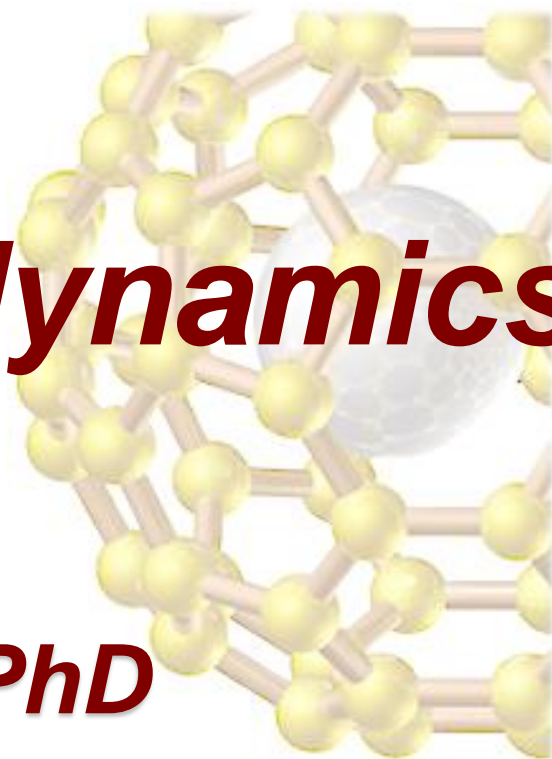


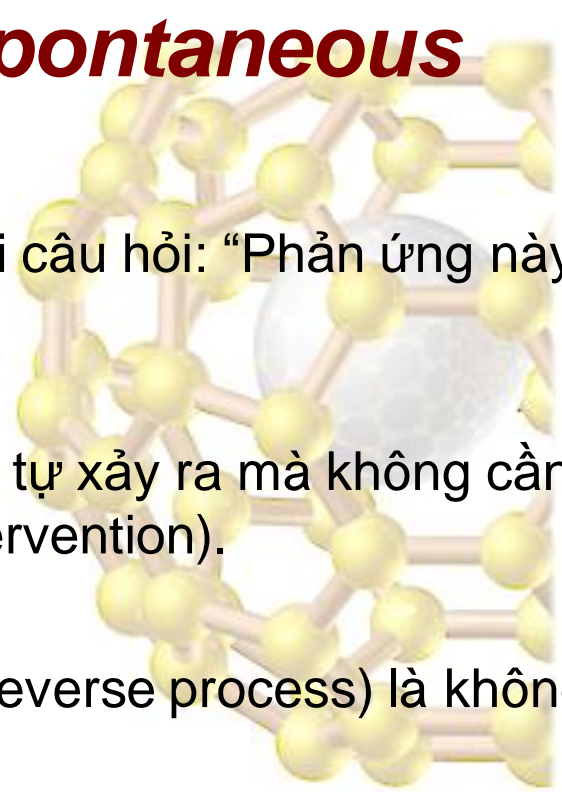
# ***Chemical Thermodynamics***

***Ho Thi Cam Hoai, PhD***



## ***Chapter 19***

# Spontaneity: The meaning of Spontaneous Change



- Nhiệt động lực học (Thermodynamics ) quan tâm tới câu hỏi: “Phản ứng này có thể xảy ra hay không?”
- First Law of Thermodynamics: energy is conserved.

*Quá trình tự nhiên* (**spontaneous process**) : Quá trình tự xảy ra mà không cần bất cứ can thiệp nào từ bên ngoài (without outside intervention).

Lưu ý:

- Nếu một quá trình là tự nhiên, quá trình ngược lại (reverse process) là không tự nhiên (nonspontaneous).
- Cả hai quá trình tự nhiên và không tự nhiên đều có thể xảy ra, tuy nhiên chỉ quá trình tự nhiên mới xảy ra mà không cần can thiệp từ bên ngoài.
- Một số quá trình tự nhiên xảy ra chậm.

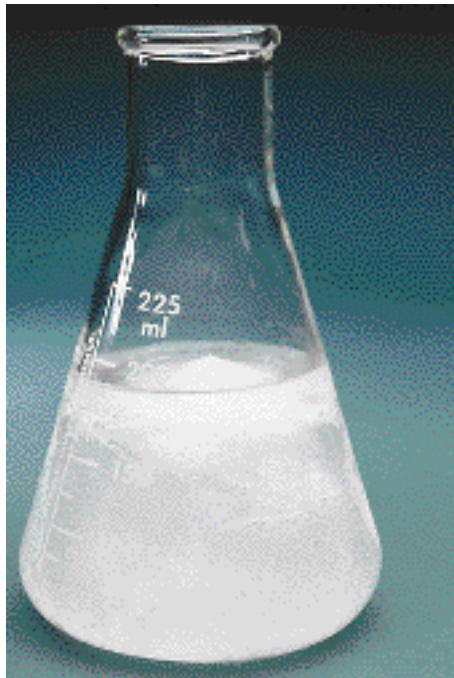
Các quá trình tự nhiên thường là quá trình tỏa nhiệt. Tuy nhiên **vẫn có quá trình tự nhiên là thu nhiệt** (nước đá nóng chảy tại nhiệt độ phòng). **Do vậy, không thể dựa vào một mình hiệu ứng nhiệt để dự đoán chiều tự nhiên của một quá trình mà còn cần nhìn vào hàm số nhiệt động khác nữa.**

# Spontaneous Processes

**Chiều của biến đổi tự nhiên có thể phụ thuộc vào nhiệt độ:**

Băng tan thành nước tự nhiên tại  $T > 0^{\circ}\text{C}$ ; Nước đóng băng tự nhiên tại  $T < 0^{\circ}\text{C}$ .

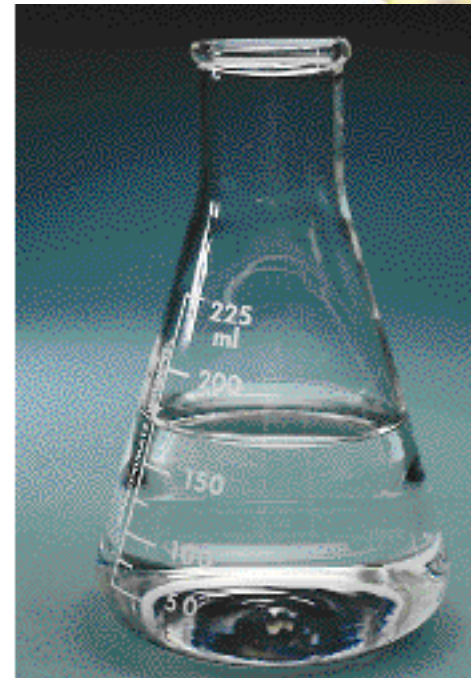
The direction of a spontaneous process can depend on temperature: Ice turning to water is spontaneous at  $T > 0^{\circ}\text{C}$ , Water turning to ice is spontaneous at  $T < 0^{\circ}\text{C}$ .



Spontaneous for  $T > 0^{\circ}\text{C}$



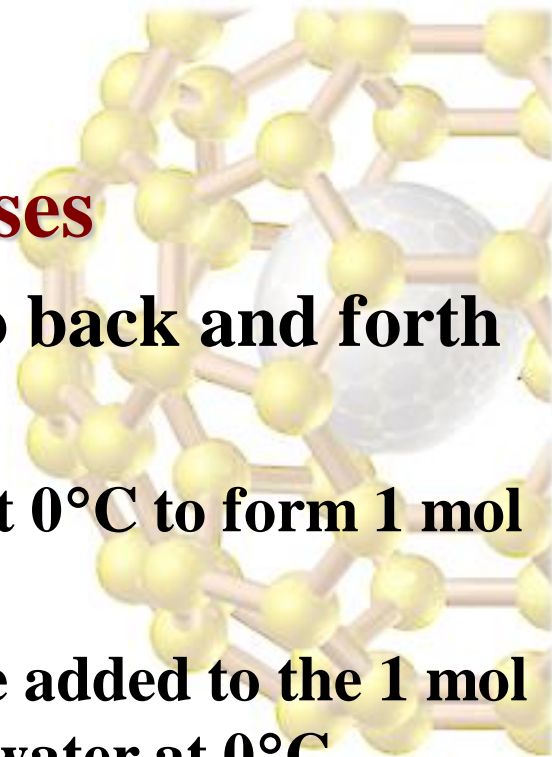
Spontaneous for  $T < 0^{\circ}\text{C}$



# *Spontaneous Processes*

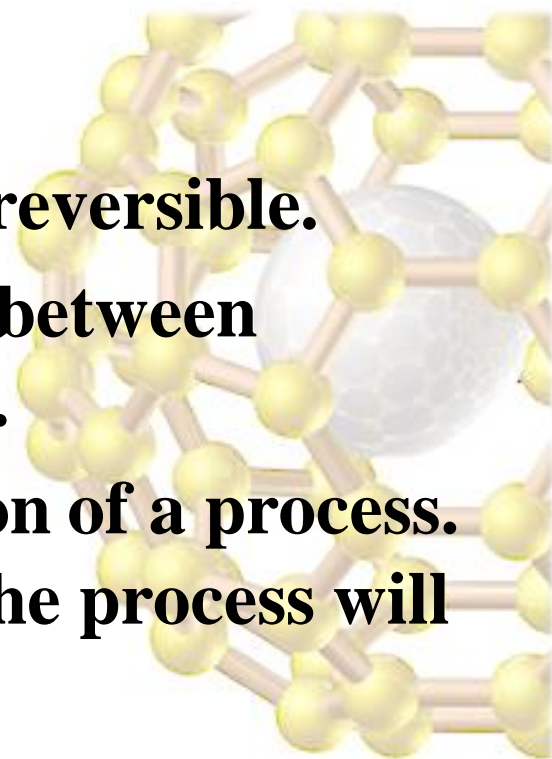
## **Reversible and Irreversible Processes**

- A reversible process is one that can go back and forth between states along the same path.
  - When 1 mol of water is frozen at 1 atm at 0°C to form 1 mol of ice,  $q = \Delta H_{\text{vap}}$  of heat is removed.
  - To reverse the process,  $q = \Delta H_{\text{vap}}$  must be added to the 1 mol of ice at 0°C and 1 atm to form 1 mol of water at 0°C.
  - Therefore, converting between 1 mol of ice and 1 mol of water at 0°C is a reversible process.
- Allowing 1 mol of ice to warm is an irreversible process. To get the reverse process to occur, the water temperature must be lowered to 0°C.



# ***Spontaneous Processes***

- **Chemical systems in equilibrium are reversible.**
- **In any spontaneous process, the path between reactants and products is irreversible.**
- **Thermodynamics gives us the direction of a process. It cannot predict the speed at which the process will occur.**
- **Why are endothermic reactions spontaneous?**



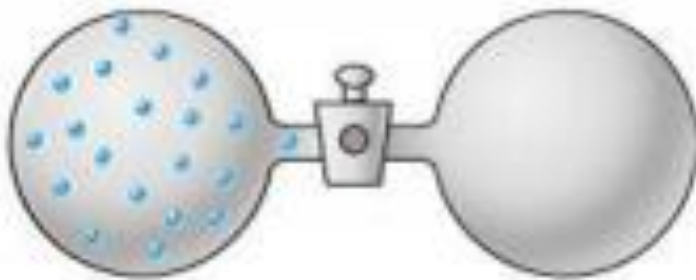


# Khái niệm về entropy (*The concept of Entropy*)

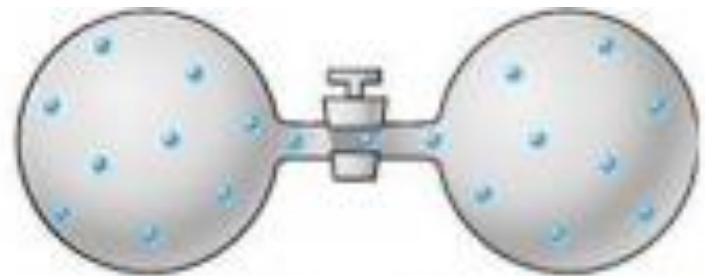
## Giãn nở tự nhiên của một chất khí (*Spontaneous Expansion of a Gas*)

### *Tại sao các quá trình tự nhiên xảy ra được?*

- Xem trạng thái đầu (a) : hai bình cầu (flask) giống nhau nối nhau qua một van khóa (closed stopcock). Một bình là chân không, bình kia chứa khí tại áp suất 1 atm.
- Trạng thái cuối (b): Mở khóa thông hai bình. Mỗi bình chứa khí áp suất 0,5 atm.
- Quá trình giãn nở khí là đẳng nhiệt (isothermal). Do đó khí **không sinh công** và **không có trao đổi nhiệt** tức  $\Delta U = 0$  và  $\Delta H = 0$
- ***Vậy tại sao khí giãn nở? (Why does the gas expand?)***

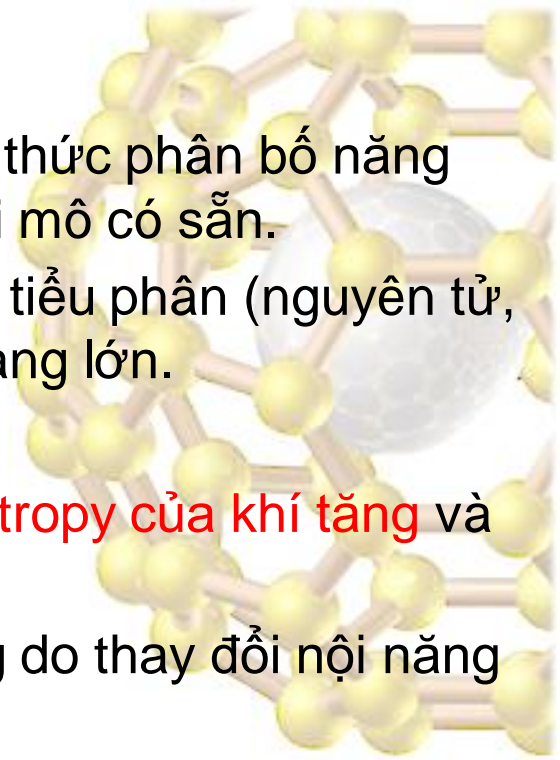


(a) Initial condition



(b) After expansion into vacuum

# Entropy



- **Entropy**: Là tính chất nhiệt động liên quan đến cách thức phân bố năng lượng của một hệ thống vào các mức năng lượng vi mô có sẵn.
- Số lượng các cách sắp xếp (microstates) của các vi tiểu phân (nguyên tử, phân tử, ion) càng nhiều thì entropy của hệ thống càng lớn.
- Entropy ký hiệu là  $S$ , là một hàm trạng thái.
- Trong quá trình **giãn nở khí** đề cập ở slide trước, **entropy của khí tăng** và  $\Delta S > 0$  (năng lượng tịnh tiến tăng).
- Quá trình giãn nở của khí xảy ra tự nhiên này không do thay đổi nội năng hay enthalpy mà có lẽ là do sự **gia tăng entropy**.

*Phương trình Boltzmann cho entropy (Boltzmann Equation for Entropy)*

$$S = k \ln W$$

Với  $S$  là entropy;  $k$  là hằng số Boltzmann;  $W$  là số cách sắp xếp (microstates)

# ***Biến thiên entropy (Entropy Change), $\Delta S$***

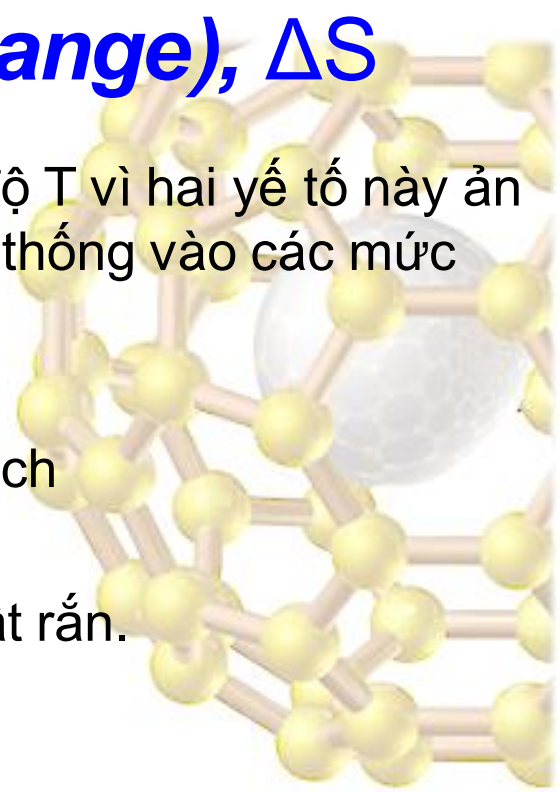
**Biến thiên entropy  $\Delta S$ :** Liên quan đến nhiệt  $q$  và nhiệt độ  $T$  vì hai yếu tố này ảnh hưởng đến cách thức phân bố năng lượng của một hệ thống vào các mức năng lượng vi mô có sẵn.

$$\Delta S = q_{\text{rev}} / T$$

Với  $T$  là nhiệt độ Kelvin;  $q_{\text{rev}}$  là nhiệt trao đổi thuận nghịch

Bốn trường hợp thường dẫn đến gia tăng entropy:

- Chất lỏng hay dung dịch lỏng được tạo thành từ chất rắn.
- Chất khí được tạo thành từ chất lỏng hay rắn.
- Số mol khí tăng lên do phản ứng hóa học.
- Nhiệt độ của chất tăng.





# Tính toán entropy và biến thiên entropy:

Cho quá trình chuyển pha (phase transitions):

$$\Delta S_{tr} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr}}$$

Với  $\Delta H_{tr}$  là nhiệt chuyển pha,  $T_{tr}$  là nhiệt độ chuyển pha



the standard entropy change is

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{fus}}^\circ &= \frac{\Delta H_{\text{fus}}^\circ}{T_{\text{mp}}} = \frac{6.02 \text{ kJ mol}^{-1}}{273.15 \text{ K}} = 2.20 \times 10^{-2} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= 22.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

Vậy: nếu biết biến thiên enthalpy và entropy sẽ **tìm được nhiệt độ chuyển pha** của hệ thống.

Định luật Trouton (Trouton's rule):

$$\Delta S_{\text{vap}}^\circ = \frac{\Delta H_{\text{vap}}^\circ}{T_{\text{bp}}} \approx 87 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Chỉ cần biết biến thiên enthalpy là có thể **ước lượng được nhiệt độ sôi** của hệ thống

# Entropy tuyệt đối (Absolute Entropies), $S$ :

Trạng thái năng lượng thấp nhất có thể (lowest possible energy state) của một chất gọi là **zero-point energy**, Entropy của trạng thái này được coi là zero.

**Nguyên lý thứ ba của nhiệt động học:**

**Entropy của một tinh thể hoàn hảo tại 0 K là zero.**

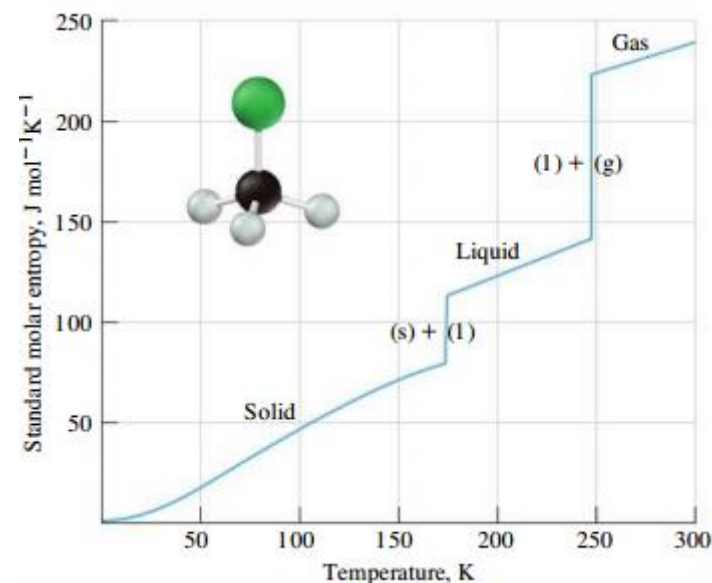
**Entropy tuyệt đối của 1 mole chất ở trạng thái chuẩn được gọi là entropy mol chuẩn  $S^\circ$**

**Biến thiên entropy của một phản ứng được tính toán tương tự như cách tính enthalpy của phản ứng.**

$$\Delta S^\circ = \left[ \sum \nu_p S^\circ(\text{products}) - \sum \nu_r S^\circ(\text{reactants}) \right]$$

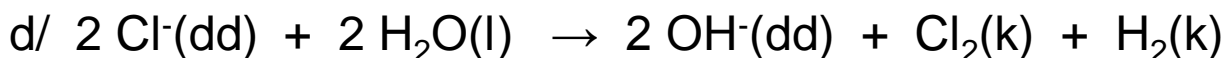
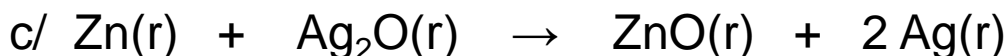
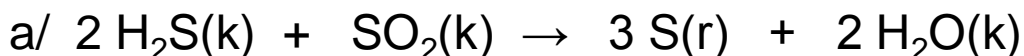
**Entropy mol là hàm số theo nhiệt độ**

Trong hình là đồ thị entropy mol chuẩn của methyl chloride theo nhiệt độ



# Bài tập

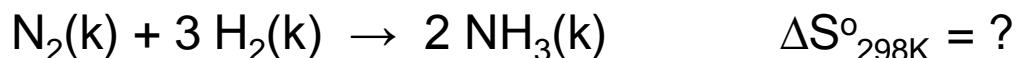
1. Dự đoán entropy tăng, giảm hay không thể dự đoán (kèm giải thích) cho các phản ứng sau:



2. Hãy tính entropy mol chuẩn  $\Delta S^\circ_{\text{vap}}$  cho quá trình bay hơi của  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ , cho biết nhiệt độ sôi của  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  là  $-29,79^\circ\text{C}$  và nhiệt hóa hơi  $\Delta H^\circ_{\text{vap}} = 20,2 \text{ kJmol}^{-1}$ .

3. Sự thay đổi entropy mol chuẩn cho quá trình chuyển trạng thái thù hình từ rhombic sulfur rắn sang monoclinic sulfur rắn ở  $95,5^\circ\text{C}$  là  $\Delta S^\circ_{\text{tr}} = 1,09 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Hãy tính enthalpy mol chuẩn  $\Delta H^\circ_{\text{tr}}$  cho quá trình chuyển trạng thái trên.

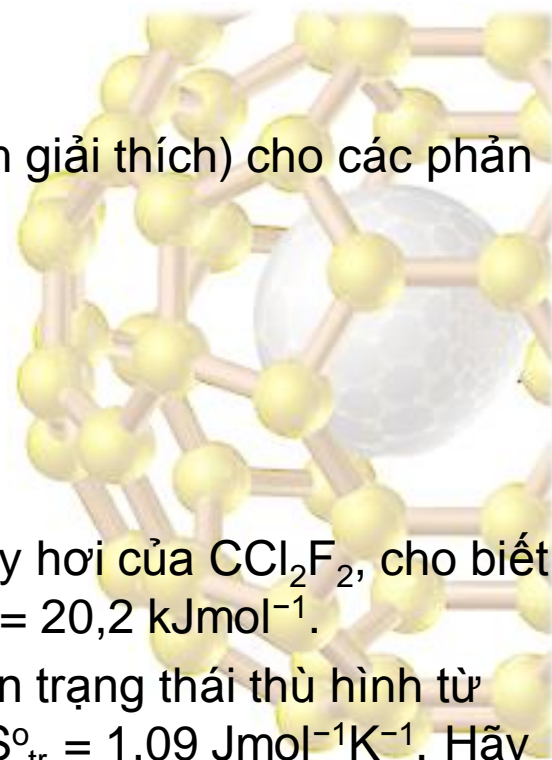
4. Sử dụng các số liệu entropy mol chuẩn của các chất (tra cứu trong Handbook) để tính biến thiên entropy mol chuẩn cho phản ứng tổng hợp ammonia ở  $25^\circ\text{C}$ :



5.  $\text{N}_2\text{O}_3$  là một oxit không bền, dễ bị phân hủy theo phương trình phản ứng sau:



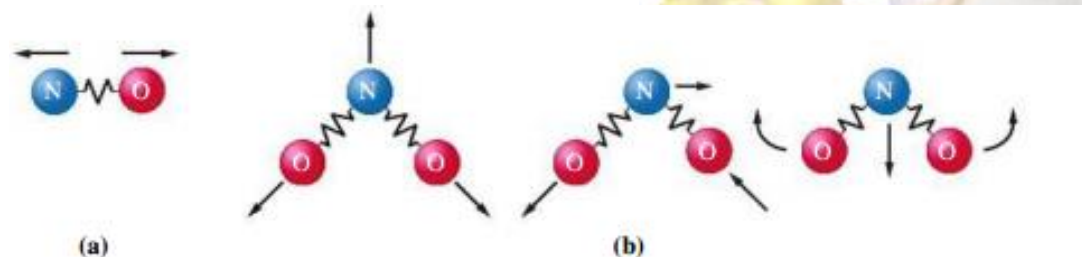
Hãy tính entropy mol tiêu chuẩn của  $\text{N}_2\text{O}_3(\text{k})$  ở  $25^\circ\text{C}$



# Entropy mol chuẩn $S^\circ$

Tại sao entropy mol chuẩn của  $\text{NO}_2(\text{g})$  là  $240,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  lớn hơn entropy mol chuẩn của  $\text{NO}(\text{g})$  là  $210,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ?

Tại vì phân tử  $\text{NO}$  chỉ có 1 loại dao động nối N-O, còn phân tử  $\text{NO}_2$  có tới 3 loại dao động nối N-O



▲ FIGURE 19-8

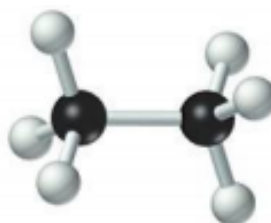
## Vibrational energy and entropy

The movement of atoms is suggested by the arrows. (a) The  $\text{NO}$  molecule has only one type of vibrational motion, whereas (b) the  $\text{NO}_2$  molecule has three. This difference helps account for the fact that the molar entropy of  $\text{NO}_2(\text{g})$  is greater than that of  $\text{NO}(\text{g})$ .



Methane,  $\text{CH}_4$

$$S^\circ = 186.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$



Ethane,  $\text{C}_2\text{H}_6$

$$S^\circ = 229.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

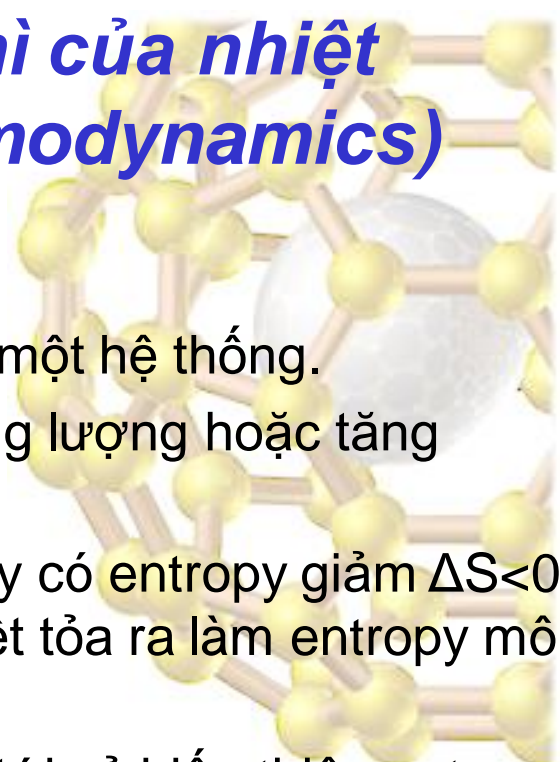


Propane,  $\text{C}_3\text{H}_8$

$$S^\circ = 270.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Vậy: entropy mol chuẩn tăng khi M tăng.

# ***Biến đổi tự nhiên: Nguyên lý thứ nhì của nhiệt động học (the Second Law of Thermodynamics)***



## ***Entropy***

- Entropy,  $S$ , là thước đo độ bất trật tự (disorder) của một hệ thống.
- Các phản ứng tự nhiên xảy ra thường làm giảm năng lượng hoặc tăng entropy.
- Khi nước đóng băng tự nhiên ở  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , quá trình này có entropy giảm  $\Delta S < 0$ . Tuy nhiên đây là quá trình tỏa nhiệt nên  $\Delta H < 0$ . Nhiệt tỏa ra làm entropy môi trường tăng lên  $\Delta S_{\text{sur}} > 0$ .
- Như vậy, khi đánh giá biến thiên entropy, cần chú ý tới cả biến thiên entropy của hệ thống và môi trường.
- Tiêu chuẩn để một biến đổi xảy ra tự nhiên phản dựa trên tổng của cả hai biến thiên entropy kể trên, gọi là biến thiên entropy của vũ trụ  $\Delta S_{\text{univ}}$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{universe}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{surroundings}}$$

- Khi một biến đổi xảy ra tự nhiên:  **$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} > 0$**

***Nguyên lý thứ nhì của nhiệt động học: “ Mọi biến đổi tự nhiên đều làm tăng entropy của vũ trụ ”***



# Năng lượng Gibbs và biến thiên năng lượng Gibbs

- Để biến đổi xảy ra tự nhiên thì  $\Delta S_{\text{univ}} > 0$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} > 0$$

Mà  $\Delta S_{\text{sur}} \sim (-\Delta H_{\text{sys}} / T)$

Nên  $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} - (\Delta H_{\text{sys}} / T)$

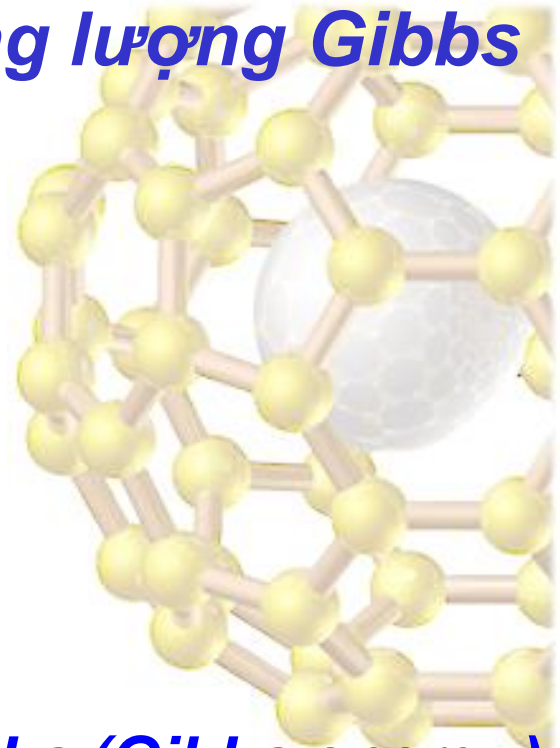
Nhân 2 vế với  $-T$ , ta có:

$$-T \Delta S_{\text{univ}} = \Delta H_{\text{sys}} - T \Delta S_{\text{sys}}$$

Hàm năng lượng mới gọi là **năng lượng Gibbs (Gibbs energy)**

$$G = H - TS$$

Cho một quá trình, ta có:  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S = -T \Delta S_{\text{univ}}$



**TABLE 19.1 Criteria for Spontaneous Change:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$** 

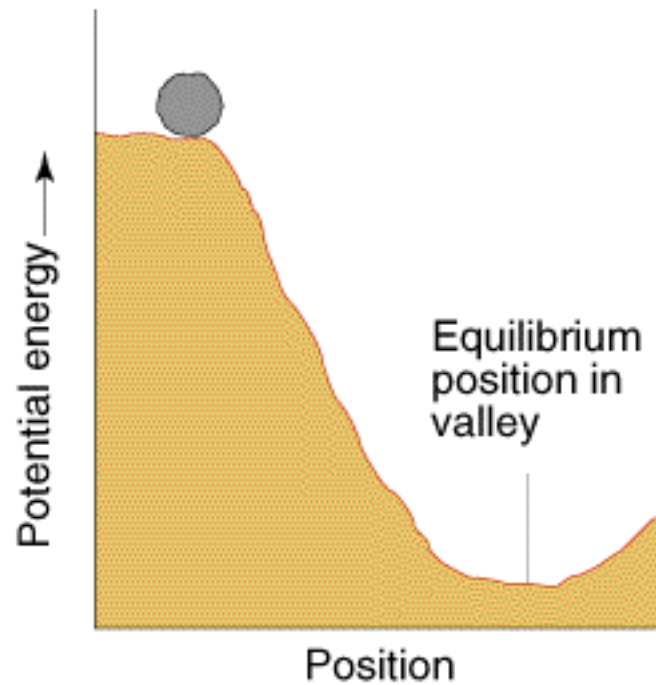
Case	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	Result	Example
1.	-	+	-	spontaneous at all temp.	$2 \text{ N}_2\text{O(g)} \longrightarrow 2 \text{ N}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$
2.	-	-	$\begin{cases} - \\ + \end{cases}$	$\begin{cases} \text{spontaneous at low temp.} \\ \text{nonspontaneous at high temp.} \end{cases}$	$\text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O(s)}$
3.	+	+	$\begin{cases} + \\ - \end{cases}$	$\begin{cases} \text{nonspontaneous at low temp.} \\ \text{spontaneous at high temp.} \end{cases}$	$2 \text{ NH}_3\text{(g)} \longrightarrow \text{N}_2\text{(g)} + 3 \text{ H}_2\text{(g)}$
4.	+	-	+	nonspontaneous at all temp.	$3 \text{ O}_2\text{(g)} \longrightarrow 2 \text{ O}_3\text{(g)}$

**Cho một quá trình xảy ra ở điều kiện đẳng nhiệt và đẳng áp**

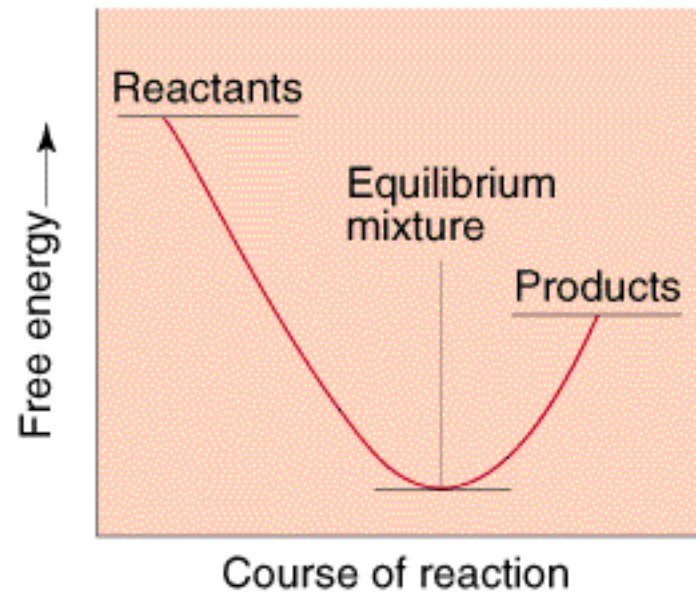
- Nếu  $\Delta G < 0$ , quá trình là tự nhiên.
- Nếu  $\Delta G > 0$ , quá trình là bất tự nhiên.
- Nếu  $\Delta G = 0$ , quá trình đang tại cân bằng.



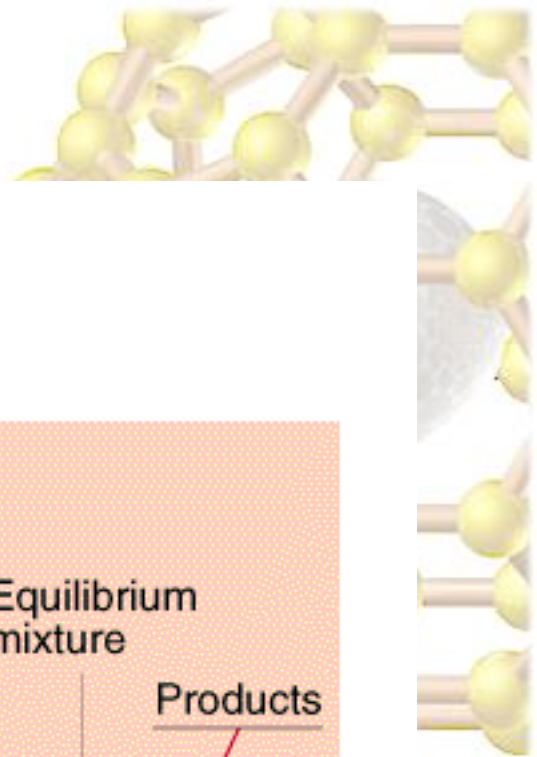
# *Gibbs Energy, $G$*



(a)



(b)



# ***Biến thiên năng lượng Gibbs chuẩn thức, $\Delta G^\circ$***

## **Standard Free-Energy Changes**

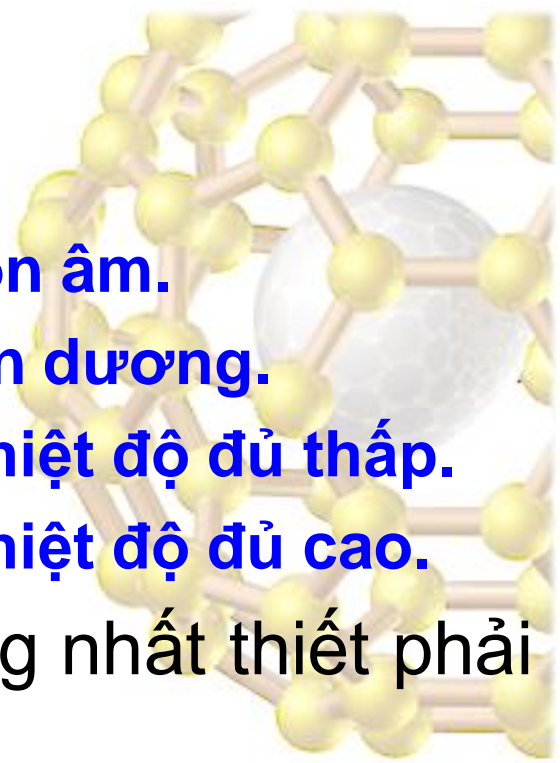
- Năng lượng tự do tạo thành chuẩn (standard free-energies of formation),  $\Delta G^\circ_f$  được định nghĩa tương tự enthalpy tạo thành chuẩn.
- $\Delta G^\circ$  cho một quá trình được tính toán từ các giá trị năng lượng tạo thành chuẩn theo công thức sau:

$$\Delta G^\circ = \sum n \Delta G^\circ_f (\text{products}) - \sum m \Delta G^\circ_f (\text{reactants})$$

- Giá trị của  $\Delta G^\circ$  cho một phản ứng cho biết một hỗn hợp các chất sẽ phản ứng tự nhiên tạo thành nhiều tác chất ( $\Delta G^\circ > 0$ ) hay sản phẩm ( $\Delta G^\circ < 0$ ) hơn.

# Năng lượng Gibbs và nhiệt độ

- Chú ý vào  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ :
  - Nếu  $\Delta H < 0$  và  $\Delta S > 0$  thì  $\Delta G$  luôn luôn âm.
  - Nếu  $\Delta H > 0$  và  $\Delta S < 0$  thì  $\Delta G$  luôn luôn dương.
  - Nếu  $\Delta H < 0$  và  $\Delta S < 0$  thì  $\Delta G$  âm tại nhiệt độ đủ thấp.
  - Nếu  $\Delta H > 0$  và  $\Delta S > 0$  thì  $\Delta G$  âm tại nhiệt độ đủ cao.
- Ngay cả khi  $\Delta G$  âm, phản ứng không nhất thiết phải xảy ra nhanh.
- Nhiệt động học chỉ cho biết chiều của một quá trình tự nhiên chứ không liên quan đến tốc độ xảy ra của quá trình này.

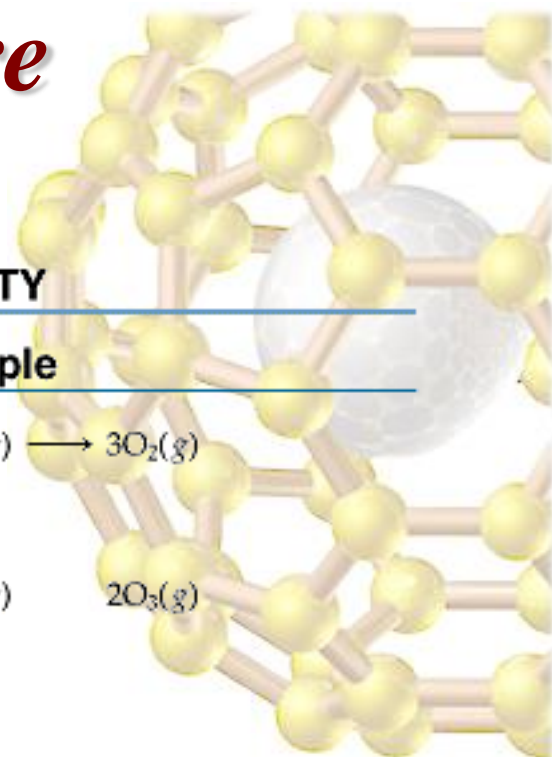




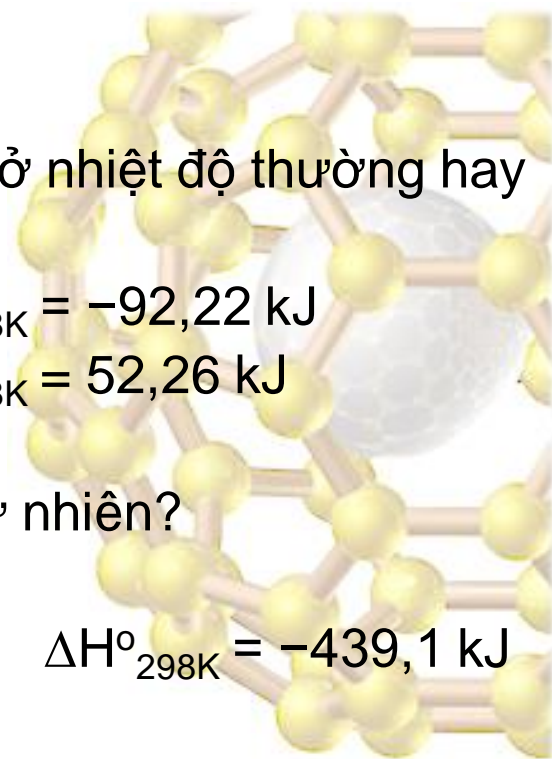
# Free Energy and Temperature

## EFFECT OF TEMPERATURE ON REACTION SPONTANEITY

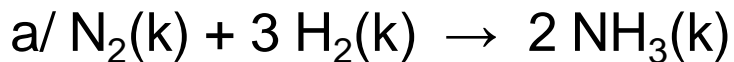
$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	Reaction Characteristics	Example
–	+	Always negative	Reaction is spontaneous at all temperatures; reverse reaction is always nonspontaneous	$2\text{O}_3(g) \longrightarrow 3\text{O}_2(g)$
+	–	Always positive	Reaction is nonspontaneous at all temperatures; reverse reaction is always spontaneous	$3\text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{O}_3(g)$
–	–	Negative at low temperatures; positive at high temperatures	Reaction is spontaneous at low temperatures but becomes nonspontaneous at high temperatures	$\text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g) \longrightarrow \text{CaCO}_3(s)$
+	+	Positive at low temperatures; negative at high temperatures	Reaction is nonspontaneous at low temperatures but becomes spontaneous at high temperatures	$\text{CaCO}_3(s) \longrightarrow \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$



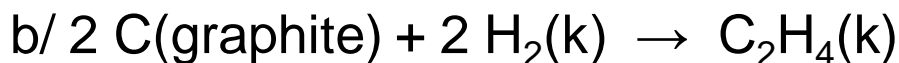
# Bài tập



1. Dự đoán các phản ứng sau có xảy ra tự nhiên ở nhiệt độ thường hay không?

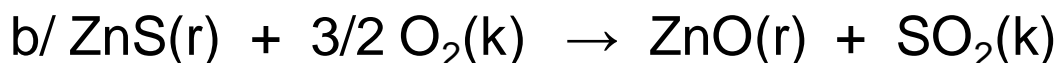
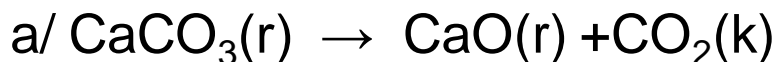


$$\Delta H^\circ_{298\text{K}} = -92,22 \text{ kJ}$$



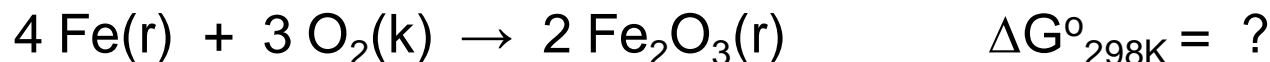
$$\Delta H^\circ_{298\text{K}} = 52,26 \text{ kJ}$$

2. Ở điều kiện nhiệt độ nào các phản ứng sau xảy ra tự nhiên?



$$\Delta H^\circ_{298\text{K}} = -439,1 \text{ kJ}$$

3. Tính  $\Delta G^\circ$  ở 298 K cho phản ứng sau:



Cho biết  $\Delta H^\circ_{298\text{K}} = -1648 \text{ kJ}$  và  $\Delta S^\circ_{298\text{K}} = -549,3 \text{ JK}^{-1}$

4. Tính  $\Delta G^\circ$  ở 298 K cho phản ứng sau bằng cách sử dụng năng lượng tự do mol chuẩn của các chất (Appendix D hoặc handbook)



# **Năng lượng tự do và hằng số cân bằng** **(Free Energy and the Equilibrium Constant)**

- Mối liên hệ giữa  $\Delta G$  và  $Q$  (equilibrium quotient) áp dụng cho mọi điều kiện (xem p 670, chap 15):

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

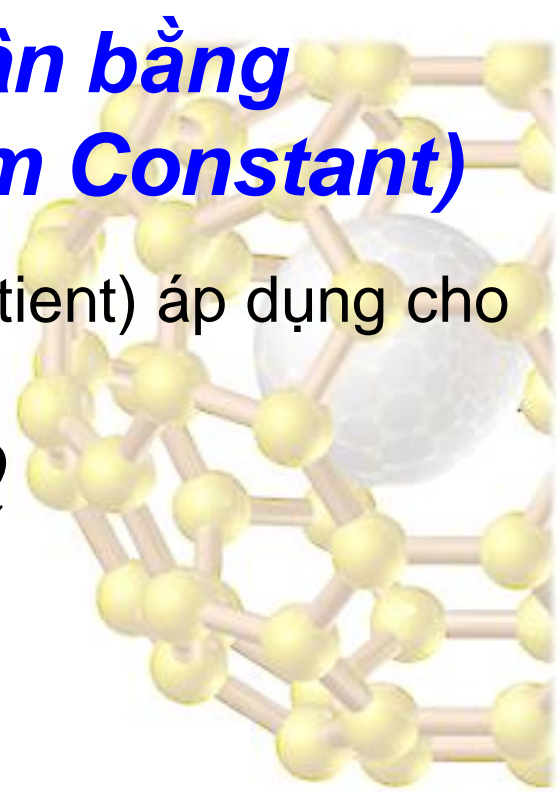
- Tại cân bằng,  $Q = K$  và  $\Delta G = 0$ , nên

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K.$$

$$\therefore \Delta G^\circ = -RT \ln K.$$

- Ta có thể kết luận:
  - If  $\Delta G^\circ < 0$ , then  $K > 1$ .
  - If  $\Delta G^\circ = 0$ , then  $K = 1$ .
  - If  $\Delta G^\circ > 0$ , then  $K < 1$ .



# Bài tập

- Tại nhiệt độ nào thì hằng số cân bằng của phản ứng tạo thành  $\text{NOCl(g)}$  có giá trị  $K = 1,00 \times 10^{-3}$  ?

Cho biết một số dữ liệu của phản ứng ở  $25^\circ\text{C}$  như sau:

