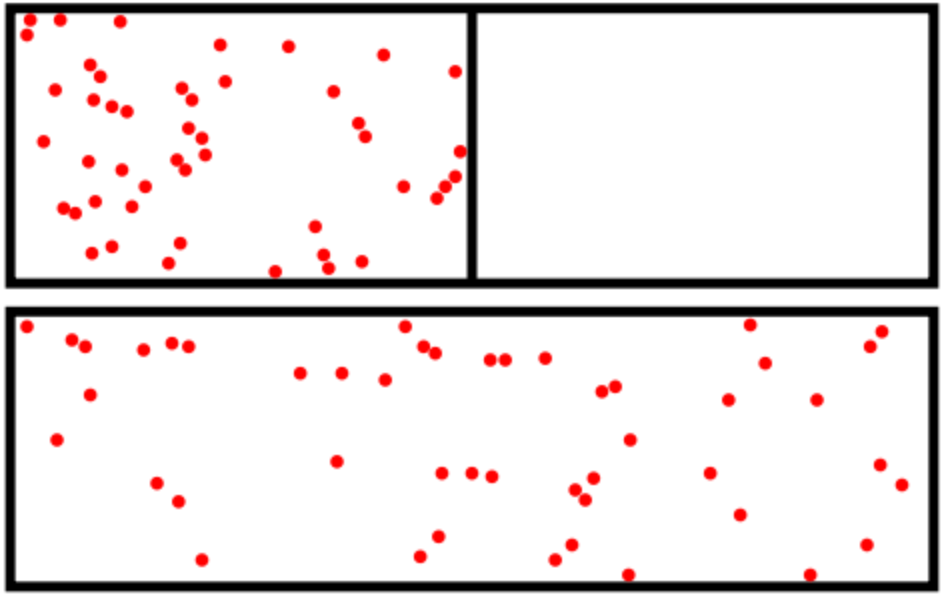
THẾ ĐẲNG ÁP VÀ CHIỀU CỦA QUÁ TRÌNH HÓA HỌC

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Nguyên lý 2 nhiệt động lực học - chiều quá trình

Nguyên lý 2:

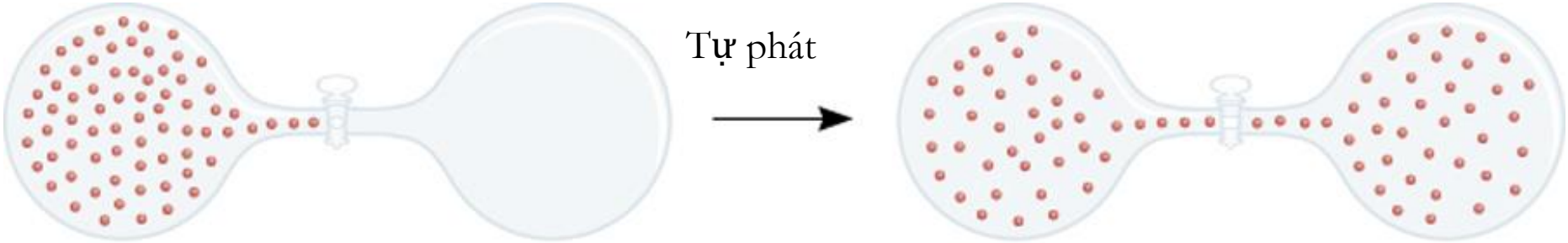
Nhiệt chỉ chuyển từ nơi có nhiệt độ cao hơn đến nơi có nhiệt độ thấp.



Độ:(tự do, xáo trộn, bất trật tự), xác suất hiện diện phân tử khí ↑

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Trong hệ cô lập, quá trình khuếch tán diễn ra theo chiều hướng làm tăng độ hỗn loạn của hệ



Quá trình khuếch tán các khí tự diễn ra có $\Delta H=0$

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

XÁC SUẤT NHIỆT ĐỘNG W

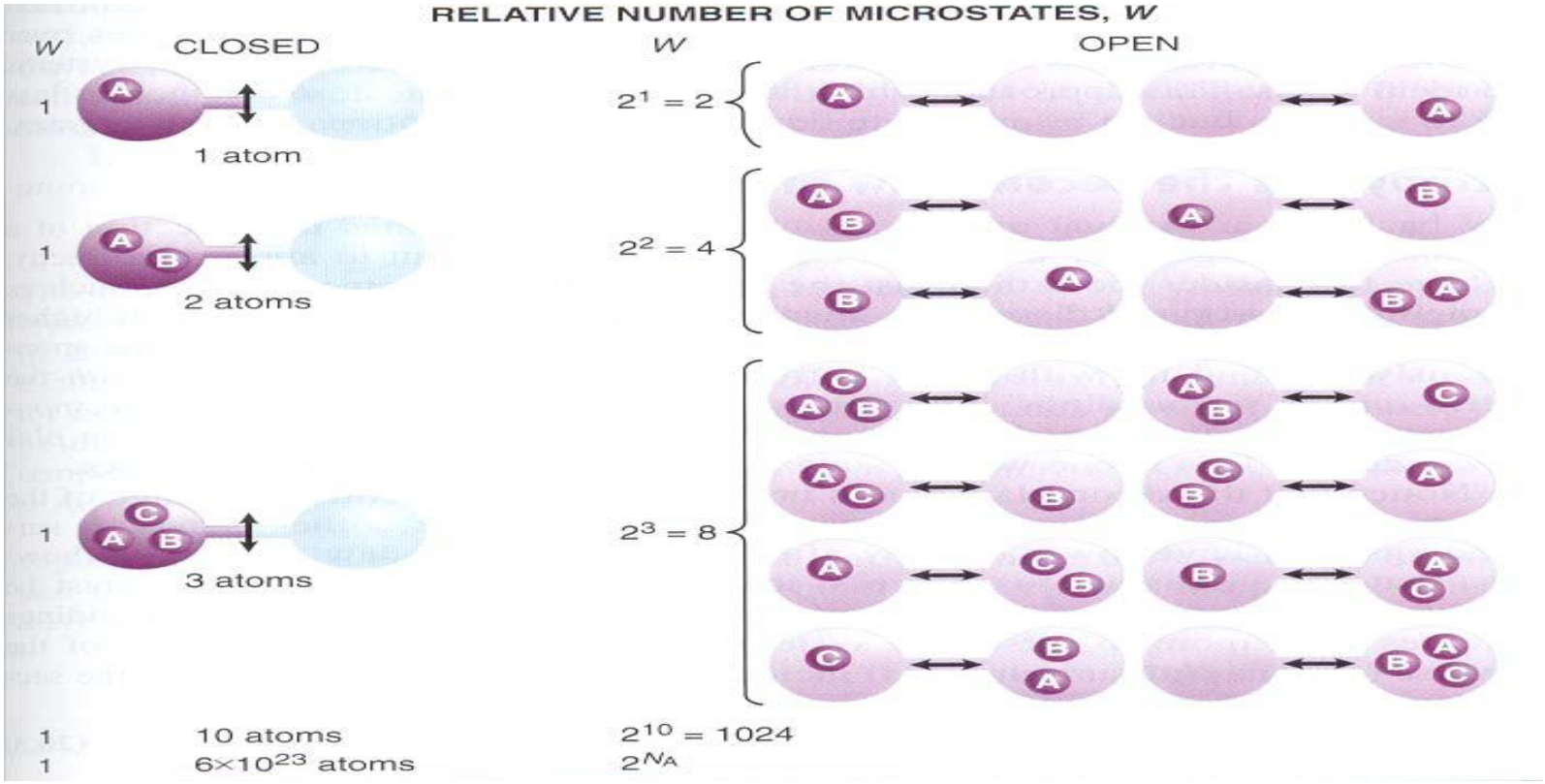
Trạng thái vĩ mô- xác định bằng những thông số trạng thái như : nhiệt độ , áp suất , nồng độ….

Trạng thái vi mô- xác định bằng những giá trị đặc trưng tức thời của mỗi phân tử như vị trí, tốc độ , chiều chuyển động.

Xác suất nhiệt động W là tổng số trạng thái vi mô ứng với mỗi trạng thái vĩ mô của hệ.(W>>1)

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Xác suất nhiệt động W



Xác suất nhiệt động W là thước đo độ hỗn loạn của hệ.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Các quá trình tự phát

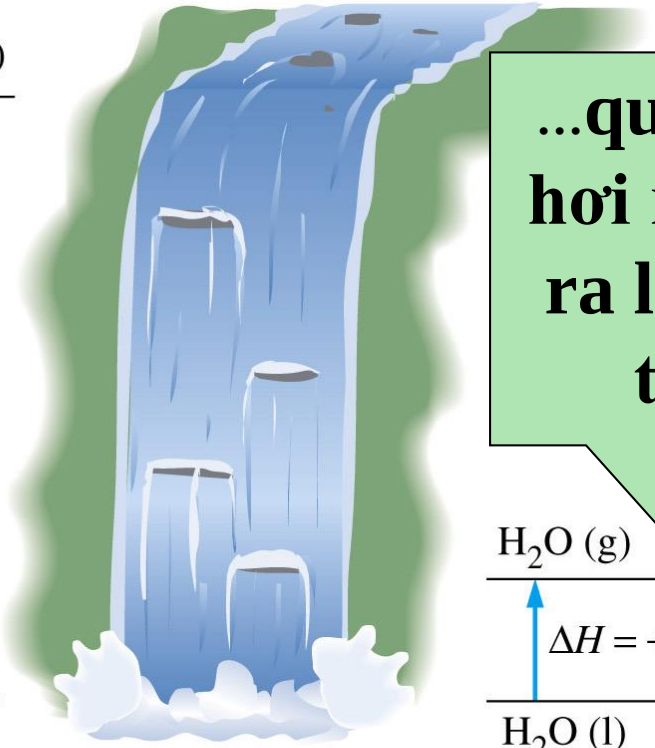
ΔH chưa thể xem là đại lượng tiêu chuẩn để tiên đoán chiều và giới hạn quá trình.

Quá trình toả nhiệt

$H_2(g, 1\ atm) + \frac{1}{2} O_2(g, 1\ atm)$

$\Delta H = -286$ kJ

H_2O (l, 1 atm)



...quá trình bay hơi nước tự xảy ra là quá trình thu nhiệt

H_2O (g)

$\Delta H = +44$ kJ

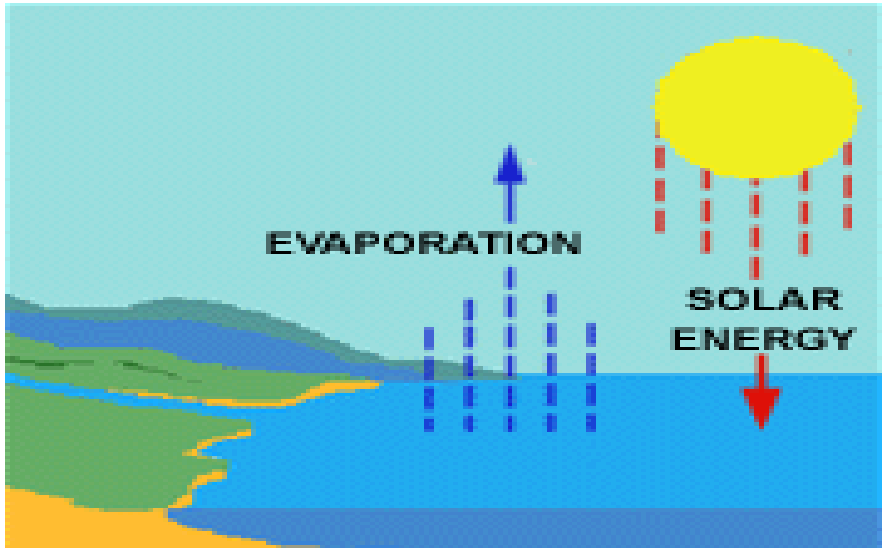
H_2O (l)

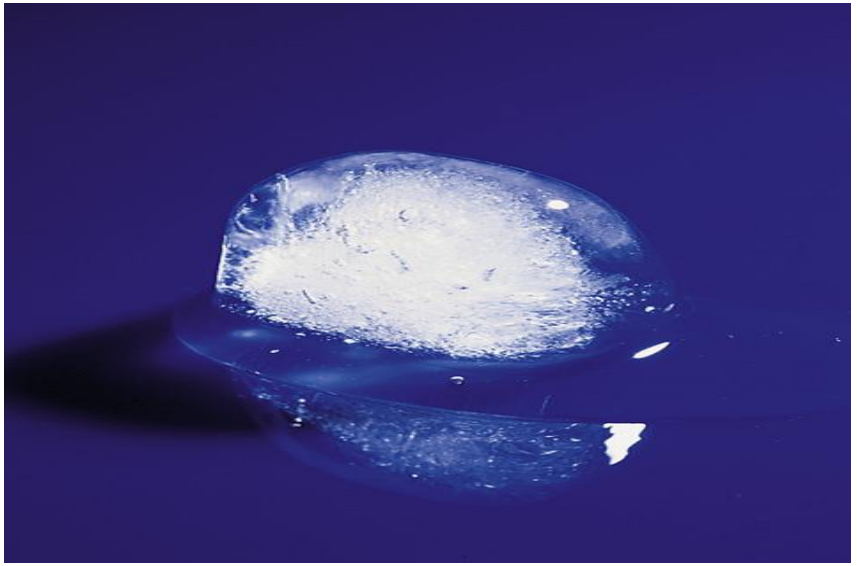
The formation of water at 25 °C and 1 atm: a spontaneous process that is exothermic

The vaporization of water at 25 °C and pressures up to 0.0313 atm: a spontaneous process that is endothermic

CuuDuongThanCong.com
Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.
https://fb.com/tailieudientucntt

Quá trình nóng chảy, bay hơi tự diễn ra có $\Delta H > 0$





Trong hệ cô lập, các quá trình tự phát diễn ra theo chiều hướng đi từ trạng thái có độ hỗn loạn thấp đến trạng thái có độ hỗn loạn cao.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Entropy

Entropy (S) là thước đo độ hỗn loạn trạng thái của hệ.

Entropy là hàm trạng thái

Entropy là thông số dung độ

HỆ THỨC BOLTZMANN

$$S = k.\ln W = \frac{R}{N_o}\ln W$$

k- hằng số Boltzmann
= 1.38 x 10-23 J/K

W- xác suất nhiệt động

S= RlnW (tính cho một mol chất)

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

ENTROPI

- Entropi cũng như U, H, là hàm trạng thái của hệ. Trong quá trình mà hệ thực hiện, lượng nhiệt thoát ra hay thu vào dùng để làm biến thiên entropi.

$$\Delta S \geq Q/T$$

- quá trình TN : $\Delta S = Q_{TN}/T$
- quá trình bất TN : $\Delta S > Q_{BTN}/T$

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

VỚI HỆ CÔ LẬP

- Quá trình TN $\Delta S = 0$
- Quá trình bất TN $\Delta S > 0$
  - Nghĩa là entropi tăng.

- ***Trong hệ cô lập, những quá trình tự xảy ra là những quá trình có kèm theo sự tăng S.***

- Đơn vị entropi: cal(J)/mol.K

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

ĐỊNH LUẬT NERNST

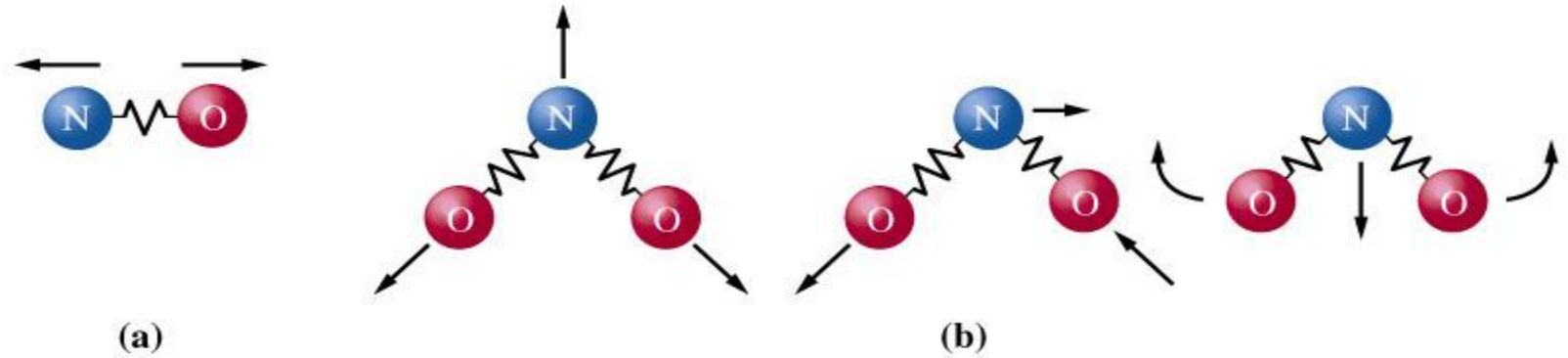
(Nguyên lý 3 của nhiệt động học)

- Entropi của mọi đơn chất cũng như mọi hợp chất ở dạng tinh thể hoàn hảo ở 0K đều bằng 0.
- Biến thiên Entropy (ΔS_0) trong các quá trình biến đổi các chất ở dạng tinh thể hoàn hảo đều bằng không ở 0K.
- Ví dụ: ở 0K phản ứng $C(gr)+O_2(r) = CO_2(r)$ $\Delta S_0=0$

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

- Phân tử càng **phức tạp**, S càng lớn.
  - Ví dụ:

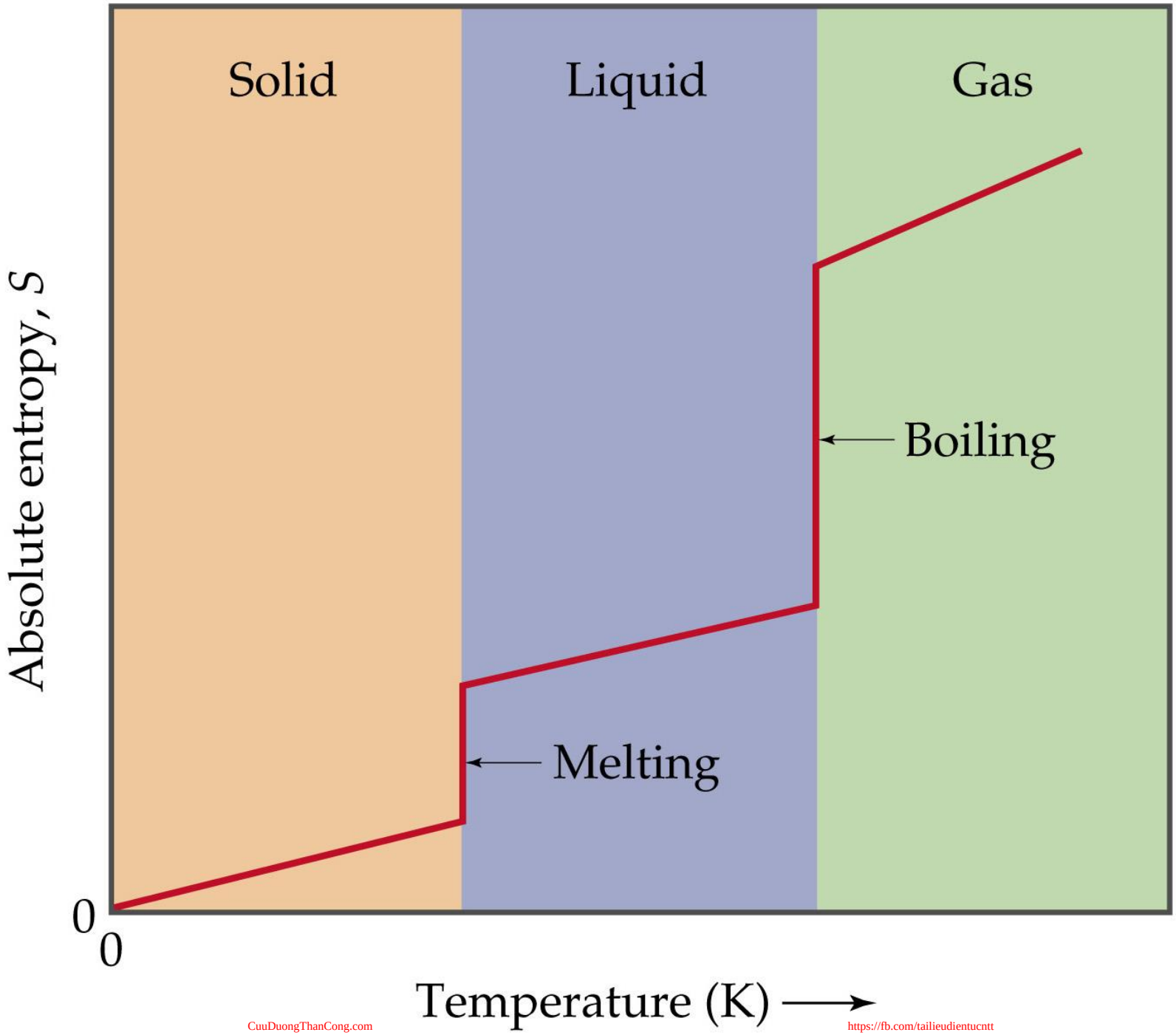
    $S^0O = 38.47$, $S^0O_2 = 49.0$, $S^0O_3 = 57.08$ (cal/mol.K)



- Chất càng **rắn**, S càng nhỏ
  - Ví dụ ở 500K :

    $S_{Bi} = 17$, $S_W = 11.1$, $S_{kimcương} = 2$ (cal/mol.K)
- Nhiệt độ tăng thì S tăng, nhưng p tăng thì S giảm.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt



CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Tính ΔS cho các quá trình vật lý
(Quá trình thuận nghịch)

❖Dựa vào hệ thức Boltzman ta có :

$$\Delta S = n.R.\ln\frac{W_c}{W_đ}$$

Ví dụ - tính ΔS của quá trình dãn nở đẳng nhiệt thuận nghịch của n mol khí lý tưởng.

Trạng thái 1 (n, P_1, V_1, T, U) → Trạng thái 2 (n, P_2, V_2, T, U)

➢ W~ V hay W ~1/P nên

$$\Delta S = n.R.\ln\frac{V_2}{V_1} = n.R.\ln\frac{P_1}{P_2}$$

➢Hoặc theo nguyên lý I và II ta có : $Q = A + \Delta U = A$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{A}{T} = \frac{1}{T}\int_1^2 P.dV = \frac{1}{T}\int_1^2 \frac{n.R.T}{V} = n.R.Ln\frac{V_2}{V_1}$$

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Biến thiên entropy của quá trình chuyển pha

Với quá trình TN đẳng nhiệt: $\Delta S = Q/T$

Ví dụ: Với nước đá, Q_{nc} ở 0^0C là 1436.3 cal/mol.

$\Rightarrow \Delta S = Q/T = 1436.3/273.16 = 5.2583$ cal/molK

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Biến thiên entropy của phản ứng hóa học

- Với các phản ứng hóa học mà $\Delta V>0 \rightarrow \Delta S>0$, còn khi $\Delta S<0 \rightarrow \Delta V<0$.

- Tính sự thay đổi entropi

$$\Delta S = S_C - S_Đ = \sum S_{\text{sản phẩm}} - \sum S_{\text{tác chất}}$$

(Nhân với hệ số tỉ lượng)

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

$$aA + bB = pC + qD$$

$S_A \quad S_B \quad S_C \quad S_D$

$$\Delta S_{p.ö} = cS_C + dS_D - (aS_A + bS_B)$$

- **Ví dụ: Với phản ứng**

$C\ (gr) + CO_2\ (k) = 2CO\ (k)$

Ở 298K ta có

$$\Delta S^0_{p.ư} = 2S^0_{CO} - (S^0_C + S^0_{CO2})$$

$$= 2x47.22 - (1.37 + 51.06) = 42.01\ cal/mol.K$$

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Biến thiên entropy của chất nguyên chất theo nhiệt độ (Quá trình thuận nghịch)

$$\Delta S \geq \int \frac{\delta Q}{T} \qquad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} n.C_P \frac{dT}{T}$$

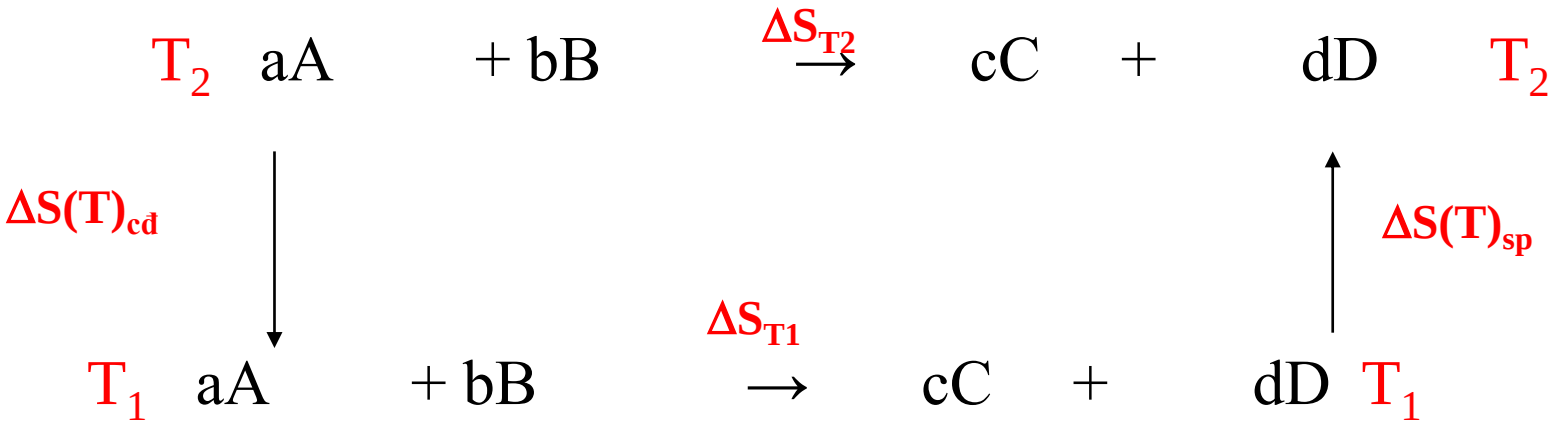
- Khi C_p= const, ta có $\Delta S = n.C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$

Ví dụ- tính ΔS của quá trình đun nóng 2 mol nước lỏng từ 0^0C lên 25^0C.Cho biết C_p= 75,24J/mol.K

ΔS = 2.75,24.ln(298/273) = 13,18 (J/K)

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Tính ΔS cho phản ứng hoá học ở nhiệt độ bất kỳ



$$\Delta S_{T2}(pư) = \Delta S_{T1}(pư) + \left(\int_{T_1}^{T_2} \left(\left(c.C_{P_c} + d.C_{P_D} \right) - \left(a.C_{P_A} + b.C_{P_B} \right) \right) \frac{dT}{T} \right)$$

$$\Delta S_{T2}(pư) = \Delta S_{T1}(pư) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P \cdot \frac{dT}{T}$$

$\Delta C_p = const \rightarrow \Delta S_{T2}(pư) = \Delta S_{T1}(pư) + \Delta C_p.\ln(T_2/T_1)$

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

THẾ ĐẲNG ÁP VÀ CHIỀU DIỄN RA CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HOÁ HỌC

Xét quá trình đẳng áp, đẳng nhiệt.

$Q = \Delta U + P.\Delta V + A'$

$\Delta S \geq Q/T \rightarrow Q \leq T.\Delta S$

$\Delta U + P.\Delta V + A' \leq T.\Delta S$

$\Delta H - T.\Delta S \leq -A'$

$\Delta G \leq -A' \ (A' \geq 0)$

$\Delta G \leq 0$

Đặt $G = H - TS$

G- thế đẳng nhiệt đẳng áp (thế đẳng áp)

năng lượng tự do Gibbs

Phương trình cơ bản của nhiệt động học

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

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

ĐIỀU KIỆN TỰ PHÁT CHO QUÁ TRÌNH ĐẲNG NHIỆT ĐẲNG ÁP

- $\Delta G < 0$ quá trình tự phát
- $\Delta G > 0$ quá trình không tự phát
  nhưng quá trình ngược lại là tự phát
- $\Delta G = 0$ hệ ở trạng thái cân bằng.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

ẢNH HƯỞNG NHIỆT ĐỘ ĐẾN CHIỀU DIỄN RA CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HOÁ HỌC

Phương trình cơ bản của nhiệt động học

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

- Ở nhiệt độ thấp, $|\Delta H| >> |T.\Delta S|$ nên dấu ΔG phụ thuộc vào dấu ΔH.
- Ở nhiệt độ cao, $|\Delta H| << |T.\Delta S|$ nên dấu ΔG phụ thuộc vào dấu ΔS.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Thế đẳng áp tiêu chuẩn ΔG^0_T

Trạng thái chuẩn

Nhiệt độ tuỳ ý , thường chọn 25^0C

Thế đẳng áp tạo thành tiêu chuẩn $(\Delta G^0_{298})_{tt}$

- **là biến thiên thế đẳng áp của phản ứng tạo thành.**
- **Đơn vị kJ/mol hay kcal/mol.**

Thế đẳng áp tạo thành tiêu chuẩn của các đơn chất bền được qui ước bằng không

Vì G là hàm trạng thái nên khi đổi chiều phản ứng **ΔG đổi dấu.**

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

CÁCH TÍNH ΔG

aA + bB = cC + dD

- $\Delta G^0_{298} = \sum (\Delta G^0_{298})_{tt}$ sản phẩm - $\sum (\Delta G^0_{298})_{tt}$ chất đầu
- **$\Delta G^0_T = \Delta H^0_T$ (pư) –T. ΔS^0_T (pư)**

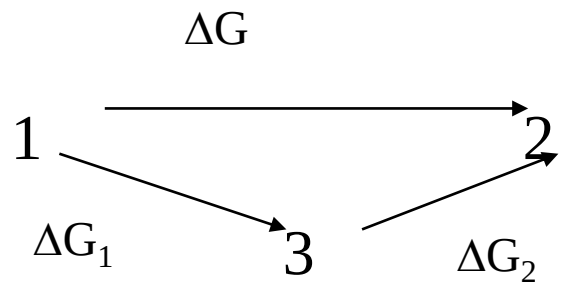
➢ pư ở đk chuẩn, nhiệt độ 298K

$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298}$ (pư) –T. ΔS^0_{298} (pư)

➢ pư ở đk chuẩn, nhiệt độ T không cao lắm.

$\Delta G^0_T \approx \Delta H^0_{298}$ (pư) –T.ΔS^0_{298} (pư)

- **$\Delta G^0_T = - RTlnK_{cb}$**
- **$\Delta G^0_T = -A'_{max} = -nE^0F$**
- **$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2$**



CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Đánh giá chiều hướng quá trình trong thực tế từ $\Delta G^0_{298\ pư}$

$+40kJ < \Delta G^0_{298\ pư} \rightarrow \Delta G > 0$: trong thực tế phản ứng có thể diễn ra theo chiều nghịch.

$- 40kJ > \Delta G^0_{298\ pư}$: trong thực tế phản ứng có thể diễn ra theo chiều thuận.

$-40kJ < \Delta G^0_{298\ pư} < +40kJ$: trong thực tế phản ứng diễn ra thuận nghịch.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

TABLE 19.4 Effect of Temperature on the Spontaneity of Reactions

ΔH	ΔS	$-T\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Reaction Characteristics	Example
−	+	−	Always negative	Spontaneous at all temperatures	$2O_3(g) \longrightarrow 3O_2(g)$
+	−	+	Always positive	Nonspontaneous at all temperatures; reverse reaction always spontaneous	$3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$
−	−	+	Negative at low T; positive at high T	Spontaneous at low T; becomes nonspontaneous at high T	$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(s)$
+	+	−	Positive at low T; negative at high T	Nonspontaneous at low T; becomes spontaneous at high T	$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l)$

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

- Nói thêm: khi biết hằng số cân bằng K_p ta tính (với R = 1.987)

$$\Delta G^0 = -RT\ln K_p$$

Đánh giá chiều hướng quá trình trong thực tế từ $\Delta G^0_{298\ pư}$

$+40kJ < \Delta G^0_{298\ pư} \rightarrow \Delta G > 0$: trong thực tế phản ứng có thể diễn ra theo chiều nghịch.

$- 40kJ > \Delta G^0_{298\ pư}$: trong thực tế phản ứng có thể diễn ra theo chiều thuận.

$-40kJ < \Delta G^0_{298\ pư} < +40kJ$: trong thực tế phản ứng diễn ra thuận nghịch.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt