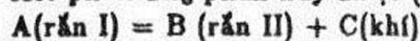


Phan Văn Trường*, Nguyễn Xuân Lộc, Trần Ngọc Tâm

XÁC ĐỊNH NHIỆT ĐỘ BẮT ĐẦU PHÂN HỦY (T_{ph}) CỦA HỢP CHẤT VÔ CƠ

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Xét phản ứng phân hủy nhiệt (phn)



Ví dụ phản ứng phn của các phức chất, các hydroxit, cacbonat, clorat... Kết quả nghiên cứu động học của phản ứng này cho phép ta điều khiển quá trình theo ý mong muốn của nhiều quá trình công nghiệp cũng như nghiên cứu khoa học.

Muốn nghiên cứu phản ứng phân hủy nhiệt của một chất trước tiên cần biết chính xác T_{ph} . Giá trị lượng T_{ph} cho phép ta chọn nhiệt độ thích hợp để nghiên cứu quá trình phân hủy đẳng nhiệt (đẳng nhiệt), ngoài ra T_{ph} còn cho phép đánh giá độ bền nhiệt của chất nghiên cứu, năng lượng mạng tinh thể của nó...

Bài báo này chúng tôi giới thiệu phần đầu của đề tài nghiên cứu động học đẳng nhiệt và động học bất đẳng nhiệt của quá trình phn chất rắn. Trong phần này chúng tôi sử dụng nhiều phương pháp khác nhau để xác định T_{ph} . Phản ứng chọn để nghiên cứu là



rằng đây là những phản ứng đơn giản đã được nhiều tác giả nghiên cứu, mặt khác chất ban đầu dễ điều chế. Các chất ban đầu điều chế theo [1]

II. XÁC ĐỊNH T_{ph}

T_{ph} phụ thuộc vào áp suất của hệ, ở đây chúng tôi xác định trong điều kiện tiêu chuẩn ($p=1$ atm). Có 4 phương pháp xác định T_{ph}

1) Tính toán theo nhiệt động học

Thiết lập sự phụ thuộc ΔG_T^0 của các phản ứng trên đây vào nhiệt độ theo các phương trình:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dt - T \Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{P_T} dt \quad (3)$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 - \Delta cT^{-1} + A$$

Trong đó A là hằng số, xác định được khi thay thế các giá trị ΔH_{298}^0 và $T = 298$

$$\Delta G_T^0 = A - \Delta a \ln T - \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \frac{1}{2} \Delta c T^{-1} + BT \quad (4)$$

B là hằng số xác định được khi thay thế các giá trị ΔG_{298}^0 , A và $T = 298$. Các hệ số a, b, c và các hàm số nhiệt động tiêu chuẩn tra trong sách tham khảo. Kết quả tính toán cho phép xác định được ΔG_T^0 có giá trị bằng 0 ở 350°C (với phản ứng (1)) và 520°C (với phản ứng (2)). Trên nhiệt độ đó ΔG_T^0 có giá trị âm. Căn cứ kết quả đó chúng tôi chọn giá trị nhiệt độ để nghiên cứu động học đẳng nhiệt của pứ (1) là 360°C và pứ (2) là 520°C

2) Theo phương pháp đẳng nhiệt (ppdn)

Nguyên tắc của ppdn là, đưa mẫu đến nhiệt độ nghiên cứu T và giữ yên ở nhiệt độ đó, lượng nước phân hủy theo thời gian (phút). Sử dụng phương trình Erofep về sự pñ chất rắn:

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n} \quad (5)$$

lấy logarit 2 lần của phương trình (5) ta có

$$\lg[-\lg(1-\alpha)] = \lg k + n \lg t + \lg \cdot \lg e. \quad (6)$$

α là mức độ biến hóa, t là thời gian, k là hằng số liên quan với hằng số tốc độ phản ứng theo hệ thức

$$k \approx nk^{1/n} \quad (7)$$

n là giá trị đặc trưng cho quá trình, $n < 1$ quá trình khuếch tán, $n > 1$ quá trình động học $n = 1$ phản ứng bậc 1. Từ các phương trình (6), (7) xác định k, n,, K ở từng giá trị nhiệt độ nghiên cứu khác nhau. Dựng đồ thị K phụ thuộc theo T. Theo đồ thị đó ta có thể xác định được T_{ph} khi K = 0. Kết quả xác định được $T_{ph} = 355^\circ\text{C}$ (pứ 1) và $T_{ph} = 525^\circ\text{C}$ (pứ 2).

3) Theo phương pháp bất đẳng nhiệt

Nung mẫu liên tục theo một tốc độ đốt nóng không đổi (b°/ph). Ghi đường DTA của pứ p (hình 1). T_0 là nhiệt độ bắt đầu phân hủy, T_M là nhiệt độ lúc pứ xảy ra với tốc đđ cực đại. hai giá trị này đều thay đổi theo tốc độ đốt nóng b.

$$\frac{1}{T_m} = A - \frac{R}{E} \ln b$$

A là hằng số, E là năng lượng hoạt hóa của pứ pñ

Barral E. M. và Roger L. [2] đã xác định T_{ph} bằng cách ghi DTA với nhiều tốc độ b khác nhau, xây dựng đồ thị $\ln b$ phụ thuộc vào $1/T_0$ rồi ngoại suy khi b tiến tới 0 thì T_0 tiến tới T_{ph} . Kết quả của phương pháp này cho thấy T_{ph} của phản ứng (1) bằng 344°C, của pứ (2) bằng 520°C

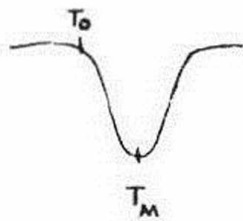
4) Phương pháp bất đẳng nhiệt ở các giá trị áp suất khác nhau

Theo rowland [3], thì T_{ph} phụ thuộc vào áp suất của hệ theo hệ thức:

$$\frac{1}{T_{ph}} = A - \frac{R}{Q} 2,31 \lg P$$

A là hằng số, Q là hiệu ứng nhiệt của pứ

Tiến hành ghi DTA ở các giá trị áp suất của hệ xác định. Xây dựng đồ thị $\lg P$ phụ thuộc $1/T_0$. Xác định giá trị T_0 khi P bằng 760 mmHg. Đó chính là T_{ph} mà ta cần xác định. Phương pháp này cho thấy T_{ph} của pứ (1) là 345°C và của pứ (2) là 525°C. Bảng dưới đây tóm tắt quá của các phương pháp xác định.



Hình 1
đường DTA của phản ứng pha

Giá trị nhiệt độ bắt đầu phản ứng

phương pháp	T_{ph} (pứ 1)	T_{ph} (pứ 2)
1	350°C	520°C
2	355°C	525°C
3	344°C	520°C
4	345°C	525°C

Với sai số của thực nghiệm cho thấy các kết quả của 4 phương pháp trên tương đương nhau.

III. KẾT LUẬN

Với các phản ứng đơn giản thì kết quả xác định T_{ph} bằng các phương pháp khác nhau đều những giá trị tương đương

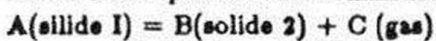
TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Руководство по препаративной неорганической химии, Москва 1965.
 Barral E. M., Rogers L. B., J. inorg. Nucl. Chem 28. 1966 tr. 41.
 Термоаналитические исследования современной минералогии. Изд. Наука Москва 1970.

Van Tuong, Nguyen Xuan Loc, Tran Ngoc Tam

TERMINER LA TEMPÉRATURE DE COMMENCEMENT LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES CORPS SOLIDES

Par les methodes thermodinamique, isothermique et non-isothermique kinetique on parvient à
 miner la tempétature du commencement de la réaction



ici A est $Mg(OH)_2$ et $Ca(OH)_2$

Quatre méthodes donnent des resultat semblables. Pour $Mg(OH)_2$ $T_d = 348 \pm 4^\circ C$ et pour $Ca(OH)_2$
 $= 523 \pm 3^\circ C$.

Bộ môn HVC-DHTH Hà Nội

Nhận ngày 1-12-1990