NHIỆT ĐỘNG HÓA HỌC NÂNG CAO

Ứng dụng phương pháp ma trận Jacobi trong nhiệt động hóa học

PGS. TS. Ngô Thanh An

1. Giới thiệu

- Để giảm số lượng các công thức có đạo hàm xuống mức tối thiểu, ta có thể sử dụng ma trận Jacobi.
- Giả sử ta có 2 tham số x và y. Trong đó:

$$x = x(\alpha, \beta)$$
$$y = y(\alpha, \beta)$$

- Định thức của ma trận Jacobi của x và y được ký hiệu là J(x,y) và được biểu diễn như sau:

$$J(x,y) = \begin{vmatrix} \left(\dfrac{\partial x}{\partial \alpha}\right)_\beta & \left(\dfrac{\partial x}{\partial \beta}\right)_\alpha \\ \left(\dfrac{\partial y}{\partial \alpha}\right)_\beta & \left(\dfrac{\partial y}{\partial \beta}\right)_\alpha \end{vmatrix}$$

$$J(x,y) = \left(\frac{\partial x}{\partial \alpha}\right)_\beta \times \left(\frac{\partial y}{\partial \beta}\right)_\alpha - \left(\frac{\partial x}{\partial \beta}\right)_\alpha \times \left(\frac{\partial y}{\partial \alpha}\right)_\beta$$

2. Tính chất

Một số tính chất đặc trưng của định thức ma trận Jacobi:

1. $J(x, y) = J(y, -x) = J(-y, x) = -J(y, x)$

2. $J(x, x) = 0$

3. Biểu diễn đạo hàm riêng phần

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \frac{J(y, z)}{J(x, z)} \qquad z = z(\alpha, \beta)$$

4. $J(k_1 x, k_2 y) = k_1 k_2 J(x, y)$

2. Tính chất (tt)

5. Vi phân toàn phần có thể viết như sau:

$$dx = M \times dy + N \times dz$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial \beta}\right)_\alpha = M \times \left(\frac{\partial y}{\partial \beta}\right)_\alpha + N \times \left(\frac{\partial z}{\partial \beta}\right)_\alpha$$

$$\frac{J(x,\alpha)}{J(\beta,\alpha)} = M \times \frac{J(y,\alpha)}{J(\beta,\alpha)} + N \times \frac{J(z,\alpha)}{J(\beta,\alpha)}$$

$$J(x,\alpha) = M \times J(y,\alpha) + N \times J(z,\alpha)$$

2. Tính chất (tt)

$$J(x,\alpha) = M \times J(y,\alpha) + N \times J(z,\alpha)$$

$$\frac{J(x,\alpha)}{J(\beta,\alpha)} = M \times \frac{J(y,\alpha)}{J(\beta,\alpha)} + N \times \frac{J(z,\alpha)}{J(\beta,\alpha)}$$

$$M = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{J(x,z)}{J(y,z)}$$

$$N = \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = \frac{J(x,y)}{J(z,y)}$$

$$J(x,\alpha) \times J(y,z) + J(y,\alpha) \times J(z,x) + J(z,\alpha) \times J(x,y) = 0$$

2. Tính chất (tt)

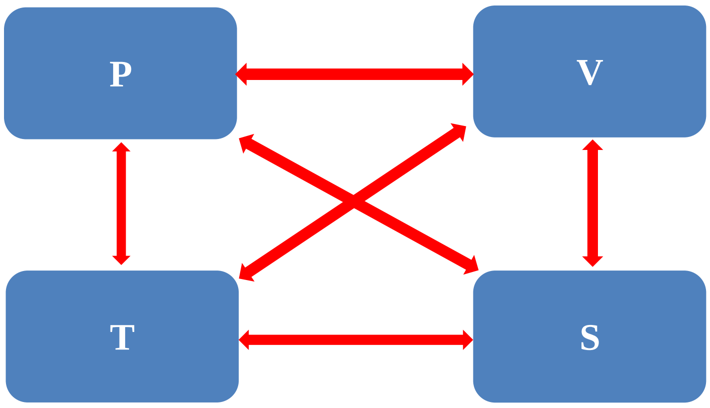
$$J(V,T) = a$$

$$J(P,V) = b$$

$$J(P,S) = c$$

$$J(P,T) = l$$

$$J(V,S) = n$$



2. Tính chất (tt)

$$J(x,\alpha)\times J(y,z)+J(y,\alpha)\times J(z,x)+J(z,\alpha)\times J(x,y)=0$$

Nếu thay (x,y,z,α) lần lượt bằng (P,V,T,S) thì biểu thức trên có dạng như sau:

$$J(P,S)\times J(V,T)+J(V,S)\times J(T,P)+J(T,S)\times J(P,V)=0$$

Thay các giá trị ở trên vào, ta sẽ có:

$$a\times c-n\times l+b^2=0$$

2. Tính chất (tt)

$$J(x,\alpha)=M\times J(y,\alpha)+N\times J(z,\alpha)$$

$$dH=T\times dS+V\times dP$$

$$J(H,\alpha)=T\times J(S,\alpha)+V\times J(P,\alpha)$$

Chọn α = T, chúng ta sẽ có: $J(H,T)=T\times J(S,T)+V\times J(P,T)$

Điều đó nghĩa là: $J(H,T)=-T\times b+V\times l$

Chọn α = S, chúng ta sẽ có: $J(H,S)=T\times J(S,S)+V\times J(P,S)$

$$J(H,S)=0+V\times c$$

2. Tính chất (tt)

VALUES OF JACOBIANS, $J(x,y)$

$x \backslash y$	P	V	T	S	U	H	A
P	0	b	l	c	$Tc - Pb$	Tc	$-Sl - Pb$
V	$-b$	0	a	n	Tn	$Tn - Vb$	$-Sa$
T	$-l$	$-a$	0	b	$Tb + Pa$	$Tb - Vl$	Pa
S	$-c$	$-n$	$-b$	0	Pn	$-Vc$	$Sb + Pn$
U	$-Tc + Pb$	$-Tn$	$-Tb - Pa$	$-Pn$	0	$-TVc$ $-P(Tn - Vb)$	$T(Sb + Pn)$ $+ PSa$
H	$-Tc$	$-Tn + Vb$	$-Tb + Vl$	Vc	TVc $+ P(Tn - Vb)$	0	$T(Sb + Pn)$ $- V(Sl + Pb)$
A	$Sl + Pb$	Sa	$-Pa$	$-Sb - Pn$	$-T(Sb + Pn)$ $- PSa$	$-T(Sb + Pn)$ $+ V(Sl + Pb)$	0
G	Sl	$Sa + Vb$	Vl	$-Sb + Vc$	$-T(Sb - Vc)$ $- P(Sa + Vb)$	$-T(Sb - Vc)$ $+ VSl$	$-SVl$ $- P(Sa + Vb)$

3. Ứng dụng

a. Phương trình liên hệ Maxwell

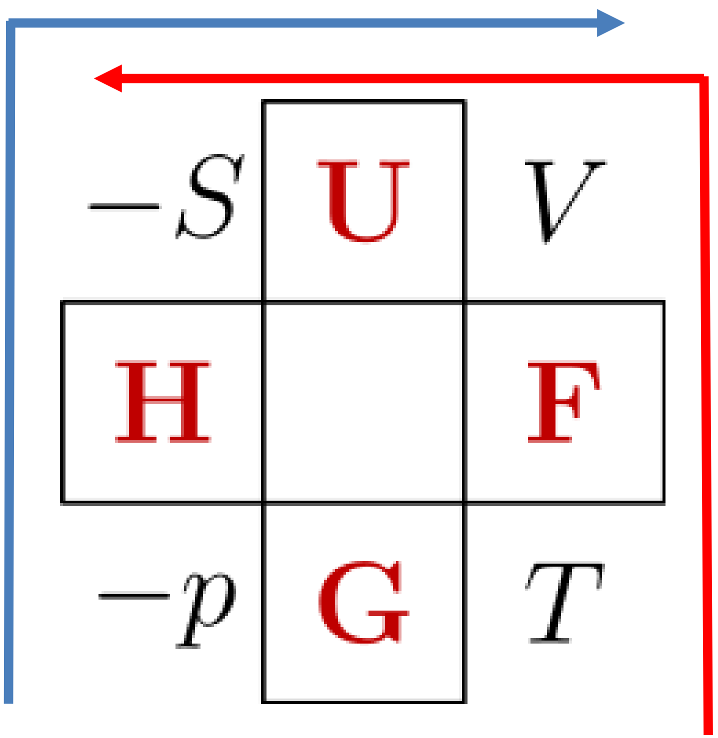
$$J(T,S) = J(P,V) = b$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \qquad (1)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \qquad (2)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \qquad (3)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (4)$$



3. Ứng dụng

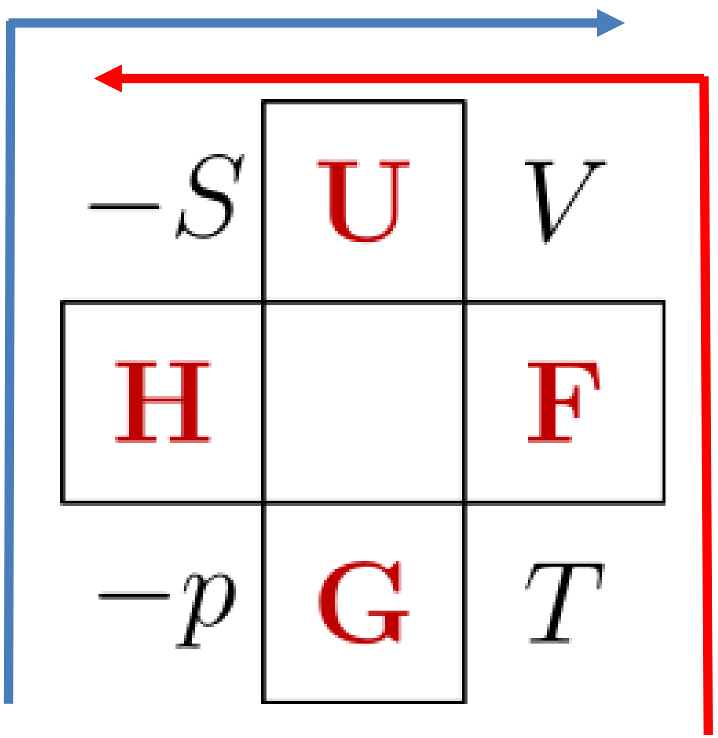
b. Ứng dụng pp Jacobi cho pt liên hệ Maxwell

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$



3. Ứng dụng

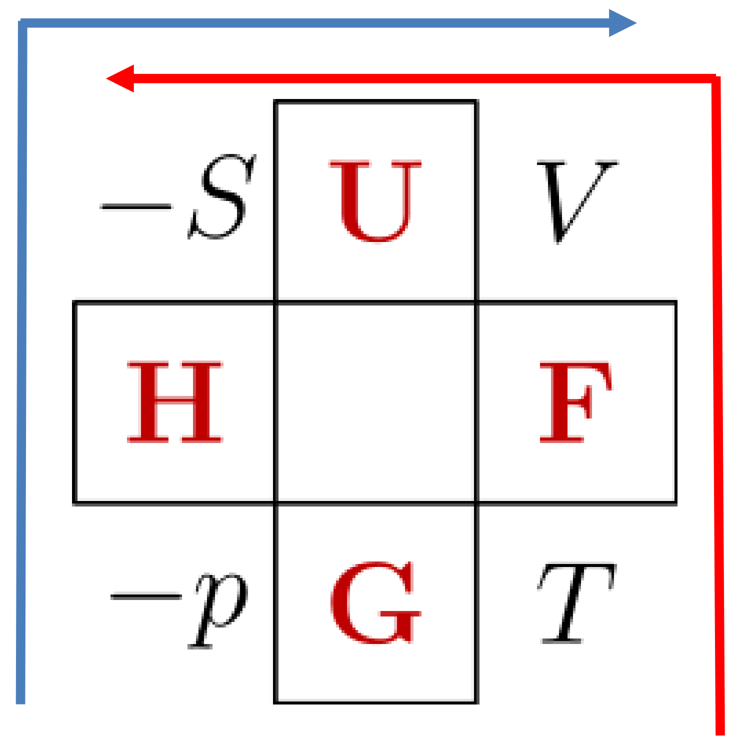
b. Ứng dụng pp Jacobi cho pt liên hệ Maxwell

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T$$

$$\frac{J(U,V)}{J(S,V)} = \frac{J(H,P)}{J(S,P)}$$

Tra bảng, thu được:

$$\frac{-T.n}{-n} = \frac{-T.c}{-c} = T$$



3. Ứng dụng

c. Biểu diễn vi phân toàn phần của các hàm nhiệt động

$$dz = Mdx + Ndy \Rightarrow J(z,a) = M \times J(x,a) + N \times J(y,a)$$

$$dU = TdS - PdV \Rightarrow J(U,x) = T \times J(S,x) - P \times J(V,x)$$

$$dH = TdS + VdP \Rightarrow J(H,x) = T \times J(S,x) + V \times J(P,x)$$

$$dF = -SdT - PdV \Rightarrow J(F,x) = -S \times J(T,x) - P \times J(V,x)$$

$$dG = -SdT + VdP \Rightarrow J(G,x) = -S \times J(T,x) + V \times J(P,x)$$

3. Ứng dụng

1. Hệ số thermal pressure coefficient: $$\gamma_v = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

2. Hệ số Joule – Thomson: $$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$$

3. Hệ số volume expansivity $$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

4. Hệ số nén đẳng nhiệt $$\beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

5. Hệ số nén đẳng entropy: $$\beta_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$$

6. Nhiệt dung đẳng áp $$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T \times \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

7. Nhiệt dung đẳng tích $$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \times \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

3. Ứng dụng

d. Mối quan hệ giữa c_p và c_v

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_V = T\times\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T\times\frac{J(S,V)}{J(T,V)} = T\times\frac{J(S,V)}{J(T,P)}\times\frac{J(T,P)}{J(T,V)} = T\times\frac{J(S,V)}{J(T,P)}\times\frac{1}{\left(\dfrac{J(T,V)}{J(T,P)}\right)}$$

$$C_V = T\times\frac{J(S,V)}{J(T,P)}\times\frac{1}{\left(\dfrac{J(T,V)}{J(T,P)}\right)} = T\times\frac{J(S,V)}{J(T,P)}\times\frac{1}{(-\beta_T\times V)} = -\left(\frac{T}{\beta_T\times V}\right)\times\frac{J(S,V)}{J(T,P)}$$

$$\frac{J(S,V)}{J(T,P)} = \left\{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\times\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\times\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right\} = \left\{\left(\frac{C_P}{T}\right)\times(-\beta_T\times V) + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\times\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right\}$$

3. Ứng dụng

d. Mối quan hệ giữa c_p và c_v

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha \times V$$

$$\frac{J(S,V)}{J(T,P)} == \left\{\left(\frac{C_P}{T}\right) \times (-\beta_T \times V) + (\alpha \times V)^2\right\} = \left\{(\alpha \times V)^2 - \frac{\beta_T \times V \times C_P}{T}\right\}$$

$$C_V = -\left(\frac{T}{\beta_T \times V}\right) \times \frac{J(S,V)}{J(T,P)} = -\left(\frac{T}{\beta_T \times V}\right) \times \left\{(\alpha \times V)^2 - \frac{\beta_T \times V \times C_P}{T}\right\} = C_P - \frac{TV\alpha^2}{\beta_T}$$

3. Ứng dụng

e. Vi phân toàn phần của entropy

$$S = S(T,P)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \times dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \times dP = \frac{J(S,P)}{J(T,P)} \times dT + \frac{J(S,T)}{J(P,T)} \times dP$$

$$J(S,P) = \frac{J(T,P) \times C_P}{T}$$

$$dS = \frac{J(T,P) \times C_P}{T} \times \frac{1}{J(T,P)} \times dT - \frac{J(P,V)}{J(P,T)} \times dP$$

$$dS = \frac{C_P}{T} \times dT - \frac{J(P,V)}{J(P,T)} \times dP = \frac{C_P}{T} \times dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \times dP$$

$$dS = \frac{C_P}{T} \times dT - \alpha \times V \times dP$$

3. Ứng dụng

f. Hệ số Joule - Thomson

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$$

$$\mu_{JT} = \frac{J(T,H)}{J(P,H)} = \frac{J(H,T)}{J(H,P)}$$

$$J(H,T) = T \times J(S,T) + V \times J(P,T)$$

$$J(H,P) = T \times J(S,P) + V \times J(P,P) = T \times J(S,P)$$

$$\mu_{JT} = \frac{T \times J(S,T) + V \times J(P,T)}{T \times J(S,P)}$$

$$J(T,S) = J(P,V)$$

$$J(S,P) = \frac{J(T,P) \times C_P}{T}$$

$$C_P = T \times \frac{J(S,P)}{J(T,P)}$$

3. Ứng dụng

f. Hệ số Joule - Thomson

$$\mu_{JT} = \frac{\left[T \times J(V,P) + V \times J(P,T)\right]}{\left[T \times \dfrac{J(T,P) \times C_P}{T}\right]} = \frac{\left[T \times J(V,P) + V \times J(P,T)\right]}{\left[J(T,P) \times C_P\right]}$$

$$\mu_{JT} = \frac{T \times J(V,P)}{C_P \times J(T,P)} + \frac{V \times J(P,T)}{C_P \times J(T,P)} = \frac{T}{C_P} \times \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \frac{V}{C_P} = \frac{1}{C_P} \times \left[T \times \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right]$$

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_P} \times (T \times \alpha \times V - V) = \frac{V}{C_P} \times (\alpha \times T - 1)$$

3. Ứng dụng

g. Bài tập

$$du = c_v . dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv$$

$$dh = c_P . dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

$$ds = c_P \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P d\mathrm{P}$$

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv$$

3. Ứng dụng

g. Bài tập

1. Cho 1 mol khí lý tưởng, chứng minh:

a) $$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_P = -S - R;$$

b) $$\left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T = V$$

c) $$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V = -S + R$$

d) $$\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T = -P$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \frac{c_P}{Tv\alpha}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = \frac{c_P \times \beta}{T\alpha} - V\alpha$$

3. Ứng dụng

g. Bài tập

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_P = -S - R;$$

$$\frac{J(F,P)}{J(T,P)} = \frac{Sl + Pb}{-l} = -S - \frac{b}{l} \times P = -S - \frac{J(P,V)}{J(P,T)} \times P = -S - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \times P$$

$$\frac{J(F,P)}{J(T,P)} = -S - \left(\frac{\partial (P \times V)}{\partial T}\right)_P = -S - \left(\frac{\partial (n \times R \times T)}{\partial T}\right)_P = -S - R$$