ứng bậc một, theo thời gian.

Phương trình này có thể viết thành:

$$\frac{x}{a} = 1 - e^{-kt}$$

trong đó: $\frac{x}{a}$ thể hiện phần phản ứng trong thời gian t. Nhiều quá trình tuân theo quy luật này.

□ *Phản ứng bậc hai*

Một phản ứng được gọi là bậc hai khi tốc độ phụ thuộc vào hai số hạng nồng độ. Các số hạng này có thể đề cập đến chỉ một chất tham gia phản ứng, hoặc đối với hai chất phản ứng khác nhau.

Ví dụ, đối với phản ứng:

$$A + B \rightarrow C + D$$

sẽ là bậc hai nếu tốc độ của nó tuân theo phương trình:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B]$$

Nếu a và b là các nồng độ của A và B tương ứng, x là số lượng của mỗi chất đã phản ứng sau thời gian t thì:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x)$$

$$\int_0^t dt \frac{1}{k} \int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)}$$

$$t = \frac{1}{k(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

Nếu dùng hệ tọa độ t và lg $\frac{a-x}{b-x}$ ta *sẽ có đường thẳng* với góc nghiêng bằng $\frac{2,303}{k(a-b)}$.

Khi dùng phương trình này có thể xem xét ba trường hợp sau:

1/ Nếu một trong các chất, ví dụ B, ở tình trạng dư thừa, thì:

$$a - b \approx -b$$

và $$b - x \approx b$$

và phương trình trở thành:

$$t = \frac{2,303}{kb} \lg \frac{a}{a-x}$$

Điều đó nghĩa là tốc độ phản ứng trở thành bậc một đối với A và độc lập đối với B, hoặc bậc không đối với B.

2/ Nếu các nồng độ ban đầu của A và B, nghĩa là a và b, gần bằng nhau, thì phương trình trên khó có cách giải chính xác, phải dùng bảng loga bẩy con số.

3/ Nếu a = b, ta có:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

$$t = \frac{1}{k} \frac{dx}{(a-x)^2}$$

$$\int_0^t dt = \frac{1}{k} \int_a^{a-x} \frac{dx}{(a-x)^2}$$

$$t = \frac{1}{k} \left\{ \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right\}$$

Nếu dùng hệ tọa độ t và $\frac{1}{a-x}$ sẽ cho ta đường thẳng (hình 6.2). Trong trường hợp riêng này, khi $x = \frac{a}{2}$ thì chu kỳ bán hủy sẽ là:

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka}$$

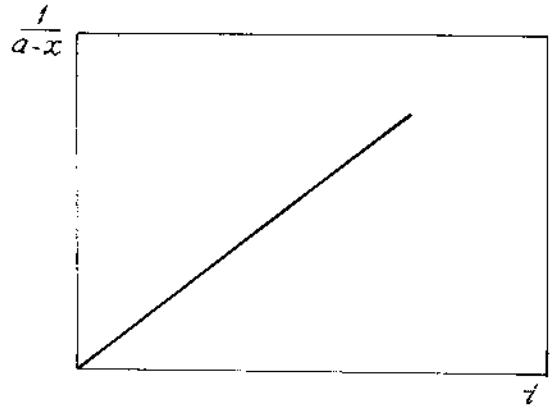
Rõ ràng là ở trường hợp riêng này, chu kỳ bán hủy tỷ lệ nghịch với nồng độ

ban đầu, trong khi đó, ở phản ứng bậc một chu kỳ bán hủy là hằng số. Bằng cách như vậy có khả năng phân biệt giữa phản ứng bậc một và bậc hai.

□ *Các phản ứng có bậc khác*

Các phản ứng bậc cao hơn hai thì ít gặp và không thảo luận ở đây.

Tuy vậy, các phương trình tốc độ phức hợp lại thường xẩy ra khi tạo thành sản phẩm trung gian trong quá trình phản ứng.



Hình 6.2. Biến đổi nồng độ của chất A theo phản ứng bậc 2 khi các nồng độ ban đầu bằng nhau.

Để ví dụ, ta xét phản ứng:

$$2A + B \rightarrow C + D$$

Rất là không chắc chắn rằng phản ứng này chỉ xẩy ra một bước, bởi vì cơ hội để 2 phân tử A va chạm với một phân tử B (nghĩa là, ba phân tử đến với nhau cùng một lúc) là rất nhỏ.

Nhiều phản ứng kiểu này xẩy ra theo các bước sau:

$$A + B \underset{k'_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} X + C$$

$$X + A \xrightarrow{k_2} D$$

trong đó: X - sản phẩm trung gian.

Ngay sau khi phản ứng bắt đầu nồng độ của X đạt tới trạng thái ổn định, nghĩa là, có thể xem nó như hằng số.

Giả thiết này là có lý, nếu bước thứ nhất là bước thuận nghịch, bước thứ hai là bước nhanh. Do đó:

$$\frac{d[X]}{dt} = 0$$

Từ đấy:

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A]\,[B] - k'_1[X]\,[C] - k_2[X]\,[A] = 0$$

$$[X] = \frac{k_1[A][B]}{k_2[A] + k'_1[C]}$$

Tốc độ của phản ứng tổng có thể đặc trưng bằng tốc độ hiện hữu của D, nghĩa là:

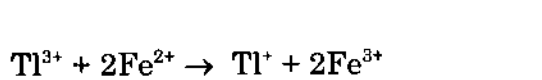
$$\frac{d[D]}{dt} = k_2[X][A] = \frac{k_1 k_2 [A]^2 [B]}{k_2[A] + k'_1[C]}$$

Hoặc khi tốc độ được biểu thị bởi số hạng nồng độ của A :

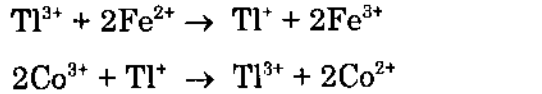
$$-\frac{d[A]}{dt} = 2\frac{d[D]}{dt} = \frac{2k_1 k_2 [A]^2 [B]}{k_2[A] + k'_1[C]}$$

Các phương trình tốc độ kiểu này là thường gặp và biểu tượng cho bậc động học không phải là số chẵn.

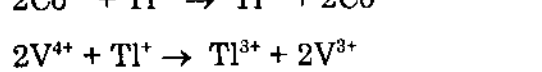
Trên thực tế nhiều quá trình có phương trình tốc độ phức hợp. Ví dụ: các phản ứng sau đây:



$$Tl^{3+} + 2Fe^{2+} \rightarrow Tl^{+} + 2Fe^{3+}$$



$$2Co^{3+} + Tl^{+} \rightarrow Tl^{3+} + 2Co^{2+}$$



$$2V^{4+} + Tl^{+} \rightarrow Tl^{3+} + 2V^{3+}$$

Bảng 6.3 nêu tóm tắt phương trình tốc độ đối với một số trường hợp quan trọng nhất.

Bảng 6.3. **Phương trình động học đối với một số trường hợp quan trọng nhất**

Bậc	Phương trình tốc độ	Dạng tích phân
0	$V = k_0$	$x = k_0 t$
1/2	$V = k_{1/2}(a - x)^{1/2}$	$2\left[a^{1/2} - (a-x)^{1/2}\right] = k_{1/2}t$
1	$V = k_1(a - x)^2$	$\ln\frac{a}{a-x} = k_1 t$
2	$V = k_2(a - x)$ $V = k_2(a - x)(b - x)$	$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k_2 t$ $\frac{1}{b-a}\left(\ln\frac{a}{a-x} - \ln\frac{b}{b-x}\right) = k_2 t$
3	$V = k_3(a - x)^3$ $V = k_3(a - x)^2(b - x)$	$\frac{1}{2}\left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right] = k_3 t$ $\frac{1}{b-a}\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right) + \frac{1}{(a-b)^2}\left(\ln\frac{b}{b-x} - \ln\frac{a}{a-x}\right) = k_3 t$

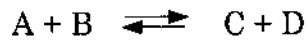
Tiếp bảng 6.3

4	$V = k_4(a - x)^3(b - x)$	$\frac{1}{2(b-a)}\left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right] + \frac{1}{(b-a)^2}\left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right] + \frac{1}{(a-b)^3}\left(\ln\frac{b}{b-x} - \ln\frac{a}{a-x}\right) = k_4 t$
n	$V = k_n(a - x)^n$	$\frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right] = k_n t$
Tự xúc tác	$V = k_2(a - x)(c + x)$ $V = k_3(a - x)^2(c + x)$	$\frac{1}{a+c}\left(\ln\frac{1}{a-x} - \ln\frac{c}{c-x}\right) = k_2 t$ $\frac{1}{a+c}\left(\frac{1}{a-c} - \frac{1}{a}\right) + \frac{1}{(a+c)^2}\ln\left(\frac{a}{a-x} - \ln\frac{c}{c-x}\right) = k_3 t$

6.1.2. ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ ĐẾN TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG

** Phương trình Arrhenius*

Xét phản ứng:



$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

Tốc độ phản ứng thuận:

$$V = k\,[A]\,[B]$$

Tốc độ phản ứng nghịch:

$$V' = k'[C]\,[D]$$

trong đó:

[A],[B],[C],[D] - nồng độ tương ứng của A, B, C, D;

k, k' - các hằng số tốc độ.

Ở trạng thái cân bằng, hai tốc độ này bằng nhau:

$$k\,[A]\,[B] = k'[C]\,[D]$$

Do đó:

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k}{k'} = K$$

trong đó K là hằng số cân bằng.

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hằng số cân bằng như sau:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Phương trình trên có thể chia thành hai phần, cho các phản ứng thuận và phản ứng nghịch tạo nên phương trình đó. Kết quả là phương trình có dạng:

$$\frac{d\left[\ln\left(\frac{k}{k'}\right)\right]}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\frac{d(\ln k)}{dT} - \frac{d(\ln k')}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E}{RT^2} + I$$

$$\frac{d(\ln k')}{dT} = \frac{E'}{RT^2} + I$$

trong đó: $E - E' = \Delta H$ và $I = const$. Nếu $I = 0$, sau khi tích phân ta được:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + const$$

$$\ln k' = -\frac{E'}{RT} + const$$

hoặc $$k = A.e^{-\frac{E}{RT}} \qquad (5)$$

trong đó: A là hằng số.

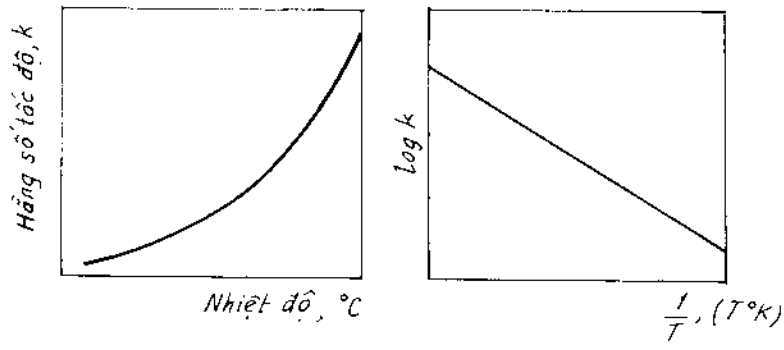
Năm 1889 Svante Arrhenius thấy rằng, hầu hết các phản ứng hóa học đều có mối quan hệ lgk và $\frac{1}{T}$ là tuyến tính (xem hình 6.3), và có thể biểu thị bằng phương trình:

$$\lg k = -\frac{a}{T} + b \qquad (6)$$

So sánh phương trình (5) với phương trình (6), ta có:

$$\frac{E}{R} = 2{,}303\ a$$

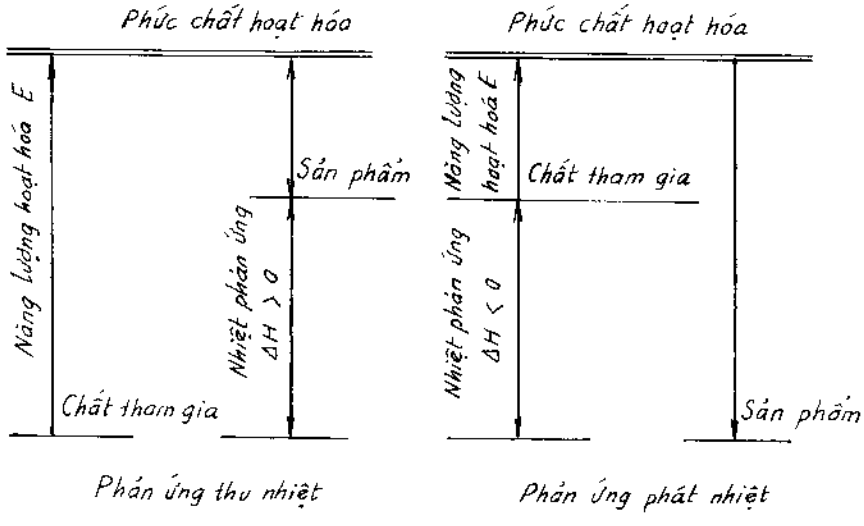
Arrhenius cho rằng E biểu thị cho sự chênh lệch năng lượng giữa các chất tham gia phản ứng ở nhiệt độ phòng và chất đã hoạt hóa ở nhiệt độ phản ứng. E được gọi là năng lượng hoạt hóa (hình 6.4).



Hình 6.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hằng số tốc độ của phản ứng hóa học.

Năng lượng hoạt hóa là đặc trưng của phản ứng và năng lượng hoạt hóa xác định ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng.

Năng lượng hoạt hóa được xem như năng lượng tối thiểu mà phân tử phải có để phản ứng có thể xảy ra ở nhiệt độ nhất định.



Hình 6.4. Năng lượng hoạt hóa thể hiện ở dạng năng lượng hấp thụ, cho dù tổng thay đổi năng lượng là dương, âm hoặc bằng 0.

Khi phản ứng xảy ra ở hai nhiệt độ khác nhau T_1 và T_2, phương trình (5) có thể viết ở dạng:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2{,}303R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1T_2}\right)$$

Để hiểu rõ về mặt lý thuyết tác dụng của năng lượng hoạt hóa, người ta đã

nêu ra những quan điểm để giải thích. Hai quan điểm nổi bật là: va chạm có hiệu quả và phức chất hoạt hóa.

◆ *Va chạm có hiệu quả*

Người đề xuất quan điểm này là Lewis (năm 1918).

Rõ ràng rằng khi xẩy ra phản ứng đồng thể:

$$A + B \rightarrow AB$$

thì các phân tử A và B phải va chạm với nhau.

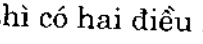
Nhưng các số liệu tính toán về số phân tử va chạm so với số phân tử phản ứng được xác định bằng thực nghiệm thì có hai điều không thống nhất:

• Số phân tử va chạm lớn hơn nhiều lần số phân tử phản ứng.

• Khi tăng nhiệt độ lên 10°C thì số va chạm giữa hai phân tử tăng khoảng 2%, còn tốc độ phản ứng tăng 200 - 300%.

Có thể lấy ví dụ về số phân tử va chạm lớn hơn nhiều lần số phân tử phản ứng ở trường hợp phân hủy khí clorua nitrosyl (NOCl).

Khí clorua nitrosyl phân hủy thành Cl_2 và NO theo phản ứng:



$$2\,NOCl \rightarrow Cl_2 + 2\,NO$$

ở 256°C, 760 mmHg, tìm được bằng thực nghiệm tốc độ phân hủy của khí này là $1{,}19.10^{-6}$ mol/ml.s.

Trong khi đó theo tính toán, trên cơ sở các công thức về va chạm, thu được số mol của NOCl phân hủy trong 1 ml trong 1 giây bằng $1{,}375.10^{5}$ mol.

Như vậy chênh lệch nhau 10^{11} lần ($1{,}375.10^{5}$ so với $1{,}19.10^{-6}$).

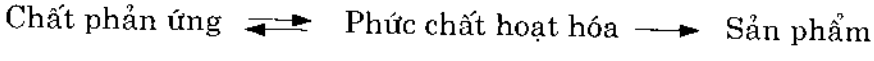
Sự không thống nhất này chỉ ra rằng, giả định về mỗi va chạm đều dẫn đến phản ứng hóa học là không chính xác, mà chỉ một số lượng nhỏ các va chạm giữa các phân tử dẫn tới phản ứng.

Điều này cùng với sự phụ thuộc thực nghiệm của tốc độ phản ứng vào nhiệt độ dẫn đến cơ sở lập luận rằng, chỉ có các phân tử có năng lượng vượt quá một giá trị E nào đó (E là năng lượng hoạt hóa) mới có khả năng đi vào (nhập vào) phản ứng. Tất cả các va chạm khác là không có hiệu quả, và không dẫn tới phản ứng hóa học, nghĩa là, tốc độ phản ứng bằng số va chạm nhân với phần có hiệu quả của va chạm.

Cơ sở lập luận này dựa vào việc nghiên cứu phân bố tốc độ của các phân tử phản ứng và ảnh hưởng các nhiệt độ.

◆ *Phức chất hoạt hóa*

Năm 1935, H. Eyring đề xuất lý thuyết khác: thuyết phức chất hoạt hóa, vượt qua những khó khăn gây ra bởi thuyết va chạm. Phức chất hoạt hóa được xem như trạng thái trung gian của tất cả các phản ứng hóa học. Nó được coi như một phân tử chỉ tồn tại ngắn ngủi và bị phá vỡ với tốc độ nhất định để tạo thành sản phẩm phản ứng. Nó được hình thành từ các phân tử tham gia phản ứng có đủ năng lượng cho phép chúng tới gần nhau:

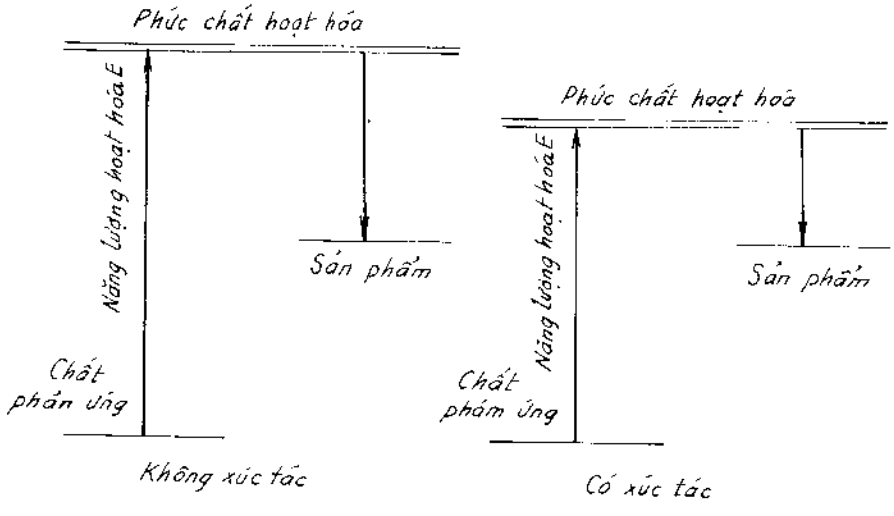


Phức chất hoạt hóa có cấu trúc trung gian giữa chất phản ứng và sản phẩm.

Năng lượng hoạt hóa là năng lượng phụ thêm cho các phân tử phản ứng phải có để hình thành phức chất hoạt hóa cho phản ứng.

Năng lượng hoạt hóa luôn luôn là năng lượng hấp thụ, cho dù sự thay đổi tổng của phản ứng là thu nhiệt hay phát nhiệt (xem hình 6.4).

Vai trò của chất xúc tác là làm giảm năng lượng hoạt hóa (hình 6.5).



Hình 6.5. Xúc tác và năng lượng hoạt hóa.
Năng lượng chênh lệch giữa chất phản ứng và sản phẩm là không đổi nhưng năng lượng hoạt hóa giảm khi phản ứng có xúc tác.

6.2. PHẢN ỨNG DỊ THỂ VÀ MẶT PHÂN CÁCH RẮN

Phản ứng dị thể là phản ứng xẩy ra khi số pha lớn hơn một.

Tuy nhiên, thực tế chỉ xẩy ra trên hai pha, mặc dù nhiều pha hơn vẫn có thể xẩy ra như trong phản ứng hỗn hợp. Ví dụ, quá trình xianua hóa vàng, có 3 pha tham gia: pha rắn (vàng), pha lỏng (dung dịch nước của NaCN) và pha khí (ôxi).

$$4\ Au_{(r)} + 8\ NaCN_{(l)} + O_{2(k)} + H_2O \rightarrow 4\ NaAu(CN)_2 + 4\ NaOH$$

Thông thường, tốc độ tổng của phản ứng được xác định bởi tốc độ của từng bước riêng lẻ, đặc biệt là tốc độ của bước quyết định, đó là bước có tốc độ chậm hơn các bước khác.

6.2.1. CÁC KIỂU PHẢN ỨNG DỊ THỂ

Đặc trưng của các phản ứng dị thể là có mặt phân cách. Mặt phân cách là mặt phân chia giữa các pha, tại đó, chất phản ứng phải chuyển qua.

Mặt phân cách là ranh giới giữa hai pha. Trong phản ứng giữa pha rắn và pha khí, mặt phân cách là diện tích mặt ngoài của pha rắn tiếp xúc với pha khí. Khi hai chất lỏng không hòa tan vào nhau, mặt phân cách là bề mặt tiếp xúc giữa hai pha lỏng.

Trên thực tế, mặt phân cách của tất cả các phản ứng dị thể được chia thành 5 loại:

Rắn - Khí

Rắn – Lỏng

Rắn – Rắn

Lỏng – Khí

Lỏng – Lỏng

Bảng 6.4 nêu lên các kiểu khác nhau của phản ứng dị thể, không có xúc tác, có tầm quan trọng trong luyện kim.

Bảng 6.4. Các kiểu phản ứng dị thể không xúc tác có tầm quan trọng trong luyện kim

Mặt phân cách	Kiểu	Ví dụ
Rắn-Khí		*Vật lý:*
		• Hấp phụ
		Hóa học
	$R_1 + K \rightarrow R_2$	• Ôxi hóa kim loại
	$R_1 \rightarrow R_2 + K$	• Phân hóa cacbonat, hoặc sunfat
	$R_1 + K_1 \rightarrow R_2 + K_2$	• Ôxi hóa sunfua, hoặc hoàn nguyên các ôxit bằng khí
Rắn - Lỏng		*Vật lý:*
	$R \rightarrow L$	• Nóng chảy
	$R + L_1 \rightleftarrows L_2$	• Hòa tan - Kết tinh
		Hóa học:
	$R + L_1 \rightarrow L_2$	• Hòa tách
	$R_1 + L_1 \rightarrow R_2 + L_2$	• Ximăng hóa
Rắn - Rắn		*Vật lý:*
	$R_1 \rightarrow R_2$	• Thiêu kết, biến pha
		Hóa học:
	$R_1 + R_2 \rightarrow R_3 + K$	• Hoàn nguyên ôxit bằng C
	$R_1 + R_2 \rightarrow R_3 + R_4$	• Hoàn nguyên ôxit hoặc halogenua bằng kim loại
Lỏng-Khí		*Vật lý:*
	$L \rightleftarrows K$	• Bốc hơi - Ngưng tụ
	$L_1 + K_1 \rightleftarrows L_2 + K_2$	• Hấp phụ
		Hóa học:
	$L_1 + K \rightarrow L_2$	• Luyện thép theo phương pháp khí
		• Hấp phụ khí trong nước
Lỏng-Lỏng		• Chiết ly lỏng
	$L_1 \rightleftarrows L_2$	• Phản ứng xỉ - kim loại

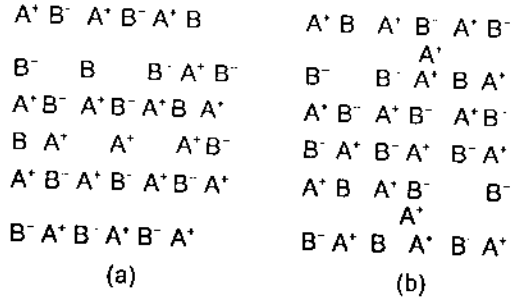
6.2.2. MẶT PHÂN CÁCH RẮN

6.2.2.1. Bản chất mặt phân cách rắn

Khuyết tật mạng, sự không đúng tỷ lượng và tạp chất ở mặt phân cách ảnh hưởng đến tốc độ của phản ứng hóa học.

a) Khuyết tật ở trạng thái rắn

Tinh thể lý tưởng kiểu AB ở nhiệt độ 0 tuyệt đối (0^0K), số nguyên tử A chính xác bằng số nguyên tử B. Ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ 0 tuyệt đối, sự dao động nhiệt của các nguyên tử có khả năng xẩy ra khuyết tật mạng tinh thể, gọi là khuyết tật Schottky và khuyết tật Frenkel (hình 6.6).



Hình 6.6. Các khuyết tật trong mạng tinh thể hợp thức:
(a) khuyết tật Schottky; (b) khuyết tật Frenkel.

Khuyết tập Schottky gồm các lỗ trống cation và lỗ trống anion, nghĩa là cả cation và anion trên nút mạng đều không đầy đủ. Các nguyên tử thiếu xem như phải di dời đến bề mặt của tinh thể.

Khuyết tật Frenkel gồm chỉ có một loại nút trống của mạng (hoặc cation, hoặc anion), nguyên tử thiếu nằm ở vị trí xen kẽ của các nguyên tử thuộc mạng lý tưởng.

Khuyết tật Frenkel thường gặp khi có cation và anion khác xa nhau về kích thước. Khuyết tật kiểu này không gặp trên quy mô rộng, có lẽ không quá 1 ion trong số 100 000 ion.

Số khuyết tật trong tinh thể phụ thuộc vào nhiệt độ, bởi vì khuếch tán tăng theo nhiệt độ.

Trong tinh thể có khuyết tật Schottky hoặc khuyết tật Frenkel, số nguyên tử A vẫn bằng số nguyên tử B, và gọi là hợp chất đúng tỷ lượng.

b) Các hợp chất không đúng tỷ lượng

Có một nhóm các hợp chất, trong đó một số vị trí trong mạng có thể không bị chiếm chỗ, và số nguyên tử A không bằng số nguyên tử B một cách chính xác. Đó là các hợp chất không đúng tỷ lượng (không hợp thức).

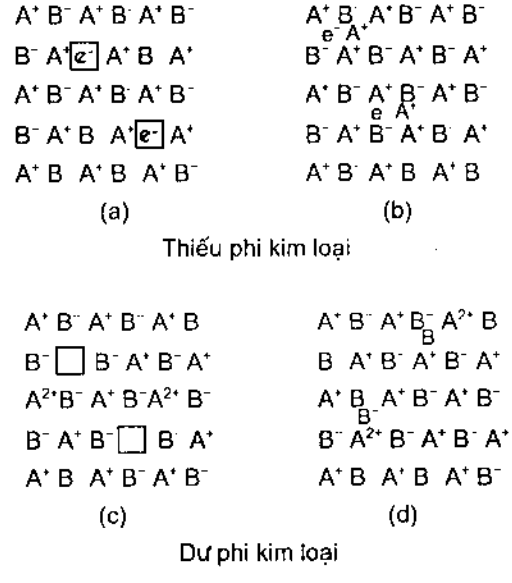
Trạng thái này hiện hữu, khi, ví dụ:

- Một vật nung nóng trong môi trường ôxi: Một số ôxit mất ôxi trở nên giầu kim loại, trong khi đó, một số ôxit giành được thêm ôxi trở nên thiếu kim loại.

Theo cách này, điôxit uran, thường được viết là UO_2, trên thực tế gặp ở pha có cùng cấu trúc tinh thể nhưng thành phần có thể thay đổi từ UO_2 đến $UO_{2,3}$ mà không có sự thay đổi đáng kể về kiểu kết tinh.

- Hiện tượng tương tự cũng phát hiện khi nung sunfua trong môi trường khí lưu huỳnh, hoặc nung halogenua trong môi trường halogen. Ví dụ, sunfua sắt thường được viết là FeS, trên thực tế nó tồn tại trong phạm vi thành phần từ $Fe_{1,00}S$ đến $Fe_{0,88}S$.

Có 4 kiểu hợp chất không đúng tỷ lượng (hình 6.7).



Hình 6.7. Các khuyết tật trong mạng không đúng tỷ lượng.

Thiếu phi kim loại

- Các nguyên tử phi kim loại, ví dụ, ôxi, hoặc lưu huỳnh, rời khỏi nút mạng tinh thể, để lại lỗ trống và dẫn tới dư kim loại. Các điện tử liên kết với anion thì còn lại và bị bẫy trong lỗ trống (hình 6.7a). Quá trình này có thể diễn tả như sau:

$$2B^- \rightarrow B_2 + 2e + \square$$

điện tử bị bẫy — lỗ trống

Ví dụ: KCl, NaCl, KBr, γ - TiO, ThO_2, CeO_2, PbS.

- Các nguyên tử phi kim loại cũng mất khỏi mạng tinh thể và các điện tử trước đây liên kết với chúng thì nằm lại, nhưng các ion kim loại dư buộc phải nằm ở vị trí xen kẽ, và các điện tử tự do bị nhốt ở gần các cation xen kẽ này (hình 6.7b).

Ví dụ: ZnO, CaO.

Dư phi kim loại

- Mạng có các nguyên tử phi kim loại thêm vào: Các nguyên tử phi kim loại này sẽ trở thành anion bằng cách chiếm điện tử, dẫn tới ôxi hóa một số ion kim loại tới trạng thái ôxi hóa cao hơn (hình 6.7c).

$$B_2 + 2e \rightarrow 2B^-$$

$$A^+ \rightarrow A^{2+} + e$$

Ví dụ: Cu_2O, FeO, NiO, CoO, FeS, CrS, SnS.

Trong khoáng pirotit, tồn tại cả Fe^{2+} và Fe^{3+}.

- Mạng có các nguyên tử phi kim loại thêm vào: Các nguyên tử phi kim loại này sẽ trở thành anion bằng cách chiếm điện tử do kết quả ôxi hóa một số ion kim loại. Nhưng các anion thêm vào nằm ở vị trí xen kẽ (hình 6.7d).

Ví dụ: UO_2.

Có thể thấy rằng, kiểu dư kim loại chứa các điện tử tự do, trong khi đó kiểu thiếu kim loại thì không.

Các điện tử bị bẫy trong kiểu dư kim loại có thể bị kích thích tới mức năng lượng cao hơn và do đó thể hiện sự nhuộm màu. Các điện tử này tiếp tục di động và có thể chuyển động trong toàn bộ mang tinh thể. Kết quả là các hợp chất này là chất bán dẫn. Chúng thuộc loại n, nghĩa là, kiểu dẫn điện tử thông thường.

Kiểu thiếu kim loại chỉ được tìm thấy trong các hợp chất của các kim loại có các trạng thái ôxi hóa khác nhau trong hợp chất của chúng. Các hợp chất kiểu này cũng là chất bán dẫn, nhưng có cơ chế khác, vì chúng không chứa các điện tử tự do. Ở đây, tính dẫn điện là do sự có mặt các trạng thái ôxi hóa khác

nhau, do sự chênh lệch về điện thế, điện tử có thể chuyển từ ion có trạng thái ôxi hóa thấp hơn sang ion ở trạng thái ôxi hóa cao hơn. Kiểu bán dẫn này gọi là bán dẫn loại p, nghĩa là, dẫn lỗ positiv.

Các hợp chất này cũng bị kích thích nhuộm màu. Thí dụ, NiO hợp tỷ lượng có màu xanh, nhưng $Ni_{0,97}O$ có màu đen.

Bằng cách đo độ dẫn điện đã xác định được rằng: việc hấp phụ hóa học của khí và hơi trên chất bán dẫn kéo theo sự vận chuyển điện tử từ chất bán dẫn sang khí bị hấp phụ hóa học hoặc ngược lại.

Chất bán dẫn dẫn điện tốt hơn chất cách điện nhưng không bằng kim loại.

Độ dẫn điện của chất bán dẫn ở nhiệt độ phòng nằm trong khoảng

$$10^{-12} \quad \text{đến} \quad 10^{4}\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$$

Ngược lại với kim loại, độ dẫn điện của chất bán dẫn tăng khi nhiệt độ tăng.

Đó là do trong kim loại nhiệt độ cao các điện tử sẽ tăng va chạm cho nên giảm chuyển động của chúng, còn trong chất bán dẫn khi tăng nhiệt độ sẽ dẫn tới tăng số khuyết tật.

Hầu như tất cả các ôxit và sunfua đúng tỷ lượng đều là chất cách điện.

Bằng cách như vậy UO_2 và U_3O_8 là chất bán dẫn, trong khi đó UO_3 thì không.

Các khuyết tật mạng này thường là các điểm để từ đó bắt đầu tạo mầm và xẩy ra các "cuộc tấn công" hóa học.

c) Vai trò của tạp chất

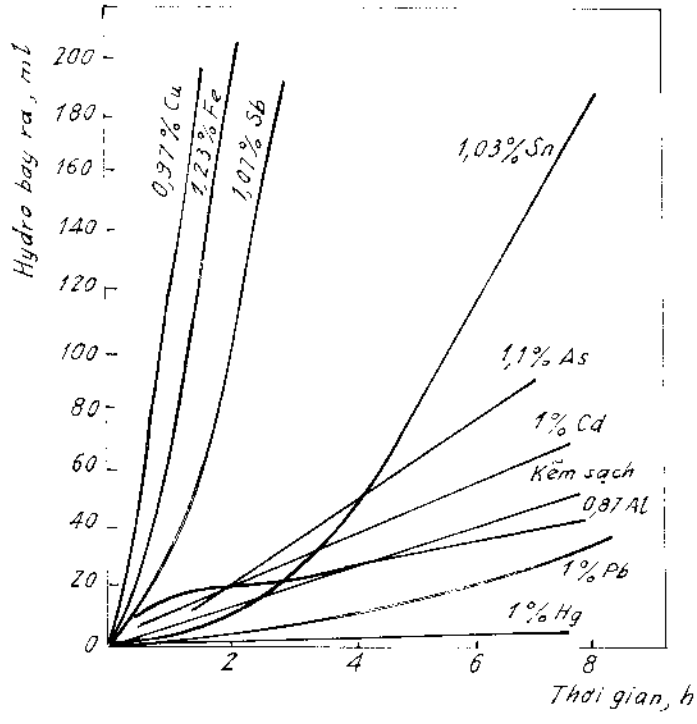
Tạp chất có ảnh hưởng lớn đến động học của phản ứng dị thể.

Điều này đã biết từ lâu, và được trình bày một cách không rõ ràng bởi các nhà hóa học thời đó coi như *các trung tâm hoạt tính*. Cơ sở lý thuyết về vấn đề này chỉ mới gần đây được cung cấp bởi các nhà hóa học về trạng thái rắn.

Trong kim loại độ dẫn điện tăng hay giảm là do sự có mặt của tạp chất.

Sự có mặt của nguyên tử lạ khi đó có thể đủ để tạo nên sự căng của mạng tinh thể đủ cho phản ứng hóa học bắt đầu lại điểm đó.

Ví dụ, hình 6.8 cho biết ảnh hưởng của tạp chất trong kim loại kẽm đến độ hòa tan của kẽm trong H_2SO_4 loãng.



Hình 6.8. Ảnh hưởng của các cấu tử hàm lượng thấp đến độ ăn mòn của kẽm trong H_2SO_4 0,5N.

Tiếp theo, đặc điểm bán dẫn của mạng có thể biết được một cách dễ dàng nhờ sự mô tả tỷ mỷ các tạp chất, trong á kim hoặc trong hợp chất, ví dụ, ôxit, bằng cách như vậy sẽ tạo ra các ôxit bán dẫn loại p hoặc loại n.

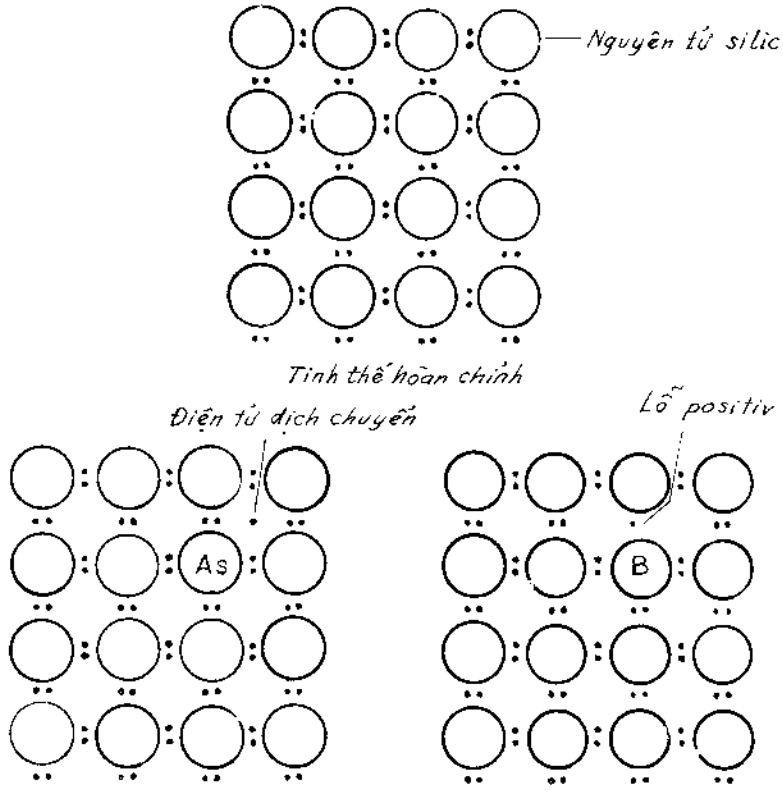
□ Á kim

Trong vật liệu liên kết cộng hóa trị, độ dẫn điện có thể tăng bằng cách cấy thêm các tạp chất.

Ví dụ, gecmani và silic độ sạch cao là những chất không dẫn điện vì điện tử hóa trị đã chiếm vị trí trong bốn liên kết để mỗi nguyên tử định hình với các nguyên tử kề bên.

Nhưng, độ dẫn điện sẽ tăng mạnh khi một lượng nhỏ tạp chất được đưa vào tinh thể.

Một nguyên tử asen, có 5 điện tử hóa trị, có thể đặt vừa khít vào mạng tinh thể của gecmani hoặc silic vì bán kính nguyên tử của chúng rất gần nhau. Nhưng để làm điều đó, asen phải cho điện tử hóa trị của nó. Điện tử này có thể chuyển động tương đối tự do trong toàn bộ tinh thể dưới ảnh hưởng của điện trường, tạo thành *chất bán dẫn loại n*.



Hình 6.9. Các chất bán dẫn bắt nguồn từ silic bằng cách cho thêm tạp chất asen (trái) và bo (phải) vào mạng tinh thể để được chất bán dẫn loại n và loại p tương ứng.

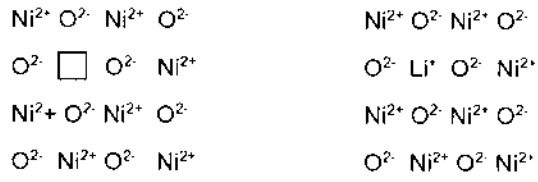
Khi nguyên tử bo hoặc nguyên tố khác có 3 điện tử hóa trị được đưa vào mạng tinh thể, một sự thiếu hụt điện tử được tạo ra ở vùng bị chiếm bởi nguyên tử lạ: nó được bao quanh bởi 7 điện tử hóa trị mà đúng hơn là 8, nghĩa là đã đưa vào một khuyết tật, hoặc một "lỗ positiv" trong mạng. Trong điện trường, điện tử chuyển động từ nguyên tử bên cạnh để điền đầy lỗ này. Bằng cách như vậy, tạo ra sự thiếu hụt điện tử bao quanh nguyên tử mà nó dời chỗ, nghĩa là, *chất bán dẫn loại p*, trong đó xẩy ra sự chuyển dời của các lỗ positiv trong toàn bộ mạng tinh thể.

□ *Ôxit*

Trong các ôxit loại p nồng độ các ô trống ion kim loại có thể tăng hoặc giảm bằng cách cho thêm các ion kim loại lạ hoặc các ion phi kim loại có hóa trị khác. Ví dụ, khi cho thêm ion hóa trị 1, chẳng hạn Li^+, vào mạng tinh thể của NiO nồng độ khe hở sẽ tăng và nồng độ ô trống ion niken giảm. Bán kính của các ion Li^+ và Ni^{2+} rất gần nhau, đủ để có thể thay thế một phần khá lớn các ion Ni^{2+} bằng ion Li^+ (khoảng 10%). Mỗi khi đưa một ion Li vào tinh thể, một ion Ni^{2+} phải chuyển thành Ni^{3+} để duy trì trung hòa về điện. Bằng cách này độ dẫn

điện của NiO có thể tăng 10^{10} lần. Sự trao đổi điện tử giữa Ni^{2+} và Ni^{3+} là nguyên nhân của độ dẫn điện tăng (hình 6.10).

Mặt khác, sự có mặt của các ion Cr^{3+} trong NiO dẫn tới giảm nồng độ khe hở. Kết quả là giảm độ dẫn điện.



Hình 6.10. Sự thay đổi tính chất điện của NiO bằng cách cho thêm vào tạp chất.

Trong các ôxit loại n như ZnO có thể thiếu ôxi, các ion kim loại dư bắt buộc ở vị trí xen kẽ, khi đưa thêm các ion lạ, ví dụ, Al^{3+} có hóa trị khác 2, sẽ gây nên tăng nồng độ điện tử tự do và giảm nồng độ các ion kẽm ở vị trí xen kẽ.

Ngược lại, sự có mặt của Li^{+} với hóa trị nhỏ hơn 2, sẽ làm giảm nồng độ điện tử tự do và tăng nồng độ Zn^{2+} ở vị trí xen kẽ.

Điều này được xác nhận bằng cách đo độ dẫn điện: trường hợp đầu độ dẫn điện tăng, trường hợp sau độ dẫn điện giảm.

6.2.2.2. Ảnh hưởng của dạng kết tinh

Độ hòa tan và tốc độ phản ứng sẽ khác nhau đối với các dạng kết tinh khác nhau của một số chất rắn. Điều này đã được khẳng định đối với một số phản ứng với chất lỏng hoặc chất khí.

Ví dụ, sunfua thủy ngân HgS, gặp trong tự nhiên ở hai dạng kết tinh: xinaba đỏ và metaxinaba đen; dạng thứ nhất ít phổ biến hơn dạng thứ hai, kết tinh ở hệ lục phương (hexagonal), có tỷ trọng 8,1 và dễ hòa tan trong dung dịch Na_2S. Mặt khác, metaxinaba kết tinh ở hệ tứ phương (tetrahedron), có tỷ trọng 7,7 và không hòa tan trong Na_2S (bảng 6.5).

***Bảng 6.5.* Ảnh hưởng của dạng kết tinh của HgS đến độ hòa tan của nó trong Na_2S**

	Xinaba	Metaxinaba
Màu	Đỏ	Đen
Tỷ trọng	8,1	7,7
Dạng kết tinh	Lục phương	Tứ phương
Tính hòa tan trong dung dịch Na_2S	Hòa tan	Không hòa tan

Hyđroxit nhôm, AlOOH, gặp trong tự nhiên ở hai dạng kết tinh: bơmit và điaspo; chúng có tốc độ hòa tan khác nhau trong dung dịch NaOH (bảng 6.6).

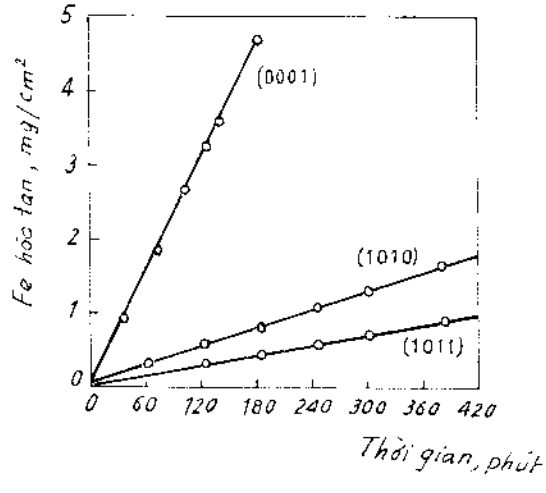
Trioxit hydrat uran có 2 dạng kết tinh; mỗi loại có tốc độ khử hydrat khác nhau (bảng 6.7).

***Bảng 6.6.* Ảnh hưởng của dạng kết tinh của hydroxit nhôm đến độ hòa tan của nó trong NaOH**

	Bơmit	Điaspo
Công thức	AlOOH	AlOOH
Tỷ trọng	3,1	3,44
Tính hòa tan trong NaOH ở 125°C	Hòa tan	Không hòa tan

***Bảng 6.7.* Khử hyđrat của $UO_3.H_2O$ trong khoảng nhiệt độ 300 - 500°C**

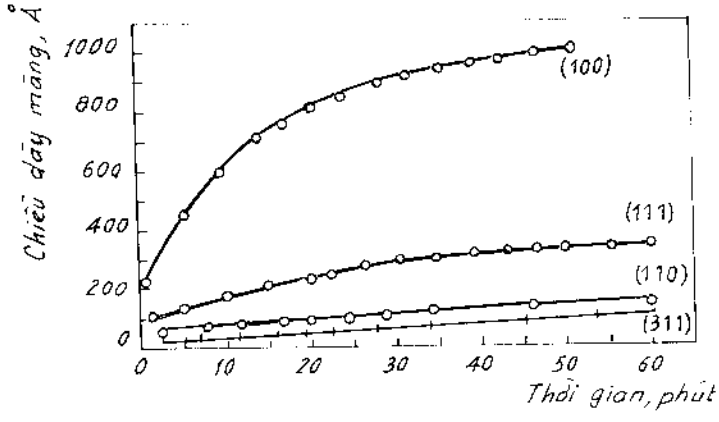
Dạng kết tinh		Tỷ trọng	Năng lượng hoạt hóa, kcal,mol
α–UO_3 H_2O	Octorombic	6,73	50 - 60
β–UO_3H_2O	Octorombic	6,07	30



Hình 6.11. Ảnh hưởng của mặt mạng đến hòa tan đơn tinh thể tự nhiên của hêmatit trong HCl 5N ở 85°C.

Ảnh hưởng của mặt mạng đến độ hòa tan của đơn tinh thể tự nhiên của hêmatit trong HCl 5N được chỉ ra ở hình 6.11. Có thể thấy rằng mặt phẳng nền bị hòa tan nhanh nhất, còn mặt (1011) hòa tan chậm nhất.

Một cách tương tự, tốc độ ôxi hóa các đơn tinh thể đồng được nêu ở hình 6.12.



Hình 6.12. Ảnh hưởng của mặt mạng đến ôxi hóa đơn tinh thể đồng ở 178°C.

6.2.2.3. Diện tích mặt phân cách

Bởi vì trong các phản ứng dị thể, các phân tử phản ứng chuyển từ pha này sang pha khác, do đó tốc độ chuyển phụ thuộc vào diện tích mặt phân cách.

Từ đó, rõ ràng rằng, trong các phản ứng liên quan đến pha rắn, các hạt mịn phản ứng nhanh hơn so với các hạt thô bởi vì diện tích bề mặt của chúng lớn hơn.

Trong các phản ứng lỏng - khí hoặc lỏng - lỏng, hai pha thường được trộn rất kỹ để tạo ra các bọt khí nhỏ hoặc các giọt dịch nhỏ có diện tích bề mặt lớn, do đó tăng tốc độ.

6.2.2.4. Dạng hình học của mặt phân cách

Hình dạng pha rắn tham gia phản ứng với chất lỏng hoặc chất khí chiếm vai trò quan trọng trong việc xác định tốc độ của quá trình.

Nếu ở dạng tấm phẳng hay đĩa thì diện tích sẽ không đổi trong suốt quá trình phản ứng (bỏ qua ảnh hưởng của mặt bên) và do đó tốc độ sẽ không đổi.

Nhưng nếu pha rắn ở dạng hình cầu hoặc viên trụ, diện tích sẽ thay đổi liên tục khi phản ứng xảy ra và do đó tốc độ cũng sẽ thay đổi. Nếu sự thay đổi này được khảo cứu, có thể tiên đoán được tốc độ của quá trình.

Xét phản ứng rắn - lỏng, ví dụ, hòa tan kim loại trong axit.

Giả thiết rằng nồng độ axit giữ không đổi, khi đó:

$$\text{Tốc độ} = -\frac{dW}{dt} = kAC$$

trong đó : W - trọng lượng pha rắn ở thời điểm t;

A - diện tích pha rắn;

C - nồng độ axit;

k - hằng số tốc độ.

Dấu trừ chứng tỏ trọng lượng giảm khi hòa tách.

Khi dạng hình học của pha rắn thay đổi sẽ nhận được các phương trình động học khác nhau như sau.

• *Diện tích phẳng*

Diện tích bề mặt A sẽ không đổi trong quá trình hòa tách:

$$-\int_{W_0}^{W} dW = kAC \int_0^t dt$$

$$W_0 - W = kAC\,t$$

Do đó $W_0 - W$ và t có quan hệ tuyến tính với góc nghiêng bằng kAC, từ đó có thể tính được k. Hình 6.13 chỉ rõ trường hợp này.

• Dạng cầu

Diện tích A sẽ giảm theo thời gian

$$\text{Tốc độ} = -\frac{dW}{dt} = kAC$$

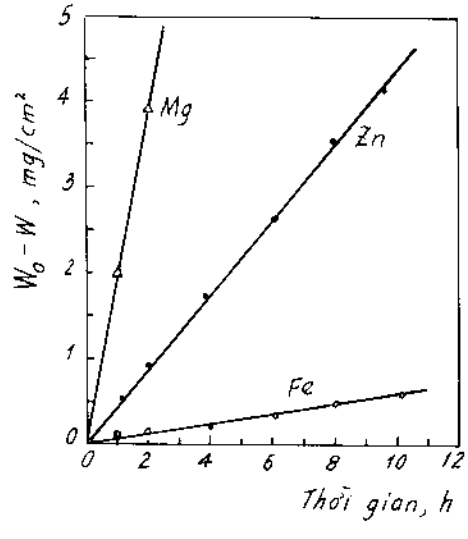
$$A = 4\pi r^2$$

$$W = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho$$

trong đó: r - bán kính ;

ρ - tỷ trọng.

Do đó:



Hình 6.13. Hòa tan kim loại dạng diện tích phẳng trong H_2SO_4 0,1N.

$$r = \left(\frac{3W}{4\pi\rho}\right)^{\frac{1}{3}}$$

và

$$A = 4\pi\left(\frac{3}{4\pi\pi}\right)^{\frac{2}{3}} W^{\frac{2}{3}}$$

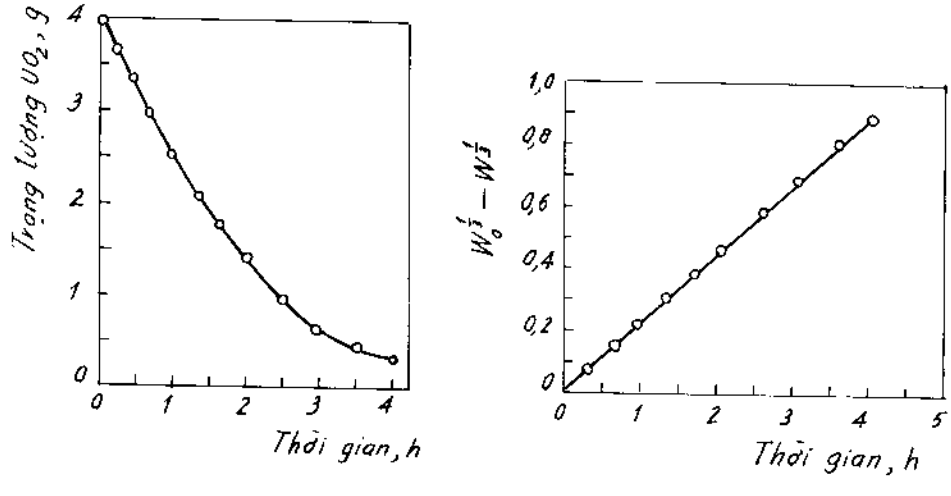
$$-\frac{dW}{dt} = k\ 4\pi\left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{\frac{2}{3}} W^{\frac{2}{3}} C = k'\ W^{\frac{2}{3}}$$

$$-\int_{W_o}^{W}\frac{dW}{W^{\frac{2}{3}}} = k'\int_{o}^{t} dt$$

$$3\left(W_0^{\frac{1}{3}} - W^{\frac{1}{3}}\right) = k't$$

Do đó, đồ thị biểu diễn mối quan hệ $\left(W_0^{\frac{1}{3}} - W^{\frac{1}{3}}\right)$ với t hoặc $W^{\frac{1}{3}}$ với t sẽ có dạng tuyến tính.

Số liệu về độ hòa tan của bột UO_2 trong hỗn hợp cacbonat-bicacbonat natri, có mặt ôxi, nêu trên hình 6.14, là sự thay đổi trọng lượng UO_2 theo thời gian và $\left(W_0^{\frac{1}{3}} - W^{\frac{1}{3}}\right)$ với thời gian. Bột điôxit uran dùng ở thí nghiệm này có 55% dưới 325 méts.



Hình 6.14. Thay đổi trọng lượng khi hòa tan UO_2 trong dung dịch cacbonat natri.

• *Dạng lập phương (cạnh r)*

$$\text{Tốc độ} = -\frac{dW}{dt} = kAC$$

$$A = 6\,r^2$$

$$W = r^3\rho$$

Do đó:

$$r = \left(\frac{W}{\rho}\right)^{\frac{1}{3}}$$

và

$$A = 6\left(\frac{W}{\rho}\right)^{\frac{2}{3}}$$

$$-\frac{dW}{dt} = 6k\,\frac{W^{\frac{2}{3}}}{\rho^{\frac{2}{3}}}\,C = k'\,W^{\frac{2}{3}}$$

Trường hợp này giống quy luật của hình cầu.

• *Dạng viên trụ*

Bỏ qua ảnh hưởng ở đầu, giả thiết chiều dài của viên trụ (hoặc dây) l = const

$$\text{Tốc độ} = -\frac{dW}{dt} = kAC$$

$$A = 2\pi r l$$

$$W = \pi r^2 l\rho$$

Do đó:

$$r = \left(\frac{W}{\pi l\rho}\right)^{\frac{1}{2}}$$

và

$$A = 2\pi\, l\left(\frac{W}{\pi l\rho}\right)^{\frac{1}{2}} = 2\left(\frac{\pi l}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}} W^{\frac{1}{2}}$$

$$-\frac{dW}{dt} = 2k\left(\frac{\pi l}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}} W^{\frac{1}{2}}\,C = k'\,W^{\frac{1}{2}}$$

$$-\int_{W_0}^{W}\frac{dW}{W^{\frac{1}{2}}} = k'\int_0^t dt$$

$$2\left(W_0^{\frac{1}{2}} - W^{\frac{1}{2}}\right) = k't$$

Do đó, với đồ thị có các trục tọa độ là $\left(W_0^{\frac{1}{2}} - W^{\frac{1}{2}}\right)$ và t, hoặc đơn giản là $W^{\frac{1}{2}}$ và t, sẽ có mối quan hệ tuyến tính.

Trường hợp đặc biệt, khi $l = 2r$:

$$A = 4\,\pi r^2 + 2\,\pi r^2$$
$$= 6\,\pi r^2$$
$$W = 2\,\pi r^3 \rho$$

Do đó :

$$r = \left(\frac{W}{2\pi\rho}\right)^{\frac{1}{3}}$$

và

$$A = 6\,\pi\left(\frac{W}{2\pi\rho}\right)^{\frac{2}{3}}$$

$$-\frac{dW}{dt} = k6\pi\left(\frac{1}{2\pi\rho}\right)^{\frac{2}{3}} W^{\frac{2}{3}}\,C = k'\,W^{\frac{2}{3}}$$

Trường hợp này giống quy luật đối với hình cầu.

6.2.2.5. Các phương trình tốc độ thể hiện ở số hạng phần đã phản ứng

Phương trình tốc độ cũng có thể biểu thị ở số hạng phần pha rắn đã phản ứng R, với:

$$R = \frac{W_0 - W}{W_0}$$

• *Dạng hình cầu*

$$R = \frac{\frac{4}{3}\pi r_0^3\rho - \frac{4}{3}\pi r^3\rho}{\frac{4}{3}\pi r_0^3\rho} = 1 - \frac{r^3}{r_0^3}$$

$$\frac{r^3}{r_0^3} = 1 - R$$

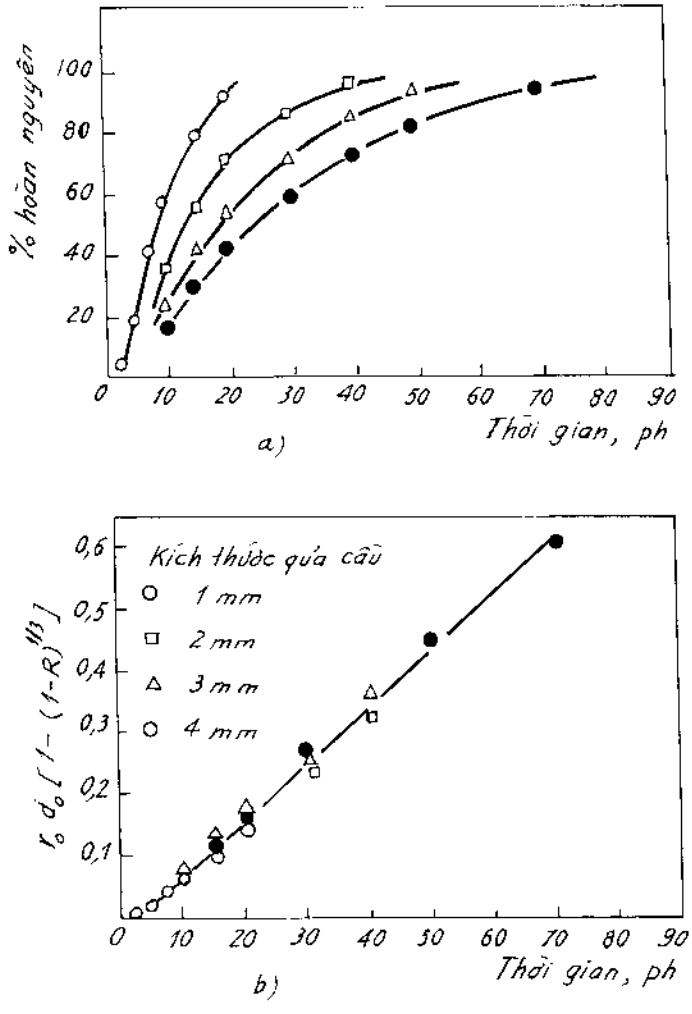
$$r = r_0 . (1 - R)^{\frac{1}{3}} \qquad (1)$$

$$\text{Tốc độ} = -\frac{dW}{dt} = kAC$$

$$A = 4\pi r^2$$

$$W = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho$$

$$-\frac{dW}{dt} = -4\pi\rho r^2 \frac{dr}{dt}$$



Hình 6.15. Hoàn nguyên các quả cầu manhêtít (kích thước khác nhau) bằng CO ở 950°C:
(a)- Phần trăm hoàn nguyên với thời gian;
(b)- Cùng số liệu, có xét đến sự thay đổi diện tích.

$$-4\pi\rho r^2 \frac{dr}{dt} = kAC = 4\pi r^2 kC$$

$$-\int_{r_0}^{r} dr = \frac{kC}{\rho}\int_{0}^{t} dt$$

$$r_0 - r = \frac{kC}{\rho} t$$

$$1-(1-R)^{\frac{1}{3}} = \frac{kC}{r.\rho} t$$

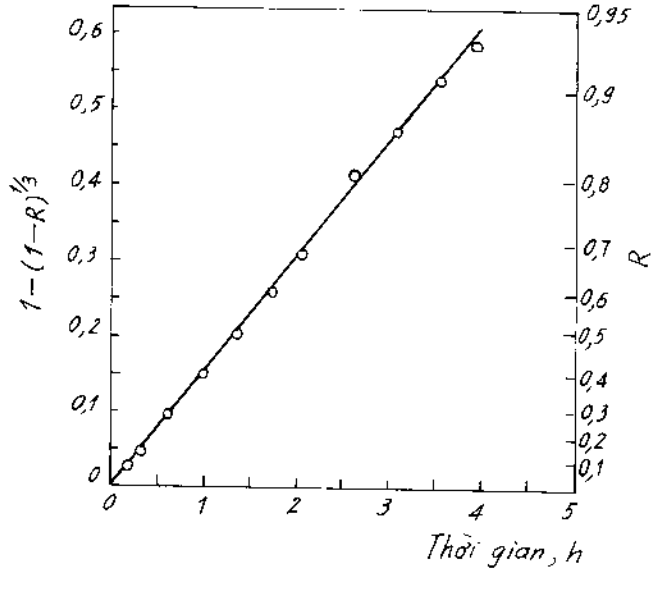
Thay giá trị của r từ (1):

$$r_0 - r_0(1-R)^{\frac{1}{3}} = \frac{kC}{\rho} t$$

$$1-(1-R)^{\frac{1}{3}} = \frac{kC}{r_0.\rho} t$$

Đưa vào đồ thị với các trục là $1-(1-R)^{\frac{1}{3}}$ và t, sẽ có mối quan hệ tuyến tính.

Điều này được khẳng định bằng thực nghiệm như nêu trên hình 6.15 trong trường hợp hoàn nguyên ôxit sắt và trên hình 6.16 trong trường hợp hòa tan UO_2 trong dung dịch cacbonat natri.



Hình 6.16. Hòa tan bột UO_2 trong cacbonat natri, cùng số liệu với hình 6.14.

• *Dạng lập phương*

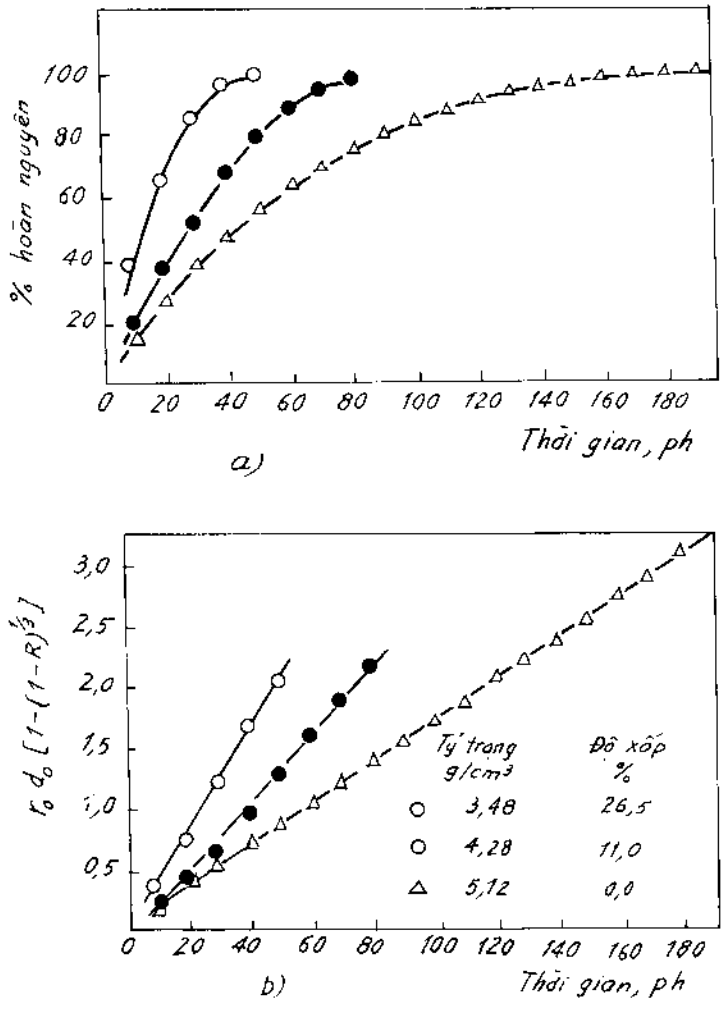
$$R = \frac{r_0^3\rho - r^3\rho}{r_0^3\rho} = 1 - \frac{r^3}{r_0^3}$$

$$r = r_0\,(1 - R)^{\frac{1}{3}}$$

$$\text{Tốc độ} = -\frac{dW}{dt} = kAC$$

mà $W = r^3\rho$ và $A = 6\,r^2$

cho nên $-\rho\,.\,3r^2\,\dfrac{dr}{dt} = 6r^2\,kC$



Hình 6.17. Hoàn nguyên hêmatit dạng lập phương có cạnh 14 mm (khác nhau về độ xốp và tỷ trọng) bằng hydro ở 800°C:
(a)- Phần trăm hoàn nguyên với thời gian;
(b)- Số liệu trên, đặt lại trong hệ tọa độ xét đến sự thay đổi diện tích của các hình lập phương.

$$-\int_{r_0}^{r} dr = \frac{2kC}{\rho}\int_{0}^{t} dt$$

$$r_0 - r = \frac{2\,kC}{\rho}\,t$$

Thay giá trị của r và biến đổi, ta có:

$$1-(1-R)^{\frac{1}{3}} = \frac{2\,kC}{\rho}\,t$$

Do đó, trong đồ thị với các trục là $1-(1-R)^{\frac{1}{3}}$ và t, ta có quan hệ tuyến tính. Điều này được thực nghiệm minh chứng như nêu trên hình 6.17.

• *Viên trụ*

Trong trường hợp viên trụ, chiều dài lớn hơn nhiều so với bán kính

$$R = \frac{\pi r_0^2 l\rho - \pi r^2 l\rho}{\pi r_0^2\, l\rho}$$

$$R = 1 - \frac{r^2}{r_0^2}$$

$$r = r_0\,(1-R)^{\frac{1}{2}}$$

$$-\frac{dW}{dt} = kAC$$

$$-2\pi r l\rho\,\frac{dr}{dt} = 2\pi r\, l\, kC$$

$$-\int_{r_0}^{r} dr = \frac{kC}{\rho}\int_{0}^{t} dt$$

$$r_0 - r = \frac{kC}{\rho}\,t$$

$$1-(1-R)^{\frac{1}{2}} = \frac{kC}{r_0\,\rho}\,t$$

Đặt trong hệ tọa độ $1-(1-R)^{\frac{1}{2}}$ và t sẽ có đường thẳng.

Trong trường hợp đặc biệt $2r = l$:

$$R = 1 - \frac{r^3}{r_0^3}$$

$$r = r_0 \left(1 - R\right)^{\frac{1}{3}}$$

$$-\frac{dW}{dt} = kAC$$

$$-\pi\rho 3 r^2 \frac{dr}{dt} = k4\pi r^2 C$$

$$-3\rho \int_{r_0}^{r} dr = 4kC \int_{0}^{t} dt$$

$$3\rho \left(r_0 - r\right) = 4kCt$$

Thay giá trị của r và biến đổi, ta được:

$$1 - \left(1 - R\right)^{\frac{1}{3}} = \frac{4}{3} \frac{kC}{r_0 . \rho} t$$

Đây là trường hợp giống quy luật dạng cầu hoặc dạng lập phương.

6.3. LỚP BIÊN

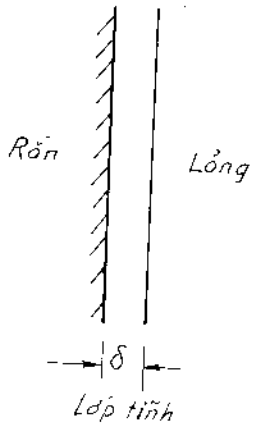
Trong khi tốc độ của phản ứng đồng thể trong pha khí hoặc trong dung dịch nước đã được nghiên cứu từ rất sớm thì tốc độ của các phản ứng dị thể chỉ mới bắt đầu nghiên cứu trong thời gian gần đây.

Có thể xem người khởi đầu nghiên cứu động học các quá trình hòa tan, với quan điểm rất thực tiễn, coi đó là quá trình dị thể không xúc tác, là Walther Nernst (1864–1941). Chính Nernst đã đưa ra khái niệm về lớp biên (năm 1904).

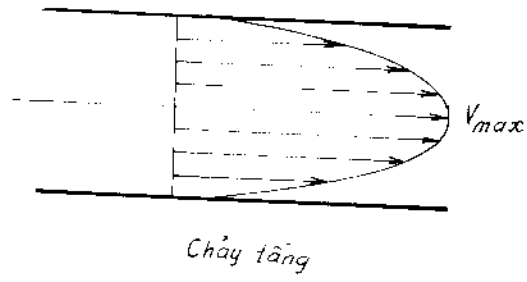
6.3.1. KHÁI NIỆM VỀ LỚP BIÊN

Khi chất rắn tiếp xúc với chất lỏng, chất rắn được phủ một màng tĩnh của chất lỏng có chiều dày khoảng 0,03 mm, và được gọi là lớp biên Nernst, còn gọi là lớp tĩnh (hình 6.18).

Sự tồn tại của lớp tĩnh được biểu hiện rõ khi chất lỏng chảy trong ống, với dòng chảy đều đều, thì tốc độ của chất lỏng sẽ cực đại ở trung tâm và giảm dần tới không ở vách trong của ống (hình 6.19). Khái niệm này đầu tiên được áp dụng để giải thích sự hòa tan của pha rắn và sau đó mở rộng cho các phản ứng dị thể như các phản ứng rắn – khí và lỏng – lỏng.



Hình 6.18. Sự hình thành lớp biên (lớp tĩnh) khi chất rắn tiếp xúc với chất lỏng.



Hình 6.19. Sự hình thành lớp tĩnh ở mặt trong của ống khi chất lỏng chảy tầng.

Khi pha rắn C được khuấy trong nước và dung dịch được phân tích theo từng khoảng thời gian, ta sẽ thấy tốc độ tăng của nồng độ chất hòa tan theo phương trình sau:

$$\frac{d[C]}{dt} = k\left([C]_s - [C]\right)$$

trong đó : [C] - nồng độ chất hòa tan ở thời điểm t;

$[C]_s$ - độ hòa tan của chất tan ở nhiệt độ thực nghiệm, nghĩa là nồng độ của nó ở trạng thái bão hòa;

k - hằng số tốc độ.

Tích phân phương trình này ta có:

$$\int_0^{[C]} \frac{d[C]}{[C]_s - [C]} = k\int_0^t dt$$

$$\int_0^{[C]} d\ln\left([C]_s - [C]\right) = k\int^t dt$$

$$2{,}303 \lg \frac{[C]_s}{[C]_s - [C]} = kt$$

nghĩa là, nếu đặt vào hệ tọa độ:

$$\lg \frac{[C]_s}{[C]_s - [C]} \quad \text{và} \quad t$$

ta có mối quan hệ tuyến tính.

Do đó, giả thiết rằng, lớp bão hòa nhanh chóng được thiết lập ở mặt phân cách, và tốc độ quan sát là tốc độ khuếch tán của chất hòa tan qua lớp này để vào trong lòng dung dịch.

Áp dụng định luật Fic về khuếch tán (xác lập năm 1855) cho quá trình này ở thể tích không đổi, ta có:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\mathcal{D}A}{\delta}([CS] - [C])$$

trong đó: dn - số lượng chất hòa tan khuếch tán trong thời gian dt;

$\mathcal{D}$ - hệ số khuếch tán (là số lượng gam hoặc mol khuếch tán trong đơn vị thời gian qua tiết diện 1 cm^2 khi gradient nồng độ bằng 1);

A - diện tích bề mặt pha rắn;

δ - chiều dày lớp biên.

Bảng 6.8. **Hệ số khuếch tán của các chất khác nhau**

Ví dụ	cm^2/s
Các khí trong không khí ở 0°C và 760 torr	
H_2	0,665
CO_2	0,139
Các chất tan trong nước ở 18°C	
KCl	$1,67 \times 10^{-5}$
$MgSO_4$	$0,56 \times 10^{-5}$
O_2	$1,80 \times 10^{-5}$
CO_2	$1,77 \times 10^{-5}$
NH_3	$1,76 \times 10^{-5}$
HCl	$2,64 \times 10^{-5}$
NaCl	$1,35 \times 10^{-5}$
Ion của muối trong tinh thể	
Ag^+ trong Cu_2S ở 223°C	$3,1 \times 10^{-6}$
Cd^{2+} trong $ZnWO_4$ ở 950°C	$1,6 \times 10^{-10}$
Kim loại trong kim loại rắn	
Ag trong Pb ở 285°C	$9,1 \times 10^{-8}$
Au trong Ag ở 490°C	$5,0 \times 10^{-17}$
Phi kim loại	
H_2 trong Pd ở 25°C	$0,5 \times 10^{-5}$
C trong Fe ở 1000°C	$1,1 \times 10^{-6}$

Hệ số khuếch tán phụ thuộc vào bản chất của chất hòa tan trong dung dịch, vào nồng độ của chất khuếch tán, vào nhiệt độ.

Việc khuếch tán trong pha rắn cũng tuân theo định luật Fic, nhưng quá trình chậm hơn nhiều so với trong pha lỏng và pha khí. Bảng 6.8 đưa ra hệ số khuếch tán của các chất khác nhau.

Bởi vì $[C] = \frac{n}{V}$

trong đó V - thể tích dung dịch.

Phương trình trên trở thành:

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{\mathcal{D}}{\delta}\frac{A}{V}([C]_s - [C])$$

Như vậy hằng số tốc độ k chính là bằng $\frac{\mathcal{D}A}{\delta V}$

Phương trình này giải thích mấy phát hiện sau đây.

- Tốc độ hòa tan của chất rắn trong nước tăng khi tăng tốc độ khuấy bởi vì chiều dày lớp biên giảm.
- Tốc độ hòa tan không bị ảnh hưởng nhiều bởi nhiệt độ, vì năng lượng hoạt hóa thường < 5 kcal/mol. Điều này thống nhất với các quá trình vật lý, coi như quá trình khuếch tán.

6.3.2. CÁC KIỂU ĐỘNG HỌC CỦA PHẢN ỨNG DỊ THỂ

a) Các quá trình vật lý

Ví dụ điển hình là quá trình hòa tan chất rắn ion như NaCl trong nước.

Một tinh thể muối nhúng vào trong một thể tích nước nhất định sẽ bị phủ ngay lập tức một lớp dung dịch bão hòa NaCl. Sau đó các ion khuếch tán tức thời vào nước theo định luật Fic, cho đến khi toàn thể tích nước trở thành dung dịch bão hòa. Tốc độ của quá trình này như sau:

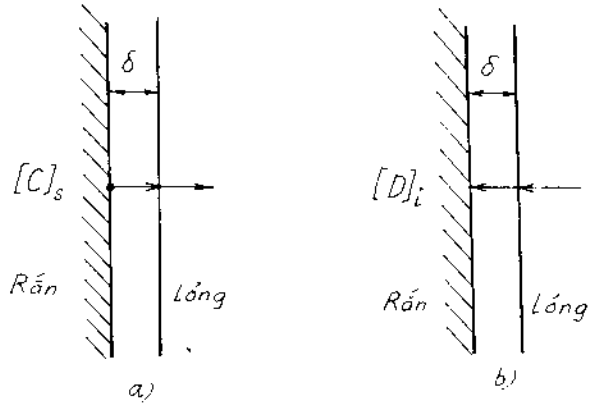
$$\text{Tốc độ} = \frac{\mathcal{D}}{\delta}\frac{A}{V}([C]_S - [C])$$

trong đó: [C] - nồng độ ở thời điểm t;

$[C]_S$ - nồng độ dung dịch bão hòa.

b) Các quá trình hóa học

Xét chất rắn có liên kết ion hoặc đồng hóa trị, dạng tấm phẳng tiếp xúc với dung dịch chứa chất phản ứng P. P tác dụng với chất C hòa tan từ pha rắn. Ở mặt tiếp giáp, nồng độ của chất tan sẽ là nồng độ của dung dịch bão hòa, $[C]_S$, và ở trong khối dung dịch là [C] (xem hình 6.20a).



Hình 6.20. Khuếch tán qua lớp Nernst khi:
a- chất rắn hòa tan (hóa học) trong dung dịch nước;
b- chất rắn phản ứng với chất lỏng (hòa tan điện hóa).

Có ba trường hợp được xem xét.

- Khi tốc độ phản ứng của chất phản ứng với chất hòa tan trong khối dung dịch rất nhanh thì nồng độ C bằng không và quá trình bị khống chế bởi tốc độ khuếch tán của C qua lớp Nernst.

$$\text{Tốc độ} = \frac{\mathcal{D}}{\delta} A ([C]_S - [C]) = k_1 A[C]_S = \text{const}$$

trong đó:

$$k_1 = \frac{\mathcal{D}}{\delta}$$

- Khi tốc độ phản ứng của chất phản ứng với chất hòa tan trong khối dung dịch rất chậm thì khuếch tán không có vai trò quan trọng và sẽ tích luỹ C trong dung dịch, nghĩa là $[C] \approx [C]_S$. Do đó tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nồng độ của chất phản ứng P, bởi vì $[C]_S$ là không đổi. Quá trình thuộc động học hóa học.

$$\text{Tốc độ} = k_2AP$$

- Khi tốc độ phản ứng của chất phản ứng với chất hòa tan trong khối dung dịch bằng tốc độ khuếch tán, quá trình thuộc động học hỗn hợp.

c) Các quá trình điện hóa

Đây là trường hợp kim loại hoặc chất rắn bán dẫn phản ứng thông qua quá trình ôxi hóa – khử, nghĩa là có sự chuyển nhượng điện tử. Chất phản ứng trong dung dịch có nồng độ [D] khuếch tán qua lớp Nernst, lấy điện tử từ mặt phân cách (hình 6.20b). Trường hợp này D là chất ôxi hóa. Cũng có một số ít trường hợp chất phản ứng cho chất rắn điện tử, nghĩa là chất hoàn nguyên.

Có ba trường hợp có thể được xem xét.

- Khi tốc độ của phản ứng hóa học ở mặt phân cách nhanh hơn nhiều so với tốc độ khuếch tán của chất phản ứng đến mặt phân cách thì $[D]_i = 0$. Do đó các phản ứng này thuộc động học khuếch tán.

$$\text{Tốc độ} = \frac{\mathcal{D}}{\delta} A ([D] - [D]_i) = k_1 A [D]$$

trong đó:

$$k_1 = \frac{\mathcal{D}}{\delta}$$

- Khi tốc độ của phản ứng hóa học ở mặt phân cách chậm hơn nhiều so với tốc độ khuếch tán thì $[D]_i \neq 0$, quá trình thuộc động học hóa học.

$$\text{Tốc độ} = k_2 A [D]_i$$

- Khi cả hai tốc độ đều bằng nhau, ta có động học hỗn hợp. Trong trường hợp này tạo ra gradien nồng độ qua lớp biên, $[D]_i \neq 0$, ta có:

$$\text{Tốc độ} = k_1 A ([D] - [D]_i) = k_2 A [D]_i$$

Từ đó: $$[D]_i = \frac{k_1}{k_1 + k_2} [D]$$

Thay giá trị của $[D]_i$ vào phương trình bất kỳ ở trên, ta được:

$$\text{Tốc độ} = \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2} A [D] = kA [D]$$

với $$k = \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2}$$

Nếu $k_1 << k_2$ thì $k = k_1 = \frac{\mathcal{D}}{\delta}$, nghĩa là quá trình thuộc động học khuếch tán.

Nếu $k_2 << k_1$ thì $k = k_2$, nghĩa là quá trình thuộc động học hóa học.

6.3.3. YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẶC TRƯNG CỦA PHẢN ỨNG DỊ THỂ

Có thể phân biệt các phản ứng động học khuếch tán với các phản ứng động học hóa học bởi hai yếu tố: ảnh hưởng của tốc độ dòng lỏng và ảnh hưởng của nhiệt độ.

a) Ảnh hưởng của tốc độ dòng lỏng

Ở phản ứng rắn – lỏng, khi tăng tốc độ khuấy sẽ tăng tốc độ hòa tan khi quá trình thuộc phạm vi động học khuếch tán (hình 6.21) bởi vì các quá trình như vậy sẽ tuân theo luật tốc độ sau:

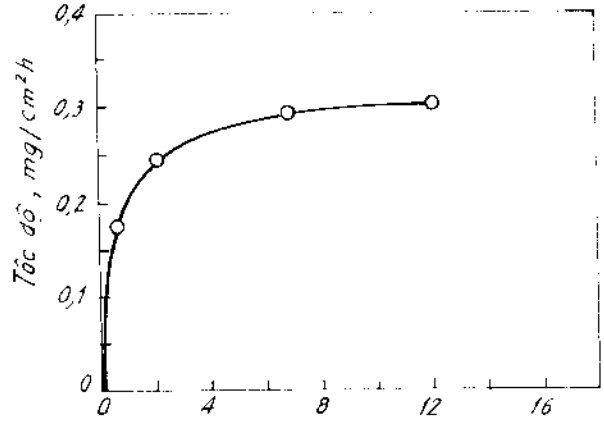
$$\text{Tốc độ} = \frac{D}{\delta} A[C]$$

Bởi vì chiều dày lớp biên sẽ giảm khi tăng tốc độ khuấy. Điều này kéo theo tốc độ hòa tan tăng.

Thông thường tốc độ hòa tan phụ thuộc vào tốc độ khuấy như sau:

Tốc độ hòa tan α (vòng/ph)^a

trong đó a < 1.



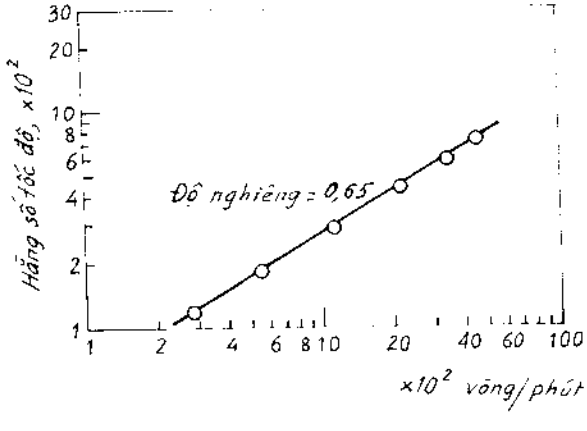
Hình 6.21. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến hòa tan kẽm trong axit.

Giá trị a có thể nhận được bằng cách lấy loga của tốc độ hòa tan với loga của tốc độ khuấy, biểu diễn trên đồ thị sẽ được đường thẳng có góc nghiêng là a (hình 6.22).

Quá trình thuộc động học hóa học thì độc lập với tốc độ khuấy.

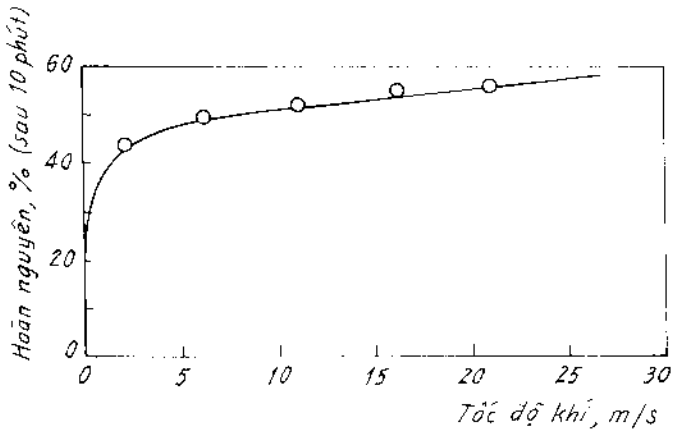
Nhưng tốc độ hòa tan không tăng một cách không giới hạn với tốc độ khuấy bởi vì các yếu tố khác (như tạo ra dòng nước xoáy hoặc các túi không khí) gây trở ngại.

Quá trình động học khuếch tán ở phản ứng rắn - khí phụ thuộc vào tốc độ của dòng khí, trong khi quá trình động học hóa học thì không phụ thuộc.



Hình 6.22. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến hòa tan đồng trong dung dịch amôn trong nước.

Khi tốc độ dòng khí thấp, quá trình thường thuộc phạm vi động học khuếch tán (hình 6.23).



Hình 6.23. Ảnh hưởng của tốc độ khí đến hoàn nguyên hêmatit bằng CO ở 1000°C.

b) Ảnh hưởng của nhiệt độ

Quá trình động học khuếch tán có đặc điểm là ít phụ thuộc vào nhiệt độ, trong khi đó quá trình động học hóa học phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ.

Lý do ở chỗ hệ số khuếch tán phụ thuộc tuyến tính vào nhiệt độ:

$$D = \frac{RT}{N}\,\frac{1}{2\pi r\eta} \qquad \text{(phương trình Stokes – Einstein)}$$

trong khi đó hằng số tốc độ hóa học phụ thuộc vào nhiệt độ theo hàm exponel:

$$k = A\,e^{-E/RT}$$

Vì lẽ đó, năng lượng hoạt hóa của quá trình động học khuếch tán bằng 1–3 kcal/mol; trong khi đó năng lượng hoạt hóa của quá trình động học hóa học thường > 10 kcal/mol. Quá trình động học hỗn hợp có năng lượng hoạt hóa 5 – 8 kcal/mol.

Trong các phản ứng rắn – rắn có tình huống là hệ số khuếch tán phụ thuộc vào nhiệt độ theo hàm exponel:

$$D = D_0\,e^{-E/RT}$$

Vì vậy năng lượng hoạt hóa cao, vào khoảng 200 – 400 kcal/mol. Đó là đặc điểm của quá trình này.

6.3.4. SỰ THAY ĐỔI CƠ CHẾ TRONG PHẢN ỨNG DỊ THỂ

Cơ chế của phản ứng dị thể có thể thay đổi từ động học khuếch tán sang động học hóa học, hoặc ngược lại.

Sự thay đổi này có thể do kết quả của sự thay đổi nồng độ chất phản ứng trong dung dịch, áp suất khí, hoặc nhiệt độ.

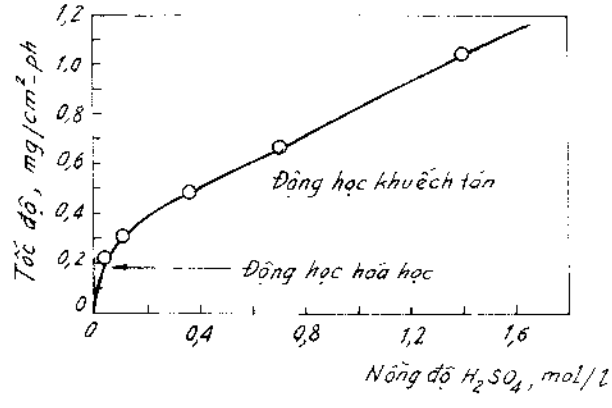
a) Ảnh hưởng của nồng độ hoặc áp suất khí

Trong các phản ứng rắn - lỏng có hàm ý *cơ chế hóa học*, khi nồng độ chất phản ứng thấp, tốc độ của phản ứng hóa học trong toàn khối dung dịch sẽ thấp và kiểm soát toàn bộ quá trình.

Khi tăng nồng độ chất phản ứng tốc độ của phản ứng hóa học sẽ tăng, và bước chậm nhất là khuếch tán của các ion hydrat hóa từ mặt phân cách tới toàn khối dung dịch qua lớp biên.

Có thể lấy ví dụ trường hợp hòa tan CuO trong H_2SO_4. Khi nồng độ axit thấp quá trình thuộc động học hóa học, khi nồng độ axit cao quá trình thuộc động học khuếch tán (hình 6.24). Điều này cắt nghĩa vì sao tốc độ không tỷ lệ tuyến tính với nồng độ chất phản ứng.

Trong các phản ứng rắn - lỏng có hàm ý *cơ chế điện hóa*, thông thường là, ở nồng độ thấp của chất phản ứng quá trình thuộc động học khuếch tán, còn khi nồng độ tăng quá trình thuộc động học hóa học.



Hình 6.24. Ảnh hưởng của nồng độ axit đến hòa tan CuO.

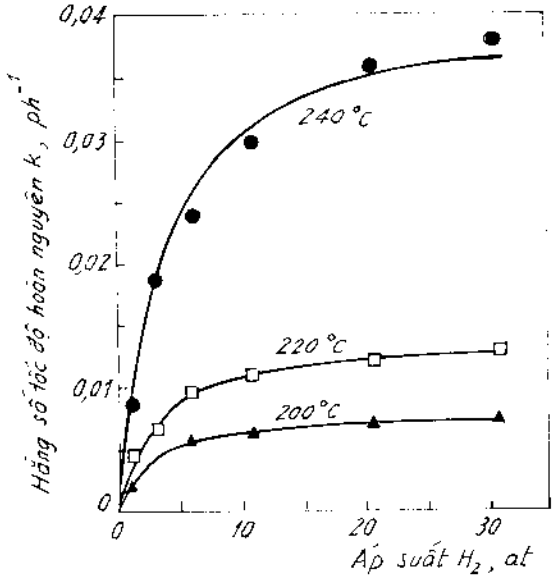
Ví dụ: hòa tan kẽm và nhôm trong HCl có nồng độ khác nhau (bảng 6.9).

***Bảng 6.9.* Các giá trị năng lượng hoạt hóa, kcal/mol, trong khoảng nhiệt độ 20 - 80°C, khi hòa tan các kim loại trong HCl có nồng độ khác nhau [Sekerka và Akimov, 1960] trình bày ảnh hưởng của nồng độ chất phản ứng**

Kim loại	Nồng độ HCl, N			
	0,05	0,10	0,50	1,0
Zn	1,2	4,9	25,7	28,5
Al	1,4	7,6	6,9	10,2

Bảng 6.9 cho biết, ở nồng độ axit thấp, năng lượng hoạt hóa thấp, quá trình thuộc phạm vi động học khuếch tán. Ở nồng độ axit cao, năng lượng hoạt hóa cao, quá trình thuộc phạm vi động học hóa học.

Trong các phản ứng rắn - khí có hàm ý *cơ chế điện hóa*, thì ở áp suất thấp thuộc động học hóa học (phản ứng ở mặt phân cách chậm), ở áp suất cao thuộc động học khuếch tán (khuếch tán của khí phản ứng qua lớp biên là chậm nhất). Có thể lấy phản ứng của NiO với H_2 ở nhiệt độ cao và áp suất cao làm ví dụ (xem hình 6.25).



Hình 6.25. Ảnh hưởng của áp suất khí đến tốc độ hoàn nguyên NiO bằng H_2.

b) Ảnh hưởng của nhiệt độ

Ở nhiệt độ thấp, các phản ứng dị thể thường thuộc động học hóa học. Còn ở nhiệt độ cao thuộc động học khuếch tán.

Lý do ở chỗ ở nhiệt độ thấp tốc độ của phản ứng hóa học thấp hơn nhiều so với tốc độ khuếch tán.

Để ví dụ, có thể nêu các số liệu (xem bảng 6.10) đối với phản ứng

$$Pd^{2+} + Cu \rightarrow Pd + Cu^{2+}$$

***Bảng 6.10.* Ảnh hưởng của nhiệt độ đối với phản ứng ximăng hóa $Pd^{2+} + Cu \rightarrow Pd + Cu^{2+}$**

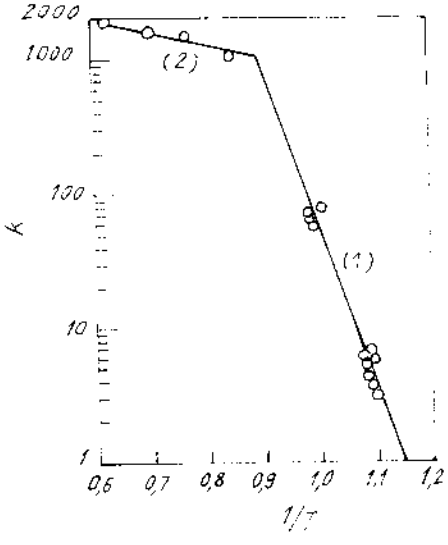
Nhiệt độ, °C	Tốc độ khuấy, vg/ph	Hằng số tốc độ x 10^3	Năng lượng hoạt hóa, kcal/mol
25	500	3,5	9,5
	1000	3,5	
	1250	3,4	
45	900	10,4	9,5
	1000	10,3	
	1250	10,1	
65	500	11,5	2,0
	750	14,3	
	1000	18,0	

Bảng 6.10 chỉ ra rằng năng lượng hoạt hóa của phản ứng bằng 9,5 kcal/mol ở khoảng nhiệt độ 25 - 45°C, và tốc độ độc lập với tốc độ khuấy. Đó là dấu hiệu điển hình của động học hóa học.

Nhưng, ở nhiệt độ 65°C năng lượng hoạt hóa bằng 2 kcal/mol, và tốc độ phụ thuộc nhiều vào tốc độ khuấy. Đó là điển hình của động học khuếch tán.

Đối với phản ứng $C + 1/2\ O_2 \rightarrow CO$

ta có đồ thị Arrhenius như nêu ở hình 6.26.



Hình 6.26. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến phản ứng $C + 1/2\ O_2 \rightarrow CO$
1 - ở khoảng nhiệt độ 600-800°C E = 41,5 kcal/mol (động học hóa học)
2 - ở khoảng nhiệt độ 1100-1300°C E = 1,5 kcal/mol (động học khuếch tán).

Trên đồ thị (hình 6.26) ta nhận được hai đường thẳng với độ nghiêng khác nhau. Ở khoảng 600 - 800°C, năng lượng hoạt hóa bằng 41,5 kcal/mol, dấu hiệu về động học hóa học, còn trong khoảng 1100 - 1300°C, E = 1,5 kcal/mol, dấu hiệu về động học khuếch tán.

Sự thay đổi cơ chế từ động học hóa học sang động học khuếch tán khi tăng nhiệt độ còn có thể do một lý do khác, đó là, sự tạo thành màng không xốp của sản phẩm phản ứng.

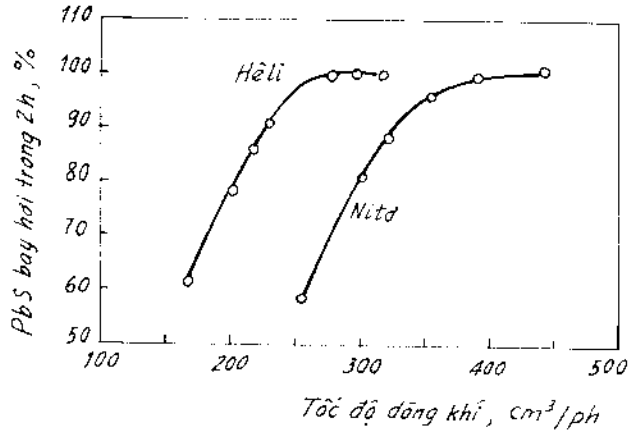
Ví dụ: Khi hoàn nguyên Fe_2O_3 bằng H_2, việc tụ kết sắt (sản phẩm phản ứng) xẩy ra một cách nhanh chóng ở nhiệt độ cao dẫn tới hình thành lớp đặc chắc bao quanh lõi Fe_2O_3 chưa hoàn nguyên. Khí hoàn nguyên phải khuếch tán qua lớp này; như vậy quá trình trở thành động học khuếch tán, mặc dù nó là động học hóa học ở nhiệt độ thấp.

c) Ảnh hưởng của khí trơ

Khi đưa khí trơ vào trong hệ thống, khí trơ sẽ ảnh hưởng đến tốc độ của quá trình nếu như quá trình thuộc phạm vi động học khuếch tán.

Ví dụ:

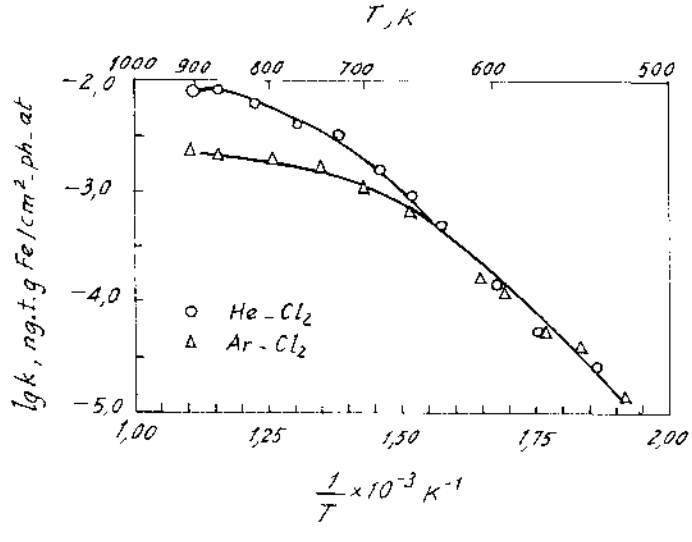
• Tốc độ bay hơi của PbS ở 1000°C trong hêli sẽ cao hơn trong nitơ (hình 6.27).



Hình 6.27. Ảnh hưởng của bản chất khí đến tốc độ bay hơi của PbS ở 1000°C.

Điều này là do nitơ nặng hơn nhiều so với hêli, và việc khuếch tán qua nitơ sẽ thấp hơn qua hêli.

• Khí clo được pha loãng bằng acgon phản ứng với sắt ở trên 350°C sẽ thấp hơn 50% so với khi pha loãng bằng hêli (xem hình 6.28).



Hình 6.28. Ảnh hưởng của khí pha loãng đến tốc độ phản ứng của clo với sắt.

Nhưng, thấp hơn nhiệt độ này, cả hai tốc độ đều bằng nhau, vì phản ứng thuộc động học hóa học (năng lượng hoạt hóa bằng 23 kcal/mol, độc lập với tốc độ dòng khí).

6.4. TẠO THÀNH SẢN PHẨM PHẢN ỨNG Ở THỂ RẮN

6.4.1. BẢN CHẤT SẢN PHẨM PHẢN ỨNG Ở THỂ RẮN

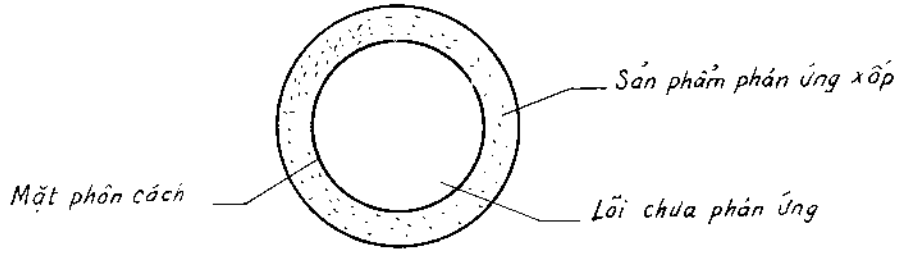
Có nhiều quá trình luyện kim trong đó hình thành lớp sản phẩm ở thể rắn (bảng 6.11).

Bảng 6.11. **Tạo thành sản phẩm phản ứng ở thể rắn trong các phản ứng dị thể**

Quá trình		Ví dụ
Rắn - Khí :	Oxi hóa kim loại	Kim loại + O_2 → Oxit
	Oxi hóa sunfua	Sunfua + O_2 → Oxit + SO_2
	Hoàn nguyên kim loại bằng khí	Oxit + CO → Kim loại + CO_2
	Phân hóa nhiệt của cacbonat	Cacbonat → Oxit + CO_2
	hoặc sunfat	Sunfat → Oxit + SO_3
Rắn - lỏng	Hòa tan sunfua giải phóng lưu huỳnh	$CuS + 2Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + S + 2Fe^{2+}$
	Phân hóa kép	$NiS + Cu^{2+} \rightarrow CuS + Ni^{2+}$
	Ximăng hóa	$Cu^{2+} + Fe \rightarrow Cu + Fe^{2+}$

Động học của các quá trình này bị điều khiển bởi lớp vỏ xốp hay không xốp.

a) Chất rắn xốp và không xốp

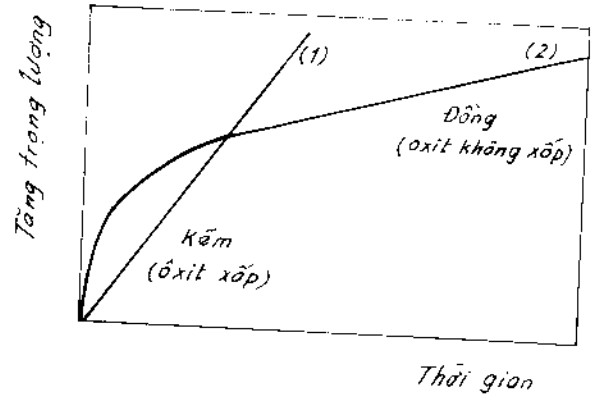


Hình 6.29. Tạo thành lớp sản phẩm phản ứng xốp.

Trong trường hợp sản phẩm phản ứng là lớp xốp (hình 6.29) sẽ không có trở ngại cho chất phản ứng tới mặt phân cách, và tốc độ sẽ không bị ảnh hưởng.

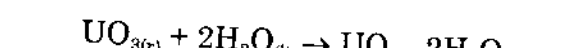
Trong trường hợp sản phẩm phản ứng là lớp không xốp, chất phản ứng phải khuếch tán qua lớp màng chắn trước khi tới mặt phân cách. Do đó, động học của các phản ứng này sẽ khác rõ rệt.

Hình 6.30 nêu lên động học ôxi hóa kim loại có bề mặt phẳng; trường hợp đối với kẽm tạo ra sản phẩm phản ứng xốp, tốc độ ôxi hóa là hằng số. Trường hợp của đồng, tạo ra sản phẩm không xốp, tốc độ giảm dần theo thời gian.



Hình 6.30. Động học ôxi hóa kim loại có bề mặt phẳng:
1 - trường hợp kẽm: tạo thành sản phẩm phản ứng xốp;
2 - trường hợp đồng: tạo thành sản phẩm phản ứng không xốp.

Trường hợp tương tự là các phản ứng rắn–lỏng. Ví dụ: hyđrat hóa UO_3:



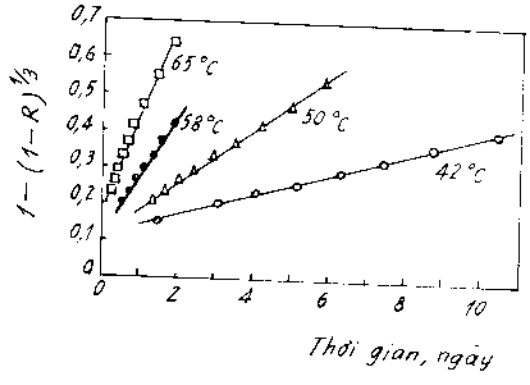
$$UO_{3(r)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow UO_3 \,.\, 2H_2O_{(r)}$$

Phản ứng này tạo ra sản phẩm xốp và tốc độ không bị ảnh hưởng.

Hình 6.31 chỉ ra phần đã phản ứng R, biểu thị dưới dạng $1 - (1-R)^{1/3}$ là hàm tuyến tính của thời gian t, là ví dụ điển hình cho quá trình không bị ảnh hưởng của khuếch tán.

b) Tiêu chuẩn độ xốp

Độ xốp của chất rắn sản phẩm phản ứng được xác định bằng tỷ số thể tích mol của sản phẩm phản ứng trên thể tích mol của chất tham gia phản ứng:



Hình 6.31. Động học phản ứng $UO_{3(r)} + 2\,H_2O_{(l)} \rightarrow UO_3 \,.\, 2H_2O_{(r)}$

$$Z = \frac{1}{\alpha}\left(\frac{M_P}{\rho_P} \Big/ \frac{M_R}{\rho_R}\right)$$

trong đó: M_P - trọng lượng phân tử của sản phẩm rắn của phản ứng;

M_R - trọng lượng phân tử của chất rắn tham gia phản ứng;

ρ_P - tỷ trọng của sản phẩm rắn;

ρ_R - tỷ trọng của chất rắn tham gia phản ứng;

α - tỷ lệ hợp thức.

Nếu $Z < 1$: pha rắn sản phẩm *sẽ xốp*.

Nếu $Z > 1$: pha rắn sản phẩm *sẽ không xốp*.

Quy luật này đầu tiên phát hiện ở việc ôxi hóa kim loại (bảng 6.12), sau tìm thấy các quá trình khác cũng tuân theo quy luật này.

Ví dụ:

• Ôxi hóa nhôm:

$$2Al + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow Al_2O_3$$

$$Z = \frac{1}{2}\left(\frac{102/3,97}{27/2,7}\right) = 1,28$$

Bởi vì *giá trị Z lớn* nên có thể tin rằng *tốc độ ôxi hóa bị chậm lại* bởi màng ôxit.

• Tương tự như vậy cho trường hợp ôxi hóa sunfua kẽm tạo ra sunfat kẽm:

$$ZnS + 2O_2 \rightarrow ZnSO_4$$

$$Z = \frac{161/3,54}{97,4/4,1} = 1,9$$

Tốc độ của phản ứng này sẽ giảm do màng sản phẩm đặc chắc chung quanh pha rắn tham gia phản ứng.

Điều này được khẳng định bằng thực nghiệm.

Bảng 6.12. **Tỷ số $Z = \frac{1}{\alpha} \frac{M_P/\rho_P}{M_R/\rho_R}$ (tính toán) đối với các ôxit kim loại**

Lớp vỏ bảo vệ (không xốp)		Lớp vỏ không bảo vệ (xốp)	
Kim loại	Tỷ số Z	Kim loại	Tỷ số Z
Al	1,28	Li	0,57
Cr	1,97	Na	0,58
Mn	1,25	Mg	0,58
Fe	2,23	K	0,65
Ni	1,64	Ca	0,69
Co	1,78	Rb	0,46
Cu	1,71	Si	0,73
Zn	1,44	Cs	0,86
Pd	1,60	Ba	0,71
Cd	1,19		
Sn	1,31		
La	1,11		
Ce	1,24		
W	3,50		
Tl	2,38		
Pb	1,40		
Bi	1,29		
Be	1,71		
Zr	1,56		

Mặt khác, khi phân hóa cacbonat $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ sẽ sản sinh ra lớp xốp, bởi vì:

$$Z = \frac{56/3,32}{100/2,71} = 0,5$$

Tương tự, đối với quá trình ôxi hóa pyrit:

$$4\ FeS_2 + 11\ O_2 \rightarrow 2\ Fe_2O_3 + 8\ SO_2$$

$$Z = \frac{2}{4}\left(\frac{160/5,2}{120/5,0}\right) = 0,6$$

Vì giá trị Z thấp nên hy vọng rằng tốc độ của phản ứng không bị ảnh hưởng của lớp màng ôxit ở bề mặt. Cả hai trường hợp đều *được kiểm tra bằng thực nghiệm.*

6.4.2. TẠO THÀNH SẢN PHẨM KHÔNG XỐP

Động học của phản ứng rắn – khí hoặc rắn – lỏng, trong đó hình thành sản phẩm rắn ở bề mặt, sẽ thay đổi theo dạng hình học của pha rắn, tùy theo dạng tấm phẳng hay dạng cầu.

Trường hợp dạng tấm phẳng

Nếu chiều dày lớp sản phẩm là y; W là trọng lượng ở thời điểm t, khi đó:

$$y = k\,W$$

trong đó: k - hằng số.

Khuếch tán qua lớp sản phẩm rắn sẽ tuân theo phương trình:

$$\frac{dW}{dt} = \alpha\,\frac{\mathcal{D}}{y}AC = \frac{\alpha\mathcal{D}AC}{kW}$$

trong đó:

α - hệ số hợp thức ;

$\mathcal{D}$ - hệ số khuếch tán qua lớp sản phẩm.

Khi C không đổi, nghĩa là cung cấp đủ chất phản ứng, thì:

$$\int W\,dW = \frac{\alpha}{k}\,\mathcal{D}AC\int dt$$

$$\frac{W^2}{2} = k't + const \qquad (*)$$

Đây là *phương trình parabol*, và thường gọi là *luật parabol*.

Nếu đưa vào đồ thị: W – t, ta có quan hệ parabol.

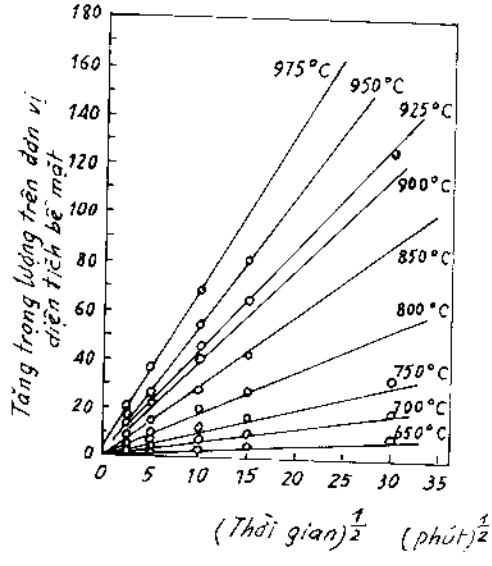
$W - t^{\frac{1}{2}}$, ta có quan hệ tuyến tính (hình 6.32).

(*) Do Tomman tìm ra.

Phương trình này đầu tiên được áp dụng để nghiên cứu việc ôxi hóa kim loại, ví dụ: sắt trong không khí.

Giá trị hằng số (const) ở phương trình trên được xác định, khi t = 0, $W = W_0$ và phương trình trở thành:

$$\frac{1}{2}\left(W_0^2 - W^2\right) = k't$$



Hình 6.32. Ôxi hóa sắt - luật parabol.

Thay phần đã phản ứng R với giá trị $R = 1 - \frac{W}{W_0}$, phương trình parabol được biến đổi như sau:

$$\frac{W}{W_0} = 1 - R$$

$$W^2 = W_0^2\,(1-R)^2$$

$$W_0^2 - W_0^2\,(1-R)^2 = 2k't$$

$$1 - (1-R)^2 = k''t$$

với $k'' = \frac{2k't}{W_0^2}$.

Trường hợp dạng hình cầu

Khi pha rắn ở dạng hình cầu, không áp dụng được luật parabol.

Có một số cách giải.

• *Cách giải Jander* (năm 1927)

Dựa trên cơ sở: Tốc độ phát triển của lớp sản phẩm *tỷ lệ nghịch với chiều dày* y của nó (xem hình 6.33), ta có:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k}{y}$$

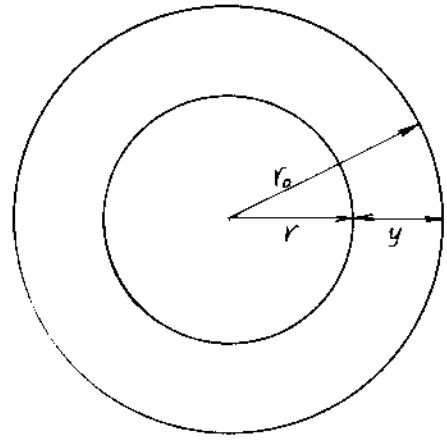
trong đó: k - hệ số tỷ lệ.

Do đó: $y^2 = 2kt$ (1)

Khi sử dụng phần đã phản ứng R, Jander xây dựng được phương trình sau:

$$\left[1-(1-R)^{\frac{1}{3}}\right]^2 = k't$$

trong đó: $k' = \frac{2k}{r_0^2}$



Hình 6.33. Mô hình để xây dựng cách giải của Jander.

Quan hệ của $\left[1-(1-R)^{\frac{1}{3}}\right]^2$ với t là tuyến tính. Tuy nhiên phương trình này *chỉ đúng ở giai đoạn đầu của quá trình.* Lý do ở chỗ:

1/ Phương trình (1) là đối với mặt phẳng. Nó chỉ áp dụng với hình cầu khi bán kính rất lớn so với chiều dày sản phẩm.

2/ Jander đã coi thể tích của lõi chưa phản ứng cộng với thể tích của sản phẩm phản ứng bằng thể tích vật liệu ban đầu.

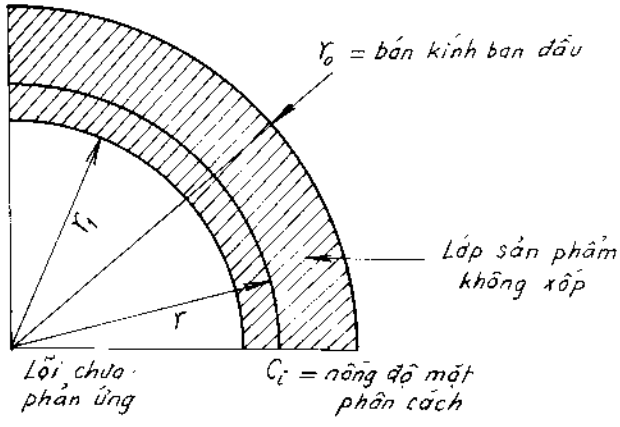
Sau đây là một *vài cách giải khác.*

• *Cách giải đơn giản hóa* (Crank - Ginstling và Branshtein)

Nếu *J là số mol của chất phản ứng khuếch tán* trong thời gian t qua lớp sản phẩm (hình 6.34), thì theo *định luật Fic:*

$$J = -AD\frac{dC}{dr}$$

$$= -4\pi r^2 D\frac{dC}{dr}$$



Hình 6.34. Tạo thành lớp sản phẩm không xốp.

$$\int_{C_i}^{C} dC = -\frac{J}{4\pi D}\int_{r_1}^{r_0}\frac{dr}{r^2}$$

$$C - C_i = -\frac{J}{4\pi D}\,\frac{r_0 - r_1}{r_0\, r_1}$$

Đối với quá trình thuộc động học khuếch tán, $C_i = 0$, do đó:

$$J = -4\pi D\,\frac{r_0\, r_1}{r_0 - r_1}\,C$$

Xem xét trường hợp đơn giản C = const.

Phần đã phản ứng:

$$R = \frac{\frac{4}{3}\pi r_0^3 - \frac{4}{3}\pi r_1^3}{\frac{4}{3}\pi r_0^3} = 1 - \left(\frac{r_1}{r_0}\right)^3$$

$$1 - R = \left(\frac{r_1}{r_0}\right)^3$$

$$r_1 = r_0\,(1 - R)^{\frac{1}{3}}$$

Số mol của chất rắn chưa phản ứng ở thời điểm t:

$$N = \frac{4}{3}\pi r_1^3\,\frac{\rho}{M}$$

trong đó: M - phân tử lượng của chất phản ứng;

ρ - tỷ trọng của chất phản ứng.

Do đó:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN}{dr_1} \times \frac{dr_1}{dt} = \frac{\frac{4}{3}\pi\rho}{M} 3r_1^2 \times \frac{dr_1}{dt}$$

$$\frac{dN}{dt} = \frac{4\pi\rho r_1^2}{M} \times \frac{dr_1}{dt}$$

Nhưng tốc độ thay đổi của N tỷ lệ với số mol của chất phản ứng khuếch tán qua lớp vỏ hình cầu có chiều dày $r - r_1$, nghĩa là tỷ lệ với J:

$$J = \alpha \frac{dN}{dt}$$

$$-4\pi D \frac{r_0 r_1}{r_0 - r_1} C = \alpha \frac{4\pi\rho}{M} r_1^2 \frac{dr_1}{dt}$$

trong đó: α - hệ số hợp thức.

Do đó:

$$-\frac{MDC}{\alpha\rho} dt = \frac{r_1(r_0 - r_1)}{r_0} dr_1$$

$$= \left(r_1 - \frac{r_1^2}{r_0}\right) dr_1$$

$$-\frac{MDC}{\alpha\rho} \int_0^t dt = \int_{r_0}^{r_1} \left(r_1 - \frac{r_1^2}{r_0}\right) dr_1$$

$$-\frac{MDCt}{\alpha\rho}\Big|_0^t = \frac{r_1^2}{2}\Big|_{r_0}^{r_1} - \frac{r_1^3}{3r_0}\Big|_{r_0}^{r_1}$$

$$-\frac{MDC}{\alpha\rho} t = \frac{r_1^2}{2} - \frac{r_0^2}{2} - \frac{r_1^3}{3r_0} + \frac{r_0^3}{3r_0}$$

$$= \frac{1}{2} r_1^2 - \frac{1}{6} r_0^2 - \frac{1}{3} \frac{r_1^3}{r_0}$$

Thay r_1 bằng số hạng của R:

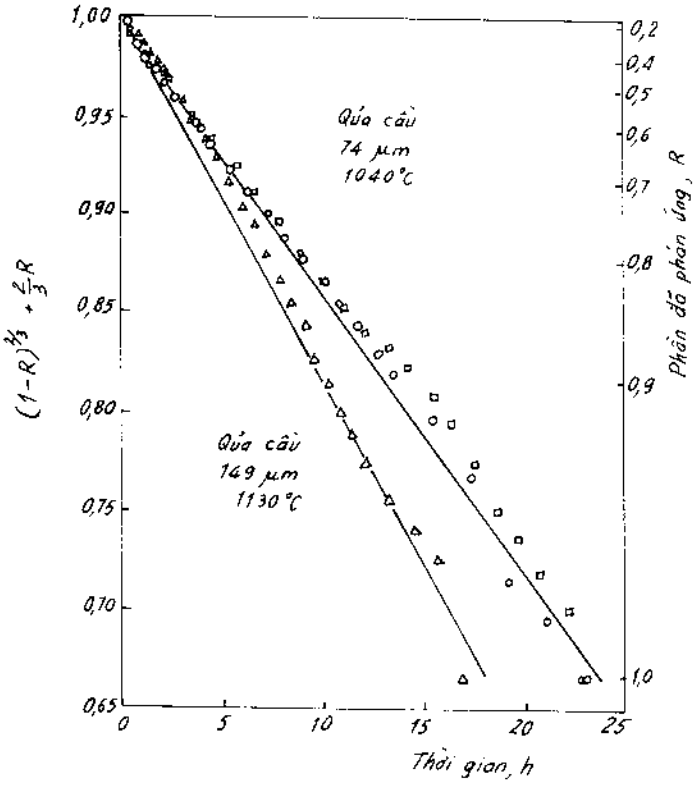
$$-\frac{MDC}{\alpha\rho}t = \frac{1}{2}r_0^2(1-R)^{\frac{2}{3}} - \frac{1}{6}r_0^2 - \frac{1}{3}\frac{r_0^3}{r_0}(1-R)$$

$$= \frac{1}{2}r_0^2(1-R)^{\frac{2}{3}} - \frac{1}{6}r_0^2 - \frac{1}{3}r_0^2(1-R)$$

$$-\frac{MDC}{\alpha\rho r_0^1}t = \frac{1}{2}(1-R)^{\frac{2}{3}} - \frac{1}{6} - \frac{1}{3}(1-R)$$

$$-\frac{MDC}{\alpha\rho r_0^2}t = -(1-R)^{\frac{2}{3}} + \frac{1}{3} + \frac{2}{3}(1-R)$$

$$\frac{2MDC}{\alpha\rho r_0^2}t = 1 - \frac{2}{3}R - (1-R)^{\frac{2}{3}}$$



Hình 6.35. Biểu diễn trên đồ thị động học phản ứng:

$Ni_{(r)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow NiO_{(r)}$ (theo Crank và Kh.)

Điều này nghĩa là mối quan hệ $\left[1 - \frac{2}{3}R - (1-R)^{\frac{2}{3}}\right]$ với t là tuyến tính. Phương trình này đúng với ~90% của phản ứng.

Lý do ở chỗ chưa tính đến sự thay đổi thể tích trong quá trình phản ứng.

• *Cách giải chính xác* (của Valenxi)

Các *ký hiệu* được dùng như sau:

r_0 – bán kính ban đầu;

r_1 – bán kính lõi chưa phản ứng;

$(r_2 - r_1)$ – chiều dày lớp sản phẩm;

J – số mol chất phản ứng khuếch tán trong thời gian t;

C – nồng độ chất phản ứng;

C_i – nồng độ chất phản ứng ở mặt phân cách;

W_0 – trọng lượng ban đầu;

W – trọng lượng lõi chưa phản ứng;

ρ_R – tỷ trọng của chất phản ứng;

ρ_P – tỷ trọng của sản phẩm;

M_R – phân tử lượng của chất phản ứng;

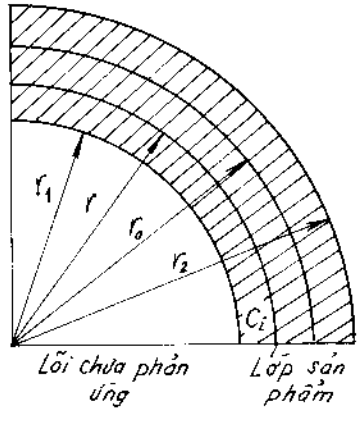
M_P – phân tử lượng của sản phẩm;

N – số mol của chất phản ứng;

α – thừa số hợp thức (hợp tỷ lượng);

V_R – thể tích mol của chất phản ứng;

V_P – thể tích mol của sản phẩm.



Hình 6.36. Tạo thành sản phẩm phản ứng không xốp.

R = phần đã phản ứng

$$= \frac{W_o - W}{W_o}$$

và đặt $Z = \frac{1}{\alpha} \frac{V_P}{V_R}$

Từ định luật *khuếch tán Fic* (hình 6.36):

$$J = -AD \frac{dC}{dr} = -4\pi r^2 D \frac{dC}{dr}$$

$$dC = -\frac{J}{4\pi D} \frac{dr}{r^2}$$

$$\int_{C_i}^{C} dC = -\frac{J}{4\pi D} \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r^2}$$

$$C - C_i = -\frac{J}{4\pi D} \frac{r_2 - r_1}{r_1 r_2}$$

$$J = -4\pi D (C - C_i) \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1}$$

Quá trình thuộc *động học khuếch tán*, $C_i = 0$, ta có:

$$J = -4\pi D \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1} C$$

Nếu chất phản ứng được cung cấp liên tục thì C = const.

Tốc độ thay đổi của W tỷ lệ với J, tức tỷ lệ với số mol của chất phản ứng khuếch tán qua lớp vỏ hình cầu chiều dày $r_2 - r_1$.

Trọng lượng lõi chưa phản ứng: $W = \frac{4}{3} \pi r_1^3 \rho_R$

Số mol của chất phản ứng: $N = \frac{W}{M_R} = \frac{4}{3} \pi r_1^3 \frac{\rho_R}{M_R}$

$$\frac{dN}{dt} = \frac{4\pi r_1^2 \rho_R}{M_R} \frac{dr_1}{dt}$$

$$J = \alpha \frac{dN}{dt}$$

$$-4\pi D \left(\frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1}\right) C = \alpha . \frac{4\pi r_1^2 \rho_R}{M_R} \frac{dr_1}{dt}$$

Sau biến đổi, ta có:

$$-\frac{M_R DC}{\alpha \rho_R} dt = \left(r_1 - \frac{r_1^2}{r_2}\right) dr_1 \qquad (1)$$

Số mol tiêu thụ bằng số mol được tạo thành nhân với thừa số hợp tỷ lệ:

$$\frac{\left(\frac{4}{3}\pi r_0^3 - \frac{4}{3}\pi r_1^3\right)\rho_R}{M_R} = \frac{\left(\frac{4}{3}\pi r_2^3 - \frac{4}{3}\pi r_1^3\right)\rho_P}{M_P} \times \alpha$$

$$\frac{1}{\alpha}\frac{\rho_R M_P}{\rho_P M_R} = \frac{r_2^3 - r_1^3}{r_0^3 - r_1^3}$$

$$\frac{1}{\alpha}\frac{\frac{M_P}{\rho_P}}{\frac{M_R}{\rho_R}} = \frac{1}{\alpha}\frac{V_P}{V_R} = Z$$

Do đó:

$$Z = \frac{r_2^3 - r_1^3}{r_0^3 - r_1^3}$$

$$r_2^3 - r_1^3 = Z\left(r_0^3 - r_1^3\right)$$

$$r_2^3 = Zr_0^3 + r_1^3\left(1 - Z\right)$$

$$r_2 = \sqrt[3]{Zr_0^3 + r_1^3\left(1 - Z\right)} \qquad (2)$$

Lưu ý là khi Z = 1 thì $r_2 = r_0$.

Thay giá trị của r_2 từ phương trình (2) vào phương trình (1):

$$-\frac{M_R DC}{\alpha \rho_R} dt = \left(r_1 - \frac{r_1^2}{\sqrt[3]{Zr_0^3 + r_1^3\left(1 - Z\right)}}\right) dr_1$$

Thực hiện tích phân từ các giới hạn r_0 đến r_1 đối với t = 0 và t = t:

$$-\frac{M_R DC}{\alpha \rho_R} = \frac{1}{2} r_1^2 + \frac{Zr_0^2 - \left[Zr_0^3 + r_1^3\left(1 - Z\right)\right]^{\frac{2}{3}}}{2\left(1 - Z\right)}$$

$$-2\left(1 - Z\right)\frac{M_R DC}{\alpha \rho_R} t = \left(1 - Z\right)r_1^2 + Zr_0^2 - \left[Zr_0^3 + r_1^3\left(1 - Z\right)\right]^{\frac{2}{3}}$$

$$Zr_0^2 + 2(1-Z)\frac{M_R DC}{\alpha\rho_R}t = \left[Zr_0^3 + r_1^3(1-Z)\right]^{\frac{2}{3}} - (1-Z)r_1^2 \qquad (3)$$

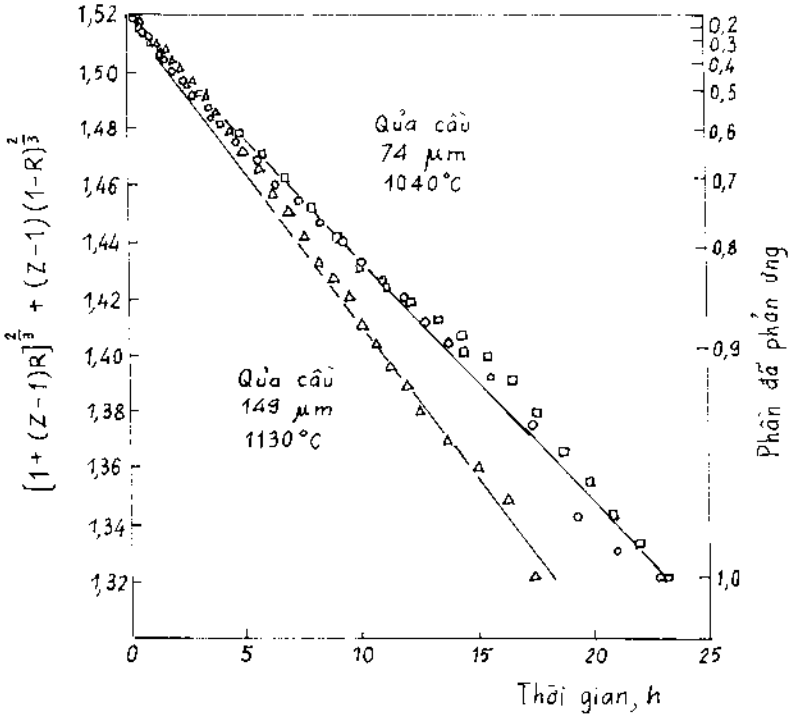
$$R = \frac{\frac{4}{3}\pi r_0^3\rho_R - \frac{4}{3}\pi r_1^3\rho_R}{\frac{4}{3}\pi r_0^3\rho_R} = 1 - \left(\frac{r_1}{r_0}\right)^3$$

$$r_1 = r_0(1-R)^{\frac{1}{3}}$$

Thay giá trị của r_1 ở số hạng của R vào phương trình (3), ta có:

$$Zr_0^2 + 2(1-Z)\frac{M_R DC}{\alpha\rho_R}t = \left[Zr_0^3 + (1-Z)r_0^3(1-R)\right]^{\frac{2}{3}} - (1-Z)r_0^2(1-R)^{\frac{2}{3}}$$

$$= r_0^2\left[Z + (1-Z)(1-R)\right]^{\frac{2}{3}} - (1-Z)r_0^2(1-R)^{\frac{2}{3}}$$



Hình 6.37. Biểu diễn động học phản ứng:

$Ni_{(r)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow NiO_{(r)}$ theo phương trình Valenxi.

Chia cho r_0^2, ta được:

$$Z + 2(1 - Z)\frac{M_R DC}{\alpha \rho_R r_0^2} t = [Z + (1 - Z)(1 - R)]^{\frac{2}{3}} - (1 - Z)(1 - R)^{\frac{2}{3}}$$

$$= (Z + 1 - Z - R + ZR)^{\frac{2}{3}} - (1 - Z)(1 - R)^{\frac{2}{3}}$$

$$Z + 2(1 - Z)\frac{M_R DC}{\alpha \rho_R r_0^2} t = [1 + (Z - 1)R]^{\frac{2}{3}} + (Z - 1)(1 - R)^{\frac{2}{3}}$$

Điều đó nghĩa là:

$$[1 + (Z - 1)R]^{\frac{2}{3}} + (Z - 1)(1 - R)^{\frac{2}{3}} \text{ với } t$$

có mối quan hệ tuyến tính.

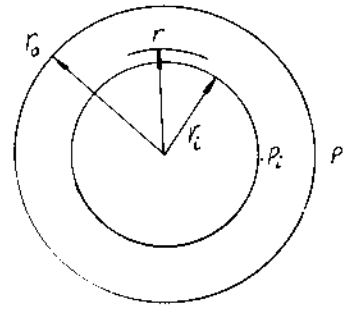
Phương trình này đúng với 100% thời gian phản ứng (hình 6.37).

6.4.3. PHƯƠNG TRÌNH TỐC ĐỘ TỔNG QUÁT HÓA

Phương trình xuất phát *từ trường hợp khi tốc độ của phản ứng hóa học ở mặt phân cách bằng tốc độ khuếch tán* qua lớp sản phẩm (hình 6.38).

Phương trình bắt nguồn từ *dạng hình cầu và bỏ qua sự thay đổi thể tích* do sản phẩm của phản ứng.

Đây là sự đơn giản hóa đúng mức, bởi vì như đã nói trước đây nó gần với phương trình chính xác. Xét từ góc độ khuếch tán và góc độ phản ứng hóa học.



Hình 6.38. Khuếch tán qua lớp sản phẩm.

• *Khuếch tán qua lớp sản phẩm rắn:*

$$J = AD\frac{dP}{dr} = 4\pi r^2 D\frac{dP}{dr}$$

$$\int_{P_i}^{P} dP = \frac{J}{4\pi D}\int_{r_i}^{r_0}\frac{dr}{r^2}$$

$$P - P_i = \frac{J}{4\pi D}\left(-\frac{1}{r_0} + \frac{1}{r_i}\right)$$

$$= \frac{J}{4\pi D}\,\frac{r_0 - r_i}{r_0 r_i}$$

$$J = 4\pi D \frac{r_0 r_i}{r_0 - r_i}(P - P_i)$$

• *Phản ứng hóa học ở bề mặt rắn - rắn*

Giả thiết phản ứng bậc 1:

$$-\frac{dW}{dt} = kA_i P_i = k4\pi r_i^2 P_i$$

Ở trạng thái cân bằng

Tốc độ của phản ứng

= Tốc độ khuếch tán qua lớp sản phẩm rắn

= Tốc độ của phản ứng hóa học ở mặt phân cách

$$J = -\frac{dW}{dt}$$

$$4\pi D \frac{r_0 r_i}{r_0 - r_i}(P - P_i) = k\,4\pi r_i^2 P_i$$

$$r_0 P = \left[\frac{k}{D} r_i (r_0 - r_i) + r_0\right] P_i$$

$$P_i = \frac{r_0 . P}{\frac{k}{D} r_i (r_0 - r_i) + r_0}$$

$$= \frac{r_0 . DP}{k\left(r_0 r_i - r_i^2\right) + r_0 D}$$

Thay P_i vào phương trình tốc độ:

$$-\frac{dW}{dt} = k\,4\pi r_i^2 P_i \quad \text{mà} \quad W = \frac{4}{3}\pi r_i^3 \rho, \text{ nên:}$$

$$-\frac{4}{3}\pi\rho \frac{d\left(r_i^3\right)}{dt} = k\,4\pi r_i^2 \frac{r_0 . DP}{k\left(r_0 r_i - r_i^2\right) + r_0 D}$$

$$-\frac{4}{3}\pi\rho\, 3r_i^2 \frac{dr_i}{dt} = k\,4\pi r_i^2 \frac{r_0 . DP}{k\left(r_0 r_i - r_i^2\right) + r_0 D}$$

$$-\rho \frac{dr_i}{dt} = \frac{kr_0 . DP}{k\left(r_0 r_i - r_i^2\right) + r_0 D}$$

$$\frac{kr_0DP}{\rho}\int_0^t dt = -\int_{r_0}^{r_i}\left[k\left(r_0r_i - r_i^2\right) + r_0 D\right]dr_i$$

$$= -kr_0\int_{r_0}^{r_i} r_i dr_i + k\int_{r_0}^{r_i} r_i^2 dr_i - r_0 D\int_{r_0}^{r_i} dr_i$$

Do đó:

$$\frac{kr_0DP}{\rho}t = -\frac{kr_0\left(r_i^2 - r_0^2\right)}{2} + \frac{k\left(r_i^3 - r_0^3\right)}{3} - r_0 D\left(r_i - r_0\right)$$

$$= \frac{-3kr_0 r_i^2 + 3kr_0^3 + 2kr_i^3 - 2kr_0^3}{6} - r_0 D\left(r_i - r_0\right)$$

$$= \frac{k}{6}\left(r_0^3 + 2r_i^3 - 3r_0r_i^2\right) - r_0 r_i D + r_0^2 D$$

Chia cả 2 vế cho r_0^3

$$\frac{kDP}{r_0^2\rho}t = \frac{k}{6}\left(1 + 2\frac{r_i^3}{r_0^3} - 3\frac{r_i^2}{r_0^3}\right) + \frac{D}{r_0} - \frac{r_i}{r_0^2}D$$

$$= \frac{k}{6}\left[1 + 2\left(1-R\right) - 3\left(1-R\right)^{\frac{2}{3}}\right] + \frac{D}{r_0} - \frac{D}{r_0}\left(1-R\right)^{\frac{1}{3}}$$

$$\frac{kDP}{r_0^2\rho}t = \frac{k}{6}\left[3 - 2R - 3\left(1-R\right)^{\frac{2}{3}}\right] + \frac{D}{r_0}\left[1 - \left(1-R\right)^{\frac{1}{3}}\right]$$

Có thể thấy rằng phương trình này gồm hai số hạng. So sánh giá trị của chúng.

• Khi *số hạng đầu quá nhỏ* so với số hạng thứ hai, ta có:

$$\frac{kP}{r_0 \cdot \rho}t = 1 - \left(1-R\right)^{\frac{1}{3}}$$

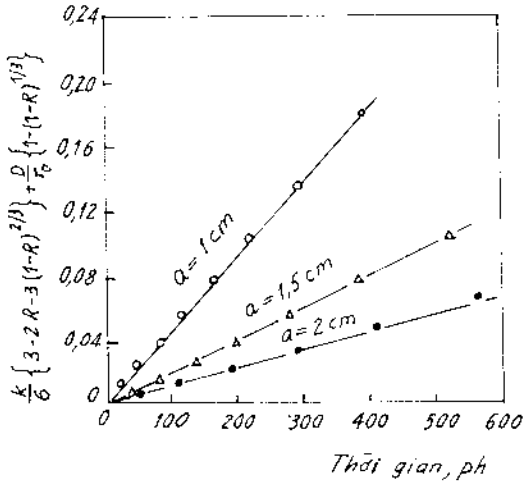
Đây là phương trình của phản ứng có cơ chế *động học hóa học*.

• Còn khi *số hạng thứ hai quá nhỏ* so với số hạng đầu, ta có:

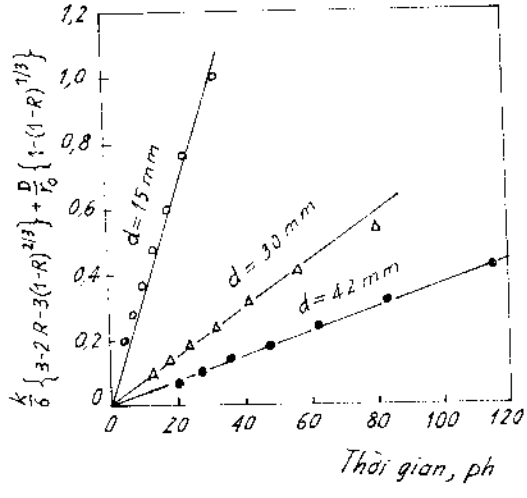
$$\frac{2DP}{r_0^2\rho}t = 1 - \frac{2}{3}R - \left(1-R\right)^{\frac{2}{3}}$$

Đây là trường hợp *động học khuếch tán* qua lớp sản phẩm rắn không xốp.

Phương trình này đã được kiểm tra tính đúng đắn khi phương trình tốc độ khác không thể áp dụng được (xem hình 6.39 và 6.40 khi hoàn nguyên ôxit sắt).



Hình 6.39. Hoàn nguyên manhetit dạng lập phương (cạnh a) trong hỗn hợp CO - CO_2 ở 850°C.



Hình 6.40. Hoàn nguyên quặng hêmatit dạng cầu (đường kính d) bằng H_2 ở 800°C.

Chương 7

ĐỘNG HỌC TƯƠNG TÁC GIỮA CÁC PHA

7.1. CÁC PHẢN ỨNG RẮN - RẮN

Các phản ứng rắn - rắn chia thành hai nhóm: vật lý và hóa học.

• Quá trình vật lý bao gồm: Thiêu kết và chuyển pha.

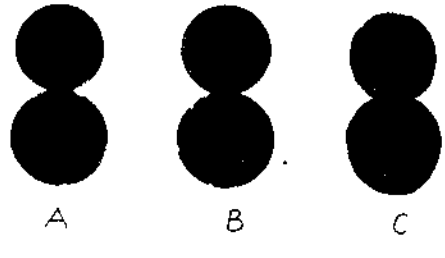
• Quá trình hóa học bao gồm các phản ứng từ hai pha rắn trở lên, sản sinh ra pha rắn khác, ví dụ: $R_1 + R_2 \rightarrow R_3$.

Cả hai nhóm vật lý và hóa học, khuếch tán đều có vai trò quan trọng trong các quá trình công nghệ vật liệu.

7.1.1. QUÁ TRÌNH THIÊU KẾT

Thiêu kết là quá trình liên kết vật chất kim loại hoặc phi kim loại ở dạng bột tại nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ chảy và ở áp suất thích hợp, thành thể đặc chắc có tính chất gần giống tính chất của vật liệu rắn được chế tạo theo các cách khác (nấu chảy và đúc, điện phân,...).

Thiêu kết xẩy ra ở kim loại, các tinh thể ion và không ion. Dựa vào quá trình thiêu kết, người ta có thể sản xuất vật phẩm theo phương pháp luyện kim bột và thiêu kết chất rắn. Hình 7.1 là ảnh tế vi khi thiêu kết các hạt bạc (theo Hirschorn).



Hình 7.1. Ảnh tế vi điện tử(x 10000) các hạt bạc hình cầu khi thiêu kết ở 600°C theo thời gian khác nhau:
A) 11,5 phút;
B) 15,9 phút;
C) 61,0 phút.

Tốc độ thiêu kết và tính chất của sản phẩm bị ảnh hưởng bởi các yếu tố sau:

- Bản chất của bột;
- Điều kiện ép;
- Tạp chất (hoặc chất cho thêm);
- Thời gian thiêu kết;
- Nhiệt độ;
- Môi trường.

Tốc độ thiêu kết tăng khi tăng áp suất, vì vậy ép nóng thường được sử dụng để tạo ra các sản phẩm thiêu kết.

□ *Nhiệt độ Tamman*

Năm 1909, khi nung các bột oxit và kim loại, với các thí nghiệm riêng rẽ, Tamman nhận thấy rằng, khi nhiệt độ tăng đến một giá trị nào đó thì các hạt nhỏ này sẽ kết hợp lại với nhau. Nhiệt độ đó được gọi là nhiệt độ Tamman, bằng 0,53 T_{ch} (T_{ch} là điểm chảy theo nhiệt độ Kelvin).

□ *Các giai đoạn*

Một cách khái quát, quá trình thiêu kết gồm ba giai đoạn:

- Phá hủy bề mặt sù sì của hạt;
- Dính bám các hạt lại với nhau;
- Tăng mật độ và giảm lỗ xốp.

□ *Các lý thuyết giải thích*

Có nhiều lý thuyết để giải thích hiện tượng thiêu kết.

Thoạt đầu, người ta cho rằng do nóng chảy một phần (cục bộ). Ngày nay, người ta tin rằng, đó là do khuếch tán ở chỗ tiếp xúc giữa các tinh thể và dẫn đến quá trình kết tinh lại.

Sự thực là, có thuyết áp dụng cho chất này nhưng không áp dụng cho chất khác.

Có thể nêu bốn thuyết sau.

1/ Thuyết chảy nhớt

Theo thuyết này, ở nhiệt độ thiêu kết, các hạt nhỏ sẽ chảy tương tự như chất lỏng, và việc khuếch tán các nút trống của mạng sẽ xẩy ra do chuyển động nhiệt. Cơ chế này chỉ áp dụng đối với thủy tinh.

2/ Thuyết bốc hơi ngưng tụ

Theo cơ chế này, vật liệu được giả thiết là được vận chuyển ở pha hơi, từ bề mặt của hạt này sang bề mặt của hạt khác khi các hạt tiếp xúc với nhau, tạo ra ống nối (xem hình 7.1). Người ta cho rằng clorua natri được thiêu kết theo cơ chế này.

3/ Khuếch tán thể tích lớn

Cơ chế này cho rằng sự phát triển của các hạt ở mặt phân cách là do sự di trú của các ô trống khỏi bề mặt lõm lộ ra.

4/ Khuếch tán bề mặt

Cơ chế này có thể xẩy ra ở giai đoạn đầu của quá trình thiêu kết, ở nhiệt độ thấp hơn, ở chỗ có sự di trú của ô mạng.

7.1.2. QUÁ TRÌNH CHUYỂN PHA

7.1.2.1. Khái quát

Một chất rắn được gọi là chuyển pha khi có sự thay đổi cấu trúc của nó, xẩy ra kèm theo thu nhiệt hoặc phát nhiệt.

Phản ứng đơn giản nhất như sau:

$$A_{(r)\ pha\ 1} \rightarrow A_{(r)\ pha\ 2}$$

Đối với một nguyên tố ở thể rắn, hiện tượng chuyển pha được gọi là hiện tượng thù hình (allotropy) - Berzelius đưa ra khái niệm: Hiện tượng thù hình là sự tồn tại của một nguyên tố mà số dạng cấu trúc lớn hơn 1.

Đối với một hợp chất ở thể rắn, hiện tượng chuyển pha xẩy ra khi có trên một dạng cấu trúc, và được gọi là hiện tượng đa hình (polymorphism).

Hiện tượng chuyển pha xẩy ra ở nhiều chất: kim loại, á kim, các hợp chất,...

Chuyển pha có giá trị lí thuyết cũng như thực tiễn công nghệ, ví dụ: nhiệt luyện thép.

7.1.2.2. Chuyển pha trong kim loại

Bảng 7.1 trình bày vắn tắt các kim loại có quá trình chuyển pha.

Lưu ý là một số kim loại có số lần chuyển pha lớn hơn 1. Ví dụ plutoni (Pu) có số lần chuyển pha là 5, tương ứng với các nhiệt độ sau: 122, 205, 318, 451, 476°C.

Bảng 7.1. **Chuyển pha trong kim loại**

Số lần chuyển biến	Kim loại	Nhiệt độ chuyển biến, °C	Nhiệt chuyển biến, kcal/mol	Số lần chuyển biến	Kim loại	Nhiệt độ chuyển biến, °C	Nhiệt chuyển biến, kcal/mol
1	Ba	370	0,15	2	Fe	910	0,22
	Be	1254				1400	0,21
	Ca	46,4	0,06		Nd	508	
	Co	440	0,06			714	
	Cr	1840			Sb	95	4,8
	Hf	1750	(1,65)			413	
	La	868	0,68		Sc	1334	0,5
	Po	100				70	
	Pr	789			Sn	13	0,5
	Sm	917	0,74			170	
	Th	1325	0,7		Sr	235	
	Ti	882	0,8			540	
	Tl	234	0,09		U	668	0,7
	V	1550?				775	1,15
	W	650					
	Y	1485	1,2	3	Ce	393	
	Zr	852	0,9			440	
						730	0,7
					Mn	720	0,48
						1100	0,55
						1136	0,43
					Ru	1035	0,034
						1200	
						1500	0,23
				5	Pu	122	0,80
						205	0,15
						318	0,13
						451	0,02
						476	0,44

Các trường hợp sau đây là các ví dụ.

Sắt

Ở nhiệt độ phòng sắt tồn tại ở dạng α–Fe có cấu trúc lập phương thể tâm. Khi nung đến nhiệt độ chảy (1535°C) sẽ có các biến đổi sau:

- Ở 750°C (điểm Curie), sắt mất từ tính nhưng không có thay đổi cấu trúc.
- Ở 910°C, cấu trúc lập phương thể tâm chuyển thành lập phương diện tâm và gọi là γ – Fe.
- Ở 1400°C, cấu trúc lập phương diện tâm quay lại lập phương thể tâm và gọi là δ – Fe.

Các thay đổi này là thuận nghịch khi làm nguội và có tầm quan trọng trong thực tế. Ví dụ, γ – Fe hòa tan cacbon, nhưng α – Fe thực tế không hòa tan cacbon. Đó là cơ sở nhiệt luyện thép để được hợp kim Fe–C có độ bền cần thiết.

Thiếc

Trước khi nóng chảy (231,9°C) thiếc có 3 dạng thù hình sau:

- α– Sn (thiếc xám): tồn tại ở dưới 13°C, dạng bột, kết tinh ở dạng lập phương, cấu trúc kim cương, tỷ trọng 5,75, hòa tan trong HCl đậm đặc tạo thành dung dịch clorua thiếc (IV), từ đó có thể kết tinh ra $SnCl_4.5H_2O$. Ở dạng này thiếc có thể coi như á kim vì có liên kết đồng hóa trị.
- β – Sn (thiếc trắng): tồn tại trong khoảng nhiệt độ 13 - 170°C, mềm, dễ kéo dài và dát mỏng, có cấu trúc tứ phương (tetragonal), tỷ trọng 7,28; hòa tan trong HCl đậm đặc tạo ra dung dịch clorua thiếc (II) và từ đó có thể kết tinh ra $SnCl_2.2H_2O$. Ở dạng này thiếc có đặc tính của kim loại.
- γ – Sn (thiếc trắng): ổn định ở trên 170°C, cấu trúc dạng thoi, dòn, dễ nghiền, tỷ trọng 6,52. Ở dạng này thiếc được coi như kim loại.

Các tính chất đặc trưng của 3 dạng thù hình của thiếc được trình bày ở bảng 7.2.

***Bảng 7.2.* Các dạng biến thể của thiếc**

	α – Sn	β – Sn	γ – Sn
Khoảng ổn định	< 13°C	13 – 170°C	> 170°C
Vẻ ngoài	Bột xám	Kim loại rắn, mềm, dễ dát mỏng	Chất rắn, dòn, dễ nghiền

Tiếp bảng 7.2

	α - Sn	β - Sn	γ - Sn
Tỷ trọng	5,75	7,28	6,52
Tính chất hóa học	Hòa tan trong HCl tạo ra dung dịch $SnCl_4$	Hòa tan trong HCl tạo ra dung dịch $SnCl_2$	-
Liên kết	Đồng hóa trị	Kim loại	-
Dạng kết tinh	Lập phương, cấu trúc kim cương	Tứ phương	Thoi

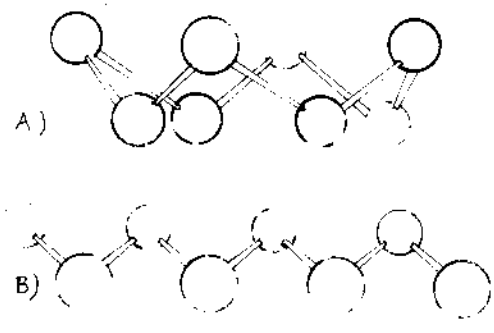
7.1.2.3. Chuyển pha trong á kim

Á kim khác với kim loại ở chỗ, các á kim tạo thành liên kết cộng hóa trị ở dạng nguyên tố cả ở trạng thái rắn lẫn trạng thái hơi. Chúng có trên một dạng có vẻ ngoài kim loại hoặc á kim.

Các á kim có chuyển pha gồm: selen, asen, telu, bismut.

Selen

Selen có hai dạng, selen đỏ vô định hình và selen xám dạng kim loại (xem hình 7.2 và bảng 7.3).



Hình 7.2. Selen đỏ vô định hình (vòng Se_8) (A) và selen kim loại màu xám (chuỗi dài xếp chéo cánh sẻ) (B).

***Bảng 7.3.* Các dạng biến thể của selen**

	Selen đỏ vô hình hình	Selen xám dạng kim loại
Vẻ ngoài	Bột màu đỏ	Kim loại màu xám
Dạng kết tinh	Đơn tà	Lục giác
Tỷ trọng	4,42	4,80
Điểm chảy	144°C	220,2°C
Tính tan trong CS_2	Hòa tan yếu	Không hòa tan

Selen đỏ vô định hình có thể nhận được bằng cách kết tinh từ dung dịch nước của axit selenic bằng SO_2. Nó có liên kết cộng hóa trị, Se_8, giống lưu huỳnh, hòa tan trong CS_2.

Selen kim loại màu xám nhận được bằng cách nung selen đỏ ở 100–150°C.

Nó có cấu tạo mạch dài chéo cánh sẻ. Loại này không hòa tan trong CS_2.

Asen

Asen có hai dạng biến thể: kim loại màu xám và bột màu vàng (xem bảng 7.4).

***Bảng 7.4.* Các dạng biến thể của asen**

	Kim loại màu xám	Bột màu vàng
Vẻ ngoài	Kim loại màu xám, dòn, dễ nghiền	Bột hơi vàng
Tỷ trọng	5,72	2,0
Dạng kết tinh	Lục giác	Đơn tà
Dẫn điện và nhiệt	Yếu	Không
Tính tan trong CS_2	Không	Hòa tan

- Asen kim loại màu xám thăng hoa ở 450°C mà không nóng chảy trừ phi nung ở áp suất cao.

Asen loại này nhận được bằng các cách sau:

- Nung thăng hoa asenopyrit, FeAsS.
- Phân hóa asin AsH_3.
- Kết tủa từ dung dịch asenat bằng $ZnCl_2$.

Asen kim loại màu xám có cấu trúc lớp.

- Asen màu vàng là loại giả ổn định nhận được bằng cách làm nguội nhanh hơi asen bằng không khí lỏng. Dạng này gồm các phân tử As_4, không ổn định, chuyển biến chậm thành asen kim loại màu xám.

Asen màu vàng dễ bay hơi, cực kỳ độc và cháy trong không khí ở nhiệt độ phòng.

Telu : Tồn tại ở dạng vô định hình và kim loại.

Antimon : ít nhất có ba biến thể.

- Loại xám: Đây là loại màu xám bạc, dáng vẻ kim loại, dòn, dễ nghiền, kết tinh ở hệ lục phương và là dạng bền nhất của antimon.

- Loại dễ nổ: Đây là loại biến thể giả bền, nhận được bằng cách điện phân dung dịch $SbCl_3$ đậm đặc. Khi chà xát nó chuyển thành loại xám ổn định, dễ gây nổ.

- Loại vàng: Nhận được bằng cách ngưng tụ hơi, hòa tan trong đisunfua cacbon CS_2, không ổn định, dễ chuyển thành dạng kim loại ổn định do các đơn vị Sb_4 cấu thành.

7.1.2.4. Chuyển pha trong phi kim loại

Phi kim loại không có đặc tính kim loại và có liên kết cộng hóa trị. Dưới đây xem xét các biến pha của cacbon, fôtfo, lưu huỳnh.

• *Cacbon*

Các dạng thù hình quan trọng nhất của cacbon được nêu tóm tắt ở bảng 7.5, còn cấu trúc của chúng nêu ở hình 7.3.

Kim cương được hình thành ở nhiệt độ và áp suất cao, được đưa lên mặt đất do sự phún trào của núi lửa. Cũng có thể chế tạo kim cương nhân tạo bằng cách nung graphit ở 1200 - 1400°C dưới áp suất 5,5 – 10 mega pascal.

Trong kim cương, các nguyên tử cacbon được liên kết theo kiểu cộng hóa trị. Mỗi nguyên tử cacbon chia sẻ một cặp điện tử với mỗi trong bốn nguyên tử cacbon khác nằm ở các góc của tứ diện đều mà nó là tâm (xem hình 7.3).

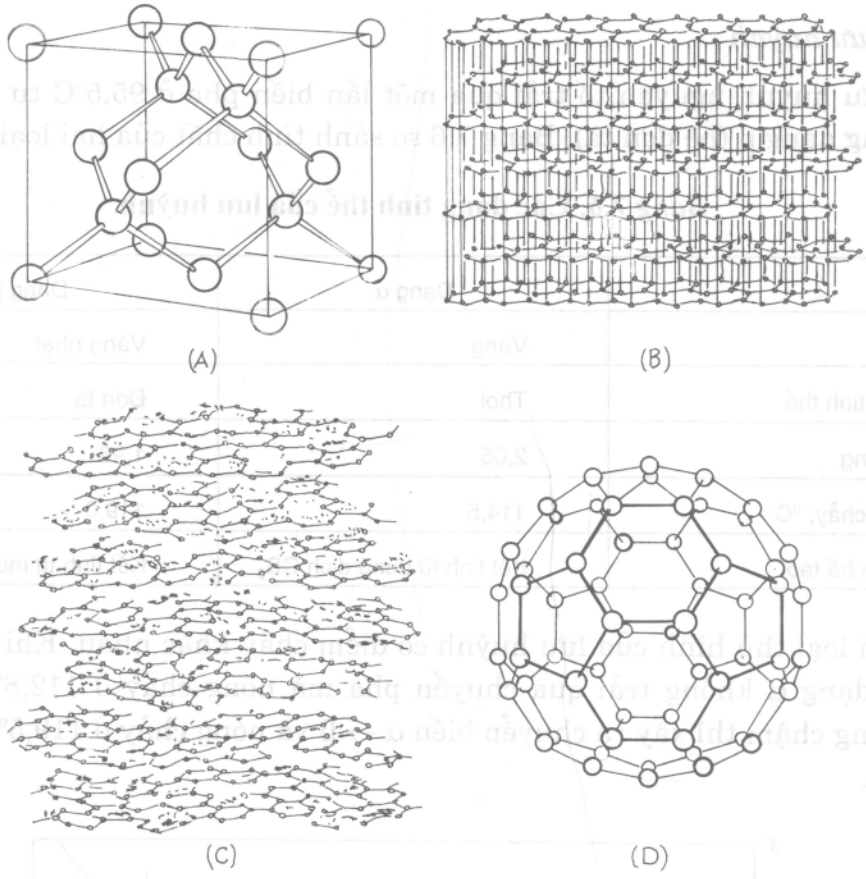
Kim cương là vật liệu thiên nhiên cứng nhất.

***Bảng 7.5.* Các dạng khác nhau của cacbon**

	Kim cương	Graphit	Muội than
Vẻ ngoài	Không màu, trong suốt	Đen, đục	Đen, đục
Dạng kết tinh	Tứ diện	Cấu trúc lớp	Các phần nhỏ cấu trúc graphit
Tỷ trọng	3,514	2,22	1,85
Tạo thành và xuất hiện	Ở nhiệt độ và áp suất cao. Gặp trong tự nhiên	Nung vật liệu cacbon ở nhiệt độ cao. Gặp trong tự nhiên	Cháy không hoàn toàn của khí hoặc chất lỏng chứa cacbon.

Graphit gặp trong tự nhiên và trong công nghiệp được sản xuất bằng cách nung vật liệu chứa than trong lò điện; bản thân vật liệu chứa than coi như điện trở. Quá trình chuyển biến cacbon vô định hình thành graphit là quá trình thu nhiệt, tỷ trọng tăng từ 1,9 lên 2,2. Graphit được tạo thành bởi các phiến lục giác của các nguyên tử cacbon. Mỗi nguyên tử cacbon có ba nguyên tử lân cận, nó

liên kết với hai trong số đó bởi liên kết đồng hóa trị đơn giản và với nguyên tử thứ ba theo kiểu liên kết kép. Các phiến cacbon liên kết với nhau bởi lực van der Waal.



Hình 7.3. Các dạng khác nhau của than:
(A) Kim cương (B) Graphit
(C) Than củi (D) Fuleren, C_{60}

Muội than được hình thành do sự cháy không hoàn toàn của khí hoặc chất lỏng chứa cacbon. Nó được dùng để chế tạo mực đen.

Than củi được hình thành do sự cháy không hoàn toàn của chất rắn chứa cacbon. Nó được hoạt hóa bằng cách gia nhiệt bằng hơi nước và được dùng làm chất hấp phụ.

Fuleren, C_{60}, là cacbon chùm, hình thành cùng với các chùm khác, số lượng nhỏ hơn, chứa số nguyên tử khác nhau, được tạo ra khi cho graphit bay hơi trong môi trường heli hoặc bằng chùm tia laze, hoặc nung nóng bằng điện. Các

nguyên tử nằm ở 60 đỉnh của hình hai mươi mặt (đa diện hai mươi mặt). Hình như vậy có 12 ngũ giác và 20 lục giác, mỗi hình ngũ giác được bao quanh và chung cạnh với 5 hình lục giác; mỗi hình lục giác bao quanh bởi 3 hình ngũ giác và 3 hình lục giác khác (xem hình 7.3).

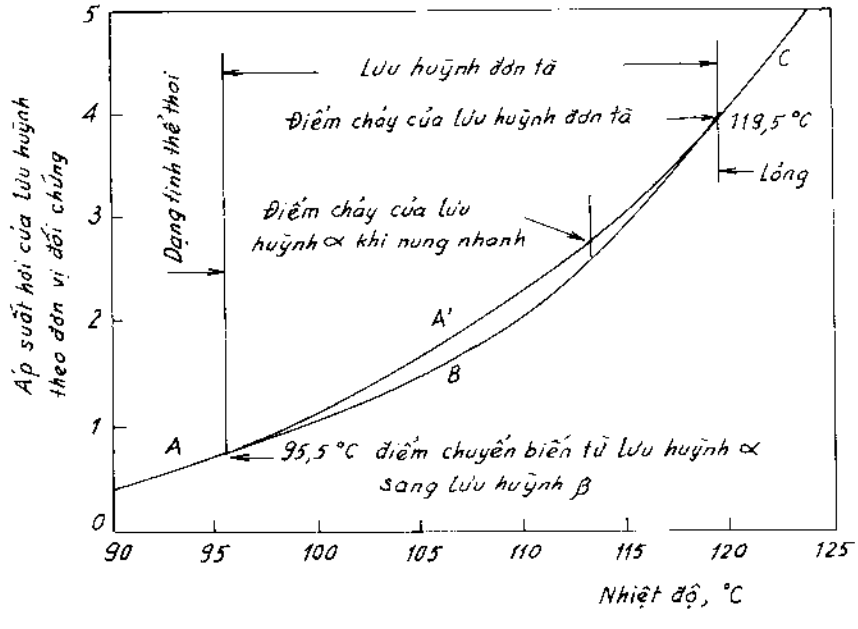
• *Lưu huỳnh*

Lưu huỳnh nguyên tố trải qua một lần biến pha ở 95,5°C từ dạng α (hệ thoi) sang dạng β (hệ đơn tà). Bảng 7.6 so sánh tính chất của hai loại này.

***Bảng 7.6.* Các dạng tinh thể của lưu huỳnh**

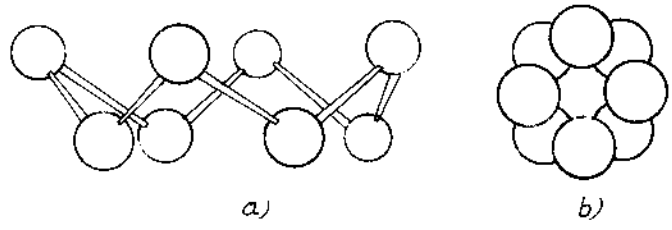
	Dạng α	Dạng β
Màu	Vàng	Vàng nhạt
Dạng tinh thể	Thoi	Đơn tà
Tỷ trọng	2,06	1,96
Điểm chảy, °C	114,5	119,0
Cách chế tạo	Kết tinh từ dung dịch CS_2	Kết tinh từ muối

Hai loại thù hình của lưu huỳnh có điểm chảy khác nhau. Khi nung nóng nhanh, dạng α không trải qua chuyển pha mà nóng chảy ở 112,8°C, còn khi nung nóng chậm thì xảy ra chuyển biến α → β và nóng chảy ở 119,5°C như trên hình 7.4.



Hình 7.4. Sự phụ thuộc áp suất hơi của lưu huỳnh vào nhiệt độ.

Các phân tử lưu huỳnh ở thể rắn, cả hai dạng α và β, cũng như ở thể lỏng đều ở dạng các phân tử S_8 có hình vòng chéo cánh sẻ như nêu trên hình 7.5.



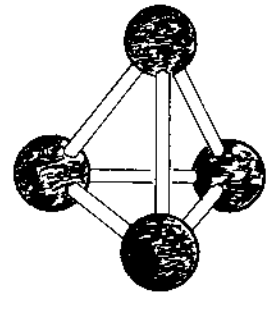
Hình 7.5. Cấu trúc lưu huỳnh nguyên tố, các vòng S_8, nhìn từ mặt bên (a) và theo mặt phẳng (b).

Khi nung đến 200°C lưu huỳnh trở thành chất lỏng sệt, vì các vòng bị mở ra, và các đầu mút nối lại với nhau tạo thành các mạch dài. Các mạch dài làm trở ngại sự di chuyển của mỗi mạch dài khác, điều đó giải thích độ sệt cao. Nếu chất lỏng này làm nguội nhanh sẽ nhận được lưu huỳnh vô định hình, gồm các mạch dài sắp xếp vô trật tự. Lưu huỳnh vô định hình có các tính chất giống cao su.

• *Fôtfo*

Fôtfo có nhiều dạng thù hình: fôtfo không màu (hoặc trắng), fôtfo đỏ, fôtfo nâu, fôtfo đen.

Fôtfo không màu (hoặc trắng) là dạng phổ biến của nguyên tố này, được tạo ra khi làm nguội nhanh fôtfo hơi. Nó là chất giống sáp, điểm chảy thấp, nhiệt nóng chảy nhỏ, ở 40°C đã bốc hơi mạnh, dễ hòa tan trong đisunfua cacbon (CS_2), cháy tức thời trong không khí, và do đó phải bảo quản và thao tác dưới nước, vì trong nước nó hòa tan rất ít. Loại này đặc biệt độc, khoảng 0,1g là liều lượng chết người. Nó gồm các phân tử P_4, cấu trúc tứ diện, mỗi nguyên tử fôtfo liên kết với ba nguyên tử khác (xem hình 7.6). Dạng này cũng tồn tại ở trạng thái lỏng và trạng thái hơi. Fôtfo trắng là dạng ổn định và khi gia nhiệt hoặc phơi ngoài nắng nó chuyển thành màu vàng và sau đó thành màu đỏ.



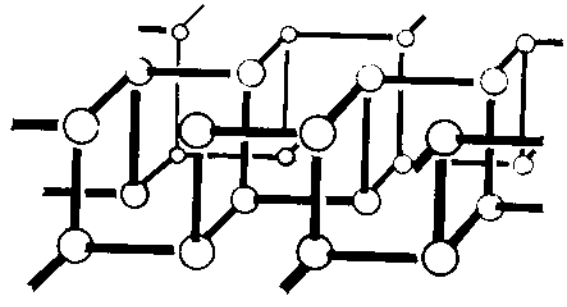
Hình 7.6. Cấu trúc của fôtfo trắng, P_4.

Khi để trong không khí ẩm trong phòng tối ở nhiệt độ phòng nó phát ra ánh sáng xanh nhạt, một hiện tượng được gọi là phát quang, việc phát ra ánh sáng kèm theo một lượng nhiệt nhỏ. Trong trường hợp này, đó là quá trình ôxi hóa fôtfo bởi phản ứng chuỗi phức hợp.

Fôtfo đỏ được tạo ra khi gia nhiệt fôtfo không màu ở 250°C trong một khoảng thời gian ngắn để xảy ra quá trình polime hóa. Fôtfo đỏ là dạng bền vững nhất và không độc. Điều đó giải thích vì sao nó được dùng để sản xuất diêm. Nó ít bay hơi hơn so với fôtfo trắng, hòa tan không đáng kể trong đisunfua cacbon và các dung môi khác. Fôtfo đỏ thăng hoa mà không nóng chảy, trừ khi gia nhiệt dưới áp suất cao và không cháy dưới 240°C.

Fôtfo nâu được tạo ra khi nung hơi fôtfo không màu tới 800°C và làm nguội nhanh. Đây là dạng không bền của các phân tử P_2.

Fôtfo đen được hình thành khi fôtfo không màu hoặc fôtfo đỏ được gia nhiệt dưới áp suất cao. Đây là dạng trơ của fôtfo, có cấu trúc lớp giống graphit (xem hình 7.7), và cũng có tính dẫn điện và cấu trúc vẩy mỏng giống graphit. Mỗi nguyên tử có ba nguyên tử liền kề đủ hóa trị 3 của fôtfo. Các lớp tách rời được gắn với nhau bởi lực Van der Waal. Hình 7.7 là sơ đồ cấu trúc của fôtfo đen.



Hình 7.7. Sơ đồ cấu trúc của một lớp fôtfo đen.

Bảng 7.7 nêu lên một số dạng kết tinh của fôtfo.

***Bảng 7.7.* Các dạng kết tinh của fôtfo**

	Fôtfo không màu	Fôtfo đỏ	Fôtfo đen
Vẻ ngoài	Mềm, giống sáp	Vô định hình	Kim loại
Dạng kết tinh	Lập phương	Thoi	
Tỷ trọng ở 20°C	1,82	2,34	2,69
Điểm chảy, °C	44,1	590 ở 43 at	
Cách chế tạo	Ngưng tụ fôtfo hơi	Gia nhiệt fôtfo không màu ở 250°C	Đưa fôtfo đỏ vào áp suất cao
Tính tan trong CS_2	Hòa tan	Không hòa tan	Không hòa tan
Áp suất hơi ở 300°C	Nhận biết được	Không nhận biết được	Không nhận biết được
Nhiệt độ cháy	30°C	260°C	Không cháy

7.1.2.5. Chuyển pha trong hợp kim

Hợp kim được tạo thành do sự kết hợp của kim loại này với các kim loại khác. Đa số các kim loại được sử dụng dưới dạng hợp kim.

Hành vi của các kim loại trong hợp kim có thể như sau:

- Hòa tan hoàn toàn;
- Hòa tan một phần;
- Không hòa tan;
- Tạo ra hợp chất liên kim.

Chuyển pha trong hợp kim có thể tóm tắt như sau:

- Hợp kim trải qua chuyển pha khi không đổi thành phần. Ví dụ, hợp kim 22% Al và 78% Zn có cấu trúc lập phương diện tâm giống nhôm kim loại ở nhiệt độ phòng. Khi gia nhiệt đến 275°C hợp kim này chuyển sang cấu trúc lục phương giống kẽm. Cả nhôm và kẽm đều không trải qua chuyển pha ở trạng thái nguyên chất.
- Kim loại được hợp kim hóa có thể bị ảnh hưởng chuyển pha của kim loại cho thêm. Ví dụ, sắt sạch trải qua chuyển pha ở 1400°C từ gamma (lập phương diện tâm) sang đenta (lập phương thể tâm), hợp kim sắt-niken chứa khoảng 5% Ni trải qua chuyển pha ở 1512°C.
- Khi một hợp kim hình thành dung dịch rắn thay thế, các nguyên tử hòa tan thông thường không chiếm các vị trí đúng trong ô mạng tinh thể mà phân bố một cách lộn xộn. Hợp kim này được gọi là ở tình thế mất trật tự. Một số dung dịch rắn mất trật tự này, nếu làm nguội chậm, thì sẽ xẩy ra sắp xếp lại các nguyên tử ở nhiệt độ dưới nhiệt độ chảy khoảng vài trăm độ, khi đó các nguyên tử hòa tan di chuyển tới vị trí xác định để tạo thành dung dịch rắn trật tự. Việc sắp xếp lại trật tự thường xẩy ra trong các kim loại hòa tan hoàn toàn ở trạng thái rắn. Các hợp kim có tỷ số nguyên tử của hai kim loại là các số nguyên đơn giản sẽ dễ xẩy ra việc sắp lại trật tự.

7.1.2.6. Chuyển pha trong ôxit và hydroxit

Bảng 7.8 nêu lên chuyển pha trong các ôxit. Các ôxit SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 và TiO_2 có tầm quan trọng đặc biệt trong luyện kim. Chúng sẽ được thảo luận kỹ hơn.

Bảng 7.8. **Chuyển pha trong ôxit**

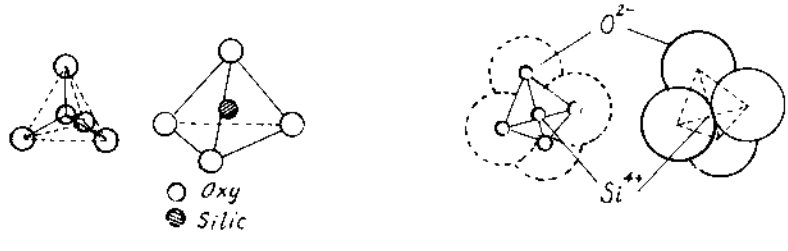
Ôxit	Nhiệt độ chuyển pha, °C	Nhiệt chuyển pha, kcal/mol	Ôxit	Nhiệt độ chuyển pha, °C	Nhiệt chuyển pha, kcal/mol
Al_2O_3 (*)	1000	20,6	Pb0	488	0,4
As_2O_3	230	4,1	Sb_4O_6	570	3,4
Bi_2O_3	717		SiO_2 (**)	573	0,086
CaO	442		Sm_2O_3	922	0,25
Fe_2O_3	550		SnO_2	410	(0,45)
Ga_2O_3	600		TiO	540	(0,30)
Gd_2O_3	1033		TiO_2	991	0,82
La_2O_3	590		Ti_2O_3	642	
Mn_2O_3	600		Ti_3O_5	200	0,22
Mn_3O_4	1172	5,0	UO_3	177	2,24
Nb_2O_5	800		VO_2	600	
Nd_2O_3	1150		WO_3	72	1,03
	550		Y_2O_3	720	
			ZrO_2	1057	0,31
				1200	

(*) $\gamma \rightarrow \alpha$

(**) Quartz.

• *Ôxit silic SiO_2*

Trong mạng không gian ba chiều ôxit silic có dạng tứ diện, ion silic nằm ở trung tâm, liên kết với bốn ion ôxi nằm ở đỉnh của tứ diện (hình 7.8).



Hình 7.8. Cấu trúc của SiO_2.

Ôxit silic tồn tại ở dạng vô định hình và ba dạng biến thể chủ yếu kết tinh ở các hệ khác nhau. Đó là quartz (hệ sáu mặt), triđimit (hệ sáu mặt) và cristobalit (hệ lập phương). Cả ba dạng này đều gặp trong tự nhiên, mặc dù, về mặt nhiệt động học chỉ có quartz là bền ở nhiệt độ phòng. Các dạng khác là không bền và chuyển đổi lẫn nhau như sau:

$$\alpha\text{–quartz} \underset{573^\circ C}{\rightleftharpoons} \beta\text{–quartz} \underset{870^\circ C}{\rightleftharpoons} \beta\text{–triđimit} \underset{1447^\circ C}{\rightleftharpoons} \beta\text{–cristobalit} \underset{1713^\circ C}{\rightleftharpoons} \text{nóng chảy}$$

Khi bị nguội đột ngột tridimit và cristobalit cho ta các dạng song biến:

$$\alpha\text{–triđimit} \underset{130^\circ C}{\rightleftharpoons} \beta\text{–triđimit}$$

$$\alpha\text{–cristobalit} \underset{180\text{–}270^\circ C}{\rightleftharpoons} \beta\text{–cristobalit}$$

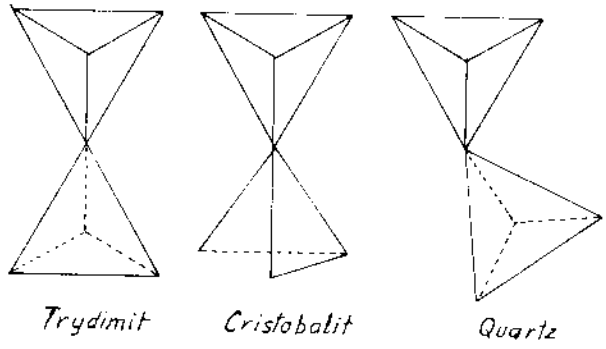
Sự chuyển đổi giữa các thể loại α và β của các khoáng chỉ gồm sự sắp xếp lại đôi chút về cấu trúc và sự chuyển đổi là thuận nghịch và tức thời, được gọi là "sắp xếp lại thay thế". Không xẩy ra phá vỡ liên kết hoặc và không có sự di trú ion. Thể loại β của tất cả các khoáng là vững bền ở nhiệt độ cao hơn và chúng có tính đối xứng cao hơn cả.

Đặc tính của các loại hình ôxit silic khác nhau được nêu ở bảng 7.9.

***Bảng 7.9.* Đặc tính của các loại hình ôxit silic**

	Hệ kết tinh	Trọng lượng riêng, g/cm^3
α–quartz	Sáu mặt	2,65
β–quartz	Sáu mặt	2,633
α–triđimit	Thoi	2,28
β–triđimit	Sáu mặt	2,30
α–cristobalit	Bốn mặt	2,348
β–cristobalit	Lập phương	2,215
SiO_2 thủy tinh	Vô định hình	2,21

Cấu trúc của tất cả các khoáng silic đều dựa trên tứ diện kiểu silic ôxit $(SiO_4)^{4-}$, các phương án cấu trúc là do sự phối hợp các tứ diện này (hình 7.9).



Hình 7.9. Quan hệ giữa ba dạng của SiO_2: quartz, cristobalit, triđimit khác nhau về cách thức gắn kết các hình phối trí của nguyên tử silic.

Sự chuyển pha từ quartz sang triđimit và sang cristobalit gọi là "sắp xếp lại cấu trúc", và gồm sự sắp xếp lại phức tạp bên trong tinh thể.

Mặc dù sự chuyển pha này là thuận nghịch, nhưng tốc độ thay đổi thông thường rất chậm. Tinh thể quartz sạch khi tăng nhiệt độ đến điểm chảy và chảy hoàn toàn mà không xẩy ra chuyển biến đáng kể thành tridimit hoặc cristobalit. Một cách tương tự, cristobalit, về mặt lí thuyết không bền ở nhiệt độ thường, sẽ chỉ trở về dạng quartz với thời gian dài bằng thời kỳ địa chất. Tuy nhiên, một số quá trình chuyển pha có thể được tăng tốc bằng cách dùng chất xúc tác.

Cả hai loại chuyển pha sắp xếp lại thay thế và chuyển pha sắp xếp lại cấu trúc đều kèm theo sự thay đổi tỷ trọng của ôxit silic. Cấu trúc tinh thể của cả hai loại triđimit và cristobalit đều được nới rộng hơn so với tinh thể quartz; điều này giải thích nguyên nhân tỷ trọng của các thể loại ôxit silic này thấp hơn.

Chuyển biến $\alpha - \beta$ của quartz là nhanh và thuận nghịch. Còn tốc độ chuyển biến của β–triđimit và β–cristobalit thành dạng α lại rất chậm, và do đó, cả hai loại này có thể tồn tại ở điều kiện không bền trong thời gian rất dài.

Khi quartz ở dạng cát dùng làm vật liệu chịu lửa nung đến 1500°C sẽ chuyển thành dạng cristobalit bền hơn.

Nếu một dạng nào đó của quartz nấu chảy, rồi sau đó làm nguội, thường nó không kết tinh ở điểm chảy ban đầu, mà chất lỏng trở nên sệt hơn ở nhiệt độ thấp hơn điểm chảy ban đầu, đến khoảng 1500°C nó sệt đến nỗi không chảy được nữa. Vật liệu nhận được bằng cách này không kết tinh, mà là *chất lỏng quá nguội* hoặc thủy tinh.

Quartz không màu nhưng đôi khi cũng có các màu khác nhau do sự có mặt của các ion lạ với số lượng rất nhỏ, ví dụ, ametit (thạch anh màu tím tía) do titan hoặc mangan.

Opan là silic vô định hình chứa khoảng 10% H_2O.

• Ôxit sắt

Ôxit sắt tồn tại trong thiên nhiên, là nguyên liệu chủ yếu để luyện gang. Có 3 dạng ôxit sắt.

- α–Fe_2O_3: Loại này màu đỏ, không từ tính, gặp rất nhiều trong thiên nhiên dưới dạng khoáng hêmatit. Có loại hêmatit màu đen, có vẻ bóng bề mặt, gọi là hêmatit gương. Loại này khi nghiền mịn sẽ có màu đỏ.
- β–Fe_2O_3: Màu đỏ, không từ tính, không gặp trong thiên nhiên, được tạo ra khi cho dung dịch clorua sắt tác dụng với amôni.
- γ–Fe_2O_3: Màu đỏ nâu, có từ tính, gặp ở vùng Uran dưới tên gọi maghemit. Đường nhiễu xạ tia X của loại này khác với của α–Fe_2O_3, nhưng tương tự như của Fe_3O_4.

Ôxi hóa Fe_3O_4 ở 220°C sẽ được γ–Fe_2O_3.

Khi nung γ–Fe_2O_3 ở 550°C sẽ được α–Fe_2O_3.

$$\gamma\text{–}Fe_2O_3 \xrightarrow{550^\circ C} \alpha\text{–}Pe_2O_3$$

Liên quan chặt chẽ tới α–Fe_2O_3 và γ–Fe_2O_3 là các hydroxit α và γ: α–FeOOH (gặp trong thiên nhiên ở dạng khoáng gơtit) và γ–FeOOH (gặp ở dạng khoáng lepidocrokit).

Khi khử nước, α–FeOOH luôn luôn tạo thành α–Fe_2O_3, trong khi, γ–FeOOH chỉ sinh ra γ–Fe_2O_3 khi nung trong thời gian dài ở nhiệt độ không quá 200°C. Tiếp tục nung ở nhiệt độ cao hơn, nó chuyển thành α–Fe_2O_3.

• Alumin và hyđroxit nhôm

Al_2O_3 độ sạch cao được sản xuất từ quặng bôxit và là nguyên liệu để sản xuất nhôm.

Ôxit nhôm có hai dạng thù hình đã được thừa nhận và có nhiều ứng dụng.

- α–Al_2O_3 - Loại này đặc chắc nhất, cứng và bền. Khi chế tạo theo phương pháp nấu chảy ta được vật liệu mài. Độ cứng của nó chỉ đứng sau kim cương.

α–Al_2O_3 kết tinh trong hệ lục giác xếp chặt. Các ion nhôm chiếm vị trí xen kẽ.

Khi nung sẽ có quá trình chuyển biến sau: γ–$Al_2O_3 \rightarrow \alpha$–$Al_2O_3$. Quá trình này thu nhiệt với ΔH = 20,6 kcal/mol và kết thúc ở 1000°C.

Trong thiên nhiên, α–Al_2O_3 sạch là các loại đá quý, với các màu sắc khác nhau: màu vàng (topa, hoàng ngọc), màu xanh (emeran, ngọc lục bảo), màu tím tía (ametit), xanh da trời (xap phia), màu đỏ (rubi, hồng ngọc). Có màu sắc là do các vết kim loại, ví dụ, sắt và titan trong xap phia, crôm trong rubi.

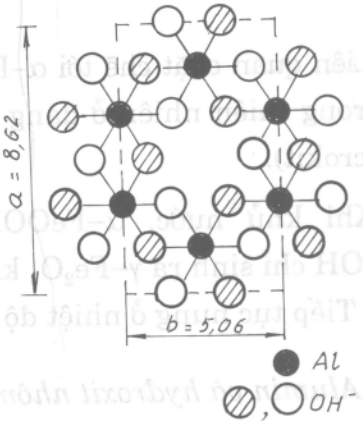
- γ–Al_2O_3 là loại ôxit nhôm hoạt tính hơn α–Al_2O_3, dễ hút ẩm, kết tinh trong hệ lập phương xếp chặt.

Đối với hyđroxit nhôm có các dạng thù hình sau đây.

- Gipxit, γ–$Al(OH)_3$, gặp trong tự nhiên dưới dạng khoáng trong bôxit, hoặc gặp trong quá trình sản xuất ôxit nhôm. Các tinh thể ở dạng lục giác. Gipxit có cấu trúc lớp, gồm hai mặt phẳng gắn đầy ion OH^- với các ion Al^{3+} kẹp giữa hai mặt phẳng này. Ion Al^{3+} nằm trong các vòng lục giác (xem hình 7.10). Ở phần trong, mỗi ion Al^{3+} chia sẻ 6 ion OH^- với 3 ion Al^{3+} khác, và mỗi ion OH^- được bắc cầu giữa 2 ion Al^{3+}. Ba trong số 6 ion OH^- bao quanh ion Al^{3+} là từ lớp trên và 3 ion Al^{3+} khác thuộc lớp dưới. Tinh thể hydroxit nhôm là phân tử lớn như vậy, gồm các lớp bát diện $Al(OH)_6$ xếp chặt ở dạng lập phương.

- Bayerit, α–$Al(OH)_3$, hiếm gặp trong thiên nhiên, nhưng được tạo ra ở quy mô nhỏ khi dung dịch aluminat natri được trung hòa bằng CO_2 tại nhiệt độ phòng tới pH9 - 12. Nếu khi kết tủa đưa pH lên trên 12 sẽ nhận được gipxit.

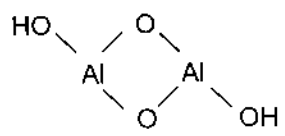
  Bayerit có cấu trúc tương tự như gipxit, nhưng các lớp bát diện $Al(OH)_6$ được xếp chặt ở dạng lục giác.

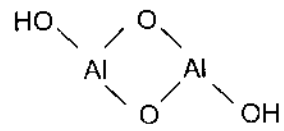


Hình 7.10. Một phần của lớp $Al(OH)_3$ các hình tròn rỗng đậm (gạch chéo) và nhạt (để trắng) thể hiện các nhóm OH ở trên và dưới mặt phẳng của các nguyên tử nhôm (tô đen).

- Nordstrandit, $Al(OH)_3$, nhận được khi kết tinh gen từ muối nhôm bằng amoni. Khuấy dung dịch cái ở pH 7,5–9, gen sẽ chuyển thành pha kết tinh, gọi là nordstrandit. Cấu trúc của nordstrandit nằm giữa gipxit và bayerit. Cũng nhận dạng được nordstrandit ở một số vùng đất.

- Điaspo, α–AlOOH, là hydroxit nhôm có trong thành phần của bôxit. Cấu trúc của điaspo gồm các liên kết phân tử kép, được sắp xếp trong lục giác xếp chặt:





- Bơmit, γ–AlOOH, cũng gặp trong một số loại bôxit có cấu trúc tương tự như điaspo, nhưng các liên kết được sắp xếp ở dạng lập phương.

Khi khử nước hoàn toàn của các dạng hyđroxit ở 1000°C sẽ nhận được α–Al_2O_3. Trong quá trình này sẽ nhận được một số dạng kết tinh trung gian.

Các bước phản ứng và động học của quá trình khử nước bị ảnh hưởng bởi kích thước hạt, tốc độ nung, áp suất hơi nước của môi trường, sự có mặt của tạp chất vết,...

• *Đioxit titan TiO_2*

Đioxit titan có ba dạng thù hình: anataz, brukit và rutin. Tính chất của chúng nêu ở bảng 7.10.

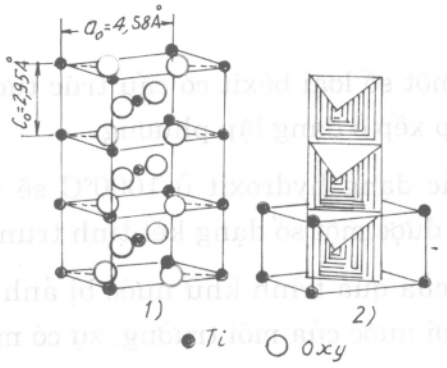
***Bảng 7.10.* Đặc tính của TiO_2**

Dạng	Hệ đối xứng	Kích thước ô cơ sở, Å	Tỷ trọng tính toán, g/cm³	Chỉ số khúc xạ
Brukit	Thoi	a = 9,18 b = 5,45 c = 5,14	4,126	2,583 - 2,741
Anataz	Chính phương	a = 3,785 c = 9,514	3,892	2,554 - 2,593
Rutin	Chính phương	a = 4,593 c = 2,959	4,249	2,616 - 2,903

Brukit và anataz là các dạng không bền, chuyển biến phát nhiệt và không thuận nghịch thành rutin tương ứng ở các nhiệt độ 750 và 1000°C.

Trong cả ba dạng này, mỗi nguyên tử titan được bao quanh bởi 6 nguyên tử ôxi tạo ra khối tám mặt và mỗi nguyên tử ôxi được bao quanh bởi 3 nguyên tử titan (xem hình 7.11). Sự sắp xếp này làm thỏa mãn yêu cầu về hóa trị. Tuy nhiên, trong mỗi trường hợp khối tám mặt có khác nhau. Trong rutin, ba nguyên tử titan nằm ở gần các góc của tam giác đều, trong khi đó, anataz có góc

của các nguyên tử titan tạo ra gần bằng 180°. Trong thiên nhiên, rutin phổ biến hơn anataz và brukit.



Hình 7.11. Kiến trúc tinh thể của rutin:
1 - biểu diễn các trung tâm ion ;
2 - theo trục các bát diện TiO_6 phân bố thành cột thẳng đứng.

7.1.2.7. Chuyển pha trong các sunfua

Tương tự như các oxit, các ion lưu huỳnh trong sunfua kim loại có kích thước lớn hơn đáng kể các ion kim loại. Vì vậy, các ion kim loại nằm ở vị trí xen kẽ giữa các anion xếp chặt.

Bảng 7.11 trình bày sự biến pha của các sunfua kim loại thường gặp.

***Bảng 7.11.* Chuyển pha trong sunfua**

Sunfua	Nhiệt độ chuyển pha, °C	Nhiệt chuyển pha, kcal/mol
Ag_2S	176	1,4
	586	-
CdS	450	-
Cu_2S	103	0,92
	35	0,20
FeS	138	0,57
	325	0,12
FeS_2[a]	400[b]	-
HgS	386	-
Ni_3S_2	550	-
SnS	602	-
ZnS[c]	1020	-

(a). Marcasit thành pyrit.
(b). Có số liệu khác: 525°C.
(c). Sfalerit thành vurzit.

7.1.2.8. Chuyển pha trong các hợp chất khác

Các hợp chất sunfat, cacbonat, hydroxit, halogenua cũng có quá trình chuyển pha.

Nhiệt độ chuyển pha và nhiệt chuyển pha của chúng được nêu ở các bảng 7.12 và 7.13.

***Bảng 7.12.* Chuyển pha trong sunfat**

Hợp chất	Nhiệt độ chuyển pha, °C	Nhiệt chuyển pha, kcal/mol
Ag_2SO_4	430	3,75
$BaSO_4$	1150	-
$BeSO_4$	590	3,3
	635	-
$CaSO_4$	1193	-
$CdSO_4$	792	1,49
	859	2,39
$CoSO_4$	691	0,51
$CsSO_4$	722	0,5
K_2SO_4	583	2,14
Li_2SO_4	575	6,8
$MnSO_4$	460	0,57
$NaHSO_4$	330	-
	413	-
	443	-
Na_2SO_4	185	0,7
	241	2,0
$PbSO_4$	866	(4,1)
Rb_2SO_4	653	2,11
Tl_2SO_4	430	≈ 0
UO_2SO_4	755	-
$ZnSO_4$	752	4,74

Bảng 7.13. **Chuyển pha trong cacbonat, hyđroxit và halogenua**

Hợp chất		Nhiệt độ chuyển pha, °C	Nhiệt chuyển pha, kcal/mol
Cacbonat	$BaCO_3$	806	4,5
		968	0,7
	$CaCO_3$	425	0,045
	Na_2CO_3	320	0,2
		480	0,45
	$SrCO_3$	924	(4,7)
Hyđroxit	CsOH	137	0,31
		220	1,45
	KOH	242	1,54
	NaOH	299	0,17
	RbOH	225	1,29
Fluorua	AlF_3	454	0,15
	BeF_2	227	0,075
	CaF_2	1151	1,14
	PbF_2	250	-
Clorua	$BeCl_2$	340	1,49
		403	-
	CsCl	460	1,8
	InCl	120	-
	$SrCl_2$	730	(1,5)
	WCl_4	230	1,73
	WCl_6	227	2,2
Bronua	CuBr	380	1,4
		465	0,7
	$SrBr_2$	645	(2,9)
Iođua	AgI	147	(1,47)
	FeI_2	370	0,14
	HgI_2	130	0,65

Ở bảng 7.13 có sự chuyển pha của cacbonat canxi. $CaCO_3$ có hai dạng thù hình: canxit và aragonit:

$$\text{Aragonit} \xrightarrow{400^oC} \text{Canxit}$$

Cấu trúc của canxit có thể xem như cấu trúc của NaCl bị bóp méo, trong đó ion Na^+ được thay bằng Ca^{2+} và Cl^- được thay bằng CO_3^{2-}. Ion CO_3^{2-} là nhóm phẳng, C nằm ở tâm của tam giác đều của ba nguyên tử ôxi.

Trong aragonit các cation được sắp xếp gần giống mạng lục giác xếp chặt.

Canxit thường gặp trong các khối đá trầm tích mà nó là khoáng chủ yếu. Trong một số đá vôi, chỉ có khoáng này là duy nhất.

Bảng 7.14 trình bày các dạng thù hình của cacbonat canxi.

***Bảng 7.14.* Các dạng thù hình của cacbonat canxi**

	Aragonit	Canxit
Dạng kết tinh	Thoi	Lục giác
Tỷ trọng	2,93	2,72
Tạo thành	Kết tinh từ dung dịch nóng > 30°C	Kết tinh từ dung dịch nguội < 30°C
Gặp ở	Vỏ ngọc trai và vỏ ốc biển	Đá

7.1.2.9. Các kiểu chuyển pha

Chuyển pha có thể được chia thành hai nhóm chính:

1. Nhóm không phá vỡ liên kết, bao gồm:
   - Chuyển biến vô định hình - tinh thể;
   - Sắp xếp lại thay thế;
   - Sắp xếp lại trật tự.
2. Nhóm phá vỡ liên kết, bao gồm:
   - Sắp xếp lại cấu trúc

Dưới đây sẽ xem xét các kiểu chuyển biến cụ thể.

a) Chuyển biến vô định hình - tinh thể

Trong loại này, một chất rắn vô định hình nhận được khi kết tinh từ dung dịch nước (hoặc bằng cách khử hyđroxit, hoặc bằng cách điện phân) trải qua quá trình biến đổi một cách chậm chạp, trở thành dạng tinh thể ở nhiệt độ phòng.

Bảng 7.15 nêu lên các ví dụ về chuyển pha vô định hình – tinh thể.

***Bảng 7.15.* Các ví dụ về chuyển pha vô định hình - tinh thể**

Loại	Tên gọi	Vô định hình	Tinh thể	Ghi chú
Á kim	Selen	Màu đỏ, nhận được bằng cách kết tinh từ dung dịch nước	Màu xám. Hệ lục giác; nung một vài giờ ở 100°C hoặc để một vài tháng ở nhiệt độ phòng	E = 26 kcal/mol
	Asen	Điện phân từ dung dịch kiềm	Nung ở 300°C	
	Antimon	Điện phân từ dung dịch clorua	Nung	Phản ứng mạnh
Oxit	UO_3	Màu đỏ, nhận được bằng cách khử nước của $UO_3.nH_2O$	Màu vàng γ–UO_3 nung ở 500°C	Phát nhiệt
	CuO	Khử nước của crisocola $Cu_3(OH)_2Si_4O_{10}.nH_2O$	Nung khoảng 700°C	
	Al_2O_3	Khử nước của $Al(OH)_3$	Nung ở 1000°C	
	MgO	Khử nước của $Mg(OH)_2$	Nung ở 1000°C	
Silicat	Caolinit	Sản phẩm khử nước	Nung ở 980°C	Phát nhiệt
	Serpentin	Sản phẩm khử nước	Nung ở 980°C chuyển thành fosterit ($MgSiO_3$)	Phát nhiệt

Quá trình chuyển biến vô định hình - tinh thể có các đặc điểm sau đây.

- Nếu nung nóng, tốc độ chuyển biến sẽ tăng nhanh.

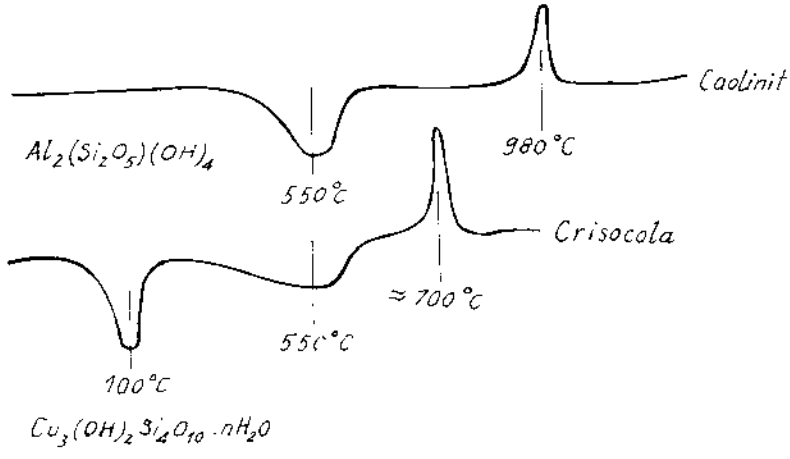
  Theo Hamada (1961), nung nóng ở 100°C trong vài giờ tương đương với chuyển biến ở nhiệt độ phòng trong vài tháng.

  Năng lượng hoạt hóa của quá trình này khoảng 20 - 30 kcal/mol.

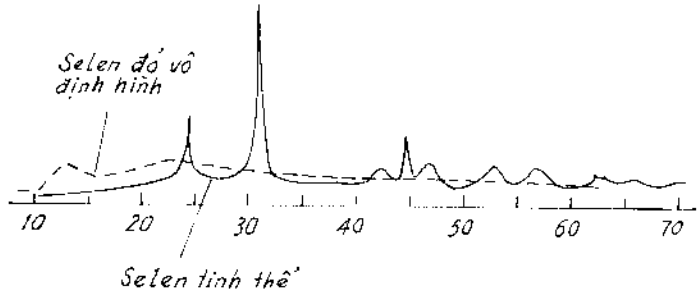
- Quá trình là phát nhiệt. Hình 7.12 là ví dụ về quá trình này.

Do nội năng của pha tinh thể nhỏ hơn nội năng của pha vô định hình, cho nên, theo quy luật về nhiệt động học, khi chuyển từ pha vô định hình sang pha tinh thể sẽ theo hướng giảm năng lượng tự do.

- Khi chuyển biến hoàn tất, mẫu có các đường nhiễu xạ tia rơnghen rất rõ rệt. Trong khi đó, mẫu vô định hình không thể hiện các pic nhiễu xạ tia rơnghen. Hình 7.13. nêu lên các đường nhiễu xạ tia rơnghen của selen vô định hình và selen tinh thể.



Hình 7.12. Các đường DTA thể hiện pic phát nhiệt sau khi khử nước của caolinit $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ và crisocola $Cu_3(OH)_2.Si_4O_{10}.nH_2O$ do chuyển pha vô định hình - tinh thể.



Hình 7.13. Nhiễu xạ tia X của selen vô định hình và selen tinh thể.

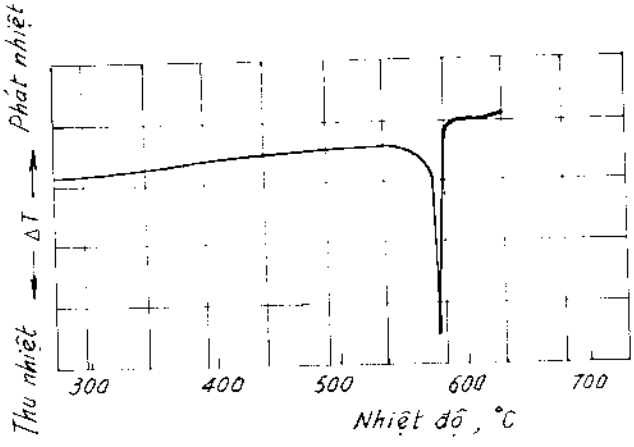
- Quá trình thường kèm theo đổi màu (xem bảng 7.15).
- Quá trình là không thuận nghịch, nghĩa là khi làm nguội không xuất hiện trở lại dạng vô định hình. Nhưng khi nghiền mịn lâu trong máy nghiền hoặc bằng cách nấu chảy và tôi, có thể nhận được dạng vô định hình.

b. Sắp xếp lại thay thế

Chuyển biến này chỉ do kết quả của một cái đẩy nhẹ của các nguyên tử trong tinh thể, ví dụ, trong lưu huỳnh nguyên tố và quartz (thạch anh).

Các đặc điểm của quá trình này như sau:

- Xẩy ra ở nhiệt độ xác định. Hình 7.14 là ví dụ về nhiệt độ xẩy ra của quá trình này, trong trường hợp chuyển biến của quartz, từ dạng α sang dạng β.



Hình 7.14. Đường DTA của quartz, chứng tỏ sự chuyển pha ở 573°C, từ α sang β.

- Quá trình xẩy ra nhanh và cần năng lượng hoạt hóa thấp, khoảng mấy calo.
- Quá trình là thuận nghịch, với mức độ lớn về số lượng và nhanh chóng trở về trạng thái cũ khi làm nguội. Ví dụ:

$$\alpha - SiO_2 \xrightleftharpoons{573^\circ C} \beta - SiO_2$$

- Đường nhiễu xạ tia X trước và sau chuyển biến là như nhau.
- Quá trình kèm theo hiệu ứng thu nhiệt nhỏ.

c. Sự sắp xếp lại trật tự - không trật tự

Đây là trường hợp khi hợp kim ở dạng dung dịch rắn thay thế được làm nguội chậm, cho phép trạng thái mất trật tự chuyển thành pha trật tự có hoặc không có sự thay đổi về cấu trúc tinh thể.

Ví dụ: các pha trật tự AuCu và $AuCu_3$ trong hệ vàng - đồng hoặc pha đồng thau β trong hệ đồng - kẽm (xem hình 7.15).

Trong cấu trúc không trật tự, các nguyên tử sắp xếp một cách lộn xộn, trong khi trong cấu trúc trật tự, có sự luân phiên điều hòa của các nguyên tử các loại khác nhau khắp cả cấu trúc.

d) Sắp xếp lại cấu trúc

Trong kiểu này có sự phá vỡ hoàn toàn hệ cũ. Các ion hoặc nguyên tử được tái hợp trong hệ mới, nghĩa là phá vỡ liên kết cũ và tạo dựng liên kết mới.

Các đặc điểm của quá trình này như sau:

- Quá trình xẩy ra ở nhiệt độ xác định.

  Ví dụ:

  α–Fe → γ–Fe : ở 910°C

  γ–Fe → δ–Fe : ở 1400°C

  Trong một vài trường hợp quá trình xẩy ra trong một khoảng nhiệt độ, hoặc vừa nhiệt độ cao, vừa áp suất cao, ví dụ: graphit → kim cương ở 1400°C và 10 mêga pascal.

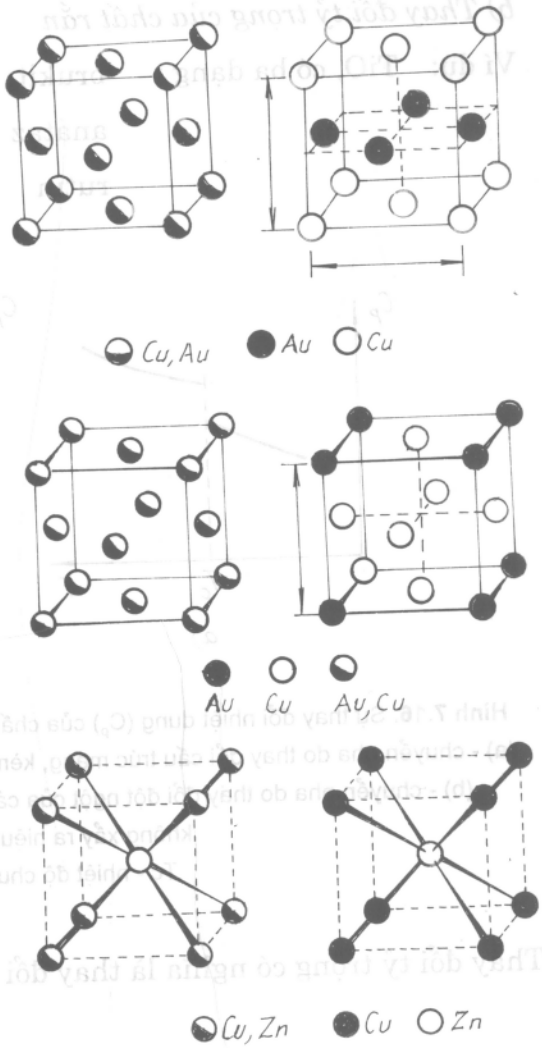
- Phá vỡ liên kết.

  Ví dụ:

  quartz → cristobalit.

- Nhiễu xạ *R*ơnghen của mẫu sau chuyển biến khác hẳn mẫu trước chuyển biến.

- Quá trình kèm theo hiệu ứng thu nhiệt nhỏ.



Hình 7.15. Các cách sắp xếp nguyên tử trong dung dịch rắn không trật tự (bên trái) và trật tự (bên phải)

Trên : Hợp kim CuAu

Giữa : Hợp kim Cu_3Au

Dưới : Hợp kim đồng thau β (Cu, Zn).

7.1.2.10. Những thay đổi kèm theo chuyển pha

Trên thực tế, quá trình chuyển pha được kèm theo các biến đổi sau đây.

a) Thay đổi nhiệt dung của chất rắn

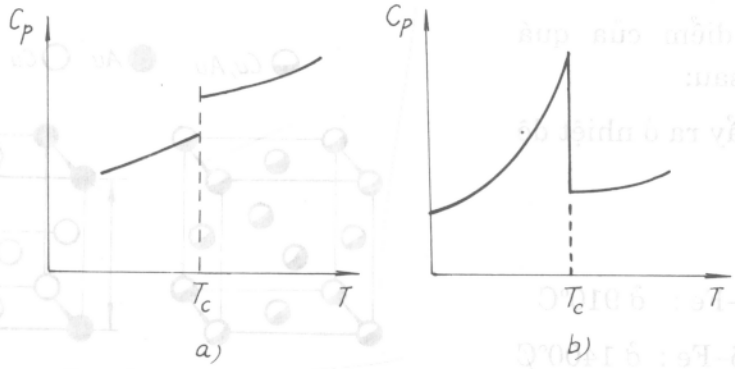
Hình 7.16 trình bày sự thay đổi nhiệt dung của chất rắn theo nhiệt độ. Khi có chuyển pha, nhiệt dung của chất rắn thay đổi đột ngột tại nhiệt độ chuyển pha.

b) Thay đổi tỷ trọng của chất rắn

Ví dụ: TiO, có ba dạng : brukit d = 4,126 g/cm^3;

anataz d = 3,892 g/cm^3 ;

rutin d = 4,249 g/cm^3.



Hình 7.16. Sự thay đổi nhiệt dung (C_p) của chất rắn theo nhiệt độ (T) trong trường hợp:
(a) - chuyển pha do thay đổi cấu trúc mạng, kèm theo hiện tượng tỏa nhiệt hay thu nhiệt.
(b) - chuyển pha do thay đổi đột ngột của các tính chất (từ tính, tính dẫn điện, ...) không xảy ra hiệu ứng nhiệt
Tc - nhiệt độ chuyển pha.

Thay đổi tỷ trọng có nghĩa là thay đổi thể tích của cùng một khối lượng vật liệu.

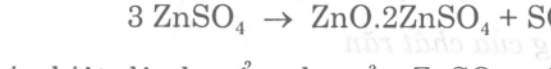
Thay đổi thể tích kèm theo chuyển pha là lý do nhiều gạch chịu lửa bị vỡ khi nung nóng hoặc làm nguội. Điều này thường gặp trong thực tế.

c) Thay đổi chỉ số khúc xạ

Ví dụ: TiO_2, khi chuyển từ anataz sang rutin sẽ tăng chỉ số khúc xạ.

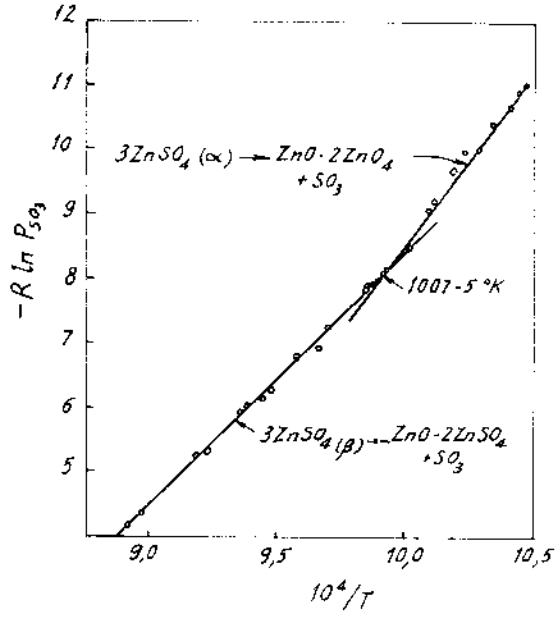
d) Thay đổi áp suất hơi phân hóa và tốc độ phân hóa của chất rắn

Ví dụ, áp suất hơi cân bằng của phản ứng phân hóa sunfat kẽm:



$$3\,ZnSO_4 \rightarrow ZnO.2ZnSO_4 + SO_3$$

có điểm gẫy tại nhiệt độ chuyển pha của $ZnSO_4$, từ $\alpha \rightarrow \beta$, tại 1007,5°C như trên hình 7.17.



Hình 7.17. Thay đổi áp suất hơi của phản ứng phân hóa $ZnSO_4$: $3\ ZnSO_4 \rightarrow ZnO.2ZnSO_4 + SO_3$

e) Thay đổi từ tính

Ví dụ, từ tính của γ–Fe_2O_3 sẽ bị mất khi nung tới 550°C, tạo thành α–Fe_2O_3:

$$\underset{\text{(có từ tính)}}{Fe_2O_3} \xrightarrow{550^oC} \underset{\text{(không từ tính)}}{Fe_2O_3} \quad \text{(phát nhiệt)}$$

g) Thay đổi màu sắc

Ví dụ:

$$\text{Fôtfo vàng} \xrightarrow{240^oC} \text{Fôtfo đỏ}$$

$$\underset{\text{(đỏ)}}{PbO} \xrightarrow{488^oC} \underset{\text{(vàng)}}{PbO}$$

Mặt khác:

$$\underset{\text{(vàng)}}{PbO} \xrightarrow{\text{Nghiền}} \underset{\text{(đỏ)}}{PbO}$$

h) Thay đổi đặc tính bề mặt

Ví dụ:

γ–Al_2O_3 : hoạt tính bề mặt, có tính hút ẩm;

α–Al_2O_3 (corunđom): không hút ẩm.

i) Thay đổi độ hòa tan trong nước

Ví dụ: đối với $CaCO_3$, độ hòa tan trong nước (ở 60°C) của các dạng như sau:

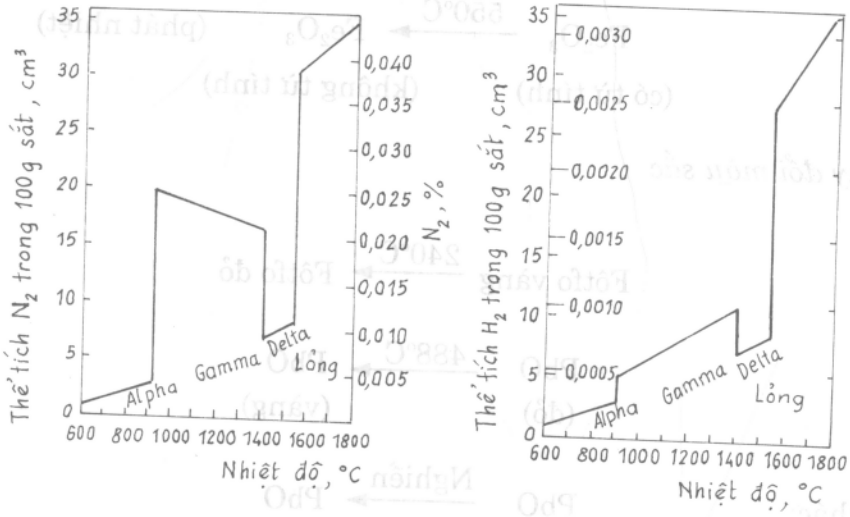
- canxit : 0,028 g/*l*
- aragonit : 0,041 g/*l*

k) Thay đổi độ hòa tan của khí trong pha rắn

Có thể lấy độ hòa tan của các khí nitơ và hydro trong các dạng thù hình của sắt làm ví dụ (xem hình 7.18).

Độ hòa tan của các khí này tăng mạnh ở điểm chảy (1535°C) và có 2 thay đổi đột biến ở các nhiệt độ 1400°C và 910°C tương ứng với các nhiệt độ chuyển pha $\delta \rightarrow \gamma$ và $\gamma \rightarrow \alpha$.

Rõ ràng là độ hòa tan của các khí trong γ-Fe (mạng lập phương diện tâm) lớn hơn trong α–Fe và δ–Fe (mạng lập phương thể tâm). Ở mạng lập phương diện tâm việc sắp xếp các nguyên tử khí hòa tan thuận lợi hơn mạng lập phương thể tâm.



Hình 7.18. Độ hòa tan của các khí trong sắt. Các điểm gẫy trên đường độ hòa tan là do chuyển pha.

l) Chuyển pha dạng vô định hình - tinh thể và dạng sắp xếp lại cấu trúc sẽ kèm theo sự thay đổi nhiễu xạ tia rơnghen.

m) Ở gần điểm chuyển pha, chất rắn có khả năng phản ứng hóa học cao nhất.

Hiện tượng này được Hedwall phát hiện năm 1938 và được gọi là hiệu ứng Hedwall. Gần đây, năm 1966, Brynkin khẳng định lại khi nghiên cứu về quá trình ôxi hóa ZnS. Tốc độ ôxi hóa ZnS đạt cực đại ở 970°C, đó là nhiệt độ chuyển pha từ sfalerit sang vurzit (hai dạng của ZnS).

$$\text{Sfalerit} \xrightarrow{970^oC} \text{Vurzit}$$

Một ví dụ khác: Phản ứng giữa SiO_2 và Fe_2O_3 xẩy ra ở nhiệt độ tương đối thấp (570°C), vì tại đó có chuyển pha của SiO_2:

$$\alpha\text{–}SiO_2 \xrightarrow{570^oC} \beta\text{–}SiO_2$$

n) Chuyển pha kèm theo quá trình phát xạ điện tử

Ví dụ: Crôm lập phương ⟶ Crôm lục giác kèm theo phát xạ điện tử. Hiện tượng này được gọi là hiệu ứng Kramer.

7.1.3. CÁC QUÁ TRÌNH HÓA HỌC

7.1.3.1. Các kiểu phản ứng

Có thể phân chia các quá trình hóa học giữa hai pha rắn theo các kiểu phản ứng sau đây:

- Phản ứng tạo ra các hợp chất bằng cách *liên kết trực tiếp* các thành phần rắn.

- Phản ứng giữa hai pha rắn dẫn tới *tạo thành kim loại.*

- Phản ứng giữa hai pha rắn dạng hỗn hợp.

- Phản ứng liên kết trực tiếp giữa hai pha rắn tạo ra hợp chất có thể xuất phát từ kim loại và cacbon, hoặc từ ôxit và ôxit hoặc từ các chất khác, như nêu ở bảng 7.16.

Bảng 7.16. **Tạo thành các hợp chất bằng cách liên kết trực tiếp các thành phần rắn**

Chất phản ứng	Sản phẩm	Ví dụ
Kim loại + cacbon	Cacbit	$3\,Fe + C \rightarrow Fe_3C$
Oxit + cacbonat	Aluminat	$Al_2O_3 + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaAlO_2 + CO_2$
	Vonframat	$WO_3 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2WO_4 + CO_2$
Oxit + Oxit	Crômat	$Cr_2O_3 + FeO \rightarrow FeCr_2O_4$

Tiếp bảng 7.16

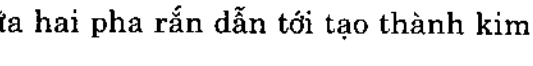
Chất phản ứng	Sản phẩm	Ví dụ
	Ferit	$Fe_2O_3 + ZnO \rightarrow ZnFe_2O_4$
	Silicat	$SiO_2 + CaO \rightarrow CaSiO_3$
	Titanat	$TiO_2 + BaO \rightarrow BaTiO_3$
	Uranat	$2\ UO_3 + CaO \rightarrow CaU_2O_7$
Oxit + sunfat	Oxi sunfat	$CuO + CuSO_4 \rightarrow CuO.CuSO_4$

• Phản ứng giữa hai pha rắn dẫn tới tạo thành kim loại có thể có các kiểu cụ thể sau:

Phản ứng đẩy:

Ví dụ :

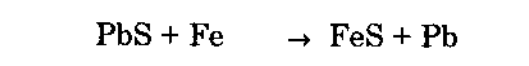
$$Cr_2O_3 + 2\ Al \rightarrow Al_2O_3 + 2\ Cr$$



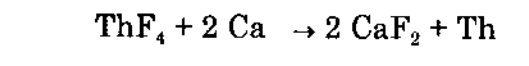
$$PbS + Fe \rightarrow FeS + Pb$$

$$ThF_4 + 2\ Ca \rightarrow 2\ CaF_2 + Th$$

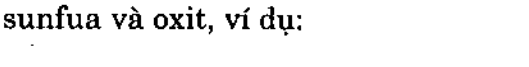
Phản ứng giữa sunfua và oxit, ví dụ:



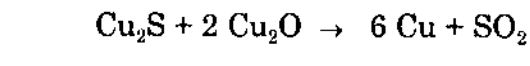
$$Cu_2S + 2\ Cu_2O \rightarrow 6\ Cu + SO_2$$



$$PbS + PbO_2 \rightarrow 2\ Pb + SO_2$$

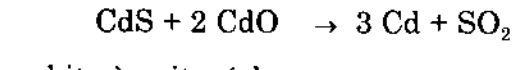


$$Sb_2S_3 + 6\ SbO \rightarrow 8\ Sb + 3\ SO_2$$



$$CdS + 2\ CdO \rightarrow 3\ Cd + SO_2$$

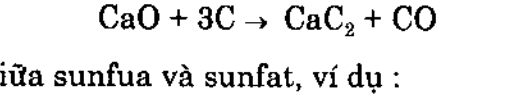
Phản ứng giữa cacbit và oxit, ví dụ:



$$5\ NbC + Nb_2O_5 \rightarrow 7\ Nb + 5\ CO$$

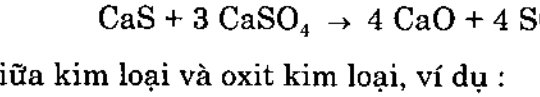
• Phản ứng hỗn hợp hai pha rắn có thể theo các kiểu cụ thể sau:

- Phản ứng tạo cacbít, ví dụ:



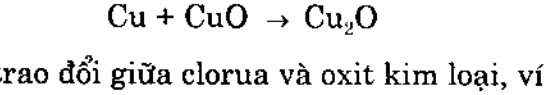
$$CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + CO$$

- Phản ứng giữa sunfua và sunfat, ví dụ :



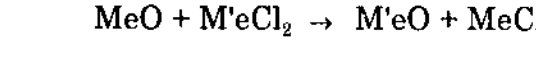
$$CaS + 3\ CaSO_4 \rightarrow 4\ CaO + 4\ SO_2$$

- Phản ứng giữa kim loại và oxit kim loại, ví dụ :



$$Cu + CuO \rightarrow Cu_2O$$

- Phản ứng trao đổi giữa clorua và oxit kim loại, ví dụ :



$$MeO + M'eCl_2 \rightarrow M'eO + MeCl_2$$

Đây là cơ sở của quá trình thiêu clorua hóa.

Cũng có thể chia các kiểu phản ứng ở pha rắn thành hai loại sau đây:

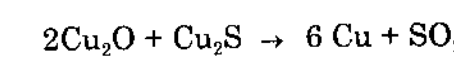
1. Phản ứng không tạo khí. Ví dụ, phản ứng giữa Fe_2O_3 và ZnO tạo thành $ZnFe_2O_4$:

$$Fe_2O_3 + ZnO \rightarrow ZnFe_2O_4$$

2. Phản ứng tạo khí

- Tạo khí do phân hóa một trong các chất phản ứng.

Ví dụ phản ứng tạo aluminit natri từ hai pha rắn Al_2O_3 và Na_2CO_3

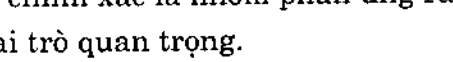


$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 \rightarrow 2\ NaAlO_2 + CO_2$$

Trong trường hợp này Na_2CO_3 được dùng làm chất phản ứng thích hợp thay cho Na_2O, chất sẽ phản ứng với Al_2O_3 tạo thành $NaAlO_2$; CO_2 được sinh ra do kết quả phân hủy Na_2CO_3.

- Tạo khí không phải do phân hóa một trong các chất phản ứng.

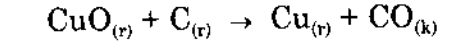
Ví dụ:



$$2Cu_2O + Cu_2S \rightarrow 6\ Cu + SO_2$$

Lưu ý rằng, việc hoàn nguyên các ôxit bằng cacbon hình thành một nhóm phản ứng không thể gọi chính xác là nhóm phản ứng rắn - rắn, vì sản phẩm của phản ứng (khí CO) có vai trò quan trọng.

Ví dụ, xét phản ứng:



$$CuO_{(r)} + C_{(r)} \rightarrow Cu_{(r)} + CO_{(k)}$$

Sự thực là phản ứng giữa pha khí (CO) và pha rắn (CuO) xẩy ra rất nhanh làm cho phản ứng ở trạng thái rắn giữa CuO và C ít quan trọng hơn.

7.1.3.2. Cơ chế của quá trình

Phản ứng giữa hai chất rắn, ví dụ Al_2O_3 và NiO có thể diễn tả bởi phương trình

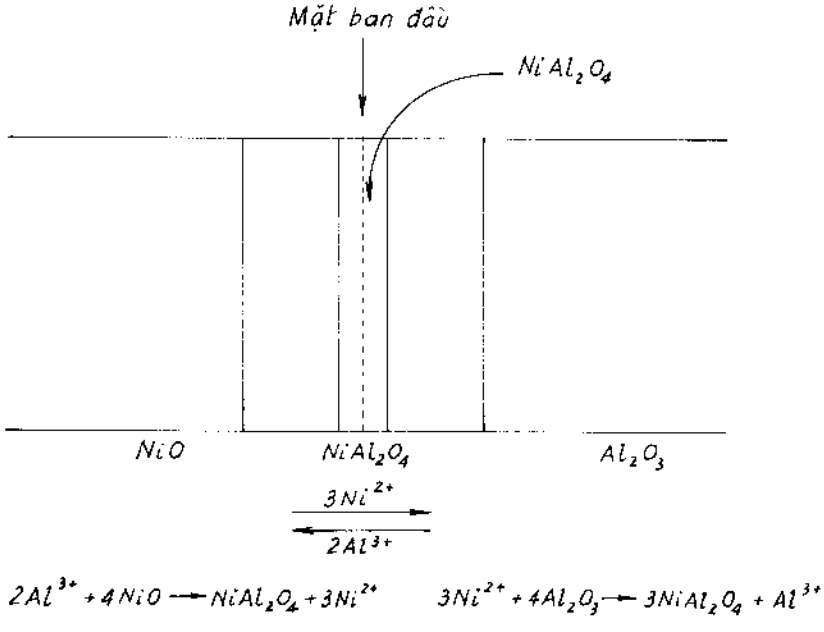
$$Al_2O_3 + NiO \rightarrow NiAl_2O_4$$

Phương trình này chỉ giới thiệu tỷ lượng của phản ứng, chứ không thể hiện cơ chế của quá trình.

Các ôxit này không xẩy ra phản ứng theo kiểu đồng thể.

Ở trạng thái rắn, trong mạng không gian ba chiều, các ion kim loại của mỗi ôxit đều được bao quanh bởi các ion ôxi. Về mặt kích thước, ion kim loại nhỏ hơn nhiều ion ôxi, từ đó, chúng chuyển động dễ dàng khi nung nóng.

Do đó, khi hai pha rắn đặt cạnh nhau và nung nóng, các cation ở lớp đầu tiên của các nguyên tử của mỗi chất rắn sẽ dịch chuyển vị trí, có thể xẩy ra qua các khuyết tật cấu trúc tinh thể hoặc đường biên giới hạt, dẫn tới hình thành lớp sản phẩm. Lớp này lớn lên theo thời gian do khuếch tán liên tục. Các ion nhỏ hơn khuếch tán nhanh hơn so với các ion lớn hơn. Trong cùng một thời gian, số ion trao đổi được kiểm soát bởi số tích điện dương của mỗi ion. Điều này có thể biểu thị như trên hình 7.19, và các phản ứng sau:



Hình 7.19. Sơ đồ giới thiệu phản ứng NiO và Al_2O_3 tạo thành $NiAl_2O_4$.

Sản phẩm phát triển theo cả hai phía của mặt phân cách. Việc nghiên cứu bản chất của hiện tượng này thường dùng các dây mảnh bằng Pt hoặc W để đánh dấu, đặt vào mặt ngăn cách ban đầu của hai pha rắn (dạng đĩa). Sau một khoảng thời gian nào đó, vị trí của sợi dây, coi như "đánh dấu", liên quan với các chất rắn còn lại chưa phản ứng, sẽ cho ta biết tốc độ tương đối về khuếch tán của các ion kim loại.

Vai trò của pha khí và pha lỏng trong các phản ứng rắn – rắn

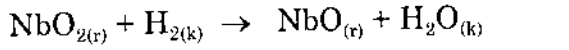
Mặc dù khuếch tán có vai trò quan trọng trong phản ứng rắn – rắn, nhưng thực tiễn chứng tỏ rằng, khi có một chút chất khí hoặc chất lỏng, phản ứng giữa hai pha rắn sẽ nhanh hơn nhiều. Trong điều kiện như vậy, phản ứng xẩy ra ở nhiệt độ thấp hơn đáng kể.

Ví dụ, để chế tạo NbO có thể dùng cách sau: Trộn kỹ bột NbO_2 với bột Nb kim loại, sau đó ép thành các viên nhỏ rồi nung ở 1650°C trong 20 phút, môi trường argon hoặc chân không cao, để xẩy ra phản ứng sau:

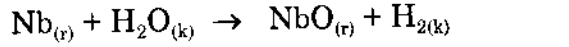
$$NbO_{2(r)} + Nb_{(r)} \rightarrow 2\ NbO_{(r)}$$

Nhưng nếu hai loại bột trên được trộn, cho vào ống thạch anh, có chứa một lượng nhỏ hydro, gắn kín lại, thì khi nung đến 900°C, sau 5 phút, đã chuyển hoàn toàn thành NbO.

Lý do ở chỗ, hydro đóng vai trò như chất xúc tác, như được nêu ra theo các phản ứng sau:



$$NbO_{2(r)} + H_{2(k)} \rightarrow NbO_{(r)} + H_2O_{(k)}$$

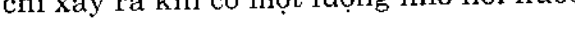


$$Nb_{(r)} + H_2O_{(k)} \rightarrow NbO_{(r)} + H_{2(k)}$$

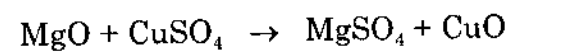
Các phản ứng này đã được Schafer xem xét lại năm 1964.

Mặt khác, một số công trình nghiên cứu đã chứng minh rằng, một số phản ứng rắn – rắn sẽ không xẩy ra nếu không có một chút tạp chất thể khí, ví dụ, hơi nước hoặc khí CO_2 có trong hệ thống.

Ví dụ, các phản ứng giữa ôxit kim loại kiềm thổ với muối của axit ôxi, như trình bày sau đây, chỉ xẩy ra khi có một lượng nhỏ hơi nước:



$$BaO + ZnSO_4 \rightarrow BaSO_4 + ZnO$$



$$MgO + CuSO_4 \rightarrow MgSO_4 + CuO$$

(theo công trình nghiên cứu của Borchard và Thomson, 1959 - 60).

Người ta cho rằng, một trong các quá trình sau đây sẽ xẩy ra trong phản ứng rắn - rắn:

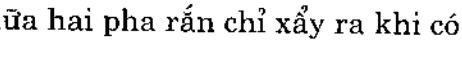
1. Phản ứng dành riêng cho pha rắn, ví dụ, phản ứng giữa NiO và Al_2O_3.
2. Phản ứng giữa hai chất rắn xẩy ra dễ dàng, đồng thời với sự vận chuyển hơi của một trong hai cấu tử.

   Ví dụ: Phản ứng $ZnO + Fe_2O_3 \rightarrow ZnFe_2O_4$

   xẩy ra do sự có mặt của hơi ZnO.

3. Phản ứng của hai chất rắn xảy ra dễ dàng và sản phẩm phản ứng được hình thành có tác dụng thúc đẩy quá trình một cách đáng kể.

Đó là trường hợp ôxit kim loại được hoàn nguyên bởi cacbon:



$$MeO_{(r)} + C_{(r)} \rightarrow Me_{(r)} + CO_{(k)}$$

4. Phản ứng giữa hai pha rắn chỉ xảy ra khi có một chút khí hoặc hơi nước.

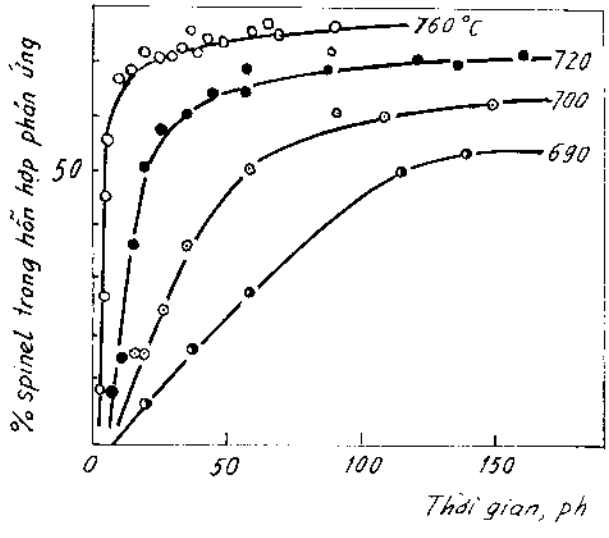
7.1.3.3. Động học

Có thể xem phản ứng sau là điển hình của phản ứng rắn - rắn

$$ZnO_{(r)} + Fe_2O_{3(r)} \rightarrow ZnFe_2O_{4(r)}$$

Rõ ràng rằng khi hai chất rắn này được trộn kỹ và nung nóng, phản ứng sẽ xảy ra từ 600°C, một lớp mỏng sản phẩm phản ứng sẽ hình thành, các cation có thể khuếch tán qua đó để phản ứng tiếp tục. Các phản ứng kiểu này bị kiểm soát bởi sự khuếch tán qua lớp sản phẩm. Quá trình thuộc động học khuếch tán.

Hình 7.20 trình bày phần trăm của sản phẩm được tạo ra (spinel, $ZnFe_2O_4$) trong hỗn hợp phản ứng với thời gian tương ứng ở các nhiệt độ khác nhau.



Hình 7.20. Động học phản ứng $ZnO + Fe_2O_3 \rightarrow ZnFe_2O_4$

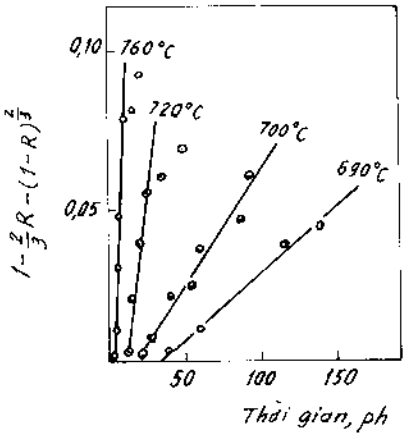
Cũng số liệu trên, nếu biểu diễn theo phương trình đơn giản hóa (Crank và kh.):

$$1 - \frac{2}{3}R - (1-R)^{2/3} = \frac{k}{r_0^2}\,t$$

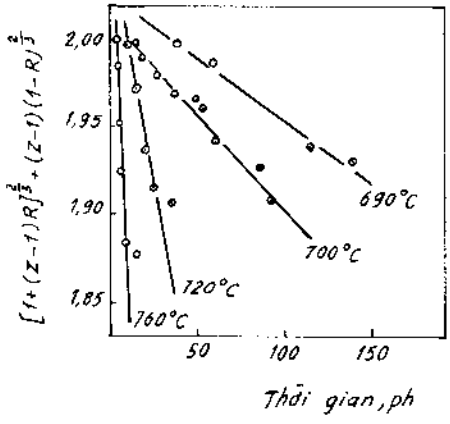
và phương trình chính xác (Valenxi):

$$\left[1 + (Z-1)R\right]^{2/3} + (Z-1)(1-R)^{2/3} = \frac{k}{r_0^2}\,t$$

ta sẽ có các hình 7.21 và 7.22.



Hình 7.21. Số liệu ở hình 7.20 biểu diễn theo phương trình Crank và kh.



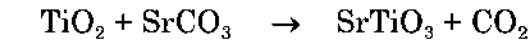
Hình 7.22. Số liệu ở hình 7.20 biểu diễn theo phương trình Valenxi.

• *Các yếu tố ảnh hưởng*

Ảnh hưởng của dạng tinh thể

Dạng tinh thể của chất rắn tham gia phản ứng có ảnh hưởng lớn đến tốc độ phản ứng.

Ví dụ, đối với phản ứng:

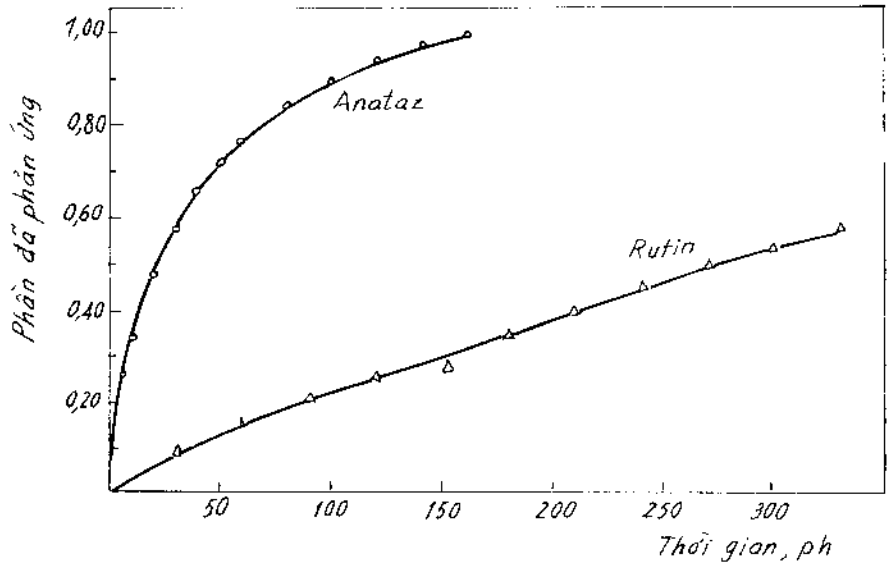


$$TiO_2 + SrCO_3 \rightarrow SrTiO_3 + CO_2$$

bột TiO_2 ở dạng anataz phản ứng với tốc độ khác với bột TiO_2 có cùng kích thước nhưng ở dạng rutin (xem bảng 7.17 và hình 7.23).

Bảng 7.17. **Số liệu động học một số phản ứng hệ ôxit/cacbonat - ôxit**

Phản ứng	Năng lượng hoạt hóa, kcal/mol	Khoảng nhiệt độ, °C
$Al_2O_3 + CoO \rightarrow CoAl_2O4$	57,6 - 64,7	900 - 1050
$BaCO_3 + ZnO \rightarrow BaO.ZnO + CO_2$	54,6	1050 - 1125
$Fe_2O_3 + MgO \rightarrow MgFe_2O_4$	25,1	600 - 1200
$SrCO_3 + TiO_2 \rightarrow SrTiO_3 + CO_2$ (anataz)	66,6	727 - 902
$SrCO_3 + TiO_2 \rightarrow SrTiO_3 + CO_2$ (rutin)	97,8	727 - 902



Hình 7.23. Phản ứng giữa TiO_2 và $SrCO_3$ ở 900°C.

Ảnh hưởng của không hợp thức hóa học

Không hợp thức hóa học của hợp chất cũng có vai trò quan trọng ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng. Chệch cùng xa công thức hợp thức thì năng lượng hoạt hóa của phản ứng càng thấp (xem bảng 7.18, số liệu của Hulbert và Popovich).

***Bảng 7.18.* Ảnh hưởng của không hợp thức trong TiO_2 (rutin) đến năng lượng hoạt hóa của phản ứng $SrCO_3 + TiO_2 \rightarrow SrTiO_3 + CO_2$**

Phản ứng	Năng lượng hoạt hóa, kcal/mol
$SrCO_3 + TiO_2$	97,8
$SrCO_3 + TiO_{1,995}$	86,1
$SrCO_3 + TiO_{1,983}$	72,1
$SrCO_3 + TiO_{1,975}$	67,2
$SrCO_3 + TiO_{1,970}$	61,4

7.2. CÁC PHẢN ỨNG RẮN - KHÍ

7.2.1. GIỚI THIỆU CHUNG

Các phản ứng rắn - khí bao gồm một nhóm lớn các phản ứng, có tầm quan trọng trong luyện kim và hóa học.

7.2.1.1. Phân loại

Các phản ứng rắn - khí có thể chia thành các kiểu sau:

Rắn → Khí

Rắn + Khí (1) → Khí (2)

Khí (1) → Rắn + Khí (2)

Rắn (1) + Khí → Rắn (2)

Rắn (1) → Rắn (2) + Khí

Rắn (1) + Khí (1) → Rắn (2) + Khí (2)

Tuy nhiên, cũng có thể căn cứ vào bản chất của các phản ứng rắn – khí để chia thành các quá trình vật lý, hóa học và điện hóa.

7.2.1.2. Các bước của phản ứng rắn - khí

– Các phản ứng rắn – khí thuộc quá trình hóa học (trừ phản ứng phân ly nhiệt) gồm các bước sau:

- Khuếch tán của khí phản ứng qua lớp ranh giới;
- Hấp phụ khí trên bề mặt pha rắn (mặt phân cách);
- Phản ứng hóa học ở mặt phân cách;
- Giải phụ sản phẩm khí, nếu có, khỏi mặt phân cách;
- Khuếch tán sản phẩm khí, nếu có, qua lớp ranh giới.

– Các phản ứng phân ly nhiệt gồm các bước sau:

- Phản ứng hóa học ở mặt phân cách, làm suy yếu liên kết do kết quả của dao động nhiệt;
- Giải phụ sản phẩm khí từ mặt phân cách;
- Khuếch tán sản phẩm khí qua lớp ranh giới khỏi chất rắn.

7.2.1.3. Ảnh hưởng của áp suất khí trong hệ

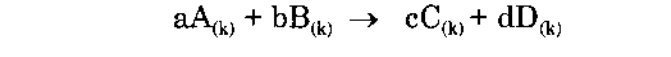
Khi nghiên cứu các phản ứng rắn - khí, ảnh hưởng của áp suất tổng P của hệ phải được xét đến vì nó ảnh hưởng mạnh đến thành phần của sản phẩm.

Quy luật chung của quá trình này như sau:

- Phản ứng rắn - khí nếu không có sự thay đổi số mol khí thì thành phần của hệ ở trạng thái cân bằng độc lập với áp suất tổng P.

- Phản ứng rắn - khí có sự thay đổi số mol thì thành phần của hệ ở trạng thái cân bằng phụ thuộc vào áp suất tổng P.

Sau đây là ví dụ. Xét phản ứng:



$$aA_{(k)} + bB_{(k)} \rightarrow cC_{(k)} + dD_{(k)}$$

Áp suất riêng phần p_i của từng chất khí tính như sau:

$$p_i = \frac{n_i}{N} P$$

trong đó: P - áp suất tổng;

N - tổng số mol của chất tham gia và sản phẩm phản ứng khi cân bằng;

n_i - số mol của khí i.

Đưa giá trị này vào hằng số cân bằng K_p:

$$K_p = \frac{\left(\frac{n_C}{N}.P\right)^c . \left(\frac{n_D}{N}.P\right)^d}{\left(\frac{n_A}{N}.P\right)^a . \left(\frac{n_B}{N}.P\right)^b}$$

$$= \frac{n_C^c . n_D^d}{n_A^a . n_B^b} \left(\frac{P}{N}\right)^{(c+d)-(a+b)}$$

$$= \frac{n_C^c . n_D^d}{n_A^a . n_B^b} . \left(\frac{P}{N}\right)^{\Delta n}$$

với $\Delta n = (c + d) - (a + b)$

Nếu $\Delta n = 0$: K_p độc lập với P ;

Nếu $\Delta n \neq 0$: K_p phụ thuộc vào P.

Khi $\Delta n > 0$: Phản ứng làm tăng số mol.

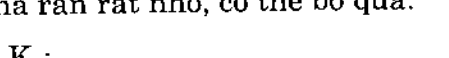
Khi đó P tăng sẽ làm giảm đại lượng $\frac{n_C^c . n_D^d}{n_A^a . n_B^b}$ để giữ K_p không đổi.

Điều này xảy ra khi phản ứng dịch chuyển sang phía trái.

Do đó, khi phản ứng làm tăng số mol pha khí, nếu tăng áp suất tổng sẽ bất lợi trong việc sản xuất ra sản phẩm mong muốn.

Ngược lại, khi $\Delta n < 0$, giảm số mol, nếu tăng áp suất tổng, sẽ tăng sản phẩm $\left(n_C^c . n_D^d\right)$.

Xét ví dụ sau. Có phản ứng rắn khí:



$$Ni_{(r)} + 4\ CO_{(k)} \rightarrow Ni(CO)_{4(k)}$$

Áp suất hơi của pha rắn rất nhỏ, có thể bỏ qua.

Hằng số cân bằng K_p:

$$K_p = \frac{p_{Ni(CO)_4}}{p_{CO}^4}$$

Khi cân bằng số mol $Ni(CO)_4$ được tạo ra là α.

số mol của CO còn lại bằng $4\ (1 - \alpha)$

tổng số mol là $\alpha + 4\ (1 - \alpha) = 4 - 3\alpha$.

Áp suất tổng trong hệ là P.

Khi cân bằng:

$$p_{CO} = \frac{4\left(1-\alpha\right)}{4-3\alpha} P$$

$$p_{Ni(CO)_4} = \frac{\alpha}{4-3\alpha}$$

Do đó:

$$K_p = \frac{\dfrac{\alpha}{4-3\alpha} P}{\left(\dfrac{4\left(1-\alpha\right)}{4-3\alpha}\right)^4 . P^4} = \frac{\alpha\left(4-3\alpha\right)^3}{4\left(1-\alpha\right)^4 . P^3}$$

$$K_p = \frac{\alpha\left(1-\dfrac{3}{4}\alpha\right)^3}{\left[4\left(1-\alpha\right)\right]^4} . \frac{1}{P^3}$$

Khi áp suất tổng P của hệ tăng, giá trị của α, nghĩa là việc sản sinh ra cacbonyl niken sẽ tăng để giữ cho K_p không đổi.

Điều này phù hợp với nguyên lý chuyển dịch cân bằng (nguyên lý Le Chatelier): khi tăng áp suất phản ứng sẽ theo chiều giảm áp suất, nghĩa là sản sinh ra $Ni(CO)_4$.

7.2.2. PHẢN ỨNG RẮN → KHÍ

• Quá trình vật lý: Quá trình thăng hoa là phản ứng rắn – khí kiểu này.

• Quá trình hóa học: Thuộc kiểu này rất ít. Có thể lấy ví dụ việc phân hóa ôxit thủy ngân ở nhiệt độ cao làm ví dụ.

$$2\,HgO_{(r)} \rightarrow 2\,Hg_{(k)} + O_{2(k)}$$

$$K_p = p_{Hg}^2 \cdot p_{O_2}$$

Mà

$$p_{Hg} = \frac{2}{3}P$$

$$p_{O_2} = \frac{1}{3}P$$

(P - áp suất tổng).

Từ đó:

$$K_p = \left(\frac{2}{3}P\right)^2 \cdot \frac{1}{3}P = \frac{4}{27}P^3$$

Điều này cho ta quan hệ giữa hằng số cân bằng và áp suất tổng của hệ ở nhiệt độ nhất định.

7.2.3. PHẢN ỨNG RẮN + KHÍ (1) → KHÍ (2)

7.2.3.1. Các ví dụ

Các phản ứng điển hình của loại này nêu ở bảng 7.19.

Bảng 7.19. **Ví dụ các phản ứng kiểu Rắn + Khí (1) → Khí (2)**

Kiểu	Phản ứng	Năng lượng hoạt hóa, kcal/mol	Khoảng nhiệt độ, °C	Giá trị n trong phương trình Tốc độ = kp^n
Phản ứng cacbon	$C + 1/2\,O_2 \rightarrow CO$	80,0	600 - 860	0,5
	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	1,0	860 - 1300	
		60,3	900 - 1100	
		42,9	1200 - 1300	
Tạo cacbonyl	$Ni + 4\,CO \rightarrow Ni(CO)_4$	24,7	70 - 180	1
Clorua hóa	$Si + 2\,Cl_2 \rightarrow SiCl_4$	33	375 - 404	1
		< 5	404 - 467	
	$Ge + 2\,Cl_2 \rightarrow GeCl_4$	27	233 - 241	1
		< 5	241 - 307	

Tiếp bảng 7.19

Kiểu	Phản ứng	Năng lượng hoạt hóa kcal/mol	Khoảng nhiệt độ, °C	Giá trị n trong phương trình tốc độ = kp^n
Clorua hóa	$2\,Fe + 3\,Cl_2 \rightarrow Fe_2Cl_6$	20	259 - 337	
	$W + 3\,Cl_2 \rightarrow WCl_6$	43	617 - 776	0,59
	$Mo + 5/2\,Cl_2 \rightarrow MoCl_5$	37	445 - 491	0,53
	$Nb + 5/2\,Cl_2 \rightarrow NbCl_5$	34	229 - 255	0,55
	$Ta + 2\,Cl_2 \rightarrow TaCl_4$	20	315 - 370	0,60
		29	370 - 450	
	$Nb_2O_5 + 5C + 5\,Cl_2 \rightarrow$ $2NbCl_5 + 5\,CO$	44		1
	$Fe_2O_3 + 3\,Cl_2 \rightarrow Fe_2Cl_6 + 3/2\,O_2$	26,3	700	
	$Fe_2O_3 + 3\,C + 3\,Cl_2 \rightarrow$ $Fe_2Cl_6 + 3\,CO$	8,6	200 – 300	
	$Fe_2O_3 + 6\,HCl \rightarrow 2FeCl_3 +$ $+ 3H_2O$	3,5	450 – 600	
	Nb_2O_5 (pyroclo) + 5C + $+ 5\,Cl_2 \rightarrow 2NbCl_5 + 5\,CO$	24,6	600	0,58
Florua hóa	$Si + 2F_2 \rightarrow SiF_4$	12,0	75 - 150	0,6 – 1
		1,3	150 – 900	
	$UF_4 + F_2 \rightarrow UF_6$	18,5	160 - 353	1,0
	$PuF_4 + F_2 \rightarrow PuF_6$	15,5	210 - 464	1,0
	$UO_2 + 3F_2 \rightarrow UF_6 + O_2$	30	300 - 430	0,7

Dưới đây nêu một số ví dụ cụ thể của loại phản ứng này.

- Khí hóa than

Gồm các phản ứng:

$$C + 1/2\,O_2 \rightarrow CO$$

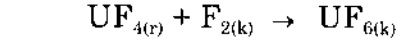
$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$$

Quá trình này có ý định chuyển than thành nhiên liệu thể khí. Điều này

có thể chỉ đạo bằng cách cho than phản ứng với lượng không khí hạn chế tạo ra khí lò sinh khí (producer gas) gồm chủ yếu là CO và N_2, hoặc phản ứng với hỗn hợp hơi nước - không khí tạo ra ga nước (water gas), gồm chủ yếu H_2, N_2 và CO.

• Ôxi hóa xinaba

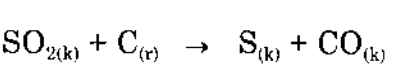
Xinaba, HgS, là khoáng chủ yếu của thủy ngân, từ đó có thể nhận được thủy ngân kim loại bằng cách nung trong không khí. Phản ứng như sau:



$$HgS_{(r)} + O_2 \rightarrow Hg_{(k)} + SO_{2(k)}$$

• Clorua hóa

Clorua hóa ôxit kim loại có mặt cacbon, tạo ra clorua kim loại bay hơi là phương pháp quan trọng để thu hồi kim loại từ quặng này, ví dụ:



$$TiO_{2(r)} + C_{(r)} + 2\,Cl_{2(k)} \rightarrow TiCl_{4(k)} + CO_{2(k)}$$

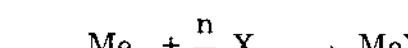
• Fluorua hóa

Phản ứng giữa UF_4 với F_2 tạo ra hexafluorua uran như sau:

$$UF_{4(r)} + F_{2(k)} \rightarrow UF_{6(k)}$$

• Hoàn nguyên SO_2 bằng C:

Đây là phương pháp nhận lưu huỳnh nguyên tố từ SO_2:

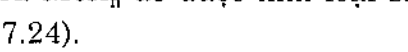


$$SO_{2(k)} + C_{(r)} \rightarrow S_{(k)} + CO_{(k)}$$

Phản ứng tiến hành ở 1000°C, thu được lưu huỳnh nguyên tố ở thể hơi.

• Phản ứng vận chuyển hóa học

Đây là quá trình tinh luyện bao gồm việc tạo ra hợp chất bay hơi của kim loại được tinh luyện, theo phản ứng:



$$Me_{(r)} + \frac{n}{2} X_{2(k)} \rightarrow MeX_{n(k)}$$

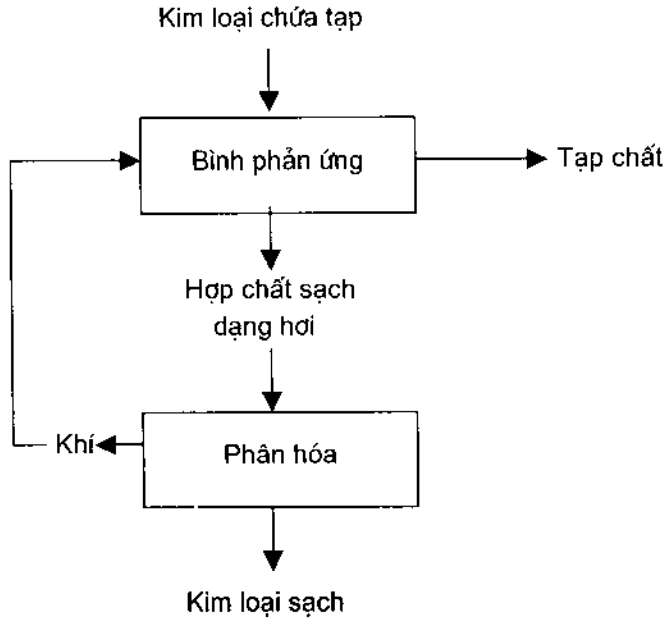
Sau đó phân hóa MeX_n để được kim loại sạch và hoàn sinh khí quay lại quá trình (xem hình 7.24).

Các quá trình vận chuyển hóa học đã được áp dụng trong công nghiệp: quá trình cacbonyl, quá trình iođua hóa...

• Phương pháp cacbonyl

Phương pháp này dựa trên cơ sở một số kim loại phản ứng với CO tạo ra cacbonyl kim loại ở dạng hơi:

$$Me_{(r)} + nCO_{(k)} \rightarrow Me(CO)_{n(k)}$$



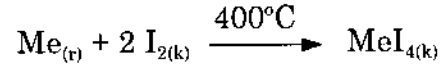
Hình 7.24. Sơ đồ quá trình làm sạch theo cơ chế vận chuyển hóa học.

Hơi $Me(CO)_n$ được thu lại, sau đó phân hóa để được kim loại và hoàn sinh CO tuần hoàn sử dụng. Quá trình này áp dụng cho niken và cho sắt.

Để tinh luyện niken theo phương pháp này, bột niken mịn cho phản ứng với CO ở khoảng 50°C tạo ra cacbonyl niken dạng hơi. Sau đó cacbonyl niken được phân hóa ở 180°C để tạo ra bột niken sạch và tái sinh CO quay lại quá trình.

– Phương pháp iođua hóa

Trong phương pháp này iođua bay hơi được hình thành do tác dụng của iôt với kim loại chứa tạp chất theo phản ứng:



$$Me_{(r)} + 2\,I_{2(k)} \xrightarrow{400^oC} MeI_{4(k)}$$

Ở 1200°C MeI_4 phân hóa tạo ra kim loại sạch, và I_2 quay lại quá trình.

Iođua là halogenua kém ổn định nhất, vì vậy nó được sử dụng cho quá trình này.

Phương pháp iođua hóa chỉ áp dụng giới hạn cho các kim loại hóa trị cao như Ti, Zr, Hf và Th. Do các ion của các kim loại này có tích điện dương lớn, kích thước của chúng lại nhỏ hơn nhiều so với ion iot. Ion iot là lớn nhất trong các halogen (bảng 7.20). Vì lý do đó, iođua của các kim loại này kém bền.

Các iođua khác bay hơi nhưng không phân hóa. Vì vậy không áp dụng theo phương pháp này.

Bảng 7.20. **Kích thước ion halogen (*)**

Ion	Bán kính ion, Å
F^-	1,33
Cl^-	1,81
Br^-	1,96
I^-	2,22

(*) Theo Gônsmit.

7.2.3.2. Phương trình tốc độ

Đối với dạng bột phương trình sau đây đúng trong nhiều trường hợp:

$$1-(1-R)^{1/3} = kt$$

Ví dụ, đối với các phản ứng:

$$UF_{4(r)} + F_{2(k)} \rightarrow UF_{6(k)}$$

$$Ni_{(r)} + 4\ CO_{(k)} \rightarrow Ni(CO)_{4(k)}$$

Như vậy chứng tỏ rằng khuếch tán không có vai trò quan trọng trong quá trình này.

7.2.3.3. Ảnh hưởng của nồng độ khí tham gia phản ứng

Đối với phản ứng kiểu này, khi nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ khí tham gia phản ứng có thể cho thông tin về cơ chế phản ứng.

Khi khí phản ứng là clo hoặc flo được pha loãng bằng nitơ hoặc argon (các khí trơ), tuân theo quy luật sau:

$$\text{Tốc độ} = kp^n$$

trong đó: p - áp suất riêng phần của khí phản ứng;

n, k - các hằng số.

Xác định n bằng xây dựng quan hệ trên đồ thị: lg (tốc độ) và lgp, đường thẳng nhận được có góc nghiêng tương ứng với n:

$$\lg(\text{tốc độ}) = n\lg p + \lg k$$

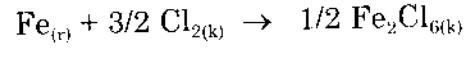
Giá trị n tìm được thường bằng 1 hoặc 0,5.

Hai trường hợp sau đây là các ví dụ.

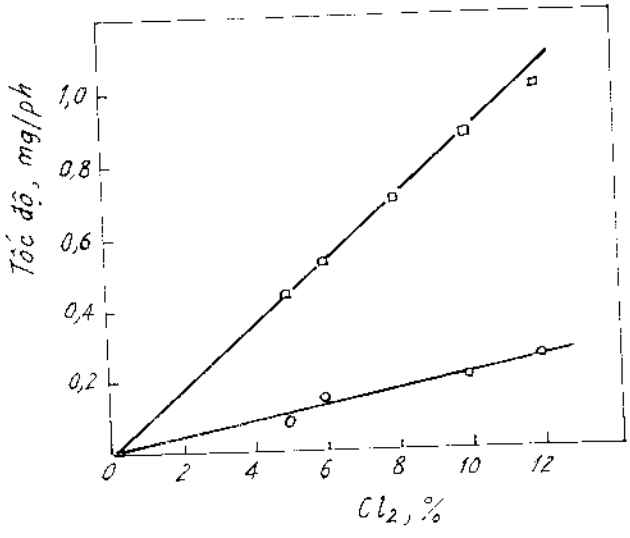
a) Tốc độ tỷ lệ trực tiếp với áp suất riêng phần của khí phản ứng (n = 1)

Đây là trường hợp clorua hóa silic và sắt, như trình bày trên các hình 7.25 và 7.26, theo số liệu của Landsberg và Block. Các phản ứng tổng như sau:

$$Si_{(r)} + 2\ Cl_{2(k)} \rightarrow SiCl_{4(k)}$$



$$Fe_{(r)} + 3/2\ Cl_{2(k)} \rightarrow 1/2\ Fe_2Cl_{6(k)}$$



Hình 7.25. Clorua hóa silic tấm bằng hỗn hợp khi clo - argon.

Nếu theo các phản ứng trên thì trường hợp đầu tốc độ tỷ lệ thuận với $p^2_{Cl_2}$, còn trường hợp sau, với $p^{3/2}_{Cl_2}$. Sự thực, cả hai trường hợp tốc độ tỷ lệ thuận với p_{Cl_2}, nghĩa là, n = 1. Điều này đưa đến giả thiết về cơ chế phản ứng xẩy ra theo hai bước, như sau:

Bước 1: $Si + Cl_2 \rightarrow SiCl_2$ (chậm)

Bước 2: $SiCl_2 + Cl_2 \rightarrow SiCl_4$ (nhanh)

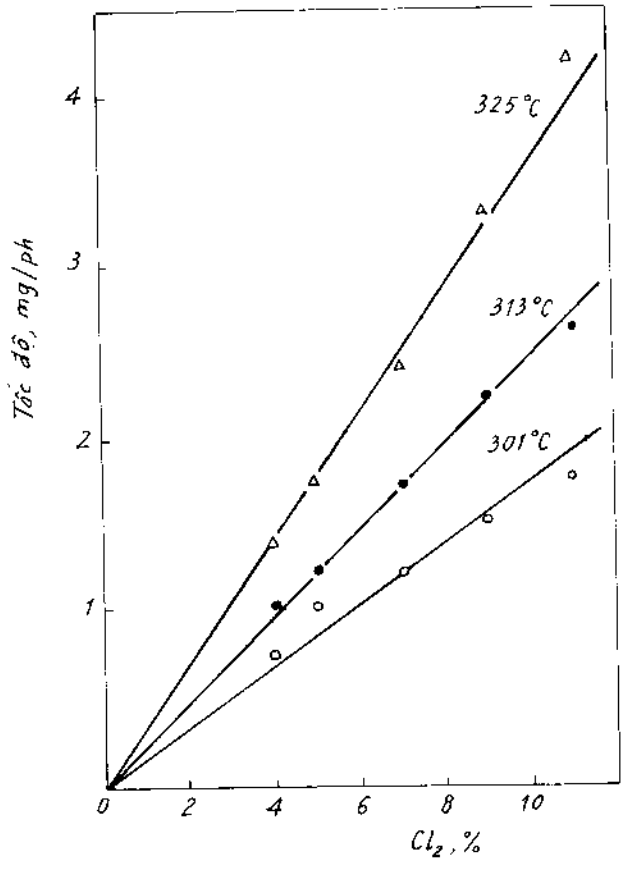
và đối với sắt:

Bước 1: $Fe + Cl_2 \rightarrow FeCl_2$ (chậm)

Bước 2: $2\ FeCl_2 + Cl_2 \rightarrow Fe_2Cl_6$ (nhanh)

Trong cả hai trường hợp có thể giả thiết rằng bước đầu tiên là bước quyết định tốc độ.

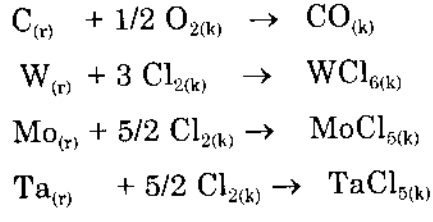
Quan sát thấy rằng bề mặt kim loại luôn sáng bóng, nếu bước thứ hai chậm sẽ thấy bề mặt kim loại xỉn, vì $SiCl_2$ có màu xỉn.



Hình 7.26. Clorua hóa sắt tấm bằng hỗn hợp khí clo – argon.

b) Tốc độ tỷ lệ với luỹ thừa phân của áp suất riêng phần của khí phản ứng ($n \approx 0,5$)

Đây là trường hợp ôxi hóa cacbon tạo ra CO (hình 7.27) và clorua hóa các kim loại vonfram, molipđen, tantal (hình 7.28).



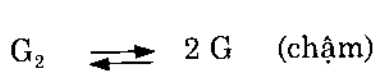
$$C_{(r)} + 1/2\ O_{2(k)} \rightarrow CO_{(k)}$$

$$W_{(r)} + 3\ Cl_{2(k)} \rightarrow WCl_{6(k)}$$

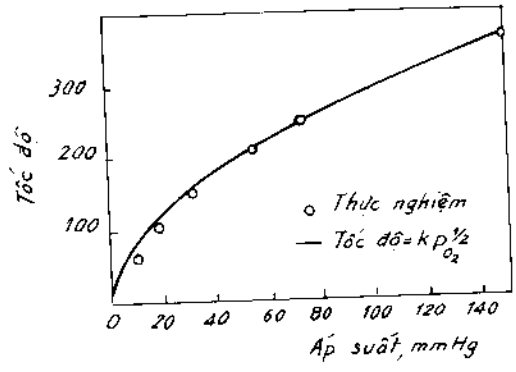
$$Mo_{(r)} + 5/2\ Cl_{2(k)} \rightarrow MoCl_{5(k)}$$

$$Ta_{(r)} + 5/2\ Cl_{2(k)} \rightarrow TaCl_{5(k)}$$

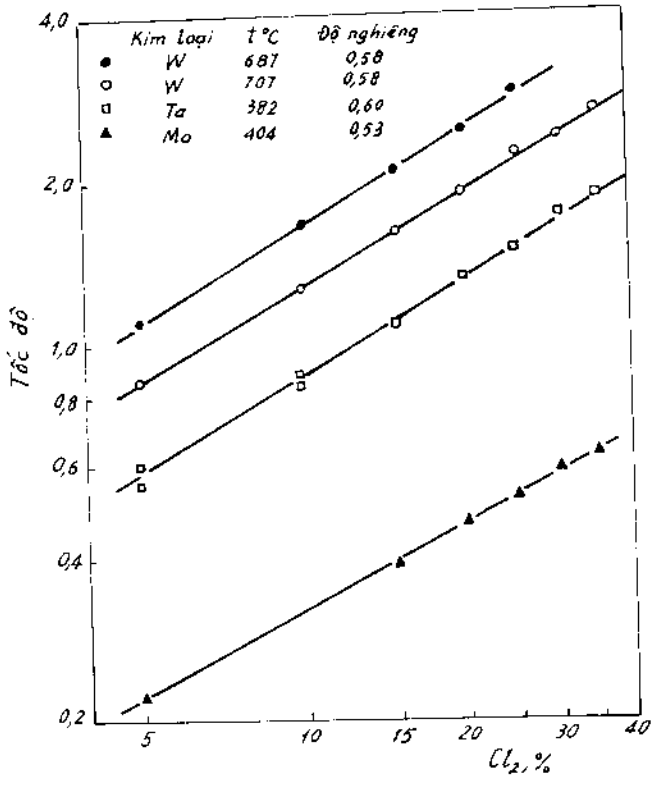
Kiểu động học như vậy có thể được giải thích trên cơ sở thừa nhận trước tiên các phân tử khí hai nguyên tử tách thành trạng thái một nguyên tử, có tốc độ chậm, vì vậy quyết định tốc độ của quá trình:



$$G_2 \rightleftharpoons 2\ G \quad \text{(chậm)}$$



Hình 7.27. Ảnh hưởng của áp suất ôxi tới phản ứng $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ ở 807°C.



Hình 7.28. Clorua hóa kim loại tấm bằng hỗn hợp khí clo - argon, tọa độ lg - lg.

Sau đó khí một nguyên tử tác động nhanh với kim loại, tạo thành clorua bay hơi:

$$Me + nG \rightarrow MeG_n \text{ (nhanh)}$$

Nồng độ khí ở bề mặt của kim loại cho bởi phương trình:

$$[G] = K^{\frac{1}{2}}[G_2]^{\frac{1}{2}}$$

trong đó: K - hằng số cân bằng khi phân hóa các phân tử khí.

$$K = \frac{[G]^2}{[G_2]}$$

Từ đó:

$$\text{Tốc độ} = k\ p^{\frac{1}{2}}_{Cl_2}$$

7.2.3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Cơ chế của phản ứng có thể thay đổi khi tăng nhiệt độ.

Điều này được phát hiện trong những trường hợp sau.

Ví dụ 1. Đối với phản ứng

$$Si_{(r)} + 2\ F_{2\,(k)} \rightarrow SiF_{4\,(k)}$$

ở 120°C : Tốc độ = kp (n = 1)

ở 170 - 600°C : Tốc độ = $kp^{0,6}$ (n = 0,6)

Điều này thể hiện trên hình 7.29.

Giải thích như sau:

• Ở nhiệt độ thấp, phản ứng xẩy ra theo hai bước

Bước 1: $Si + F_2 \rightarrow SiF_2$ (nhanh)

Bước 2: $SiF_2 + F_2 \rightarrow SiF_4$ (nhanh)

• Ở nhiệt độ cao, trước hết F_2 phân ly:

$F_2 \rightarrow 2\ F$ (chậm)

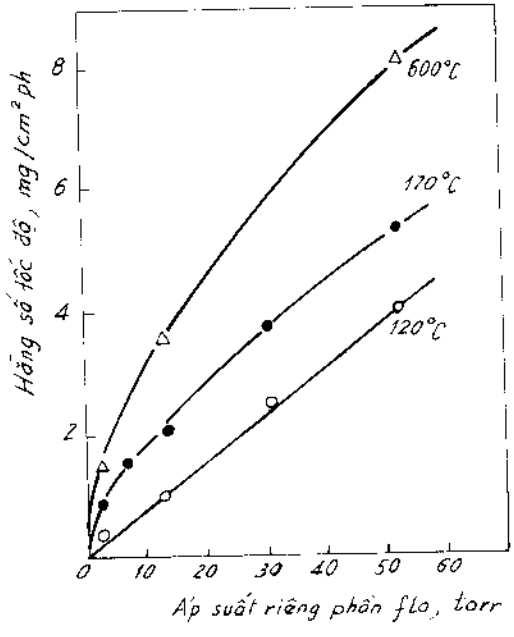
Tiếp theo nguyên tử fluo phân ly ra phản ứng với silic:

$Si + 2F \rightarrow SiF_2$ (chậm)

$SiF_2 + 2F \rightarrow SiF_4$ (nhanh)

Ví dụ 2. Phản ứng ở nhiệt độ thấp là động học hóa học, ở nhiệt độ cao là động học khuếch tán.

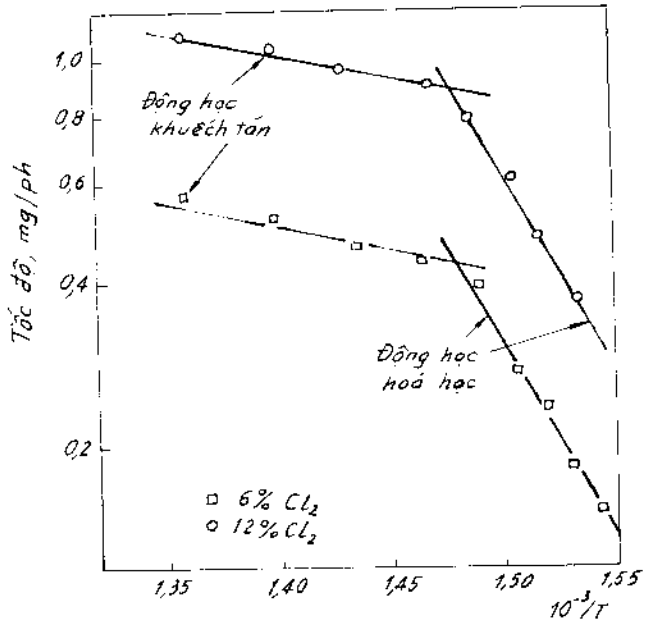
Khi clorua hóa silic có thể là điển hình của trường hợp này, như trên hình 7.30 (số liệu của Landsberg và Block).



Hình 7.29. Ảnh hưởng của áp suất riêng phần đến tốc độ phản ứng:

$Si_{(r)} + 2\ F_{2\,(k)} \rightarrow SiF_{4\,(k)}$

ở các nhiệt độ khác nhau



Hình 7.30. Đồ thị Arenius khi clorua hóa silic tấm trong hỗn hợp khí clo - argon.

7.2.4. PHẢN ỨNG KHÍ (1) → RẮN + KHÍ (2)

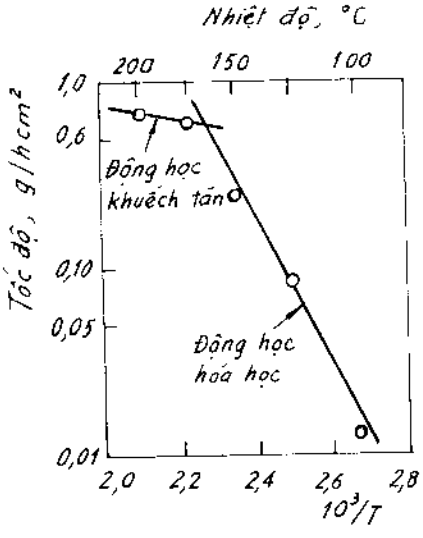
Các phản ứng quan trọng nhất của kiểu này là phân hóa hơi cacbonyl kim loại, $Me(CO)_n$, để được kim loại (Me) ở dạng bột và khí CO.

Ví dụ, phân hóa cacbonyl niken:

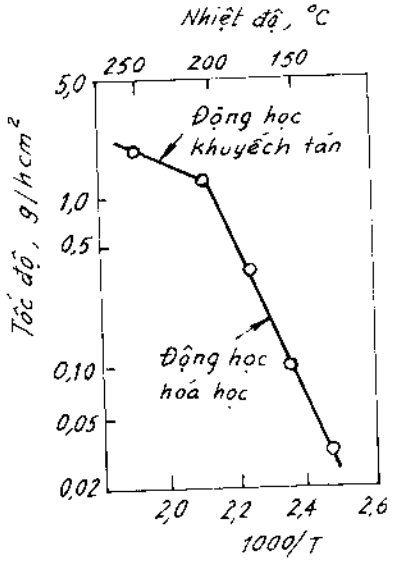
$$Ni(CO)_{4\,(k)} \rightarrow Ni_{(r)} + 4\ CO_{(k)}$$

Quá trình phân hóa cacbonyl có đặc điểm là chuyển từ động học hóa học ở nhiệt độ thấp sang động học khuếch tán ở nhiệt độ cao (xem hình 7.31).

Các quá trình phân hóa của cacbonyl sắt $Fe(CO)_5$ cũng có quy luật tương tự (xem hình 7.32).

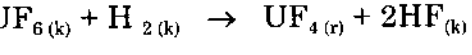


Hình 7.31. Đồ thị Arenius phân hóa cacbonyl niken.



Hình 7.32. Đồ thị Arenius phân hóa cacbonyl sắt.

Trường hợp hoàn nguyên UF_6 bằng H_2 cũng thuộc loại này.



$$UF_{6\,(k)} + H_{2\,(k)} \rightarrow UF_{4\,(r)} + 2HF_{(k)}$$

Phản ứng xẩy ra ở 600°C.

7.2.5. PHẢN ỨNG RẮN (1) + KHÍ → RẮN (2)

Bảng 7.21 nêu lên các ví dụ về loại phản ứng này.

Phản ứng ôxi hóa kim loại thuộc kiểu phản ứng này, rất được chú ý.

Phản ứng giữa kim loại và khí mang bản chất điện hóa.

Khí phản ứng hình thành catôt, còn kim loại tạo nên anôt (xem hình 7.33).

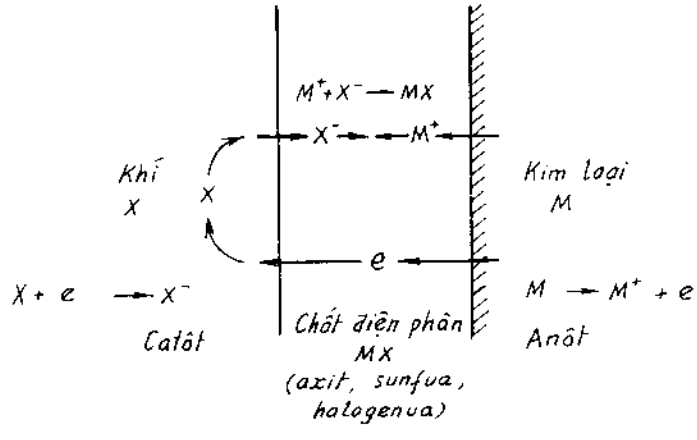
Các lớp ôxit, sunfua, halogenua có vai trò như một chất điện phân.

Các cation, anion cũng như các điện tử có khả năng khuếch tán qua lớp này.

Quá trình bắt đầu bởi sự hấp phụ hóa học trên bề mặt chất rắn.

Bảng 7.21. **Ví dụ các phản ứng kiểu Rắn (1) + Khí → Rắn (2)**

Phản ứng	Ví dụ
Ôxi hóa kim loại	$nMe + m/2\ O_2 \rightarrow Me_nO_m$
Phản ứng của ôxit kim loại với ôxi	$3\ UO_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow U_3O_7$
	$3\ UO_2 + O_2 \rightarrow U_3O_8$
Phản ứng của ôxit kim loại với SO_3	$2\ Fe_2O_4 + 1/2\ O_2 \rightarrow 3\ Fe_2O_3$
Ôxi hóa sunfua thành sunfat	$CoO + SO_3 \rightarrow CoSO_4$
Hyđrat hóa ôxit,...	$MeS + 2O_2 \rightarrow MeSO_4$
	$MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2$
	$K_2CO_3 + 3/2\ H_2O \rightarrow K_2CO_3 . 3/2\ H_2O$
Tạo ra hyđrua kim loại	$Me + x/2\ H_2 \rightarrow MeH_x$
Tạo ra clorua phức	$2\ KCl + TiCl_4 \rightarrow K_2TiCl_6$
Amôn hóa fôtfat	$NH_4H_2PO_4 + NH_3 \rightarrow (NH_4)_2HPO_4$
	$KH_2PO_4 + NH_3 \rightarrow KNH_4 . HPO_4$
	$NaH_2PO_4 + NH_3 \rightarrow NaNH_4 . HPO_4$



Hình 7.33. Bản chất điện hóa của phản ứng giữa kim loại và khí.

Động học của phản ứng này phụ thuộc vào sản phẩm rắn xốp hay không xốp.

- Nếu là xốp, pha rắn không gây trở ngại cho khuếch tán

• Trường hợp tấm phẳng:

Tốc độ = const

• Trường hợp dạng cầu (bột ở dạng cầu, lập phương, hoặc hình trụ mà đường kính bằng chiều cao)

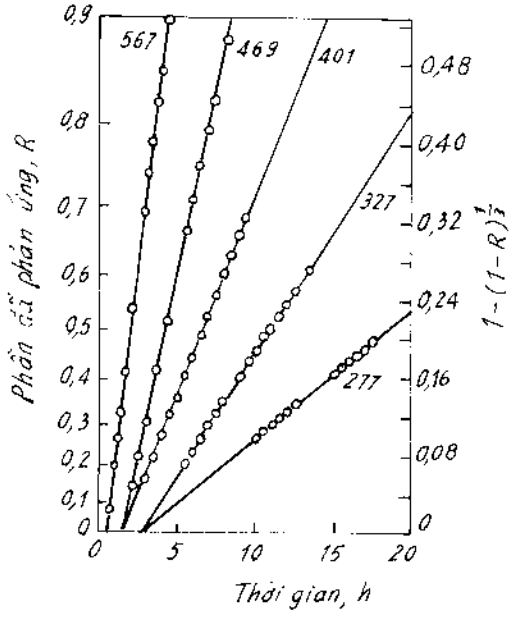
$$\text{Tốc độ} = \frac{dW}{dt} = k''A = k'W^{2/3}$$

hoặc viết dưới dạng phần đã phản ứng R:

$$1-(1-R)^{\frac{1}{3}} = kt \qquad (1)$$

- Nếu là không xốp, bước khuếch tán qua lớp sản phẩm rắn là bước quyết định, về mặt động học theo cách tính toán đã trình bày ở những chương trước.

Hình 7.34 nêu ví dụ về giá trị hiệu lực của phương trình (1) đối với quá trình hydrat hóa ôxit magie bằng hơi nước:



Hình 7.34. Động học phản ứng $MgO_{(r)} + H_2O_{(k)} \rightarrow Mg(OH)_{2(r)}$ ở 98°C. Con số trên hình vẽ là áp suất hơi nước p_{H_2O}, mm cột nước.

$$MgO_{(r)} + H_2O_{(k)} \rightarrow Mg(OH)_{2\,(r)}$$

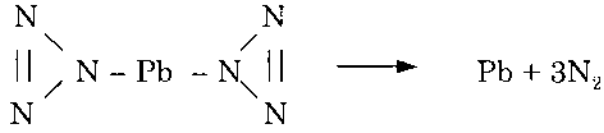
Lưu ý rằng $Mg(OH)_2$ ở dạng xốp.

7.2.6. PHẢN ỨNG RẮN (1) → RẮN (2) + KHÍ

Phản ứng kiểu này xẩy ra khi có ứng dụng nhiệt. Có thể chia thành hai nhóm.

• *Quá trình phát nhiệt*

Các ví dụ điển hình là phân hóa axit (MN_3), ví dụ azit chì:



và phân hóa đicromat amôn:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \longrightarrow Cr_2O_3 + N_2 + 4\ H_2O$$

• *Quá trình thu nhiệt*

Ví dụ điển hình là các phản ứng khử nước hydrat, khử nước kết tinh (hydroxil), phân hóa cacbonat, phân hóa sunfua, phân hóa hyđrua kim loại, phân hóa sunfat như nêu ở bảng 7.22.

Có thể thấy rằng các phản ứng phân hóa liên quan đến quá trình luyện kim đều là phản ứng thu nhiệt, trừ trường hợp phản ứng phân hóa $FeCO_3$ trong khí trơ là quá trình phát nhiệt. Đây là phản ứng phức hợp, bao gồm nhiều phản ứng thứ sinh (xem hình 7.35).

Bước đầu tiên là quá trình thu nhiệt:

$$FeCO_3 \rightarrow FeO + CO_2$$

Lớp ôxit sắt (II) được hình thành tiếp xúc với khí CO_2 dẫn tới phản ứng phát nhiệt sau:

$$3\ FeO + CO_2 \rightarrow Fe_3O_4 + CO$$

Phản ứng tổng là phát nhiệt

$$3\ FeCO_3 \rightarrow Fe_3O_4 + 2CO_2 + CO$$

với $\Delta H = -43$ kcal.

Monoxit cacbon (CO) được hình thành lại có thể hoàn nguyên FeO tạo thành sắt kim loại:

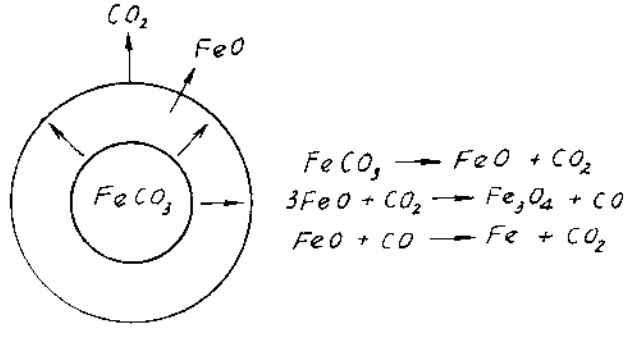
$$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$$

***Bảng 7.22.* Các ví dụ phản ứng phân hóa Rắn (1) → Rắn (2) + Khí tuân theo luật động học $1-(1-R)^{\frac{1}{3}} = kt$**

Loại	Phản ứng	Năng lượng hoạt hóa kcal/mol	Khoảng nhiệt độ, °C
Khử nước hyđrat	$K_2CO_3 . 3/2\ H_2O \rightarrow K_2CO_3 + 3/2\ H_2O$	13,5	-
Khử nước hyđroxil	$2\ Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$ $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ (caolin) $\rightarrow Al_2O_3 + 2SiO_2 + 2H_2O$	-	600 - 730

Tiếp bảng 7.22

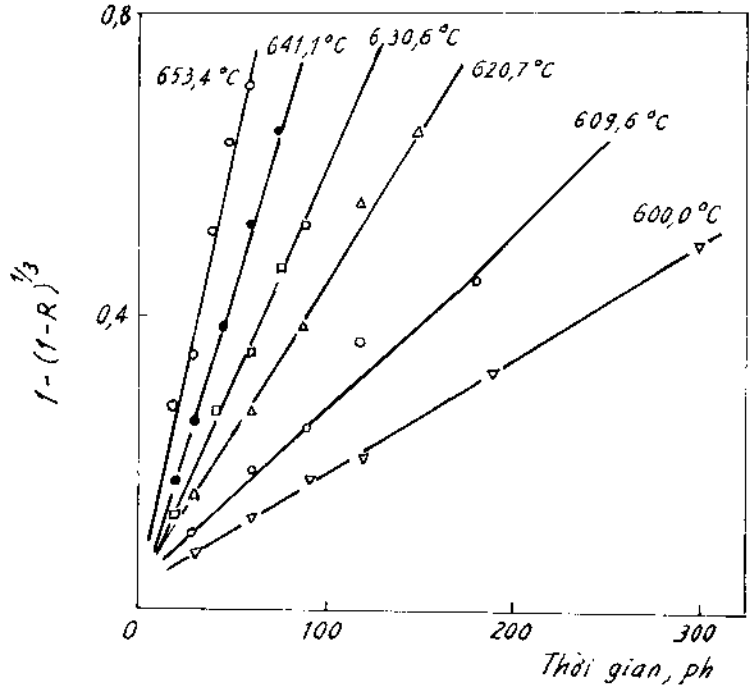
Loại	Phản ứng	Năng lượng hoạt hóa kcal/mol	Khoảng nhiệt độ, °C
Phân hóa sunfua	$FeS_2 \rightarrow FeS + S$		
	Viên nén, trong argon	67,0	600 - 653
	Bột, trong chân không	26,8	486 - 578
	$2\,CuS \rightarrow Cu_2S + S$	59,8	310 - 338
Phân hóa cacbonat	$Ag_2CO_3 \rightarrow Ag_2O + CO_2$	≈ 23	147 - 225
	$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$	40	950
		20	1200
	$CdCO_3 \rightarrow CdO + CO_2$	32,7 - 54,6	270 - 330
	$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$	≈ 50	480 ~ 540
	$MnCO_3 \rightarrow MnO + CO_2$ (trong argon)	-	410 - 600
	$PbCO_3 \rightarrow PbO + CO_2$	-	237 - 313
	$2\,PbCO_3 \rightarrow PbO.PbCO_3 + CO_2$	25,1	190 - 400
Phân hóa sunfat	$Al_2(SO_4)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3\,SO_3$		
	$Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3\,SO_3$	64,0	650 - 950
	$MgSO_4 \rightarrow MgO + SO_3$	19,9	700 - 850
	$Me_2(SO_4)_3 \rightarrow (MeO)_2SO_4 + 2SO_2 + O_2$	74,5	920 - 1080
	Me - kim loại đất hiếm		
	$NiSO_4 \rightarrow NiO + SO_3$ (chân không) (viên nén)	27,3	600 - 800
Phân hóa clorua phức	$(NH_4)_2PtCl_6 \rightarrow Pt + 2NH_4Cl + 2Cl_2$	-	1000
	$3\,[Pd(NH_3)_2]Cl_2 \rightarrow 3Pd + 4NH_4Cl + 2HCl + N_2$	-	1000
Phân hóa hyđrua	$UH_3 \rightarrow U + \frac{3}{2} H_2$	-	430



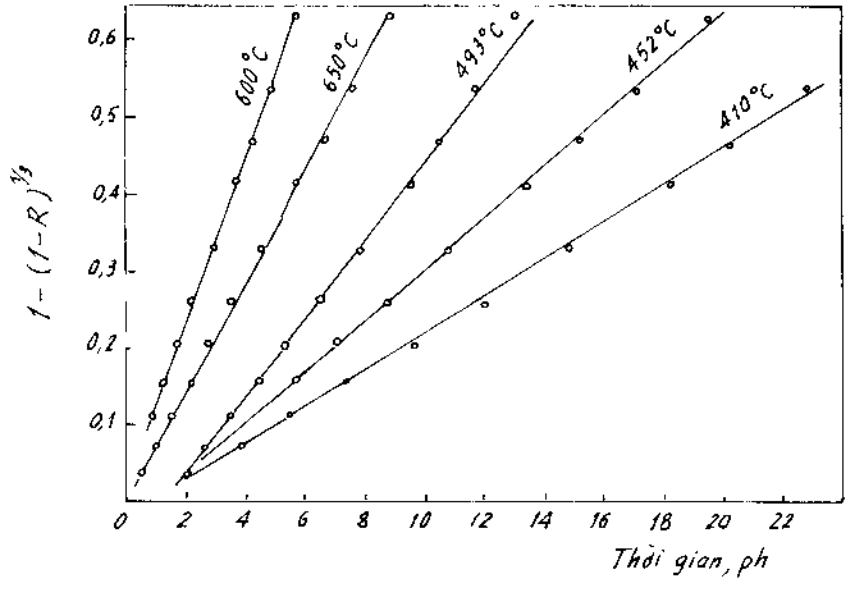
Hình 7.35. Sơ đồ phân hóa $FeCO_3$.

Các hình 7.36 đến 7.39 nêu lên quy luật động học khi phân hóa một số chất rắn nêu ở bảng 7.22. Có thể thấy, chúng đều tuân theo phương trình sau:

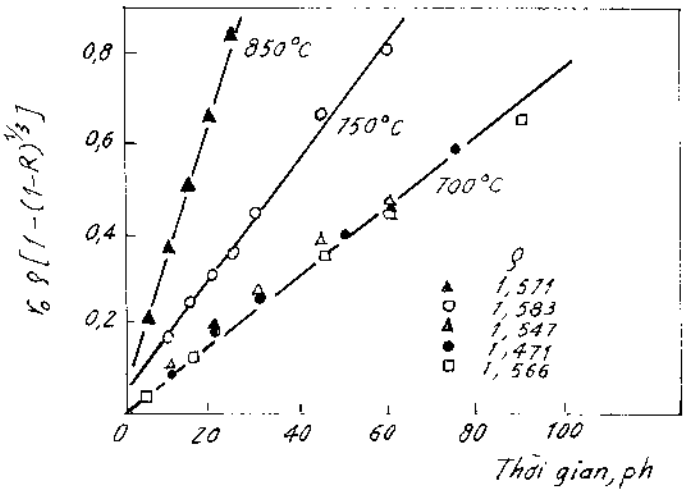
$$1 - (1 - R)^{1/3} = kt$$



Hình 7.36. Phân ly nhiệt của pyrit dạng viên.



Hình 7.37. Phân ly nhiệt bột $MnCO_3$ trong nitơ.



Hình 7.38. Phân ly nhiệt sunfat sắt (III).

• *Ảnh hưởng của nhiệt độ*

Đối với phản ứng Rắn (1) → Rắn (2) + Khí, khi tăng nhiệt độ sẽ có ảnh hưởng đối lại nhau.

- Tốc độ phân hóa tăng do tăng diện tích bề mặt.

- Tốc độ thiêu kết tăng từ đó giảm độ xốp.

Kết quả là, khi tăng nhiệt độ, lúc đầu diện tích bề mặt tăng, sau đó diện tích bề mặt giảm (hình 7.39). Do đó, nếu muốn có sản phẩm có diện tích bề mặt lớn thì phải chọn nhiệt độ phân hóa thích hợp, ví dụ, sản phẩm Al_2O_3 với tính hấp phụ cao khi phân hóa $Al(OH)_3$. Nhưng khi Al_2O_3 hoặc MgO làm vật liệu chịu lửa thì phải phân hóa $Al(OH)_3$ và $Mg(OH)_2$ hoặc $MgCO_3$ ở nhiệt độ cao để được sản phẩm có độ xốp nhỏ nhất.

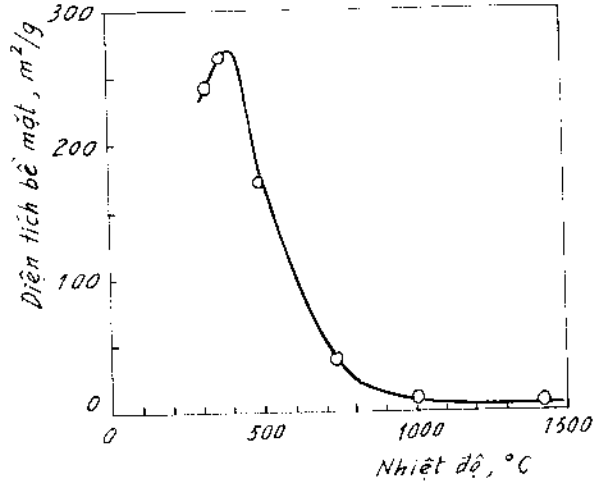
Đối với phản ứng loại này, có hai vấn đề cần lưu ý là tạo ra sản phẩm trung gian và các phản ứng phụ.

• *Tạo ra sản phẩm trung gian*

Nhiều phản ứng phân hủy xảy ra theo các bước, như sau:

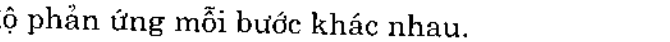
$$R(1) \rightarrow R + K$$

$$R \rightarrow R(2) + K$$

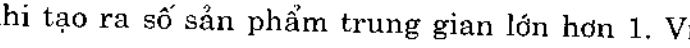


Hình 7.39. Thay đổi diện tích bề mặt khi nung $Mg(OH)_2$.

Khi nung một số sunfat, cacbonat sẽ tạo thành muối ôxit. Ví dụ đối với sunfat đồng, khi nung sẽ phân hóa theo các phản ứng:



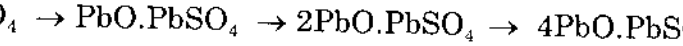
$$2\ CuSO_{4\,(r)} \rightarrow CuO.CuSO_{4\,(r)} + SO_{3\,(k)}$$



$$CuO.CuSO_{4\,(r)} \rightarrow 2\ CuO_{(r)} + SO_{3\,(k)}$$

Tốc độ phản ứng mỗi bước khác nhau.

Có khi tạo ra số sản phẩm trung gian lớn hơn 1. Ví dụ, phân hóa sunfat chì:



$$PbSO_4 \rightarrow PbO.PbSO_4 \rightarrow 2PbO.PbSO_4 \rightarrow 4PbO.PbSO_4 \rightarrow PbO$$

Các sản phẩm trung gian làm chệch hướng quy luật động học đơn giản.

• *Các phản ứng phụ*

Các phản ứng phụ gây phức tạp cho quá trình.

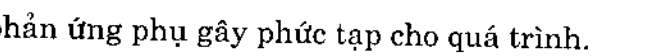
Dưới đây nêu lên một số phản ứng phụ thường gặp.

• Hình thành pha lỏng

Ví dụ, khi phân hóa $CdSO_4$, sẽ gặp pha lỏng ở 1010°C, đó là cùng tinh chứa 25% oxit sunfat $2CdO.CdSO_4$.

• Phản ứng của các sản phẩm phản ứng

Ví dụ, phân hóa $FeCO_3$, CO_2 sẽ phản ứng với FeO theo phương trình:



$$3\ FeO + CO_2 \rightarrow Fe_3O_4 + CO$$

• Kết tinh lại của sản phẩm rắn các phản ứng.

Phần lớn sản phẩm rắn của phản ứng phân hóa ở dạng xốp. Nhưng, những biến đổi vật lý có thể xảy ra, đặc biệt ở nhiệt độ cao, dẫn đến biến đổi quy luật động học của quá trình. Điều này được phát hiện khi phân hóa $CaCO_3$ và $MgCO_3$ ở nhiệt độ cao.

7.2.7. PHẢN ỨNG RẮN (1) + KHÍ (1) → RẮN (2) + KHÍ (2)

Loại phản ứng này phụ thuộc nhiều vào bản chất sản phẩm rắn của phản ứng và thể hiện rõ ở phương trình tốc độ.

7.2.7.1. Phương trình tốc độ

a) Sản phẩm phản ứng xốp

Trong trường hợp này, quá trình thuộc loại động học hóa học ở mặt phân cách:

$$\frac{dW}{dt} = k''A = k'W^{2/3}$$

hoặc viết dưới dạng phần đã phản ứng R:

$$1 - (1 - R)^{1/3} = kt$$

Bảng 7.23 nêu lên hàng loạt ví dụ về kiểu động học này.

Bảng 7.23. **Các ví dụ về phản ứng kiểu Rắn (1) + Khí (1) → Rắn (2) + Khí (2) tuân theo phương trình $1-(1-R)^{1/3} = kt$**

Loại	Phản ứng	Năng lượng hoạt hóa, kcal/mol	Khoảng nhiệt độ, °C
Hoàn nguyên ôxit	$Fe_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 2Fe + 3H_2O$	15	400 - 1050
	$3Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2$	14,15	380 - 450
	$Fe_3O_4 + 2CO \rightarrow 3Fe + 2CO_2$	-	950
	$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$	13,9	980 - 1165
	$MoO_3 + H_2 \rightarrow MoO_2 + H_2O$	17,6	350 - 600
	NiO (đơn tinh) + $H_2 \rightarrow$ Ni + H_2O	≈ 30	220 - 290
	NiO (bột) + $H_2 \rightarrow$ Ni + H_2O	25,5	221 - 268
	$SnO_2 + 2CO \rightarrow Sn + 2CO_2$	26 - 42	500 - 1100
	$U_3O_8 + 2H_2 \rightarrow 3UO_2 + 2H_2O$	-	-
	$WO_2 + 2H_2 \rightarrow W + 2H_2O$	23,3	642 - 790
	$ZnO + H_2 \rightarrow Zn + H_2O$	22,6	660 - 780
Hoàn nguyên halogenua	$FeCl_2 + H_2 \rightarrow Zn + 2HCl$	19,9	421 - 583
Hoàn nguyên sunfua	$Co_9S_8 + 8H_2 \rightarrow 8H_2S + 9Co$	24,5	600 - 717
	$FeS_2 + H_2 \rightarrow FeS + H_2S$	30	450 - 495
Ôxi hóa sunfua	$NiS_2 + O_2 \rightarrow NiS + SO_2$	32	280 - 370
Phản ứng hỗn hợp	3/2 NiO + $ClF_3 \rightarrow$ 3/2 NiF_2 + 1/2 Cl_2 + 3/4 O_2	19,6	25 - 180
	2 TaC + 9/2 $O_2 \rightarrow Ta_2O_5 + 2CO_2$	55 - 108	670 - 825
	$ZrC + 2O_2 \rightarrow ZrO_2 + CO_2$	46	450 - 580
	3 Ni + 2CO $\rightarrow Ni_3C + CO_2$	35	> 290

b) Sản phẩm phản ứng không xốp

Trong trường hợp này quá trình thuộc loại động học khuếch tán và áp dụng phương trình:

$$1 - 2/3\ R - (1 - R)^{2/3} = kt$$

Bảng 7.24 nêu lên một ví dụ áp dụng phương trình này.

Bảng 7.24. **Phản ứng kiểu Rắn (1) + Khí (1) → Rắn (2) + Khí (2) với các phương trình động học khác nhau**

Phản ứng	Năng lượng hoạt hóa, kcal/mol	Khoảng nhiệt độ, °C
Phương trình động học: $1 - 2/3\ R - (1 - R)^{2/3} = kt$		
$CuO + F_2 \rightarrow CuF_2 + 1/2\ O_2$	16,3	82 - 151
Phương trình động học: $\frac{k}{6}\left[3 - 2R - 3\left(1 - R\right)^{2/3}\right] + \frac{\mathcal{D}}{r_0}\left[1 - \left(1 - R\right)^{1/3}\right] = \frac{k\mathcal{D}P}{r_0^2}\ t$		
$Fe_2O_3 + 3\ H_2 \rightarrow 2\ Fe + 3\ H_2O$		
Quặng hematit	-	800
Quặng taconit	-	750
$3\ Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2\ Fe_3O_4 + H_2O$	-	960
Fe_2O_3 (quặng) + 3 CO $\rightarrow 2Fe + 3\ CO_2$	-	760 - 871
$Fe_3O_4 + 4\ H_2 \rightarrow 3\ Fe + 4\ H_2O$	-	700
Fe_3O_4 (quặng) + CO $\rightarrow 3\ FeO + CO_2$	-	850
Phương trình động học: $\ln \frac{R}{1 - R} = kt$		
$CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$	13,5	148 - 190
$Cu_2O + H_2 \rightarrow 2\ Cu + H_2O$	16,8	85 - 145
Phương trình động học: $R = kt$		
$Cr_2O_3 + 3\ H_2 \rightarrow 2\ Cr + 3\ H_2O$	29,6	1130 - 1490
$MoO_2 + 2\ H_2 \rightarrow Mo + 2\ H_2O$	27,4	600 - 850
UO_3 (vô định hình) + $H_2 \rightarrow UO_2 + H_2O$	32	404 - 519

c) Sản phẩm phản ứng không xốp và tốc độ của khuếch tán bằng tốc độ của phản ứng hóa học ở mặt phân cách.

Trường hợp này áp dụng phương trình sau:

$$\frac{k}{6}\left[3-2R-3\left(1-R\right)^{2/3}\right]+\frac{D}{r_0}\left[1-\left(1-R\right)^{1/3}\right]=\frac{kDP}{r_0^2\,\rho}\,t$$

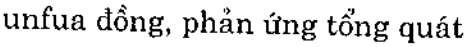
Bảng 7.24 nêu lên một số ví dụ áp dụng phương trình này. Bảng 7.24 cũng nêu một số quy luật động học không phù hợp với các phương trình đã nghiên cứu ở các phần trên.

7.2.7.2. Các phản ứng phụ

Các phản ứng phụ trong quá trình này là hình thành hợp chất trung gian và tạo ra pha lỏng.

a/ Hình thành hợp chất trung gian

Ví dụ, khi ôxi hóa sunfua đồng, phản ứng tổng quát như sau:



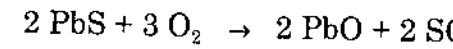
$$CuS + 3/2\ O_2 \rightarrow CuO + SO_2$$

Trên thực tế, phức tạp hơn. Người ta cho rằng xẩy ra theo sơ đồ sau:

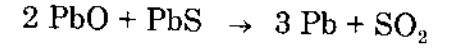
$$CuS \rightarrow CuSO_4 \rightarrow CuO.CuSO_4 \rightarrow CuO$$

b/ Tạo pha lỏng

Ví dụ, ôxi hóa sunfua chì, pha lỏng là chì kim loại được hình thành như sau:



$$2\ PbS + 3\ O_2 \rightarrow 2\ PbO + 2\ SO_2$$



$$2\ PbO + PbS \rightarrow 3\ Pb + SO_2$$

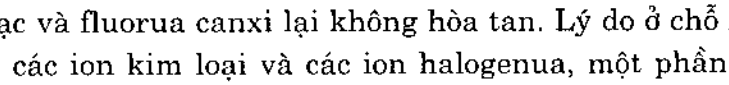
7.3. CÁC PHẢN ỨNG RẮN — LỎNG

Các phản ứng rắn – lỏng bao gồm việc hòa tan pha rắn vào dung dịch nước. Đó là cơ sở của quá trình tách trong thủy luyện. Các phản ứng này phụ thuộc trước hết vào bản chất của pha rắn, liên kết ở dạng ion, cộng hóa trị hay kim loại. Vì vậy quá trình hòa tách có thể mang tính chất khác nhau: vật lý, hóa học, điện hóa,...

7.3.1. QUÁ TRÌNH VẬT LÝ

7.3.1.1. Nhiệt hòa tan

Phản ứng thuộc loại này là hòa tan muối trong nước, ví dụ, hòa tan NaCl trong nước, có thể diễn tả bởi phương trình:



$$NaCl_{(r)} + (n + m)\ H_2O \rightarrow Na(H_2O)_n^+ + Cl(H_2O)_m^-$$

Việc kết tinh là quá trình ngược lại.

Nói chung, các muối có mạng tinh thể ion hòa tan trong nước, trong khi đó, các hợp chất có liên kết cộng hóa trị thì không hòa tan. Vì thế, tất cả các loại nitrat, phần lớn muối halogenua và sunfat thì hòa tan trong nước, còn các loại sunfua, oxit, silicar và fôtfat thì không hòa tan (trừ các hợp chất kiềm, chúng kết tinh ở dạng ion). Trong khi clorua natri và clorua canxi hòa tan trong nước, clorua bạc và fluorua canxi lại không hòa tan. Lý do ở chỗ AgCl và CaF_2 có liên kết giữa các ion kim loại và các ion halogenua, một phần ở dạng liên kết ion, một phần ở dạng đồng hóa trị.

Việc hòa tan muối trong nước là do kết quả của hai tác động trái ngược nhau:

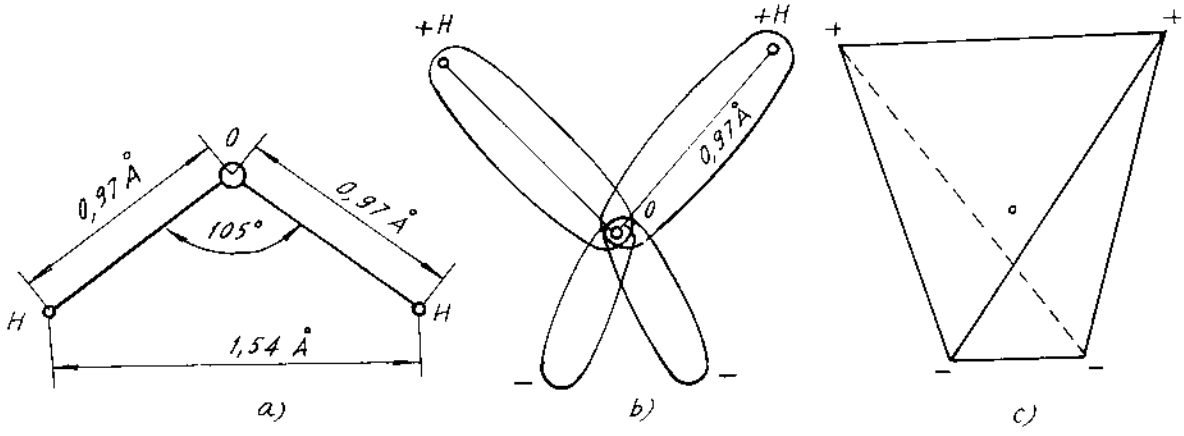
- Công chống lại lực tĩnh điện giữa các ion trong mạng tinh thể, liên quan tới năng lượng mạng;

- Việc hyđrat hóa các ion trong mạng tinh thể. Các ion trong mạng tinh thể cùng với các phân tử nước tạo ra các ion hyđrat hóa do bản chất phân cực của các phân tử nước.

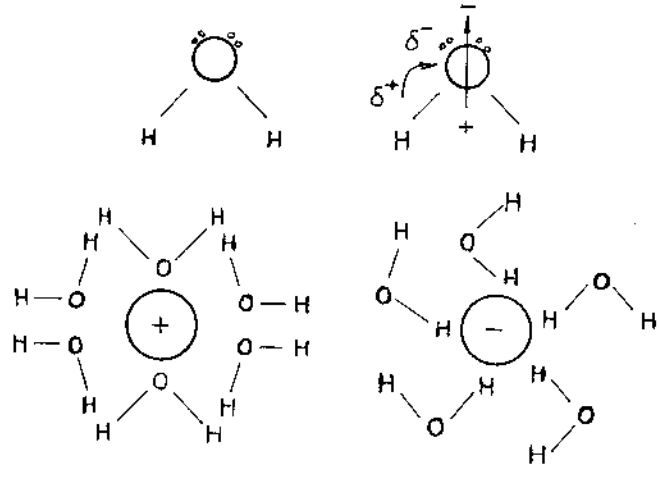
Cấu tạo của phân tử nước là một hình tam giác cân, đỉnh là hạt nhân nguyên tử ôxi, ở hai góc của đáy là hai proton, góc liên kết H–O–H bằng 105°03' (hình 7.40a), khoảng cách hạt nhân của hai nguyên tử ôxi và hyđro là 0,97 Å.

Đám mây điện tử trong phân tử nước hình thành do sự phối hợp của năm cặp điện tử của các nguyên tử ôxi và hyđro (hình 7.40b). Như vậy, trong phân tử nước có bốn cực điện tích: hai cực âm tương ứng với các cặp điện tử dư của ôxi, và hai cực dương tương ứng với hai nhân nguyên tử hyđro có mật độ điện tử thấp. Có thể hình dung các cực điện tích đó phân bố ở bốn đỉnh của một tứ diện bóp méo (hình 7.40c).

Do sự phân bố điện tích đối xứng như vậy, phân tử nước biểu hiện tính phân cực rõ ràng; nó là một lưỡng cực có mômen lưỡng cực cao: 1,87 đêbai. Với độ phân cực lớn, nước có khả năng hòa tan và hyđrat hóa nhiều chất. Hình 7.41 nêu sơ đồ hyđrat hóa của các ion khi hòa tan các tinh thể có liên kết ion trong nước.



Hình 7.40. Cấu tạo của phân tử nước:
a - góc giữa các liên kết O–H;
b - cấu trúc đám mây điện tử;
c - sự phân bố các cực điện tích.



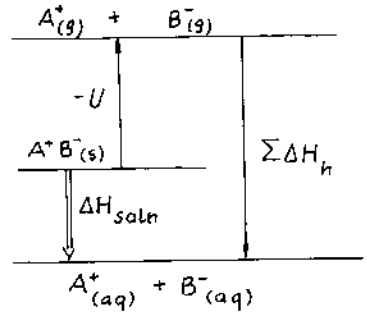
Hình 7.41. Hyđrat hóa các ion khi hòa tan các tinh thể có cấu trúc ion trong dung dịch nước.

Để tính năng lượng hòa tan (ΔH_{ht}) có thể hình dung việc hòa tan của chất rắn liên kết ion gồm hai bước (xem sơ đồ, hình 7.42).

Bước 1: Thăng hoa chất rắn, tạo ra các ion khí tự do. Đối với quá trình này cần năng lượng mạng U, với dấu âm.

- *Bước 2*: Hydrat hóa các ion khí này, tạo thành các ion hydrat hóa trong dung dịch, kèm theo năng lượng hydrat hóa ($\Sigma\Delta H_h$), bằng tổng năng lượng hydrat hóa của cation và anion:

$$\sum \Delta H_h = \Delta H_{h.A^+} + \Delta H_{h.B^-}$$



Hình 7.42. Giản đồ entanpi khi hòa tan tinh thể ion.

Do đó, nhiệt hòa tan (ΔH_{ht}) tính như sau):

$$\Delta H_{ht} = \Sigma\Delta H_h - U$$

Đa số các trường hợp muối hòa tan trong nước hấp thụ nhiệt.

Có một số ít trường hợp, muối hòa tan trong nước kèm theo phát nhiệt.

Mối quan hệ về năng lượng giữa nhiệt hòa tan, năng lượng mạng và năng lượng hydrat hóa của quá trình hòa tan một muối cụ thể thường được thể hiện bằng chu kỳ Born - Haber.

7.3.1.2. Ảnh hưởng của một số nhân tố đến độ hòa tan của chất rắn trong dung dịch nước

• *Ảnh hưởng của nhiệt độ*

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ hòa tan của muối trong nước nêu ở phương trình Van't Hoff:

$$\lg \frac{S_2}{S_1} = \frac{\Delta H}{2{,}303}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right)$$

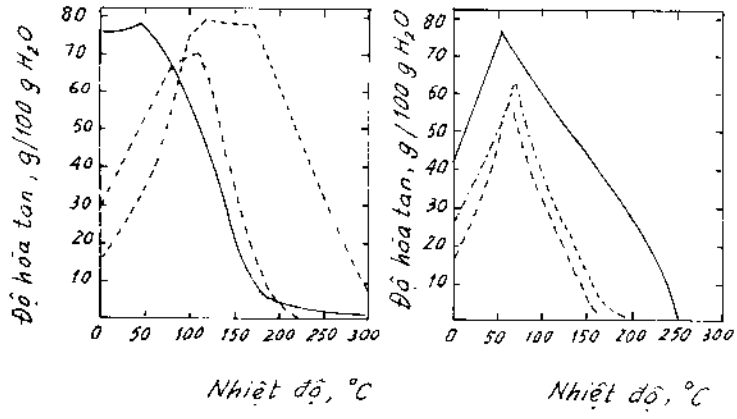
trong đó: S_1, S_2 - độ hòa tan ở các nhiệt độ T_1, T_2 tương ứng;

ΔH - nhiệt hòa tan.

Từ đó, theo nguyên lý Le Chatelier, nếu quá trình thu nhiệt thì độ hòa tan tăng khi tăng nhiệt độ, nếu quá trình là phát nhiệt thì độ hòa tan giảm khi nhiệt độ tăng.

Độ hòa tan của phần lớn các muối trong nước tăng khi nhiệt độ tăng tới 120 – 150°C, và sau đó sẽ giảm nếu tiếp tục tăng nhiệt độ, kết quả là dẫn đến kết tủa (hình 7.43). Lý do ở chỗ, khi nhiệt độ cao các phân tử nước bám vào ion

hydrat hóa dao động mạnh cho đến khi tách rời ra. Điều này dẫn đến kết quả là sự đến gần của anion tới cation và do đó kết tủa muối anhydric.



Hình 7.43. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ hòa tan của muối trong nước.

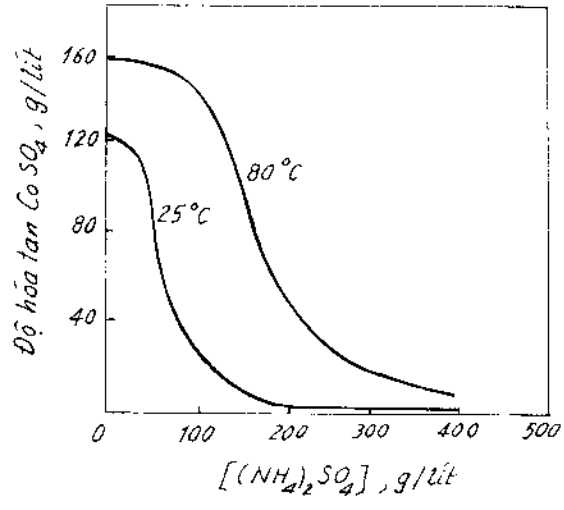
• *Ảnh hưởng của ion chung*

Giả sử có muối AB hòa tan trong dung dịch có ion B^- của muối khác. Trong trường hợp này độ hòa tan của muối AB sẽ giảm so với trong nước nguyên chất. Điều này được trình bày trên hình 7.44 đối với độ hòa tan của $CoSO_4$ trong dung dịch $(NH_4)_2SO_4$ ở khoảng 25 – 80°C.

Khi trong dung dịch có chung ion A^+ cũng có kết luận tương tự.

• *Ảnh hưởng của dung môi hữu cơ*

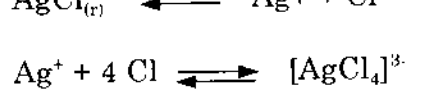
Cho thêm dung môi hữu cơ vào dung dịch nước sẽ hạ thấp độ hòa tan của chất tan bởi vì hằng số điện môi của môi trường sẽ giảm và điều này làm tăng lực hút giữa các ion. Ví dụ, khi thêm axêton (hằng số điện môi bằng 20) vào dung dịch sunfat sắt sẽ dẫn tới kết quả là kết tủa $FeSO_4.nH_2O$ do axêton có hằng số điện môi thấp hơn nước.



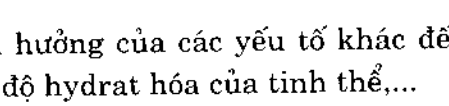
Hình 7.44. Ảnh hưởng của $(NH_4)_2SO_4$ đến độ hòa tan của $CoSO_4$ ở các nhiệt độ khác nhau.

• *Ảnh hưởng của việc tạo phức*

Trong một số trường hợp dư ion chung sẽ làm tăng đáng kể độ hòa tan của muối ít tan. Đó là do tạo thành ion phức. Ví dụ: hòa tan AgCl trong dung dịch HCl:



$$AgCl_{(r)} \rightleftharpoons Ag^{+} + Cl^{-}$$



$$Ag^{+} + 4\,Cl \rightleftharpoons [AgCl_4]^{3-}$$

Ngoài ra còn có ảnh hưởng của các yếu tố khác đến độ hòa tan của chất rắn, ví dụ dạng thù hình, độ hydrat hóa của tinh thể,...

7.3.1.3. Động học

Tốc độ hòa tan của pha rắn vào trong nước tuân theo phương trình:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{D}{\delta}\,\frac{A}{V}\,(C_s - C)$$

trong đó: C - nồng độ chất tan ở thời điểm t;

C_s - độ hòa tan của chất tan ở nhiệt độ thực nghiệm;

A - diện tích bề mặt của pha rắn;

V - thể tích dung dịch;

D - hệ số khuếch tán;

δ - chiều dày lớp biên Nernst.

Sau khi tích phân ta được phương trình sau:

$$2{,}303\,\lg\frac{C_s}{C_s - C} = \frac{DA}{\delta V}\,t$$

Năng lượng hoạt hóa của các quá trình kiểu này (quá trình vật lý) chỉ khoảng < 5 kcal/mol. Tốc độ của quá trình bị ảnh hưởng mạnh của việc khuấy trộn, vì khuấy trộn mạnh làm cho δ giảm.

7.3.2. QUÁ TRÌNH HÓA HỌC

Trong trường hợp này pha rắn tinh thể có thể ở một trong hai dạng sau:

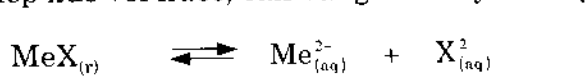
- Một phần liên kết ion và một phần liên kết cộng hóa trị, bao gồm các hợp chất ở dạng ôxit, hyđroxit, sunfua, sunfat, một số halogenua và cacbonat.

- Chủ yếu là liên kết cộng hóa trị, bao gồm chủ yếu là ôxit silic và silicat.

Các hợp chất này không hòa tan trong nước nhưng có thể hòa tan khi có một số chất phản ứng trong dung dịch.

7.3.2.1. Hòa tan chất rắn liên kết ion - cộng hóa trị

Vì các chất rắn kiểu này có đặc điểm là liên kết ion yếu cho nên năng lượng hydrat hóa không đủ để thắng nổi phần liên kết cộng hóa trị và phá vỡ cấu trúc tinh thể. Kết quả là, các chất rắn này chỉ tạo ra số lượng nhỏ các ion khi cho chúng vào nước. Như vậy, khi pha rắn tinh thể MeX, trong đó Me là kim loại hóa trị 2, tiếp xúc với nước, cân bằng sau đây sẽ được thiết lập:



$$MeX_{(r)} \rightleftharpoons Me^{2+}_{(aq)} + X^{2-}_{(aq)}$$

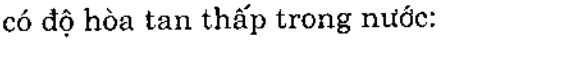
$$K = [Me^{2+}][X^{2-}]$$

Trị số hằng số cân bằng rất nhỏ. Cân bằng sẽ bị phá vỡ khi nồng độ của ion bất kỳ Me^{2+} hoặc X^{2-} giảm xuống, khi đó pha rắn sẽ đi vào dung dịch nhiều hơn để giữ cho giá trị K không đổi. Việc giảm một trong các loại ion này có thể thực hiện bằng các cách sau: dùng phản ứng trung hòa, tạo phức, dùng phản ứng thế, ôxi hóa,...

Dưới đây trình bày các phương thức này.

• *Trung hòa*

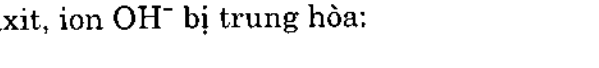
Ôxit và hydroxit không hòa tan trong nước nhưng hòa tan trong axit. Ví dụ, hydroxit nhôm có độ hòa tan thấp trong nước:



$$Al(OH)_{3(r)} \rightarrow Al^{3+}_{(aq)} + 3OH^{-}_{(aq)}$$

$$K_1 = [Al^{3+}][OH^-]^3 = 1{,}9.10^{-33}$$

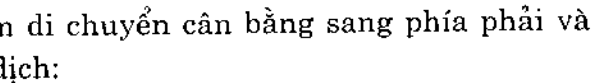
Khi có mặt axit, ion OH^- bị trung hòa:



$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

$$K_2 = \frac{1}{[H^+][OH^-]} = 1{,}0 \times 10^{14}$$

Điều này làm di chuyển cân bằng sang phía phải và nhiều hydroxit hơn chuyển vào dung dịch:

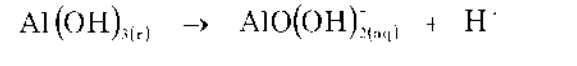


$$Al(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O$$

$$K = \frac{[Al^{3+}]}{[H^+]^3} = K_1.K_2^3 = 1{,}9.10^4$$

Thực tế chứng tỏ rằng phần lớn hyđroxit hòa tan trong nước.

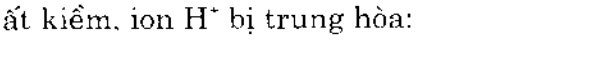
Hyđroxit nhôm thuộc loại hyđroxit lưỡng tính, nghĩa là, nó có thể có hành vi như một axit:



$$Al(OH)_{3(r)} \rightarrow AlO(OH)^-_{2(aq)} + H^+$$

$$K_1 = [AlO(OH)_2^-][H^+] = 4 \times 10^{-13}$$

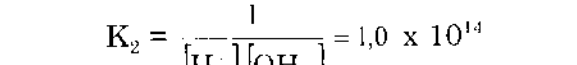
Khi có mặt chất kiềm, ion H^+ bị trung hòa:



$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

$$K_2 = \frac{1}{[H^+][OH^-]} = 1{,}0 \times 10^{14}$$

Cân bằng này được dịch chuyển sang phía phải và nhiều hyđroxit hơn hòa tan:



$$Al(OH)_{3(r)} + OH^- \rightarrow AlO(OH)^-_{2(aq)} + H_2O$$

$$K = \frac{[AlO(OH)_2^-]}{[OH^-]} = K_1.K_2 = 40$$

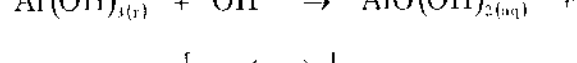
Như vậy, hyđroxit nhôm hòa tan cả trong axit lẫn trong kiềm.

Nhưng không phải tất cả các hyđroxit đều hòa tan trong kiềm.

Phần lớn các ôxit có hành vi tương tự như hydroxit ; trong nước chúng tạo thành bề mặt hyđroxit.

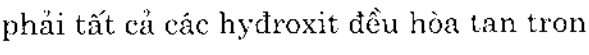
• *Tạo phức*

Ví dụ, hòa tan $PbSO_4$ trong dung dịch NaCl là trường hợp hòa tan do tạo phức. $PbSO_4$ có độ hòa tan thấp trong nước:



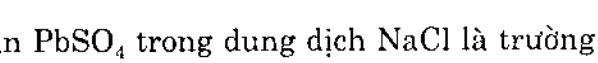
$$PbSO_{4(r)} \rightarrow Pb^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$$

Khi có mặt các ion clo, sẽ tạo thành các ion cloplombat:



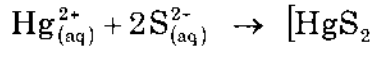
$$Pb^{2+} + 4Cl^- \rightarrow [PbCl_4]^{2-}$$

Điều này làm tăng đáng kể nồng độ ion Pb^{2+}, phá vỡ cân bằng của ion Pb^{2+} khi tiếp xúc với pha rắn, $PbSO_4$, làm cho pha rắn đi vào dung dịch nhiều hơn. Phản ứng tổng có thể được trình bày bởi phương trình:



$$PbSO_4 + 4\,Cl^- \rightarrow [PbCl_4]^{2-} + SO^{2-}_4$$

Việc hòa tan của HgS trong dung dịch Na_2S có thể được trình bày một cách tương tự:

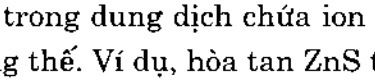


$$HgS_{(r)} \rightarrow Hg^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)}$$

$$Hg^{2+}_{(aq)} + 2S^{2-}_{(aq)} \rightarrow [HgS_2]^{2-}_{(aq)}$$

• *Thay thế*

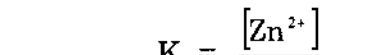
Việc hòa tan sunfua trong dung dịch chứa ion kim loại tạo ra sunfua kém hòa tan hơn là do phản ứng thế. Ví dụ, hòa tan ZnS trong dung dịch $CuSO_4$:



$$ZnS + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + CuS$$

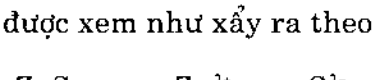
$$K = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

Phản ứng này có thể được xem như xẩy ra theo các bước sau:



$$ZnS_{(r)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)}$$

$$K_1 = [Zn^{2+}][S^{2-}]$$



$$S^{2-}_{(aq)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow CuS_{(r)}$$

$$K_2 = \frac{1}{[Cu^{2+}][S^{2-}]}$$

Từ các giá trị $K_1 = 1 \times 10^{-20}$

$K_2 = 0,125 \times 10^{45}$

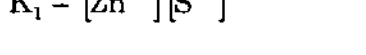
Ta có:

$$K = K_1.K_2 = 0,125.10^{25}$$

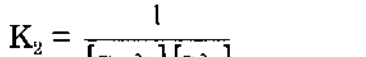
Từ đó, phản ứng hòa tan ZnS trong dung dịch chứa Cu^{2+} có thể xẩy ra.

• *Ôxi hóa*

Việc hòa tan sunfua trong nước bão hòa ôxi là ví dụ điển hình. Sunfua sắt hòa tan xem như kết quả của việc ôxi hóa ion sunfua tới sunfat.

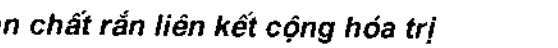


$$FeS_{(r)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)}$$



$$S^{2-} + 2O_2 \rightarrow SO_4^{2-}$$

Phản ứng tổng:



$$FeS_{(r)} + 2O_{2\,(aq)} \rightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-}$$

Trong phản ứng này ôxi chia phần điện tử với ion sunfua, khác với quá trình ôxi hóa khử, nơi xẩy ra trao đổi điện tử.

7.3.2.2. Hòa tan chất rắn liên kết cộng hóa trị

Liên kết cộng hóa trị, ví dụ, liên kết giữa silic và ôxi trong SiO_2 và trong silicat là các liên kết mạnh, không thể bị phá vỡ dễ dàng bởi dung dịch nước. Sự hiểu biết cấu trúc của pha rắn này là cần thiết cho sự hiểu biết về hành vi hòa tan của chúng.

Ô mạng cơ sở của silicat là tứ diện SiO_4^{4-}, nghĩa là, nguyên tử Si ở trung tâm của tứ diện chia phần điện tử với bốn nguyên tử ôxi nằm ở các đỉnh của tứ diện. Trong SiO_2, tất cả bốn nguyên tử ôxi trong tứ diện được chia phần với các tứ diện khác trong mạng không gian ba chiều. Điều này dẫn tới cấu trúc rất bền chắc. Trong silicat, tứ diện SiO_4^{4-} có thể bị chia phần các góc để hình thành các vòng, các chuỗi, các lá hoặc cấu trúc khung tương tự như SiO_2. Trong khung silicat, một số ion Si^{4+} được thay thế bằng các ion Al^{3+}. Để bù đắp sự thiếu hụt về điện tích, các ion kim loại kiềm và kiềm thổ được kết hợp chặt chẽ trong các khe hở giữa các tứ diện. Các ion này là không ổn định, chúng dễ bị khử khỏi pha rắn do trao đổi với các ion khác trong dung dịch, do axit, thậm chí do nước, nhưng mạng lưới silicat thì không.

Do liên kết Si–O là liên kết mạnh cho nên SiO_2 không hòa tan khi đun trong axit đậm đặc, trừ axit fluohydric do tạo ra SiF_4 bay hơi hoặc phản ứng với nước tạo thành H_2SiF_6. Silicat nhôm tác dụng chậm với axit đậm đặc nóng, do ion H^+ tác dụng với ôxi và hình thành các nhóm $Si(OH)_4$ tự do chuyển động. Nhưng các nhóm này không bền trong dung dịch axit nóng, chúng bị polime hóa và kết tủa ở dạng keo silic. Đôi khi tác dụng của axit bị dừng lại bởi vì liên kết Al–O bị vùi sâu trong cấu trúc và được che chắn bởi các nhóm Si–O làm cho các ion H^+ không thể đến gần. Các silicat ở dạng các vòng, các chuỗi và các lá dễ phản ứng hơn, bởi vì các ion kim loại, ví dụ liti trong spođumen, berili trong beril, đồng trong crisocol, magie trong serpentin, v.v..., không kết hợp chặt chẽ trong các tứ diện SiO_4. Chúng có thể bị hòa tan và rời khỏi khung silic. Tuy nhiên, trong nhiều trường hợp, xử lý nhiệt sơ bộ trước khi hòa tách là việc làm cần thiết, để khử hyđroxil, làm cho chất rắn trở nên xốp.

7.3.2.3. Động học

Tốc độ hòa tan chất rắn do phản ứng hóa học với chất phản ứng trong pha nước sẽ tăng khi tăng nồng độ chất phản ứng, ví dụ, $Al(OH)_3$ trong axit. Tuy nhiên, quá trình này có thể thuộc động học hóa học hoặc động học khuếch tán.

- Nếu tốc độ phản ứng trong khối dung dịch là nhanh thì quá trình phụ thuộc vào sự khuếch tán của các ion từ bề mặt tinh thể qua lớp biên.
- Nếu tốc độ phản ứng trong khối dung dịch là chậm thì quá trình thuộc động học hóa học và việc khuếch tán qua lớp biên không có vai trò quan trọng.

7.3.3. QUÁ TRÌNH ĐIỆN HÓA

7.3.3.1. Các đặc trưng chung

Quá trình này khác với quá trình nêu trên ở các nét riêng biệt sau:

- Pha rắn là vật dẫn, ví dụ, kim loại, hoặc một chất rắn có liên kết một phần ion và một phần cộng hóa trị, chúng có tính bán dẫn, ví dụ UO_2, ZnS hoặc $CuFeS_2$.
- Có sự trao đổi điện tử giữa pha rắn với chất phản ứng trong dung dịch hoặc ngược lại, nghĩa là quá trình bao gồm cặp ôxi hóa-khử. Các ion hoặc phân tử của dung dịch khuếch tán đơn giản qua lớp biên gặp bề mặt pha rắn nhận hoặc cho điện tử.
- Pha rắn hòa tan ở một số điểm ấn định trong khi việc trao đổi điện tử xẩy ra ở các chỗ khác, thường xa hơn.
- Các phản ứng ôxi hóa và hoàn nguyên xẩy ra đồng thời.
- Động học của các phản ứng này bị ảnh hưởng bởi khuyết tật mạng tinh thể, bởi sự có mặt của các tạp chất vết, chúng có thể tăng hoặc giảm độ dẫn điện của chất rắn.
- Tốc độ hòa tan được trình bày ở ba dạng khác nhau:
  - Tốc độ tăng khi tăng nồng độ chất phản ứng.
  - Tốc độ tăng khi tăng nồng độ chất phản ứng, sau đó không đổi.
  - Tốc độ tăng khi tăng nồng độ chất phản ứng, qua cực đại, sau đó giảm dần.

7.3.3.2. Các quá trình riêng biệt

a. Hòa tan kim loại

• *Hòa tan kim loại trong axit*

Trong trường hợp này, ion H^+ nhận điện tử ở một số vùng của kim loại và kim loại đi vào dung dịch ở vùng khác:

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$

$$Me \rightarrow Me^{n+} + ne$$

Thông thường, trong phản ứng này, có thể thấy hydro thoát ra ở một số vùng ấn định và kim loại cũng hòa tan tại các vùng ấn định, tạo thành các vết lõm. Do trong môi trường axit, các ion kim loại nằm lại trong dung dịch nghĩa là, không xẩy ra kết tủa, và tốc độ hòa tan tỷ lệ với nồng độ axit.

• *Hòa tan kim loại trong bazơ*

Hòa tan nhôm trong NaOH theo phản ứng tổng sau:

$$2Al + 2OH^- + 4H_2O \rightarrow 2[AlO(OH)_2]^- + 3H_2$$

Quá trình hòa tan này có thể xẩy ra theo cặp ôxi hóa - khử sau:

Phản ứng catôt: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

Phản ứng anôt: $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$

$$Al^{3+} + 4OH^- \rightarrow [AlO(OH)_2]^- + H_2O$$

Tốc độ hòa tan đi qua cực đại, liên quan tới nồng độ NaOH (sẽ được thảo luận sau).

• *Hòa tan kim loại với sự tạo phức*

Trong trường hợp này cation được giải phóng khỏi pha rắn bị giữ lại trong dung dịch nhờ tác nhân tạo phức. Hòa tan vàng trong dung dịch xianua có thể được kể là một ví dụ. Ở đây, ôxi hấp phụ trên bề mặt kim loại nhận điện tử

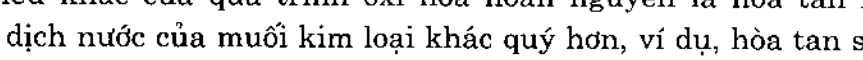
$$O_2 + 2H_2O + 2e \rightarrow 2OH^- + H_2O_2$$

Việc ôxi hóa kim loại sẽ tạo ra ion Au^+ sau đó tạo phức với ion CN^-:

$$Au \rightarrow Au^+ + e$$

$$Au^+ + 2CN^- \rightarrow [Au(CN)_2]^-$$

Phản ứng tổng:



$$2Au + 4\,CN^- + O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 2[Au(CN)_2]^- + 2OH^- + H_2O_2$$

• *Hòa tan kim loại do thay thế*

Một kiểu khác của quá trình ôxi hóa hoàn nguyên là hòa tan kim loại trong dung dịch nước của muối kim loại khác quý hơn, ví dụ, hòa tan sắt trong dung dịch sunfat đồng (hình 7.45).

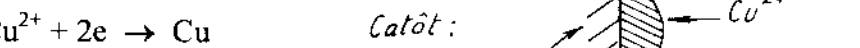
$$Fe + CuSO_4 \rightarrow Cu + FeSO_4$$

Phản ứng xẩy ra như sau:

Phản ứng catôt:

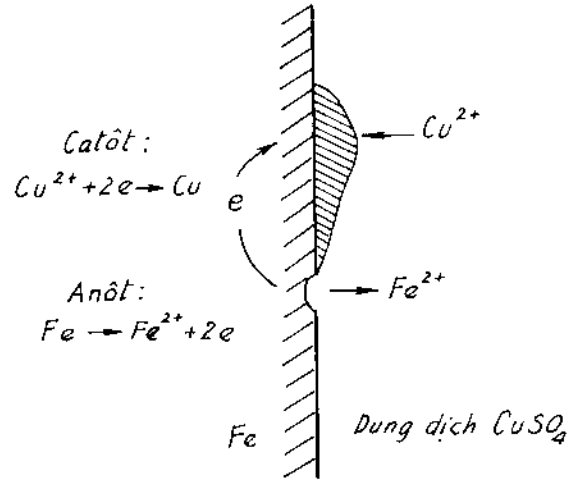
$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$$

Phản ứng anôt:

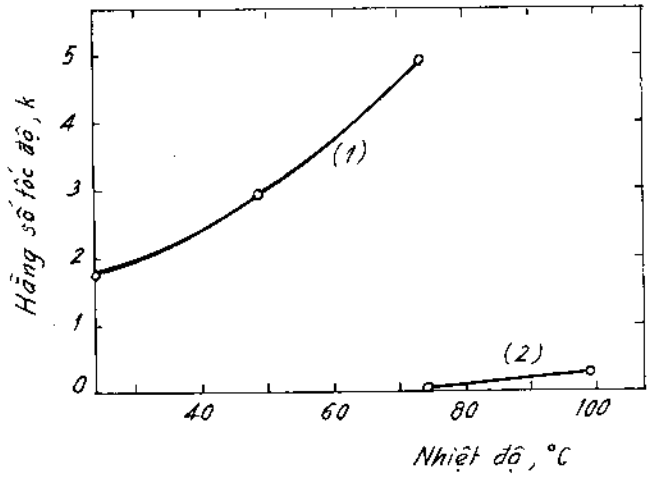


$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$$

Trong khi sắt thay thế đồng từ dung dịch, đồng có thể thay thế bạc. Trong trường hợp đầu đồng quý hơn sắt, trường hợp sau, bạc quý hơn đồng. Hyđro có thể thay thế đồng nhưng cần nhiệt độ và áp suất cao.



Hình 7.45. Sơ đồ giới thiệu phản ứng thế.



Hình 7.46. Kết tủa chì từ dung dịch bằng kẽm (1) và bằng sắt (2).

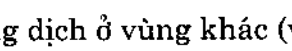
Một thông số quan trọng điều chỉnh động học của các phản ứng này là bản chất của kim loại kết tủa, là xốp hay bám chặt. Nếu hình thành màng bám chặt thì quá trình thuộc loại động học khuếch tán. Đó là trường hợp tốc độ kim loại kết tủa rất nhanh, các hạt kết tủa ra cực kỳ nhỏ và màng bám chặt có thể hình thành. Các ion kim loại phải khuếch tán qua màng này để tới bề mặt của kim loại. Tốc độ phụ thuộc vào kim loại dùng để kết tủa. Ví dụ, chì được kết tủa bằng kẽm thì nhanh hơn so với kết tủa bằng sắt (hình 7.46).

• *Hòa tan kim loại trong nước được thêm ôxi*

Khi ôxi sục vào nước chứa kim loại cục sẽ phát hiện thấy ôxi bị hoàn nguyên ở một số vùng ấn định của kim loại (vùng catôt):

$$1/2\ O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$$

trong khi đó kim loại đi vào dung dịch ở vùng khác (vùng anôt):



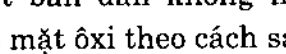
$$Me \rightarrow Me^{n+} + ne$$

Nếu sắt được treo tự do trong nước thêm ôxi thì ion Fe^{2+} được giải phóng sẽ phản ứng với OH^- tạo ra $Fe(OH)_2$, sau tiếp tục bị ôxi hóa tạo ra $Fe(OH)_3$ kết tủa, màu đỏ nâu, gọi là rỉ sắt. Các kim loại khác có hành vi tương tự, ví dụ, kẽm. Khi treo kẽm trong nước thêm ôxi, sau một thời gian sẽ phát hiện được kết tủa $Zn(OH)_2$ ở dạng bùn màu trắng.

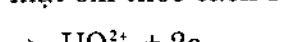
b) Hòa tan ôxit

Phần lớn ôxit hòa tan trong axit hoặc bazơ bởi quá trình hóa học như đã mô tả ở phần trên. Tuy nhiên, có một số ít ôxit không hòa tan, mà đòi hỏi chất ôxi hóa hoặc chất hoàn nguyên cho việc hòa tan của chúng. Các quá trình như vậy thuộc về cơ chế điện hóa. Có thể lấy các ví dụ về hòa tan ôxit uran và điôxit mangan.

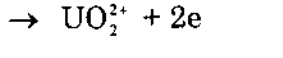
• Ôxit uran (UO_2) là chất bán dẫn không hòa tan trong H_2SO_4 loãng, nhưng sẽ hòa tan khi có mặt ôxi theo cách sau đây:

Phản ứng anôt: 

$$UO_2 \rightarrow UO_2^{2+} + 2e$$

Phản ứng catôt: 

$$1/2\ O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$$

Phản ứng tổng: 

$$UO_2 + 1/2\ O_2 + 2H^+ \rightarrow UO_2^{2+} + H_2O$$

Chức năng của axit là trung hòa các ion OH^- được giải phóng ra để phòng ngừa kết tủa hyđroxit uran.

Tương tự như vậy, việc hòa tan điôxit uran trong dung dịch Na_2CO_3 xẩy ra theo các bước sau:

Phản ứng anôt: $UO_2 \rightarrow UO_2^{2+} + 2e$

$$UO_2^{2+} + 3CO_3^{2-} \rightarrow [UO_2(CO_3)_3]^{4-}$$

Phản ứng catôt: $1/2\ O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH$

Phản ứng tổng:

$$UO_2 + 3CO_3^{2-} + 1/2\ O_2 + H_2O \rightarrow [UO_2(CO_3)_3]^{4-} + 2OH^-$$

- Đioxit mangan (MnO_2) không hòa tan trong H_2SO_4 loãng nhưng hòa tan nhanh khi có mặt chất hoàn nguyên như $FeSO_4$. Việc hòa tan có thể trình bày theo cặp ôxi hóa khử sau:

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$$

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$$

Phản ứng tổng:

$$MnO_2 + 2Fe^{2+} + 4H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 2Fe^{3+} + 2H_2O$$

Ion oxalat ($C_2O_4^{2-}$) hoặc axit sunfurơ (H_2SO_3) cũng có thể dùng làm chất hoàn nguyên.

Trong bước hoàn nguyên, ion Mn^{4+} trong MnO_2 được hoàn nguyên thành Mn^{2+} :

$$Mn^{4+} + 2e \rightarrow Mn^{2+}$$

Khi điều này xẩy ra, lực hút tĩnh điện trong pha rắn trở nên yếu hơn và các ion H^+ trong dung dịch có thể hút các ion O^{2-} từ pha rắn tạo thành H_2O.

Quá trình ôxi hóa khử này là trường hợp đặc biệt của quá trình điện hóa ở hai điểm sau:

- Trong trường hợp của MnO_2 pha rắn được cung cấp điện tử, trong khi ở các quá trình điện hóa khác, pha rắn cho điện tử.
- Cả hai quá trình hoàn nguyên và ôxi hóa xẩy ra ở cùng một chỗ như trường hợp của MnO_2 chứ không phải hai chỗ khác nhau như trong các quá trình điện hóa khác, nghĩa là không có các vùng anôt và catôt.

c) Hòa tan sunfua

Phần lớn sunfua không hòa tan trong nước, nhưng nếu có mặt ôxi thì chúng có thể hòa tan theo cơ chế hóa học.

Ví dụ:

$$FeS_{(r)} \rightarrow Fe^{2+} + S^{2-}$$

$$S^{2-} + 2\,O_2 \rightarrow SO_4^{2-}$$

Phản ứng tổng:

$$FeS + 2\,O_2 \rightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-}$$

Các sunfua có thể hòa tan trong axit hoặc không hòa tan trong axit. Trường hợp hòa tan trong axit có thể xẩy ra theo cơ chế hóa học.

Ví dụ, FeS:

$$FeS_{(r)} \rightarrow Fe^{2+} + S^{2-}$$

$$S^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S$$

Phản ứng tổng:

$$FeS + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2S$$

Trong trường hợp không hòa tan trong axit, nếu có mặt ôxi, thì sẽ hòa tan theo cơ chế điện hóa. Ví dụ, CuS, không hòa tan trong axit, nhưng nếu có mặt ôxi, sẽ hòa tan trong axit loãng. Trong trường hợp này, ôxi hấp phụ trên bề mặt pha rắn và sẽ xẩy ra trao đổi điện tử:

$$1/2\,O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$$

Đồng thời pha rắn sẽ nhường điện tử như sau:

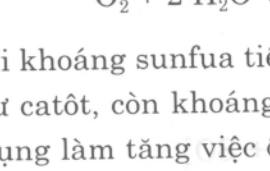
$$CuS_{(r)} \rightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + S_{(r)} + 2e$$

Bản chất điện hóa của các kiểu phản ứng này đã được nhiều tác giả chứng minh bằng thực nghiệm.

• Hòa tan vàng và bạc trong dung dịch xianua có thể giải thích theo cơ chế điện hóa. Theo cơ chế này, ở mặt ngoài của khoáng vật chứa kim loại tạo ra các pin galanic (các khu vực anôt và catôt). Ví dụ, khi hòa tách quặng vàng trong dung dịch xianua. Vàng gắn trên các khoáng khác, chẳng hạn, pyrit (pyrit – chất bán dẫn loại n, có tính dẫn điện điện tử). Trong dung dịch xianua, vàng coi như anôt, còn các thành phần khoáng khác – catôt (hình 7.47). Trên khu vực anôt (bề mặt chứa vàng) tạo ra ion phức, giải phóng điện tử:

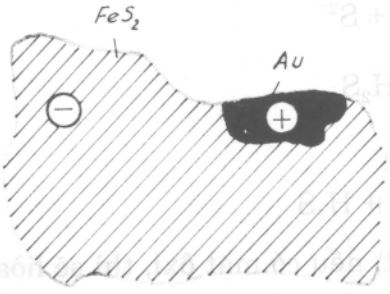
$$Au + 2CN^- \rightarrow Au(CN)_2^- + e$$

Ở khu vực catôt xẩy ra phản ứng hoàn nguyên ôxi hòa tan tạo thành hyđro peoxit và hyđroxyl:

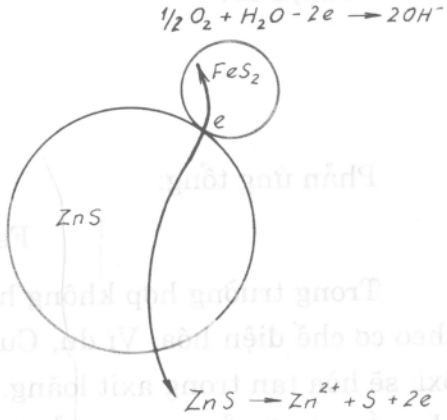


$$O_2 + 2\,H_2O + 2e \rightarrow H_2O_2 + 2\,OH^-$$

• Khi hai khoáng sunfua tiếp xúc với nhau, khoáng có thế điện cực cao hơn có vai trò như catôt, còn khoáng khác có vai trò như anôt. Bằng cách như vậy, pyrit có tác dụng làm tăng việc ôxi hóa trong nước của ZnS như trên hình 7.48. Điều này giải thích một phần vì sao quặng từ các vùng khác nhau có hành vi khác nhau khi hòa tách (do thành phần khoáng vật khác nhau).



Hình 7.47. Sơ đồ hình thành pin tế vi điện hóa khi hòa tan vàng gắn trên pyrit.

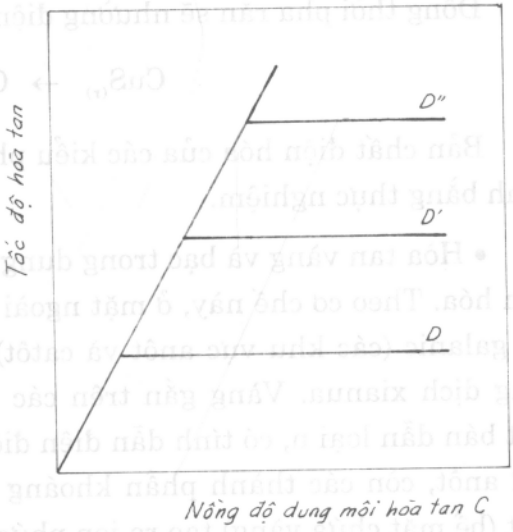


Hình 7.48. Hình thành pin galvanic khi hai sunfua tiếp xúc với nhau.

7.3.3.3. Động học

Trong quá trình hòa tách điện hóa bao gồm chuyển nhượng điện tử, tốc độ sẽ phụ thuộc vào một chất phản ứng trong phạm vi nồng độ nhất định, ngoài phạm vi đó tốc độ phụ thuộc vào chất phản ứng thứ hai như trên hình 7.49 cho các kim loại, ôxit và sunfua.

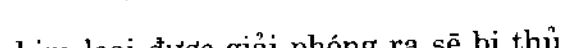
Hành vi này có thể giải thích như sau: Khi kim loại hoặc chất bán dẫn tiếp xúc với pha nước có ôxi hoặc chất khử phân cực, ôxi hoặc chất khử phân cực sẽ nhận



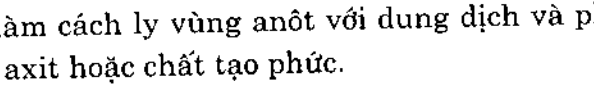
Hình 7.49. Động học phản ứng rắn – lỏng có cơ chế điện hóa.

điện tử ở một phần diện tích (vùng catôt), trong khi đó ở vùng khác của chất rắn sẽ nhường điện tử (vùng anôt) như trên hình 7.50.

Việc hoàn nguyên catôt của ôxi (ví dụ như vậy) ở bề mặt pha rắn có thể dẫn tới hình thành peroxit hydro hoặc hydroxil theo các phản ứng:



$$O_2 + 2H_2O + 2e \rightarrow H_2O_2 + 2OH^-$$



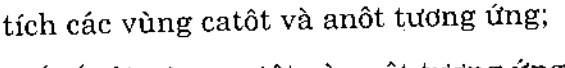
$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4\,OH^-$$

Phản ứng anôt của kim loại có thể trình bày như sau:

$$Me \rightarrow Me^{n+} + ne$$

trong khi, của chất bán dẫn là ôxit (như UO_2) hoặc sunfua (như ZnS) viết là:

$$UO_2 \rightarrow UO_2^{2+} + 2e$$



$$ZnS \rightarrow Zn^{2+} + S + 2e$$

Lưu ý là, ion kim loại được giải phóng ra sẽ bị thủy phân tạo thành hợp chất không tan, làm cách ly vùng anôt với dung dịch và phản ứng sẽ ngừng lại trừ phi cho thêm axit hoặc chất tạo phức.

Nếu gọi:

[D] - nồng độ chất khử phân cực;

[C] - nồng độ chất tạo phức;

A_1, A_2 - diện tích các vùng catôt và anôt tương ứng;

k_1, k_2 - hằng số tốc độ vùng catôt và anôt tương ứng;

ta có:

- Tốc độ phản ứng catôt : $v_1 = k_1A_1\,[D]$

- Tốc độ phản ứng anôt : $v_2 = k_2A_2\,[C]$

Ở trạng thái cân bằng, tốc độ phản ứng catôt bằng tốc độ phản ứng anôt, nghĩa là:

$$k_1A_1\,[D] = k_2A_2\,[C]$$

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{k_2[C]}{k_1[D]}$$

$$\frac{A_1}{A_1 + A_2} = \frac{k_2[C]}{k_1[D] + k_2[C]}$$

và $$\frac{A_2}{A_1 + A_2} = \frac{k_1[D]}{k_1[D] + k_2[C]}$$

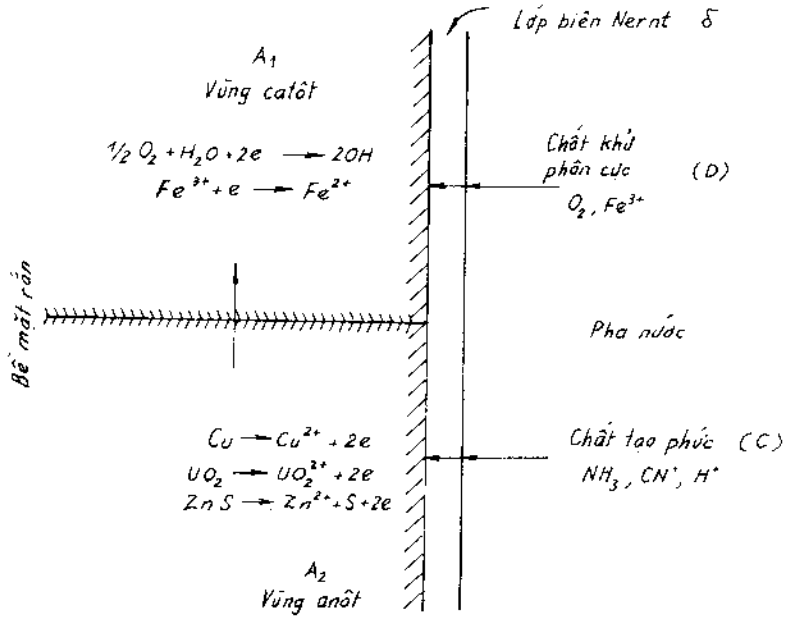
Do đó:

$$A_1 = \frac{k_2[C]}{k_1[D] + k_2[C]} A$$

$$A_2 = \frac{k_1[D]}{k_1[D] + k_2[C]} A$$

trong đó A là diện tích tổng của pha rắn tiếp xúc với dung dịch

$$A = A_1 + A_2$$



Hình 7.50. Cơ chế quá trình điện hóa trong phản ứng rắn - lỏng.

Thay giá trị của A_1 (hoặc A_2) vào phương trình nào bất kỳ ở trên, ta có kết quả sau:

$$\text{Tốc độ hòa tách} = \frac{k_1 k_2 A[D][C]}{k_1[D] + k_2[C]}$$

Phương trình này có các đặc điểm sau:

- Khi nồng độ C thấp, số hạng thứ hai ở mẫu số có thể bỏ qua so với số hạng thứ nhất, phương trình tốc độ được đơn giản hóa thành:

$$\text{Tốc độ} = k_2A\,[C]$$

nghĩa là, tốc độ hòa tan trong trường hợp này chỉ là một hàm của nồng độ ion H^+ hoặc của nồng độ chất tạo phức.

- Khi nồng độ C cao, số hạng thứ nhất ở mẫu số có thể bỏ qua so với số hạng thứ hai, phương trình tốc độ được đơn giản hóa thành:

$$\text{Tốc độ} = k_1A\,[D]$$

nghĩa là, tốc độ hòa tan trong các điều kiện này chỉ phụ thuộc vào nồng độ của chất khử phân cực.

- Khi số hạng thứ nhất và số hạng thứ hai của mẫu số bằng nhau, nghĩa là, khi

$$k_1\,[D] = k_2\,[C]$$

thì tốc độ hòa tan đạt tới giá trị tới hạn, nghĩa là, khi đường cong tốc độ sẽ chuyển hướng. Sự thay đổi này xẩy ra khi tỷ số [C]/[D] đạt giá trị nhất định, có thể suy dẫn từ phương trình:

$$\frac{[C]}{[D]} = \frac{k_1}{k_2} = \text{const}$$

7.3.3.4. Áp dụng

a) Hòa tan kim loại với sự thoát khí hyđro

Sự thoát khí hyđro khi hòa tan kim loại có thể xẩy ra trong môi trường axit hoặc môi trường kiềm.

Trong các trường hợp này, ion hyđro có vai trò như chất khử phân cực và phản ứng xẩy ra như sau:

Phản ứng catôt : $2\,H^+ + 2e \rightarrow H_2$

Phản ứng anôt : $Me \rightarrow Me^{n+} + ne$

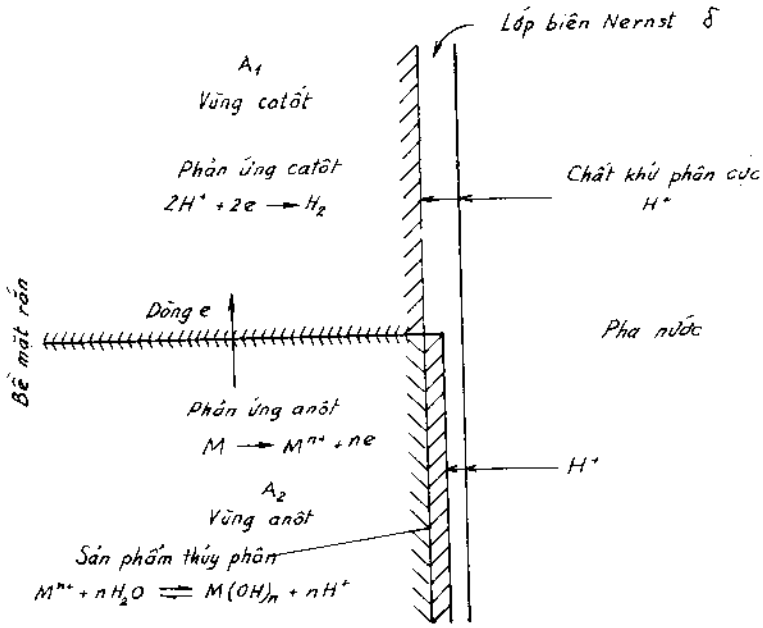
Xét hai trường hợp riêng biệt sau đây.

□ *Trong môi trường axit*

Trong trường hợp này, ngoài tác dụng là chất khử phân cực, các ion H+ còn ngăn ngừa sự thủy phân của ion kim loại:

$$Me^{n+} + nH_2O \rightleftharpoons Me(OH)_n + nH^+$$

nghĩa là, ngăn trở sự kết tủa của sản phẩm không hòa tan, chúng có thể làm tắc nghẽn vùng anôt. Cơ chế như vậy được nêu theo sơ đồ (hình 7.51).



Hình 7.51. Sơ đồ biểu thị sự hòa tan của kim loại trong axit có thoát khí hyđro.

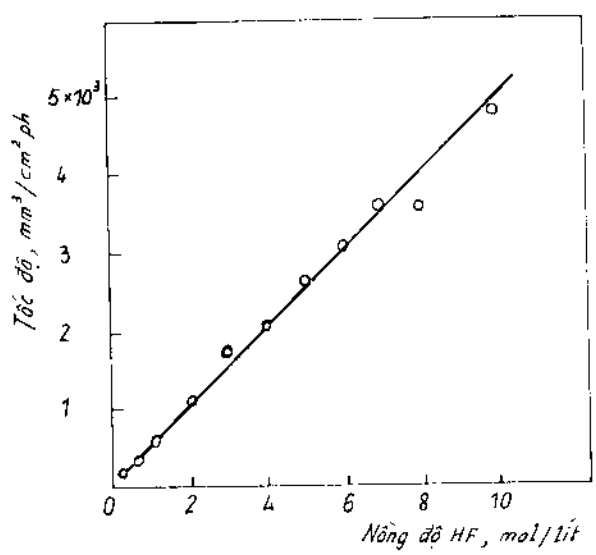
Phương trình động học của quá trình này có thể suy từ phương trình tổng quát bằng cách thay nồng độ ion hyđro cho [D] và [C], như vậy ta có:

$$\text{Tốc độ} = \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2} A[H^+]$$

$$= k\,A\,[H^+]$$

$$\left(\text{với } k = \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2}\right)$$

Đây là phương trình tốc độ đối với quá trình hòa tan kim loại, giải phóng hyđro. Hình 7.52 nêu lên tốc độ hòa



Hình 7.52. Hòa tan titan trong HF theo phương trình: $2Ti + 6HF \rightarrow 2TiF_3 + 3H_2$.

tan titan trong HF, không có không khí. Tốc độ tăng tuyến tính với độ tăng nồng độ axit như đã dự báo trong phương trình xuất phát từ lý thuyết nêu trên.

Trong môi trường kiềm

Ví dụ của trường hợp này là hòa tan nhôm trong NaOH, có thể được trình bày bởi các phương trình:

Phản ứng catôt : $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

Phản ứng anôt : $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$

$$Al^{3+} + 4OH^- \rightarrow [AlO(OH)_2]^- + H_2O$$

Trong trường hợp này, ion H^+ đóng vai trò như chất khử phân cực, và chức năng của OH^- là tạo phức với ion Al^{3+} được giải phóng ra thành dạng hòa tan. Do đó, phương trình tổng như sau:

$$2\,Al + 2\,OH^- + 4\,H_2O \rightarrow 2\,[AlO\,(OH)_2]^- + 3H_2$$

$$\text{Tốc độ} = \frac{k_1 k_2 A\,[H^+][OH^-]}{k_1[H^+] + k_2[OH^-]}$$

$$= \frac{k_1 k_2 A[OH^-]}{k_1 + \frac{k_2}{K}[OH^-]^2}$$

trong đó : $K = [H^+][OH^-]$

- Phương trình trên được xét đến khi:

$$[OH^-] << \left(\frac{k_1 K}{k_2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

nghĩa là ở nồng độ hyđroxit thấp, phương trình tốc độ được rút gọn thành:

$$\text{Tốc độ} = k_2\,A\,[OH^-]$$

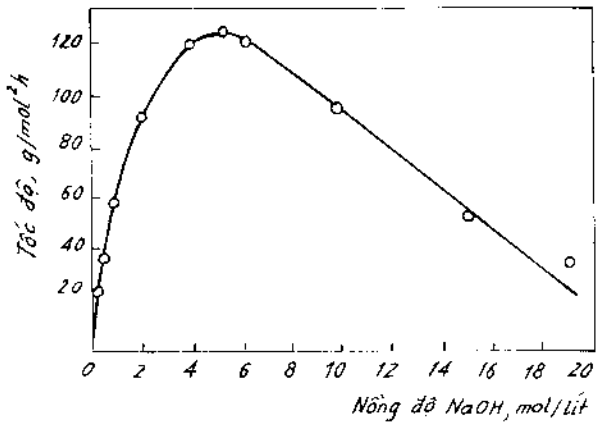
- Tiếp theo, khi:

$$[OH^-] >> \left(\frac{k_1 K}{k_2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

nghĩa là ở nồng độ hyđoxit cao, phương trình tốc độ được rút gọn thành:

$$\text{Tốc độ} = k_1\,KA\,\frac{1}{[OH^-]}$$

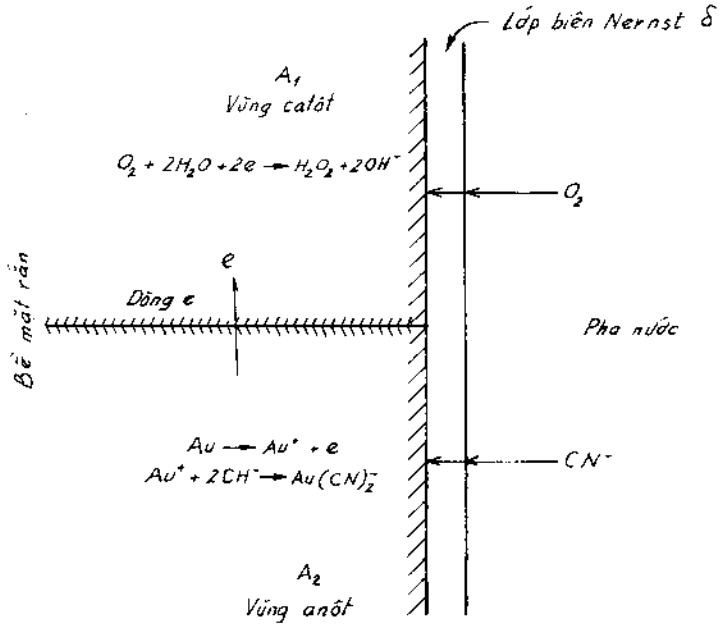
Phương trình này chỉ rõ rằng, ngoài phạm vi nồng độ OH^- nào đó, tốc độ hòa tan sẽ giảm khi tăng nồng độ hydroxit. Điều này khẳng định bằng thực nghiệm như trên hình 7.53.



Hình 7.53. Tốc độ hòa tan nhôm ở các nồng độ NaOH khác nhau.

b) Hòa tan vàng và bạc trong dung dịch xianua

Sơ đồ minh hoạ hòa tan vàng và bạc trong dung dịch xianua được trình bay trên hình 7.54.



Hình 7.54. Sơ đồ minh hoạ hòa tan vàng và bạc trong dung dịch xianua.

Phản ứng ở các vùng như sau:

Phản ứng catôt : $O_2 + 2\,H_2O + 2e \rightarrow 2\,OH^- + H_2O_2$

Phản ứng anôt : $Au \rightarrow Au^+ + e$

$Au^+ + 2\,CN^- \rightarrow [Au(CN)_2]^-$

Phản ứng tổng:

$$2\,Au + 4\,CN^- + O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,[Au(CN)_2]^- + 2\,OH^- + H_2O_2$$

Thực tế chứng tỏ rằng phản ứng phụ thuộc mạnh vào tốc độ khuấy và năng lượng hoạt hóa < 5 kcal/mol, đặc trưng của quá trình động học khuếch tán.

Theo định luật Fic:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{D_{O_2}}{\delta} A_1 \left([O_2] - [O_2]_i\right)$$

$$\frac{d[CN^-]}{dt} = \frac{D_{CN^-}}{\delta} A_2 \left([CN^-] - [CN^-]_i\right)$$

trong đó:

$d[CN^-]/dt$ và $d[O_2]/dt$ - tốc độ khuếch tán của CN^- và O_2 , mol/s;

D_{CN^-} và D_{O_2} - hệ số khuếch tán của xianua và của oxi hòa tan, $cm^2.s^{-1}$;

$[CN^-]$ và $[O_2]$ - nồng độ của CN^- và O_2 trong thể tích dung dịch, mol/m*l*;

$[CN^-]_i$ và $[O_2]_i$ - nồng độ của CN^- và O_2 ở mặt phân cách, mol/m*l*;

A_1 và A_2 - diện tích bề mặt vùng xẩy ra phản ứng catôt và anôt, cm^2;

δ - chiều dày lớp biên, cm.

Bởi vì quá trình thuộc động học khuếch tán cho nên có thể giả thiết rằng, phản ứng hóa học ở bề mặt kim loại xẩy ra rất nhanh so với tốc độ khuếch tán của ion CN^- và O_2 qua lớp tĩnh. Ion CN^- và O_2 sẽ tiêu thụ rất nhanh ngay sau khi đến bề mặt kim loại, nghĩa là:

$$[O_2]_i = 0 \qquad \text{và} \qquad [CN^-]_i = 0$$

Do đó:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{D_{O_2}}{\delta} A_1 [O_2]$$

$$\frac{d[CN^-]}{dt} = \frac{D_{CN^-}}{\delta} A_2 [CN^-]$$

Bởi vì số lượng kim loại hòa tan gấp hai lần ôxi tiêu thụ và bằng một nửa xianua tiêu thụ như đã thấy ở phương trình trên, do đó:

$$\text{Tốc độ hòa tan} = 2\,\frac{d[O_2]}{dt} = 2\,\frac{D_{O_2}}{\delta}\,A_1\,[O_2]$$

$$= \frac{1}{2}\,\frac{d[CN^-]}{dt} = \frac{1}{2}\,\frac{D_{CN}}{\delta}\,A_2\,[CN^-]$$

Ở trạng thái cân bằng, ta có:

$$2\,\frac{D_{O_2}}{\delta}\,A_1[O_2] = \frac{1}{2}\,\frac{D_{CN^-}}{\delta}\,A_2[CN^-]$$

Bởi vì A là diện tích tổng, với ý nghĩa là diện tích tiếp xúc của kim loại với pha nước, $A = A_1 + A_2$, do đó:

$$\text{Tốc độ} = \frac{2\,A\,D_{CN^-}\,D_{O_2}[CN^-][O_2]}{\delta\left(D_{CN}[CN^-] + 4\,D_{O_2}[O_2]\right)}$$

Từ phương trình này ta thấy, ở nồng độ xianua thấp, số hạng đầu của mẫu số nhỏ hơn nhiều so với số hạng thứ hai, phương trình được đơn giản thành:

$$\text{Tốc độ} = \frac{1}{2}\,\frac{A\,D_{CN}}{\delta}\,[CN^-] = k_1[CN^-]$$

Điều này phù hợp với số liệu thực nghiệm nêu ở hình 7.55, ở nồng độ xianua thấp, tốc độ chỉ phụ thuộc vào nồng độ xianua.

Khi nồng độ xianua cao, số hạng thứ hai của mẫu số nhỏ hơn nhiều so với số hạng thứ nhất, phương trình được đơn giản thành:

$$\text{Tốc độ} = 2\,\frac{A\,D_{O_2}}{\delta}\,[O_2]$$

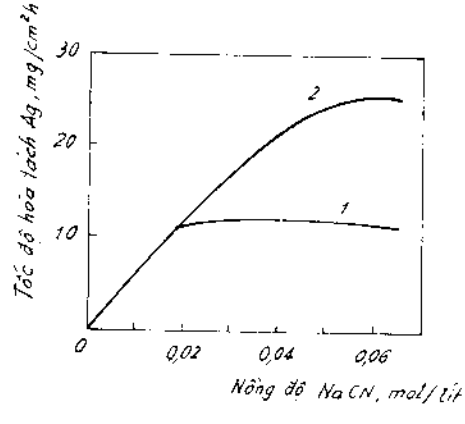
$$= k_2\,[O_2]$$

Điều này chứng tỏ rằng, khi nồng độ xianua cao, tốc độ chỉ phụ thuộc vào nồng độ ôxi (hình 7.55).

Từ các phương trình trên, còn suy ra:

$$D_{CN^-}[CN^-] = 4\,D_{O_2}[O_2]$$

nghĩa là, khi:



Hình 7.55. Thực nghiệm hòa tách bạc trong dung dịch xianua có mặt ôxi:
1– p_{O_2} = 3,4 at ; 2– p_{O_2} = 7,48 at.

$$\frac{[CN^-]}{[O_2]} = 4\ \frac{D_{O_2}}{D_{CN}}$$

tốc độ hòa tan đạt tới giá trị tới hạn.

Các hệ số khuếch tán như sau:

$$D_{O_2} = 2{,}76.10^{-5} cm^2.s^{-1}\ ;$$

$$D_{KCN} = 1{,}83.10^{-5} cm^2.s^{-1}\ ;$$

nghĩa là tỷ số trung bình D_{O_2}/D_{CN} = 1,5. Do đó tốc độ tới hạn sẽ đạt được khi:

$$\frac{[CN^-]}{[O_2]} = 6$$

Điều đó nghĩa là, để giữ cho tiêu thụ xianua ở mặt phân cách gấp 4 lần tiêu thụ ôxi theo đòi hỏi của phản ứng hợp thức, thì nồng độ xianua ở thể tích dung dịch phải gấp 6 lần nồng độ ôxi.

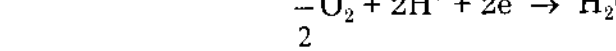
Các giá trị thực nghiệm tìm được nằm giữa 4,6 và 7,4. Số liệu này khá phù hợp.

c) Hòa tan điôxit uran

Điôxit uran là chất bán dẫn. Nó có thể hòa tan trong dung môi axit hoặc cacbonat theo sơ đồ được giới thiệu trên hình 7.56, theo các phản ứng như sau:

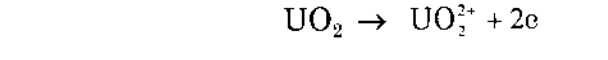
• Trong môi trường axit

Ôxi (hoặc tác nhân ôxi hóa khác) được hoàn nguyên ở vùng catôt:



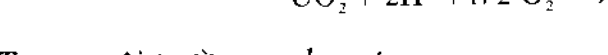
$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$$

UO_2 bị ôxi hóa ở vùng anôt:



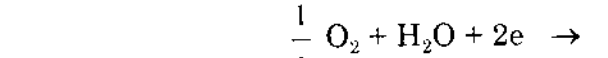
$$UO_2 \rightarrow UO_2^{2+} + 2e$$

Phản ứng tổng:

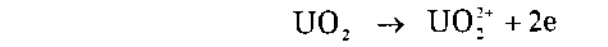


$$UO_2 + 2H^+ + 1/2\ O_2 \rightarrow UO_2^{2+} + H_2O$$

• *Trong môi trường cacbonat*



$$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$$



$$UO_2 \rightarrow UO_2^{2+} + 2e$$

$$UO_2^{2+} + 3CO_3^{2-} \rightarrow [UO_2(CO_3)_3]^4$$

Phản ứng tổng:

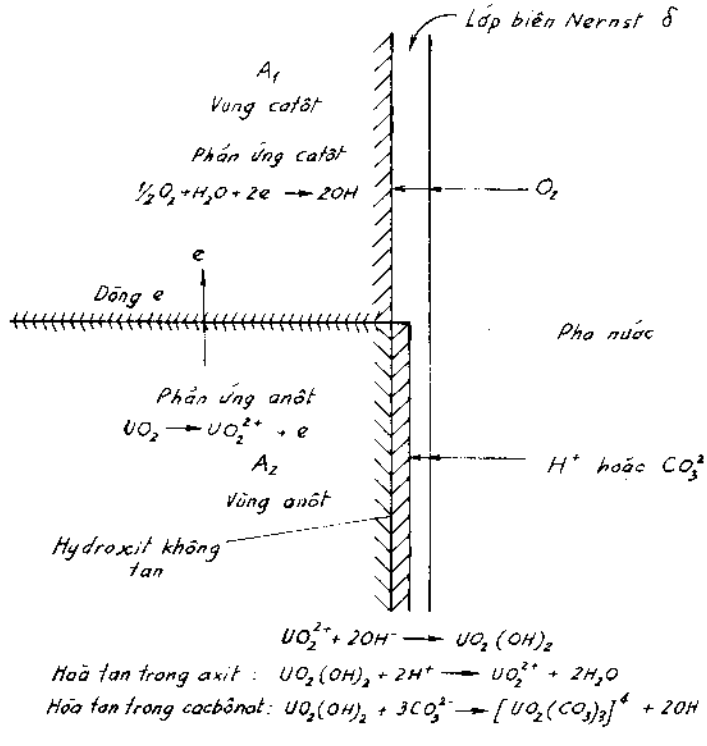
$$UO_2 + 3CO_3^{2-} + 1/2\,O_2 + H_2O \rightarrow [UO_2(CO_3)_3]^{4-} + 2OH^-$$

Số liệu thực nghiệm chứng tỏ rằng quá trình hòa tách trong cả hai trường hợp thuộc loại động học hóa học, năng lượng hoạt hóa khoảng 15 kcal/mol.

Ở nồng độ axit cao, tốc độ tỷ lệ thuận với áp suất ôxi (p_{O_2}) còn khi nồng độ cacbonat cao, tốc độ tỷ lệ với căn bậc hai của áp suất ôxi ($p_{O_2}^{1/2}$) như các hình 7.57 và 7.58. Các phương trình tốc độ tương ứng như sau:

$$\text{Tốc độ} = \frac{k_1 k_2 A . p_{O_2} . [H^+]}{k_1 . p_{O_2} + k_2 [H^+]}$$

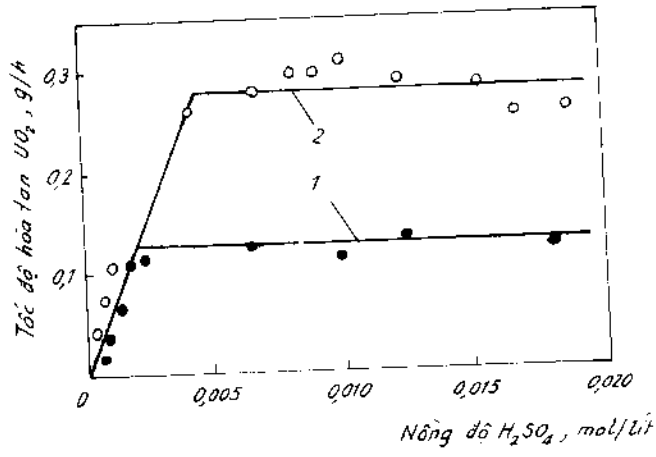
(trong môi trường axit)



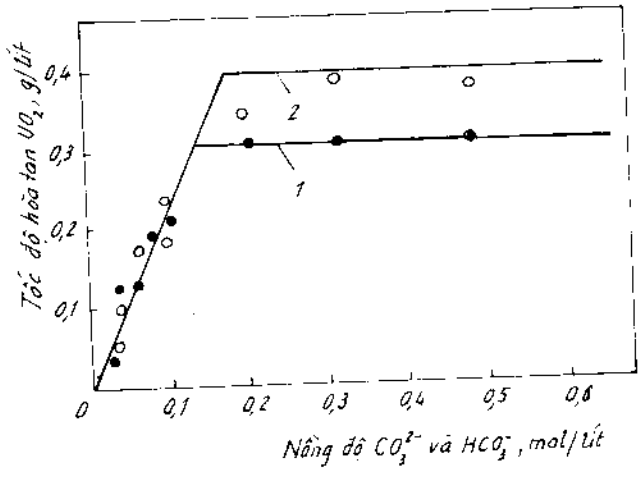
Hình 7.56. Sơ đồ giới thiệu phản ứng điện hóa khi hòa tách đioxit uran (môi trường axit và môi trường cacbonat).

$$\text{Tốc độ} = \frac{k'_1 k'_2 A.(p_{O_2})^{1/2}[CO_3^{2-}]}{k'_1 (p_{O_2})^{1/2} + k'_2 [CO_3^{2-}]}$$

(trong môi trường cacbonat)



Hình 7.57. Hòa tan UO_2 trong H_2SO_4 dưới áp suất ôxi. Nhiệt độ 100°C. Pha rắn 1 gam. Pha nước 400 ml. Tốc độ khuấy 600 vòng/phút (theo Habashi và kh., 1967):
1 - p_{O_2} = 6,8 at ; 2 - p_{O_2} = 13,6 at.



Hình 7.58. Hòa tan UO_2 trong hỗn hợp Na_2CO_3 - $NaHCO_3$, dưới áp suất ôxi. Nhiệt độ 100°C. Pha rắn 1 gam. Pha nước 400 ml. Tốc độ khuấy 600 vòng/phút (theo Habashi và kh., 1967):
1 - p_{O_2} = 1,7 at ; 2 - p_{O_2} = 3,4 at.

d) Ôxi hóa sunfua trong nước

Sunfua kẽm là chất bán dẫn. Sự ôxi hóa của nó trong môi trường axit có thể được trình bày bởi các phương trình sau:

Phản ứng catôt: $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$

Phản ứng anôt: $ZnS \rightarrow Zn^{2+} + S + 2e$

Phản ứng tổng: $ZnS + 2H^+ + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow Zn^{2+} + S + H_2O$

Số liệu thực nghiệm chứng tỏ rằng khi nồng độ axit cao tốc độ tỷ lệ thuận với áp suất ôxi theo phương trình sau:

$$\text{Tốc độ hòa tan} = \frac{k_1 k_2 A . p_{O_2} . [H^+]}{k_1 . p_{O_2} + k_2 [H^+]}$$

Ở nhiệt độ cao, hiệu suất thu hồi lưu huỳnh nguyên tố thấp do nó bị ôxi hóa:

$$S + \frac{3}{2} O_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

Trong môi trường kiềm, ví dụ, hòa tan CuS trong dung dịch amoniac lưu huỳnh nguyên tố sẽ bị ôxi hóa nhanh thành tiosunfat, $S_2O_3^{2-}$, điotionat, $S_2O_6^{2-}$, v. v..., cuối cùng dẫn tới hình thành sunfat.

$$2S + O_2 + 2OH^- \rightarrow S_2O_3^{2-} + H_2O$$

$$S_2O_3^{2-} + 2O_2 + 2OH^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + H_2O$$

Ở nhiệt độ cao, việc ôxi hóa trong dung dịch nước chủ yếu là quá trình hóa học chứ không phải quá trình điện hóa, ví dụ, các phản ứng xẩy ra như sau:

$$ZnS_{(r)} \rightarrow Zn^{2+}_{(ht)} + S^{2-}_{(ht)}$$

$$S^{2-}_{(ht)} + 2O_{2(ht)} \rightarrow SO^{2-}_{4(ht)}$$

Phản ứng tổng:

$$ZnS_{(r)} + 2\,O_{2(ht)} \rightarrow Zn^{2+}_{(ht)} + SO^{2-}_{4(ht)}$$

7.4. CÁC PHẢN ỨNG LỎNG - KHÍ

Các phản ứng lỏng – khí có tầm quan trọng trong nhiều lĩnh vực luyện kim. Ví dụ, trong thủy luyện ôxi dùng cho một số quá trình hòa tách, hydro dùng để kết tinh (hoàn nguyên) một số kim loại từ dung dịch muối của chúng.

Trong hỏa luyện, ôxi dùng cho nhiều quá trình tinh luyện, ví dụ, luyện thép và luyện đồng. Các thao tác với kim loại lỏng, xỉ nóng chảy, sten lỏng, đòi hỏi phải có những hiểu biết về phản ứng của chúng với khí. Trong sản xuất kim loại bằng quá trình điện phân, muối nóng chảy được dùng cho một số quá trình điện phân, đòi hỏi kiến thức về phản ứng của chúng với khí.

7.4.1. ĐỘ HÒA TAN CỦA KHÍ TRONG NƯỚC

7.4.1.1. Các quá trình vật lý

Đây là trường hợp các khí có độ hòa tan thấp, ví dụ, ôxi, hyđro và nitơ. Do kích thước nhỏ của mình, các phân tử của các khí này hòa tan bằng cách chèn khít vào các lỗ trống hoặc khe hở của cấu trúc nước.

• *Ảnh hưởng của nhiệt độ*

Quá trình hòa tan là phát nhiệt và do đó độ hòa tan giảm khi tăng nhiệt độ, theo phương trình Van't Hoff:

$$\lg \frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \frac{\Delta H}{2{,}303\ R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right)$$

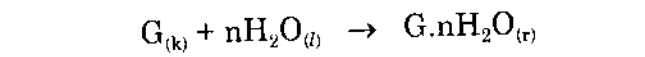
trong đó: ΔH - thay đổi nhiệt lượng khi hòa tan 1 mol khí.

α_1, α_2 - độ hòa tan của khí ở nhiệt độ T_1, T_2.

Vì lý do đó các khí này dễ dàng bị đuổi khỏi dung dịch khi đun sôi.

Tuy nhiên, ở nhiệt độ cao và áp suất cao, độ hòa tan của khí lại tăng khi tăng nhiệt độ như hình 7.59. Điều này là quan trọng đối với các quá trình thủy luyện, tiến hành ở nhiệt độ và áp suất cao, ví dụ, hòa tách và kết tủa cao áp các kim loại từ dung dịch bằng các khí.

Khí trong dung dịch nước khi làm nguội xuống nhiệt độ thấp sẽ tạo ra các tinh thể khí bị hyđrat hóa:



$$G_{(k)} + nH_2O_{(l)} \rightarrow G.nH_2O_{(r)}$$

Ví dụ, CO_2 tạo ra các tinh thể $CO_2.6\ H_2O$, bền ở dưới –24°C.

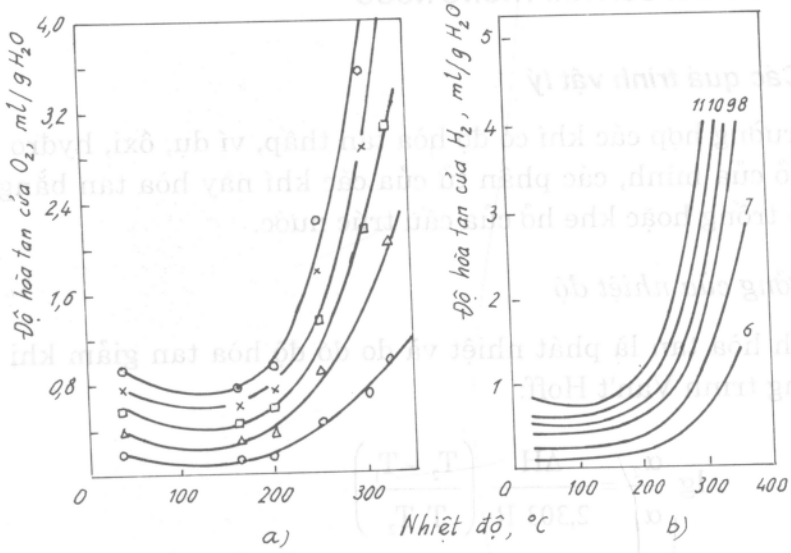
Nguyên lý này được áp dụng chủ yếu để khử muối của nước biển.

• *Ảnh hưởng của áp suất*

Ảnh hưởng của áp suất đến độ hòa tan của khí tuân theo luật Henri: Trọng lượng khí hòa tan trong thể tích nước đã cho ở nhiệt độ không đổi, w, tỷ lệ thuận với áp suất p của khí cân bằng với dung dịch, nghĩa là:

$$w = kp$$

trong đó k - hằng số (hình 7.60 và 7.61).



Hình 7.59. Độ hòa tan của các khí trong nước ở các nhiệt độ khác nhau:
a. Oxi ; b. Hydro ; 1- 6,9 at ; 2- 13,8 at ; 3- 26,7 at ; 4- 28,6 at ; 5 - 34,5 at ; 6 - 7,03 at ; 7- 14,1 at ; 8- 21,1 at ; 9- 28,1 at ; 10- 35,2 at ; 11- 42 at.

Khi chất khí hòa tan từ hỗn hợp, độ hòa tan của mỗi một thành phần tỷ lệ với áp suất riêng phần của nó.

• *Ảnh hưởng của muối hòa tan*

Khi có muối hòa tan trong nước, độ hòa tan của khí thường giảm theo định luật Sechenov (1891):

$$\lg \frac{S_0}{S} = KC$$

trong đó: S_0 - độ hòa tan của khí trong nước sạch;

S - độ hòa tan của khí trong dung dịch muối;

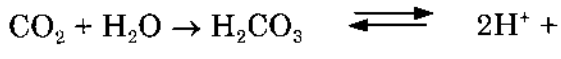
C - nồng độ của chất điện ly;

K - hằng số.

7.4.1.2. Các quá trình hóa học

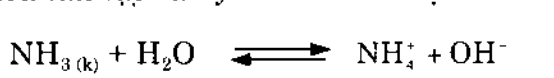
Đây là trường hợp các khí có độ hòa tan lớn, ví dụ, CO_2, SO_2, SO_3, H_2S, NH_3 và HCl.

Ví dụ, CO_2 hòa tan tạo ra axit cacbonic bị ion hóa một phần:

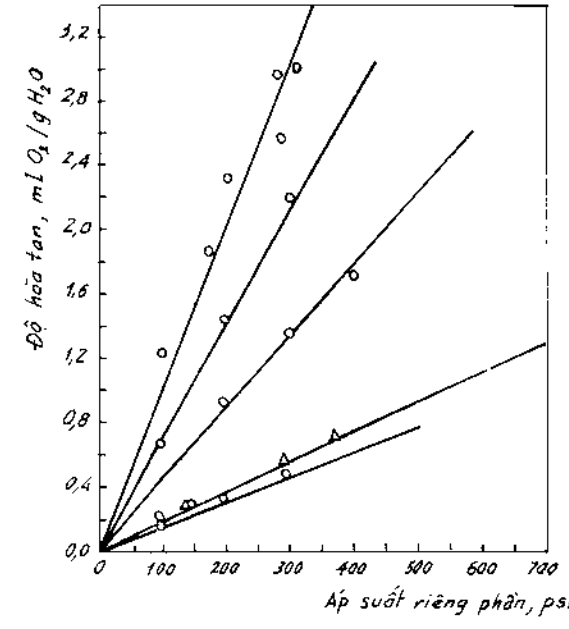


$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \rightleftharpoons 2H^+ + CO_3^{2-}$$

Khí amoniăc hòa tan tạo ra hyđroxit amôn bị ion hóa một phần:

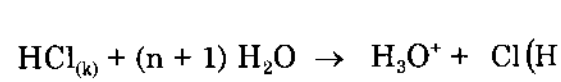


$$NH_{3\,(k)} + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$



Hình 7.60. Độ hòa tan của ôxi trong nước khi thay đổi áp suất.

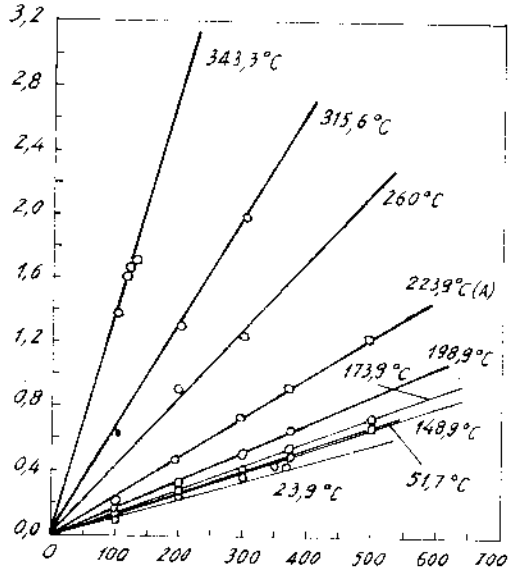
Mặt khác, khí HCl hòa tan trong nước tạo ra axit clohyđric bị ion hóa hoàn toàn:



$$HCl_{(k)} + (n + 1)\,H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl(H_2O)_n^-$$

Trong trường hợp này, không tuân theo định luật Henri, nghĩa là trọng lượng khí hòa tan trong thể tích nước đã cho ở nhiệt độ nhất định không tỷ lệ thuận với áp suất.

Các phản ứng này phát nhiệt. Vì vậy, để phản ứng hòa tan xẩy ra, việc làm lạnh là cần thiết.

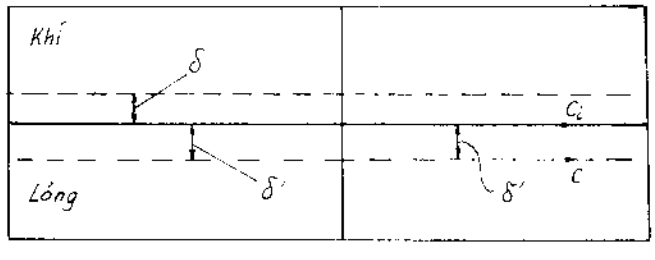


Hình 7.61. Độ hòa tan của hyđro trong nước khi thay đổi áp suất.

7.4.1.3. Động học

Hầu như tất cả các trường hợp đã nghiên cứu, tốc độ hấp phụ chất tan thể khí bởi chất lỏng bị giới hạn bởi quá trình khuếch tán.

Khi chất lỏng tiếp xúc với chất khí, sẽ có trên mặt phân cách về phía khí một lớp khí chuyển động đối lưu rất yếu so với toàn bộ khối khí, và tương tự như vậy, trên mặt phân cách về phía lỏng có một lớp lỏng thực tế không có chuyển động đối lưu, các lớp này còn gọi là lớp khí tĩnh (chiều dày δ) và lớp lỏng tĩnh (chiều dày δ') như trên hình 7.62a.



Hình 7.62. Sơ đồ mô tả cơ chế hòa tan chất khí trong chất lỏng:
a) Hình thành lớp khí tĩnh và lớp lỏng tĩnh.
b) Trường hợp khí có độ hòa tan thấp.

Sự chuyển chất tan qua các lớp màng này bị ảnh hưởng bởi quá trình khuếch tán. Do đó, các lớp màng này điều chỉnh trở lực chuyển chất từ pha này sang pha kia. Trong một số điều kiện, màng này có vai trò lớn hơn màng kia rất

nhiều, đến mức có thể bỏ qua màng thứ hai, và vấn đề được xử lý như chỉ có một màng tồn tại.

Các điều kiện ban đầu được xác định là độ hòa tan của chất tan.

Trường hợp khí có độ hòa tan thấp, ví dụ, ôxi trong nước, tốc độ hấp thụ là nhỏ, vì chỉ có sự chênh lệch nồng độ rất nhỏ ($C_i - C$, hình 7.62b) được thiết lập qua lớp màng lỏng này. Chất lỏng ở mặt phân cách thực chất là được bão hòa chất tan ở áp suất P (nồng độ C_i), trong trường hợp này trở lực qua lớp màng khí có thể bỏ qua. Phương trình tốc độ sẽ là:

$$\text{Tốc độ} = \frac{D'}{\delta'} A (C_i - C)$$

trong đó: D' - hệ số khuếch tán của khí trong pha lỏng;

δ' - chiều dày lớp biên lỏng;

C_i - nồng độ khí ở mặt phân cách;

C - nồng độ khí trong khối chất lỏng.

Trường hợp khí có độ hòa tan trung gian (không cao, không thấp) cả hai lớp màng (màng khí tĩnh, màng lỏng tĩnh) đều có ảnh hưởng.

7.4.2. ĐỘ HÒA TAN CỦA KHÍ TRONG KIM LOẠI NÓNG CHẢY

Khí hòa tan trong kim loại nóng chảy theo cơ chế hoàn toàn khác với cơ chế hòa tan trong nước.

Trong nước, khí hòa tan ở dạng phân tử.

Trong kim loại lỏng, khí hòa tan ở dạng nguyên tử.

7.4.2.1. Ảnh hưởng của tạp chất

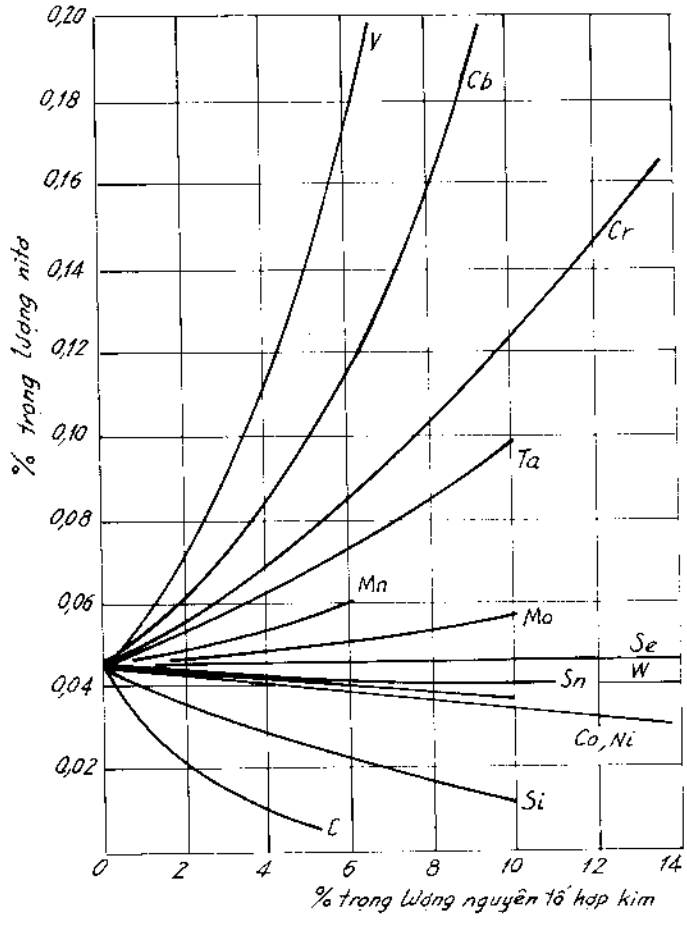
Hình 7.63 chỉ ra rằng, độ hòa tan của khí trong kim loại nóng chảy bị tác động bởi các tạp chất trong pha nóng chảy.

7.4.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Độ hòa tan của khí sẽ tăng khi tăng nhiệt độ của kim loại nóng chảy (xem hình 7.64 và 7.65).

Điều đó giải thích vì sao các khí có ảnh hưởng lớn đến tính chất của kim loại khi nấu chảy và khi đúc.

Sự thoát ra của khí hòa tan trong khi đông đặc kim loại gây nên sự hình thành các vết rỗ, nứt trong kim loại đúc.



Hình 7.63. Ảnh hưởng của các nguyên tố hợp kim đến độ hòa tan của nitơ trong sắt lỏng ở 1600°C và áp suất N_2 là 1 at.

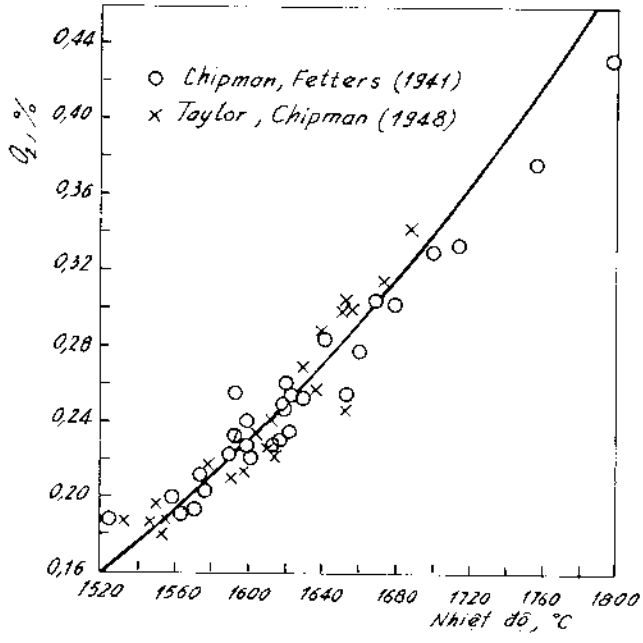
Tiếp theo, kim loại đã đông đặc còn chứa số lượng rất nhỏ các khí. Mặc dù số lượng rất nhỏ, nhưng việc khử khí bằng cách nấu chảy trong chân không để cải thiện chất lượng của kim loại hoặc hợp kim cũng là rất cần thiết.

7.4.2.3. Ảnh hưởng của áp suất

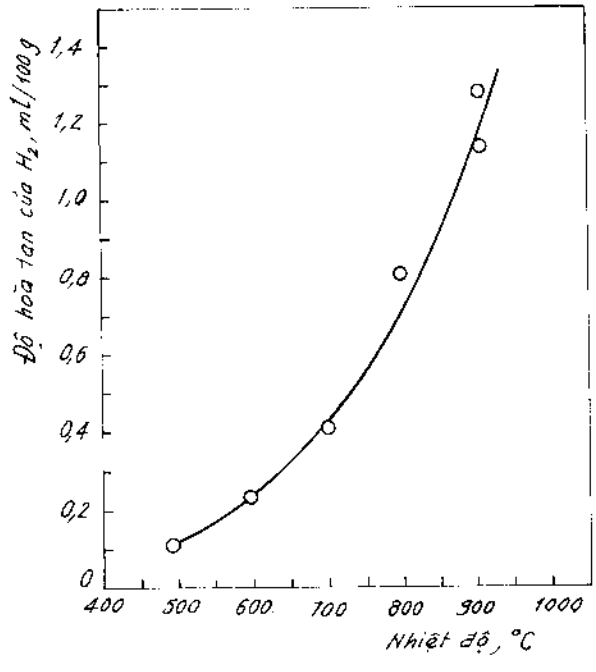
Trong kim loại lỏng, không tuân theo định luật Henry mà tuân theo định luật Siverts.

Siverts, năm 1911, đã nghiên cứu ảnh hưởng của áp suất đến độ hòa tan, và thấy rằng, đối với khí hai nguyên tử, độ hòa tan tỷ lệ với căn bậc hai của áp suất khí:

$$\text{Độ hòa tan} \quad \alpha \sqrt{\text{Áp suất khí}}$$



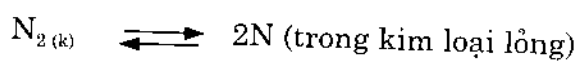
Hình 7.64. Độ hòa tan của ôxi trong sắt lỏng.



Hình 7.65. Độ hòa tan của hyđro trong chì lỏng.

Điều này được giải thích trên cơ sở khí phân hóa thành trạng thái nguyên tử trước khi bị hấp phụ.

Ví dụ, độ hòa tan của nitơ trong kim loại nóng chảy có thể biểu thị bằng các phương trình sau:



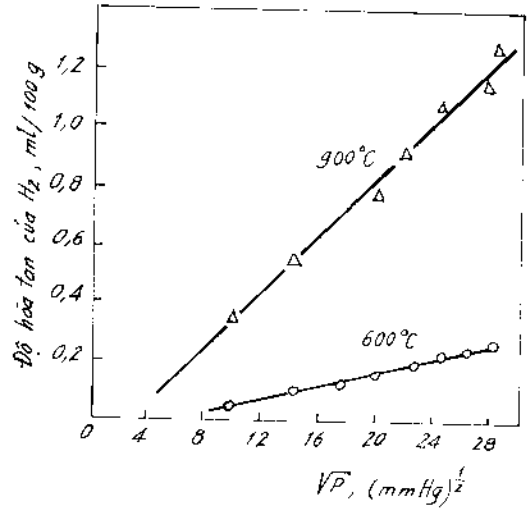
$$N_{2(k)} \rightleftharpoons 2N \text{ (trong kim loại lỏng)}$$

$$K = \frac{[N]^2}{p_{N_2}}$$

Do đó: $$[N] = \left(p_{N_2}\right)^{1/2}.K$$

nghĩa là, nồng độ nitơ trong kim loại lỏng ở trạng thái cân bằng tỷ lệ với căn bậc hai của áp suất nitơ.

Hình 7.66 nêu lên tính đúng đắn của luật này đối với độ hòa tan của hyđro trong chì lỏng ở 600 và 900°C.



Hình 7.66. Ảnh hưởng của áp suất đến độ hòa tan của hydro trong chì lỏng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. *L. P. Ruzinov, B. X. Gulianhiski*, Biến đổi cân bằng các phản ứng luyện kim, M., 1975 (bản tiếng Nga).
2. *Leonard C. Labowitz, John S. Arents,*

   Problems and Solutions physical Chemistry

   M. 1972 (bản dịch tiếng Nga của V. P. Vendilo).
3. *David R. Gaskell*, Introduction to metallurgical thermodynamics, Paris, 1972.
4. *René Buvet*, Thermodynamique Chimique, Paris, 1980.
5. *P. Barret*, Cinétique hétérogène, Paris, 1973.
6. *F. Habashi*, Principles of extractive metallurgy, V.1, Paris, 1971.
7. *B. V. Lintrevski*, Lý thuyết các quá trình luyện kim, M., 1995 (bản tiếng Nga).
8. *Nguyễn Đình Huề, Trần Kim Thanh*, Động hóa học và xúc tác, H, 1990.
9. *F. Habashi*, Kinetic of Metallurgical Processes, Q., 1999.

TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI

NHIỆT ĐỘNG HỌC VÀ ĐỘNG HỌC ỨNG DỤNG

Tác giả: PGS. TS. PHẠM KIM ĐĨNH
PGS. TS. LÊ XUÂN KHUÔNG

Chịu trách nhiệm xuất bản : PGS. TS. TÔ ĐĂNG HẢI
Biên tập và sửa bài : ThS. NGUYỄN HUY TIẾN
QUANG NGỌC, NGỌC LINH
Trình bày bìa : HƯƠNG LAN

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 Trần Hưng Đạo - Hà Nội

In 800 cuốn, khổ 19 x 27cm tại Xưởng in NXB Văn hoá Dân tộc
Quyết định xuất bản số: 136-2006/CXB/365-06/KHKT ngày 10/8/2006
In xong và nộp lưu chiểu Quý III năm 2006.

nhiệt động học và động học

1 000091 501319

62.000 VND

8 935048 962688

Giá: 62.000đ