

CHƯƠNG 3: NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HÓA HỌC

(Thời lượng: 6t LT + 2t BT)

1. Các khái niệm – Hệ và môi trường

Hệ là tập hợp các vật thể xác định trong không gian nào đó và phần còn lại xung quanh là môi trường

Đối với hóa học, hệ là lượng nhất định của một hay nhiều chất ở điều kiện nhiệt độ, áp suất, nồng độ nào đó.

1. Các khái niệm – Hệ và môi trường

❖ Các loại hệ:

- **Hệ hở:** là hệ có sự trao đổi chất và năng lượng với môi trường bên ngoài.
- **Hệ kín:** chỉ có sự trao đổi năng lượng với môi trường bên ngoài.
- **Hệ cô lập:** là hệ không có sự trao đổi chất hoặc năng lượng với môi trường bên ngoài.

1. Các khái niệm - Hệ và môi trường

Hệ đồng thể: hệ có các tính chất lý hóa giống nhau ở mọi điểm của hệ (nghĩa là không có bề mặt phân chia hệ thành những phần có tính chất hóa lý khác nhau)

Hệ dị thể: trong hệ có bề mặt phân chia

1. Các khái niệm – Hệ và môi trường

Pha: phần đồng thể của hệ dị thể, có thành phần cấu tạo, tính chất nhất định và được phân chia với các phần khác bằng bề mặt phân chia nào đó (bề mặt phân chia pha).

Hệ cân bằng: hệ có nhiệt độ, áp suất, thành phần giống nhau ở mọi điểm của hệ và không thay đổi theo thời gian

1. Các khái niệm – Trạng thái của hệ

- Trạng thái của hệ được xác định bằng tập hợp các thông số biểu diễn các tính chất lý hóa của hệ như nhiệt độ, áp suất, thể tích, thành phần, năng lượng
- Thông số dung độ: là những thông số tỷ lệ với lượng chất như thể tích, khối lượng, số mol,...
- Thông số cường độ: là những thông số không phụ thuộc vào lượng chất như nhiệt độ, áp suất, thành phần, khối lượng riêng,...
- Hàm trạng thái: là đại lượng nhiệt động có giá trị chỉ phụ thuộc vào các thông số trạng thái của hệ; không phụ thuộc vào đường đi của hệ (cách biến đổi của hệ)

1. Các khái niệm - Quá trình

- *Quá trình*: là sự biến đổi xảy ra trong hệ gắn liền với sự thay đổi của ít nhất 1 thông số trạng thái.

Quá trình $P = \text{const}$ đẳng áp

$V = \text{const}$ đẳng tích

$T = \text{const}$ đẳng nhiệt

- Quá trình thuận nghịch: là quá trình xảy ra theo 2 chiều ngược nhau trong cùng một điều kiện
- Quá trình bất thuận nghịch: quá trình xảy ra theo một chiều mà không cần tiêu tốn công bên ngoài

1. Các khái niệm – Năng lượng, Q và A

Năng lượng là thước đo sự chuyển động của các chất

Nhiệt là thước đo sự chuyển động nhiệt hỗn loạn của các tiểu phân tạo nên hệ.

Công là thước đo sự chuyển động có trật tự, có hướng của các tiểu phân trong trường lực.

2. Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học

2.1 Khái niệm nội năng U và công A

2.2 Phát biểu nguyên lý thứ nhất

2.3 Nhiệt đẳng tích, nhiệt đẳng áp

2.4 Áp dụng nguyên lý 1

2.1 Khái niệm nội năng

❑ Năng lượng toàn phần E của hệ bao gồm:

Động năng của toàn hệ (E_d)

Thế năng của toàn hệ (E_t)

Năng lượng sẵn có, ẩn dấu bên trong (U)



$$E = E_d + E_t + U$$

❑ Nếu hệ không chuyển động, $E_d = 0$

❑ Nếu tương tác của môi trường đối với hệ nhỏ và không đổi, $E_t = 0$



$$E = U$$

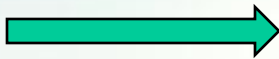
U được gọi là nội năng của hệ.

2.1 Khái niệm nội năng

- Là năng lượng sẵn có ẩn dấu bên trong hệ
- Là đại lượng năng lượng xác định trạng thái của hệ
- Là thông số dung độ.
- Là một hàm trạng thái.
- Độ biến đổi nội năng khi hệ chuyển từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 :

2.1 Khái niệm công A

Đối với các quá trình hóa học công A là công dẫn nở chống lại áp suất bên ngoài.


$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

1. Quá trình đẳng tích



$$V = \text{const}$$



$$A = 0$$

2.1 Khái niệm công A

2. Quá trình đẳng áp

$$P = \text{const}$$

$$A = P (V_2 - V_1) = P\Delta V$$

Quá trình xảy ra trong
hệ khí lý tưởng và
 $T = \text{const}$

$$\begin{aligned} \longrightarrow PV &= nRT \\ \longrightarrow A &= P \Delta V = \Delta nRT \end{aligned}$$

Nếu quá trình xảy ra
trong hệ nóng chảy,
đông đặc

$$\begin{aligned} \longrightarrow \Delta V &= 0 \\ \longrightarrow A &= 0 \end{aligned}$$

2.1 Khái niệm công A (tham khảo thêm)

3. Quá trình đẳng nhiệt trong hệ khí lý tưởng

Vì $T = \text{const}$ và $P_1 V_1 = P_2 V_2$ nên:


$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

4. Quá trình đun nóng hay làm lạnh đẳng áp n mol khí lý tưởng:

$$A = P\Delta V = nR\Delta T$$

2.2 Nguyên lý I nhiệt động học

Nguyên lý I: “Nếu trong quá trình nào đó mà có một dạng năng lượng đã mất đi thì thay cho nó phải có một dạng năng lượng khác xuất hiện với lượng tương đương nghiêm ngặt”.



Khi cung cấp cho hệ một lượng nhiệt là Q thì lượng nhiệt này được dùng để làm tăng nội năng U của hệ và để thực hiện một công A chống lại các lực bên ngoài tác dụng lên hệ.


$$Q = A + \Delta U$$


2.3 Nhiệt đẳng tích – Nhiệt đẳng áp

- **Nội năng và nhiệt đẳng tích**

Ở điều kiện đẳng tích

$$\text{Vì } V = \text{const} \rightarrow dV = 0 \rightarrow A = 0$$

$$\rightarrow Q_V = \Delta U = U_2 - U_1$$



Lượng nhiệt mà hệ thu vào trong quá trình đẳng tích Q_V được dùng để tăng nội năng U của hệ.

2.3 Nhiệt đẳng tích – Nhiệt đẳng áp

▪ Entanpi và nhiệt đẳng áp

Ở điều kiện đẳng áp.

$$\rightarrow A = P\Delta V = P(V_2 - V_1)$$

$$\rightarrow Q_P = \Delta U + P\Delta V = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Q_P : nhiệt đẳng áp

ΔV : độ thay đổi thể tích của các chất trong quá trình phản ứng

$$\text{Đặt: } U + PV = H \rightarrow Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

Entanpi và nhiệt đẳng áp

- H là tính chất của hệ.
- H là đại lượng năng lượng xác định trạng thái của hệ, là thông số dung độ, và là hàm trạng thái.
- H được gọi là entapi

→ nhiệt đẳng áp Q_p bằng độ tăng entalpi ΔH

2.4 Áp dụng nguyên lý 1 vào hóa học – Nhiệt hóa học

2.4.1 Hiệu ứng nhiệt của phản ứng

2.4.2 Định luật Hess và hệ quả

2.4.3 Sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ

2.4.1 Hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học

a. Độ tăng nội năng, độ tăng entanpi và hiệu ứng nhiệt

Lượng nhiệt mà hệ trao đổi trong các quá trình hóa học được dùng để:

Biến đổi (tăng hay giảm) nội năng ΔU

Biến đổi (tăng hay giảm) entanpi ΔH

HIỆU ỨNG NHIỆT

a. Độ tăng nội năng, độ tăng entanpi và hiệu ứng nhiệt

Hiệu ứng nhiệt của các quá trình hóa học được xác định bằng:

Độ biến đổi nội năng
(hiệu ứng nhiệt đẳng tích)

Độ biến đổi entalpi
(hiệu ứng nhiệt đẳng áp)

Các quá trình phản ứng hóa học thường xảy ra ở áp suất không đổi nên thường được xác định bằng ΔH

a. Độ tăng nội năng, độ tăng entanpi và hiệu ứng nhiệt

□ Chú ý đến mối liên hệ giữa ΔH và ΔU

Phản ứng chỉ có chất lỏng và rắn tham gia

$$\Delta V \approx 0$$

$$\Delta H = \Delta U$$

Phản ứng có chất khí tham gia:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = \Delta U + \Delta nRT$$

$$\Delta n = \sum n_{sp} - \sum n_{cđ}$$

Chỉ tính cho chất khí

b. Hiệu ứng nhiệt tiêu chuẩn

Hiệu ứng nhiệt tiêu chuẩn: đại lượng được tính với 1 mol chất và tương ứng điều kiện chuẩn là áp suất 1 atm, nhiệt độ thường lấy là 25°C.

cuu duong than cong . com

□ Ký hiệu ΔH°_{298} hay ΔH°

cuu duong than cong . com

□ Số liệu này có thể tra trong các bảng số liệu

c. Nhiệt tạo thành và nhiệt đốt cháy

Nhiệt tạo thành là hiệu ứng nhiệt của phản ứng tạo thành 1 mol chất từ các đơn chất ở trạng thái tự do bền vững nhất trong những điều kiện đã cho về áp suất và nhiệt độ.

Ví dụ: $\Delta H^{\circ}_{298,tt} \text{ CuO (r)} = -157,3 \text{ kJ/mol}$



Nhiệt tạo thành tiêu chuẩn (ký hiệu $\Delta H^{\circ}_{298,tt}$ của các đơn chất bền được quy ước bằng không

Phụ lục 2. CÁC TÍNH CHẤT NHIỆT ĐỘNG HÓA HỌC TIÊU CHUẨN CỦA MỘT SỐ CHẤT

Chất	$\Delta H_f^\circ (25^\circ\text{C})$ kJ mol^{-1}	$S^\circ (25^\circ\text{C})$ $\text{J mol}^{-1} \cdot \text{độ}^{-1}$	$\Delta G_f^\circ (25^\circ\text{C})$ kJ mol^{-1}	$C_p (25^\circ\text{C})$ $\text{J mol}^{-1} \cdot \text{độ}^{-1}$
H(k)	217,96	114,60	203,26	20,78
H ₂ (k)	0,00	130,57	0,00	28,82
H ⁺ (dd)	0,00	0,00	0	0,00
H ₃ O ⁺ (dd)	-285,83	69,91	-237,18	5,29
Li(r)	0,00	29,12	0,00	24,77
Li(k)	159,37	138,66	126,69	20,79
Li ⁺ (dd)	-278,49	13,40	-293,31	68,60
LiH(r)	-90,54	20,01	-68,37	27,87
Li ₂ O(r)	-597,94	37,57	-561,20	54,10
LiF(r)	-615,97	35,65	-587,73	41,59
LiCl(r)	-408,61	59,33	-384,39	47,99
LiBr(r)	-351,21	74,27	-342,00	
LiI(r)	-270,41	86,78	-270,29	51,04
	0,00	51,21	0,00	28,24
Na(r)				20,79

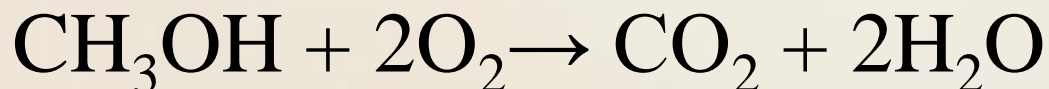
2013/04/14 21:02

c. Nhiệt tạo thành và nhiệt đốt cháy

Nhiệt đốt cháy của một chất là hiệu ứng nhiệt của phản ứng đốt cháy bằng oxy 1 mol chất đó tạo thành các oxyt cao bền ở điều kiện phản ứng

Nhiệt đốt cháy tiêu chuẩn ký hiệu: $\Delta H^\circ_{\text{đc}}$

$$\Delta H^\circ_{298,\text{đc}} \text{CH}_3\text{OH} (l) = -725,71 \text{ kJ/mol}$$



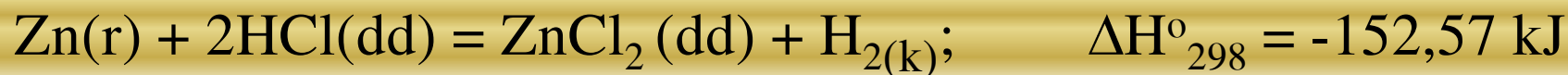
Phụ lục 3. NHIỆT ĐỐT CHÁY TIÊU CHUẨN ΔH_{298dc}° (kJ/mol) CỦA MỘT SỐ CHẤT HỮU CƠ

Chất	ΔH_{298dc}°	Chất	ΔH_{298dc}°
Hydrocacbon		Rượu	
CH ₄ (k)	-890,35	CH ₃ OH (l)	-725,71
C ₂ H ₂ (k)	-1298,88	C ₂ H ₅ OH (l)	-1367,58
C ₂ H ₄ (k)	-1411,14	C ₂ H ₄ (OH) ₂ (l)	-1189,6
C ₂ H ₆ (k)	-1559,8	C ₃ H ₅ (OH) ₃ (l)	-1656,27
C ₃ H ₆ (k)	-2058,44	C ₆ H ₅ OH (r)	-1170,77
C ₄ H ₁₀ (k)	-2876,71	Andehyt, Xeton, Ete Este	
i- C ₄ H ₁₀ (k)	-2868,87	HCOOH(k)	-563,46
C ₅ H ₁₂ (l)	-3536,11	CH ₃ CHO (l)	-1166,62
C ₆ H ₆ (l)	-3267,62	CH ₃ COCH ₃ (l)	-1789,91
xyclo- C ₆ H ₁₂ (l)	-3919,82	CH ₃ COOCH ₃ (l)	-1596,61
C ₆ H ₅ CH ₃ (l)	-3909,49		

2013/04/14 21:03

d. Phương trình nhiệt hóa học

- Là phương trình phản ứng hóa học có ghi kèm theo hiệu ứng nhiệt:
 - dấu (-) với phản ứng phát nhiệt (chỉ sự giảm entanpi)
 - dấu (+) với phản ứng thu nhiệt (chỉ sự tăng entanpi của hệ)
- Ngoài ra còn ghi các ký hiệu chỉ trạng thái của các chất trong phản ứng : r (rắn), l (lỏng), k (khí), dd (dung dịch), gr (graphit) ...



d. Phương trình nhiệt hóa học



Điều kiện xảy ra phản ứng dựa trên hiệu ứng nhiệt:

ở những nhiệt độ bình thường phản ứng phát nhiệt có khả năng tự xảy ra, còn phản ứng thu nhiệt không thể tự xảy ra, muốn xảy ra phải tiêu tốn năng lượng.

ở nhiệt độ cao, quy luật này không đúng nữa

2.4.2 Các định luật nhiệt hóa học và hệ quả

❖ Định luật Lavoiser – Laplace

Lượng nhiệt được hấp thụ khi một chất phân hủy thành các nguyên tố bằng lượng nhiệt phát ra khi tạo thành hợp chất đó từ các nguyên tố.



Định luật Hess

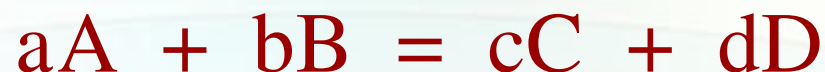
Hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học chỉ phụ thuộc vào bản chất và trạng thái của các chất đầu và sản phẩm cuối chứ không phụ thuộc vào đường đi của phản ứng, nghĩa là không phụ thuộc vào số, đặc điểm của các giai đoạn trung gian

* *Hệ quả:*

- Hệ quả I: Hiệu ứng nhiệt của phản ứng bằng tổng nhiệt tạo thành của các sản phẩm phản ứng trừ đi tổng nhiệt tạo thành của các chất đầu.
- Hệ quả II: Hiệu ứng nhiệt của phản ứng bằng tổng nhiệt đốt cháy của các chất đầu trừ đi tổng nhiệt đốt cháy của các sản phẩm phản ứng

Ví dụ:

Đối với phản ứng tổng quát:



$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{tt,sp}} - \sum \Delta H_{\text{tt,cđ}} =$$

$$[c\Delta H_{\text{ttC}} + d\Delta H_{\text{ttD}}] - [a\Delta H_{\text{ttA}} + b\Delta H_{\text{ttB}}]$$

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{đc,cđ}} - \sum \Delta H_{\text{đc,sp}} =$$

$$[a\Delta H_{\text{đcA}} + b\Delta H_{\text{đcB}}] - [c\Delta H_{\text{đcC}} + d\Delta H_{\text{đcD}}]$$

Tính hiệu ứng nhiệt phản ứng hóa học

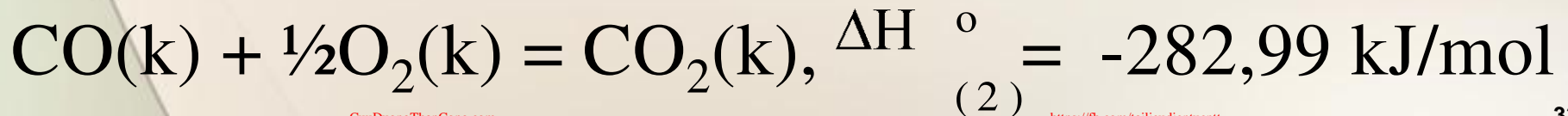
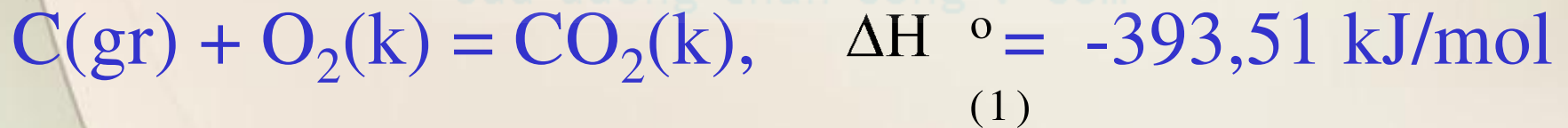
Ở điều kiện chuẩn

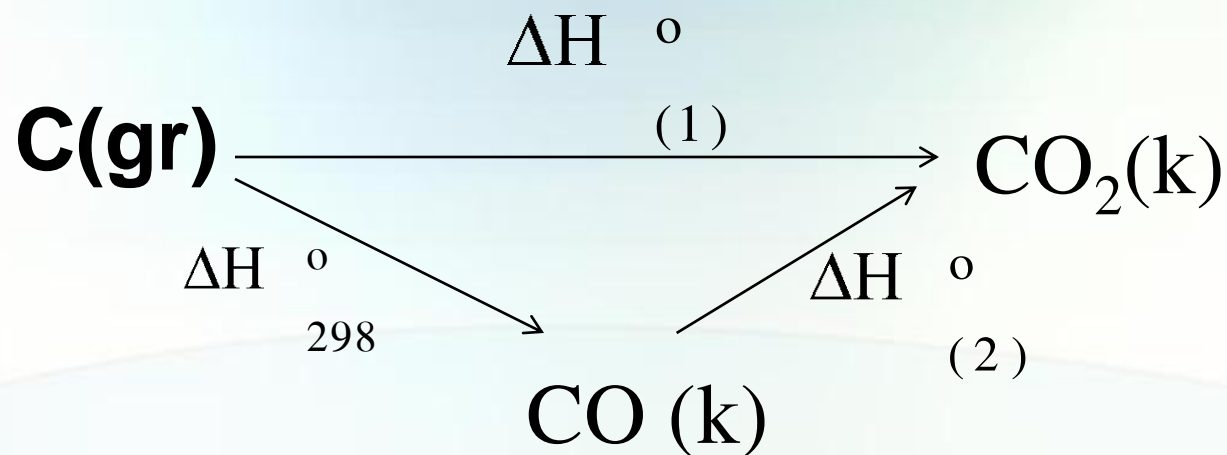
➤ Trong trường hợp này sử dụng nhiệt tạo thành, nhiệt đốt cháy tiêu chuẩn

Ví dụ 1: Xác định ΔH của phản ứng



Cho biết:





Từ sơ đồ chuyển hóa, theo định luật Hess:

$$\Delta H^\circ_{(1)} = \Delta H^\circ_{298} + \Delta H^\circ_{(2)}$$

Vậy:

$$\begin{aligned}
 \Delta H^\circ_{298} &= \Delta H^\circ_{(1)} - \Delta H^\circ_{(2)} \\
 &= -94,1 + 67,74 = -26,46 \text{ kcal}
 \end{aligned}$$

Ví dụ 2: Xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng

$$\text{CaCO}_3 (\text{r}) = \text{CaO} (\text{r}) + \text{CO}_2 (\text{k})$$

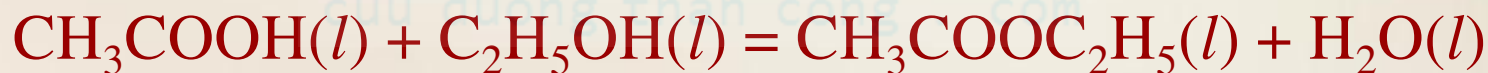
$\Delta H^\circ_{\text{tt}}, \text{kJ/mol}$	- 1206,92	-635,09	-393,51
---	------------------	----------------	----------------

$$\Delta H^\circ_{298} = \Delta^\circ_{298 \text{ ttCaO}} + \Delta H^\circ_{298 \text{ ttCO}_2} - \Delta H^\circ_{298 \text{ ttCaCO}_3} =$$

$$= - 635,09 - 393,51 - (- 1206,92) = 178,32 \text{ kJ/mol}$$

Ví dụ 3:

Xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng:



$\Delta H^\circ_{\text{đc}}, \text{kJ/mol}$	- 874,58	- 1367,58	- 2238,36	0
---	-----------------	------------------	------------------	----------

2.3.4 Sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ

• **Tính chính xác:** hiệu ứng nhiệt theo nhiệt độ: dựa trên phương trình Kirchhoff:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT = \Delta H_1 + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

Trong đó, $\Delta C_p = \sum C_{p(\text{sp})} - \sum C_{p(\text{cd})}$

C_p là nhiệt dung mol đẳng áp.

Ví dụ: Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng sau ở 398°K:
 $\text{NO(k)} + 1/2\text{O}_2 = \text{NO}_2(\text{k})$, biết $\Delta H_{298}^\circ = -57,07 \text{ kJ/mol}$ và nhiệt dung mol đẳng áp của NO, O₂, NO₂, tương ứng là 29,84; 29,36; 37,2 J/mol.độ

Chất	$\Delta H_f^\circ(25^\circ\text{C})$ kJ mol^{-1}	$S^\circ(25^\circ\text{C})$ $\text{J.mol}^{-1}.\text{độ}^{-1}$	$\Delta G_f^\circ(25^\circ\text{C})$ kJ mol^{-1}	$C_p(25^\circ\text{C})$ $\text{J.mol}^{-1}.\text{độ}^{-1}$
$\text{CaH}_2(\text{r})$	-186,20	42,00	-147,20	
$\text{CaO}(\text{r})$	-635,09	39,75	-604,05	42,80
$\text{CaS}(\text{r})$	-482,40	56,50	-477,40	47,40
$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{r})$	-986,09	83,39	-898,56	87,49
$\text{CaF}_2(\text{r})$	-1219,60	68,87	-1167,30	67,03
$\text{CaCl}_2(\text{r})$	-795,80	104,60	-748,10	72,59
$\text{CaBr}_2(\text{r})$	-682,80	130,00	-663,60	
$\text{CaI}_2(\text{r})$	-533,50	142,00	-528,90	
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{r})$	-938,39	193,30	-743,20	149,37
$\text{CaC}_2(\text{r})$	-59,80	69,96	-64,90	62,72
$\text{CaCO}_3(\text{r, calcite})$	1206,92	92,90	1128,84	81,88
$\text{CaCO}_3(\text{r, aragontite})$	-1207,13	88,70	-1127,80	81,25
$\text{CaSO}_4(\text{r})$	-1434,11	106,90	-1321,86	99,66
$\text{CaSiO}_3(\text{r})$	-1634,94	81,92	-1549,66	85,27
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2(\text{r, dolomite})$	-2326,30	155,18	-2185,10	151,80
$\text{Sr}(\text{r})$	0,00	52,30	0,00	26,40
$\text{Sr}(\text{k})$	164,40	164,51	130,90	90,79

2013/04/14 21:02

2.3.4 Sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ

- Tính gần đúng:

Khi xác định gần đúng hiệu ứng nhiệt ở nhiệt độ khác chuẩn vẫn dựa vào các đại lượng nhiệt tạo thành, đốt cháy tiêu chuẩn để tính.

Ví dụ: Tính ΔH_{398} của phản ứng



Cp (cal/mol.độ)	6,97	7,02	8,88
-----------------	------	------	------

ΔH°_{298} (kcal/mol)	-26,42		-94,10
-----------------------------------	--------	--	--------

- **Gần đúng:**

$$\begin{aligned}\Delta H_{398} &= \Delta H^\circ_{298} = -94,10 - (-26,42) \\ &= -67,68 \text{ kcal/mol.}\end{aligned}$$

- **Chính xác:**

$$\begin{aligned}\Delta H_{398} &= \Delta H^\circ_{298} + [(8,88 - 6,97 - 7.02/2)(398 - 298)] \times 10^{-3} = \\ &= -67,84 \text{ kcal/mol.}\end{aligned}$$

Mối liên hệ giữa ΔH và ΔU ?



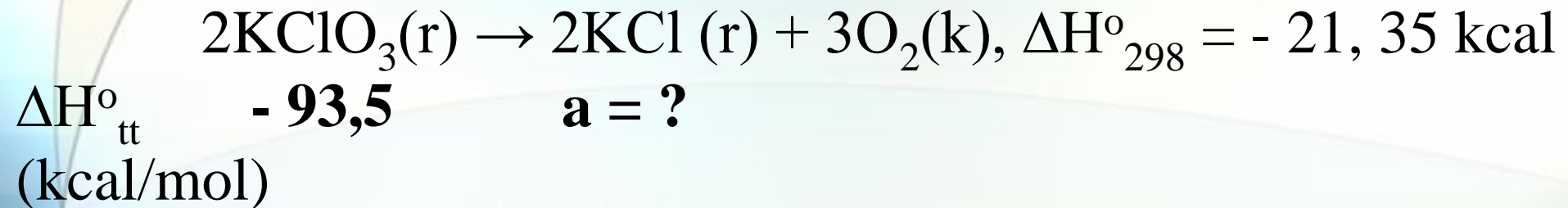
$\Delta H^\circ_{\text{tt}}$ (kJ/mol)	205,6	-348,3	-296,8
---------------------------------------	-------	--------	--------

cuu duong than cong . com

Tính ΔH , ΔU của phản ứng trên ở điều kiện chuẩn (25°C, 1 atm)?

cuu duong than cong . com

Mối liên hệ giữa ΔH và ΔU ?



cuu duong than cong . com

**Tính a , ΔU của phản ứng
trên ở điều kiện chuẩn (25°C , 1 atm)?**

cuu duong than cong . com

3. Nguyên lý II và entropi (S)

cuu duong than cong . com

cuu duong than cong . com

3.1 Phát biểu nguyên lý II

Nguyên lý II: Nhiệt không thể tự chuyển từ vật thể nguội hơn sang vật thể nóng hơn.

cuu duong than cong . com

cuu duong than cong . com

3.2 Khái niệm về entropi

Việc áp dụng nguyên lý II khảo sát sự trao đổi nhiệt của hệ với môi trường trong quá trình hệ chuyển từ trạng thái nhiệt độ cao T_1 sang trạng thái nhiệt độ thấp T_2 làm xuất hiện đại lượng nhiệt động Entropi S

Lượng nhiệt Q mà hệ trao đổi liên quan với sự biến đổi entropi của hệ và với nhiệt độ tại đó xảy ra sự trao đổi nhiệt.

Biểu thức toán học của nguyên lý II



Dấu \geq xảy ra khi quá trình là thuận nghịch

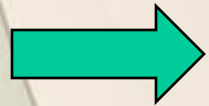
$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq \frac{Q}{T}$$

Entropi và chiều diễn ra của các quá trình trong hệ cô lập

Hệ cô lập nên $Q = 0$, nên $\Delta S \geq 0$

Nếu quá trình thuận nghịch thì $\Delta S = 0$

Nếu quá trình bất thuận nghịch $\Delta S \geq 0$ nghĩa là entropi của hệ tăng.



Trong hệ cô lập những quá trình tự xảy ra là những quá trình có kèm theo sự tăng entropi.

Ý nghĩa vật lý của entropi

- Entropi là thước đo độ hỗn loạn của hệ (S tăng độ hỗn loạn tăng).
- Entropi là thước đo xác suất trạng thái của hệ (S tăng xác suất trạng thái tăng).
- Xác suất trạng thái của hệ là tổng số trạng thái của các tiểu phân tạo nên trạng thái toàn hệ trong thời điểm đã chọn.
- Xác suất trạng thái là một đại lượng được dùng để nói lên khả năng xảy ra của quá trình. Xác suất lớn thì quá trình có nhiều khả năng xảy ra.

Entropi tiêu chuẩn

Entropi tiêu chuẩn S : tương ứng điều kiện 25°C ,
1 atm, khí là khí lý tưởng, dung dịch có nồng độ
1 đơn vị (1 mol/lit).

Đơn vị tính Entropi: J/mol.độ hay cal/mol.độ

Chất	$\Delta H_f^\circ(25^\circ\text{C})$ kJ mol^{-1}	$S^\circ(25^\circ\text{C})$ $\text{J.mol}^{-1}.\text{độ}^{-1}$	$\Delta G_f^\circ(25^\circ\text{C})$ kJ mol^{-1}	$C_p(25^\circ\text{C})$ $\text{J.mol}^{-1}.\text{độ}^{-1}$
$\text{CaH}_2(\text{r})$	-186,20	42,00	-147,20	
$\text{CaO}(\text{r})$	-635,09	39,75	-604,05	42,80
$\text{CaS}(\text{r})$	-482,40	56,50	-477,40	47,40
$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{r})$	-986,09	83,39	-898,56	87,49
$\text{CaF}_2(\text{r})$	-1219,60	68,87	-1167,30	67,03
$\text{CaCl}_2(\text{r})$	-795,80	104,60	-748,10	72,59
$\text{CaBr}_2(\text{r})$	-682,80	130,00	-663,60	
$\text{CaI}_2(\text{r})$	-533,50	142,00	-528,90	
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{r})$	-938,39	193,30	-743,20	149,37
$\text{CaC}_2(\text{r})$	-59,80	69,96	-64,90	62,72
$\text{CaCO}_3(\text{r, calcite})$	1206,92	92,90	1128,84	81,88
$\text{CaCO}_3(\text{r, aragontite})$	-1207,13	88,70	-1127,80	81,25
$\text{CaSO}_4(\text{r})$	-1434,11	106,90	-1321,86	99,66
$\text{CaSiO}_3(\text{r})$	-1634,94	81,92	-1549,66	85,27
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2(\text{r, dolomite})$	-2326,30	155,18	-2185,10	151,80
$\text{Sr}(\text{r})$	0,00	52,30	0,00	26,40
$\text{Sr}(\text{k})$	164,40	164,51	130,90	90,79

2013/04/14 21:02

Các đặc điểm của entropi

- Là đại lượng xác định trạng thái của hệ
- Là đại lượng dung độ, không phụ thuộc vào đường đi của quá trình.
- Nhiệt độ tăng làm tăng entropi
- Áp suất tăng làm giảm entropi
- Hệ càng phức tạp, phân tử càng phức tạp thì entropi càng lớn.
- Cùng một chất thì các trạng thái r, l, k sẽ có entropy khác nhau và tăng dần lên.
- Nhiệt độ và áp suất có ảnh hưởng lớn đến entropy

3.3 Tính độ biến đổi entropi của phản ứng hóa học

Định tính: dựa vào sự biến đổi thể tích của phản ứng $\Delta V > 0 \rightarrow \Delta S > 0$;

$$\Delta V < 0 \rightarrow \Delta S < 0;$$

$$\Delta V = 0 \rightarrow \Delta S = 0$$

Ví dụ :



Định lượng

$$\Delta S = \sum S_{\text{sp}} - \sum S_{\text{cđ}} = (cS_C + dS_D) - (aS_A + bS_B)$$

Ví dụ : Tính ΔS của phản ứng sau ở 298°K và 1500°K :



$$S_{298}^\circ (\text{cal/mol.độ}) \quad 1,37 \quad 51,06 \quad 47,22$$

$$S_{1500} (\text{cal/mol.độ}) \quad 8,0 \quad 69,80 \quad 59,50$$

Ở 298°K :

$$\Delta S_{298} = 2 \times 47,22 - (1,37 + 51,06) = 42,01 \text{ đve} .$$

Ở 1500°K :

$$\Delta S_{1500} = 2 \times 59,50 - (8,0 + 69,80) = 41,20 \text{ đve} .$$

4. THẾ ĐẲNG ÁP VÀ CHIỀU XẢY RA CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HÓA HỌC

4.1 Khái niệm về thế đẳng áp

Các yếu tố entanpi và entropi của quá trình

- Bản thân mỗi đại lượng nhiệt động H hay S chưa giải quyết được vấn đề chiều xảy ra của quá trình
- ΔH phản ánh khuynh hướng **tập hợp**
- ΔS phản ánh khuynh hướng **phân tán**

➤ Trong các quá trình hóa học: khuynh hướng tự nhiên là khuynh hướng giảm entanpi $\Delta H < 0$ và tăng entropi ΔS .

cuu duong than cong . com

➤ ΔH gọi là yếu tố entanpi

➤ ΔS gọi là yếu tố entropi

cuu duong than cong . com

Thế đẳng áp và phương trình cơ bản của nhiệt động hóa học

Đối với các quá trình xảy ra ở nhiệt độ và áp suất không đổi, dựa vào các nguyên lý I và II, ta có:

$$G = H - TS$$

G: *thế đẳng áp đẳng nhiệt* hay đơn giản *thế đẳng áp* (còn được gọi là *năng lượng tự do Gibbs*).

Đặc điểm của thể đẳng áp:

➤ Là tính chất của hệ như U, H..., là đại lượng năng lượng xác định trạng thái của hệ, là đại lượng dung độ, không phụ thuộc vào đường đi của hệ.

➤ Để xét chiều xảy ra của quá trình dựa vào ΔG .
Trong quá trình đẳng nhiệt đẳng áp:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

➤ Đây là phương trình cơ bản của nhiệt động lực học, nó cho phép tính được ΔG của các quá trình xảy ra ở điều kiện $t^0 = \text{const}$ và $P = \text{const}$.

Thế đẳng áp tiêu chuẩn ΔG°_{298} hay ΔG°

- Thế đẳng áp tiêu chuẩn là độ biến đổi thế đẳng áp ở điều kiện chuẩn: nồng độ hoặc áp suất riêng phần của mỗi chất bằng 1 đơn vị (1 mol/lit hoặc 1 atm), chất khí phải là khí lý tưởng, chất rắn và lỏng phải ở dạng đa hình bền.

Thế đẳng áp tiêu chuẩn ΔG°_{298} hay ΔG°

- Thế đẳng áp tạo thành tiêu chuẩn của một chất (tinh khiết) là độ biến đổi thế đẳng áp của phản ứng tạo thành 1 mol chất từ các đơn chất ứng với trạng thái tự do bền vững ở áp suất 1 atm, nhiệt độ 298°K và được ký hiệu $\Delta G^\circ_{298,tt}$
- Thế đẳng áp tạo thành tiêu chuẩn của các đơn chất bền quy ước bằng 0.

Chất	$\Delta H_f^\circ(25^\circ\text{C})$ kJ mol^{-1}	$S^\circ(25^\circ\text{C})$ $\text{J.mol}^{-1}.\text{độ}^{-1}$	$\Delta G_f^\circ(25^\circ\text{C})$ kJ mol^{-1}	$C_p(25^\circ\text{C})$ $\text{J.mol}^{-1}.\text{độ}^{-1}$
$\text{CaH}_2(\text{r})$	-186,20	42,00	-147,20	
$\text{CaO}(\text{r})$	-635,09	39,75	-604,05	42,80
$\text{CaS}(\text{r})$	-482,40	56,50	-477,40	47,40
$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{r})$	-986,09	83,39	-898,56	87,49
$\text{CaF}_2(\text{r})$	-1219,60	68,87	-1167,30	67,03
$\text{CaCl}_2(\text{r})$	-795,80	104,60	-748,10	72,59
$\text{CaBr}_2(\text{r})$	-682,80	130,00	-663,60	
$\text{CaI}_2(\text{r})$	-533,50	142,00	-528,90	
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{r})$	-938,39	193,30	-743,20	149,37
$\text{CaC}_2(\text{r})$	-59,80	69,96	-64,90	62,72
$\text{CaCO}_3(\text{r, calcite})$	1206,92	92,90	1128,84	81,88
$\text{CaCO}_3(\text{r, aragontite})$	-1207,13	88,70	-1127,80	81,25
$\text{CaSO}_4(\text{r})$	-1434,11	106,90	-1321,86	99,66
$\text{CaSiO}_3(\text{r})$	-1634,94	81,92	-1549,66	85,27
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2(\text{r, dolomite})$	-2326,30	155,18	-2185,10	151,80
$\text{Sr}(\text{r})$	0,00	52,30	0,00	26,40
$\text{Sr}(\text{k})$	164,40	164,51	130,90	20,79

2013/04/14 21:02

4.2 Độ biến đổi thế đẳng áp và điều kiện xảy ra của các quá trình hóa học

Lý thuyết nhiệt động chứng minh rằng: $A_m = -\Delta G$

A_m là công có ích cực đại hệ thực hiện được trong quá trình thuận nghịch.

Do đó:

+ Quá trình tự xảy ra khi $A_m > 0 \leftrightarrow \Delta G < 0$

+ Quá trình không xảy ra khi $A_m < 0 \leftrightarrow \Delta G > 0$

+ Khi $\Delta G = 0$ hệ cân bằng bền vững

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến chiều diễn ra của các quá trình hóa học

Ở nhiệt độ thấp ($\approx 0^\circ\text{K}$):

- $T\Delta S \approx 0 \rightarrow \Delta G = \Delta H$, dấu ΔG được quyết định bởi dấu của ΔH , nghĩa là ở điều kiện này có thể dựa vào hiệu ứng nhiệt để xét chiều xảy ra quá trình.

- **Ở nhiệt độ cao:** vì T luôn luôn dương nên dấu $T\Delta S$ phụ thuộc vào ΔS :

$\Delta S > 0$: khi T càng cao $-T\Delta S$ càng âm, quá trình càng có khả năng xảy ra.

$\Delta S < 0$: khi T càng cao $-T\Delta S$ càng dương, quá trình càng ít có khả năng xảy ra.

Ở điều kiện này ΔS chiếm ưu thế nên có thể dựa vào nó xét chiều quá trình.

- **Ở nhiệt độ không cao không thấp:** dựa vào cả ΔH , ΔS để xét chiều xảy ra.

4.3 Tính độ biến đổi thế đẳng áp của các phản ứng hóa học

Để tính ΔG chủ yếu dựa vào phương trình:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

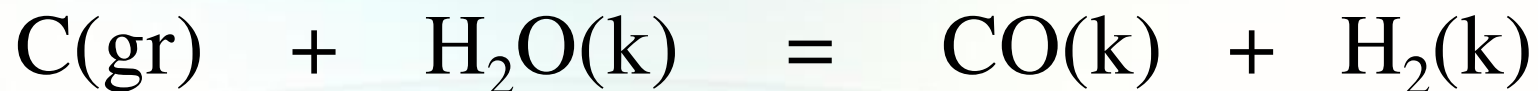
Trong trường hợp này khi khoảng nhiệt độ khảo sát không quá lớn, có thể sử dụng trực tiếp ΔG° , ΔS° để tính ΔG .

Ngoài ra có thể dựa vào:

$$\Delta G = \sum \Delta G_{\text{ttsp}} - \sum \Delta G_{\text{ttcd}}$$

Ví dụ 1:

Cho phản ứng :



$\Delta H^\circ_{298, \text{tt}}$
(kj/mol)

0

-241,8

-110,5

0

S°_{298}

(J/mol.độ) 5,7

188,7

197,9

130,6

ΔG

(KJ/mol)

0

-228,6

-137,3

0

❖ Tính ở 298°K :

$$\Delta G^{\circ}_{298} = \Delta H^{\circ}_{298} - 298 S^{\circ}_{298} = (-110,5 + 241,8) - 298(197,9 + 130,6 - 5,7 - 188,7) \times 10^{-3} = 91,3 \text{ kJ/mol}$$

$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ}_{298} &= \Delta G^{\circ}_{298, \text{CO}} - \Delta G^{\circ}_{298, \text{H}_2\text{O}} \\ &= -137,3 + 228,6 = 91,3 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

❖ Tính ở 1000°K :

$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ}_{1000} &= \Delta H^{\circ}_{298} - 1000 S^{\circ}_{298} = 131,3 - 1000 \times \\ 134,1 \times 10^{-3} &= -2,8 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Ví dụ 2

Cho phản ứng sau tại 25°C:



$$\Delta H^\circ_{\text{tt}} (\text{kcal/mol}) - 93,5 \qquad a = ?$$

$$S^\circ (\text{cal/mol} \cdot ^\circ\text{K}) \quad 34,17 \qquad 19,76 \qquad 49,003$$

a. Tính ΔU , ΔS , ΔG của phản ứng trên ở điều kiện chuẩn (25°C, 1 atm)?

b. Tìm điều kiện nhiệt độ (°C) mà tại đó phản ứng bắt đầu xảy ra (xem như ΔH , ΔS không phụ thuộc nhiệt độ)?

Ví dụ 3

Cho phản ứng sau tại 25°C:



$\Delta H^\circ_{\text{tt}}$ (kJ/mol)	205,6		-348,3	-296,8
S° (J/mol.°K)	57,7	205,0	43,64	248,1

cuu duong than cong . com

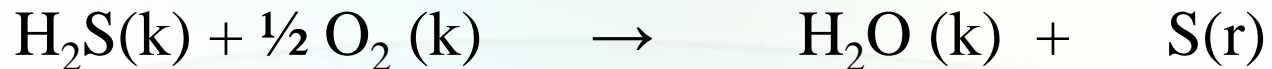
a. Tính ΔH , ΔU , ΔS , ΔG của phản ứng trên ở điều kiện chuẩn (25°C, 1 atm).

cuu duong than cong . com

b. Tìm điều kiện nhiệt độ (°C) mà tại đó phản ứng bắt đầu xảy ra theo chiều thuận (xem như ΔH , ΔS không phụ thuộc nhiệt độ).

Ví dụ 4

Cho phản ứng sau tại 25°C:



$$\Delta H^\circ_{\text{tt}} (\text{kJ/mol}) \quad -20,63 \qquad \qquad \qquad -241,82$$

$$S^\circ (\text{J/mol} \cdot ^\circ\text{K}) \quad 205,68 \qquad 205,03 \qquad 188,72 \qquad 31,8$$

a. Tính ΔH , ΔU , ΔS , ΔG của phản ứng trên ở điều kiện chuẩn (25°C, 1 atm)?

b. Tìm điều kiện nhiệt độ (°C) mà tại đó phản ứng bắt đầu xảy ra (xem như ΔH , ΔS không phụ thuộc nhiệt độ)

THANK YOU!!!

cuu duong than cong . com

cuu duong than cong . com