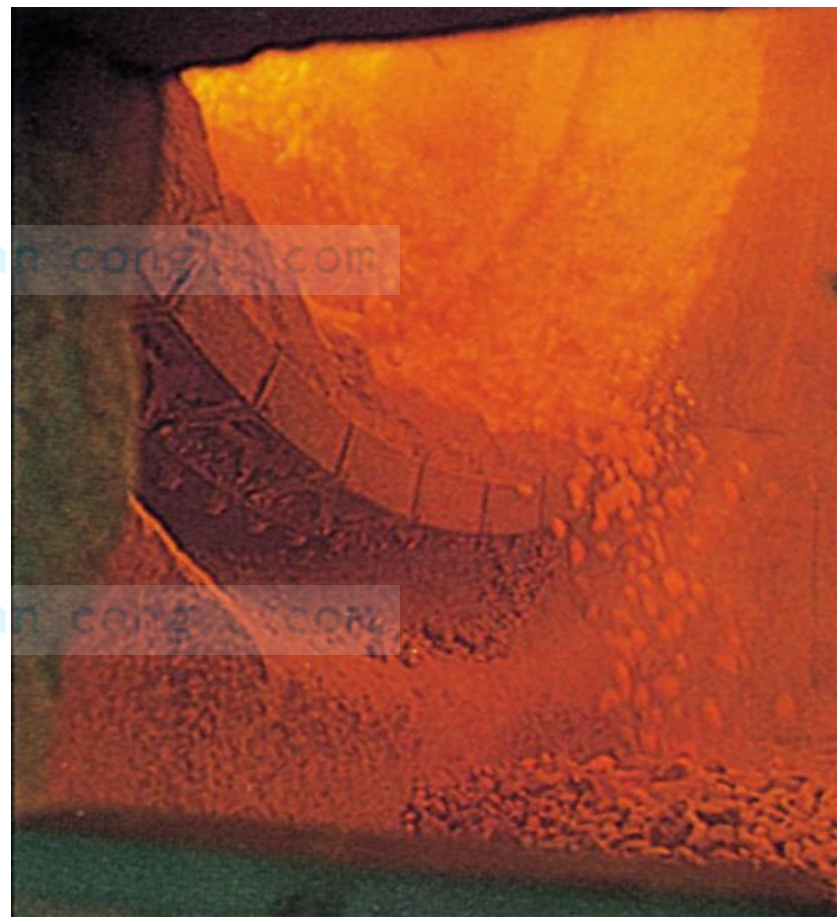


CHƯƠNG 5

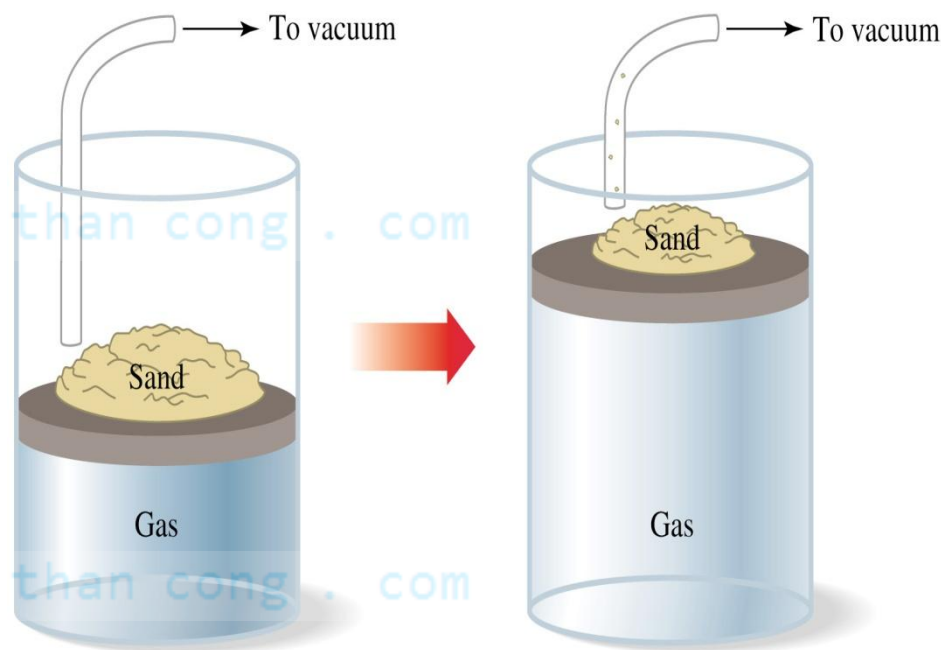
THẾ ĐẲNG ÁP

& CHIỀU CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HOÁ HỌC



QUÁ TRÌNH THUẬN NGHỊCH VÀ BẤT THUẬN NGHỊCH

- Tính chất của quá trình thuận nghịch:
 - Xảy ra với tốc độ vô cùng chậm.
 - Công hệ sinh ra là cực đại.



Các quá trình được xem gần như là quá trình thuận nghịch

- Quá trình chuyển pha ở đúng điều kiện nhiệt độ và áp suất chuyển pha.
- Quá trình tăng hay giảm nhiệt độ vô cùng chậm.
- Quá trình dẫn nở đẳng nhiệt vô cùng chậm của khí lý tưởng.
- Các phản ứng hoá học diễn ra ở rất gần với điều kiện cân bằng.

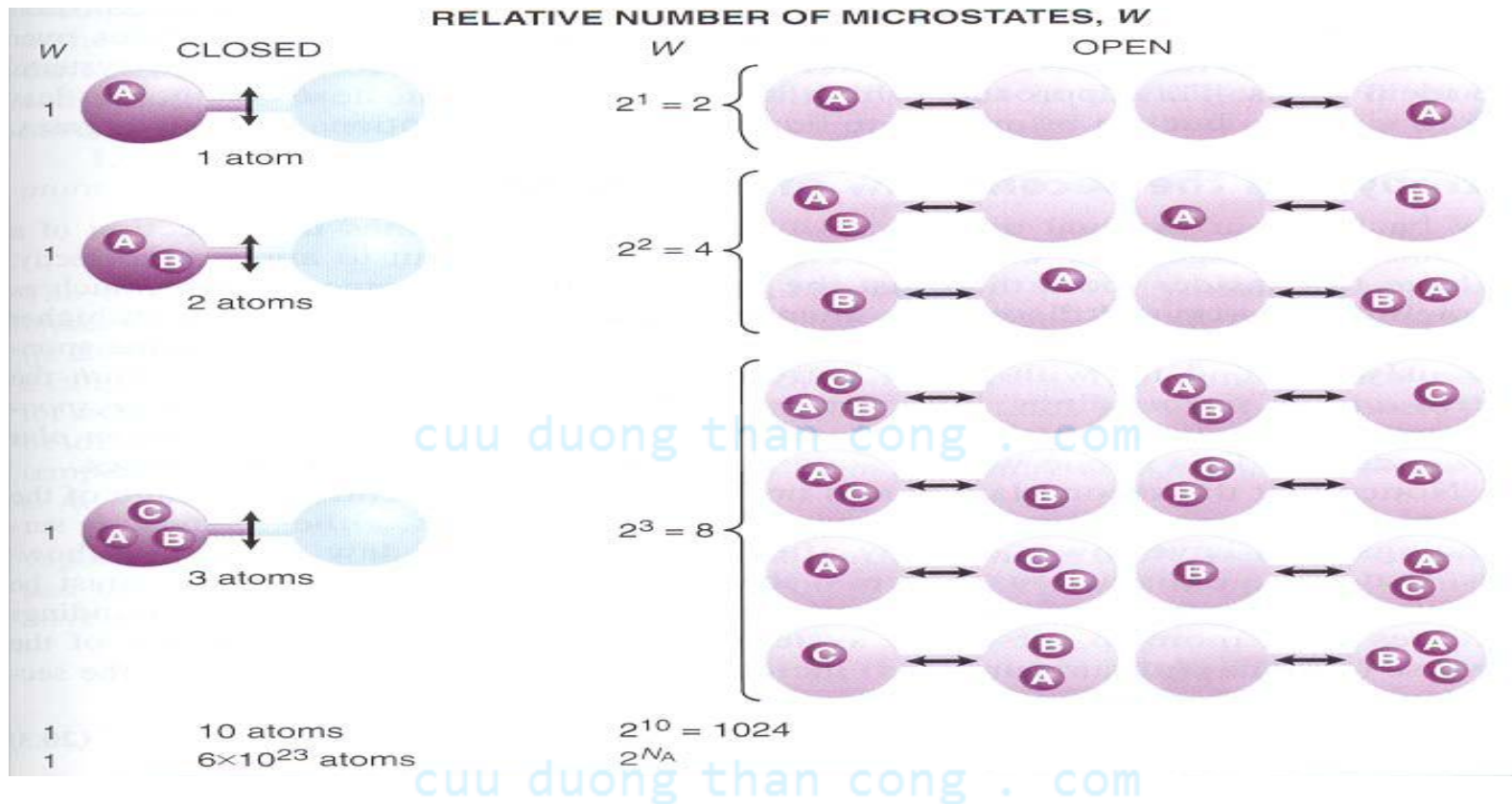
XÁC SUẤT NHIỆT ĐỘNG W

Xác suất nhiệt động W

**là số cách sắp xếp các phần tử trong hệ.
 $W \gg 1$**

cuu duong than cong . com

Xác suất nhiệt động W

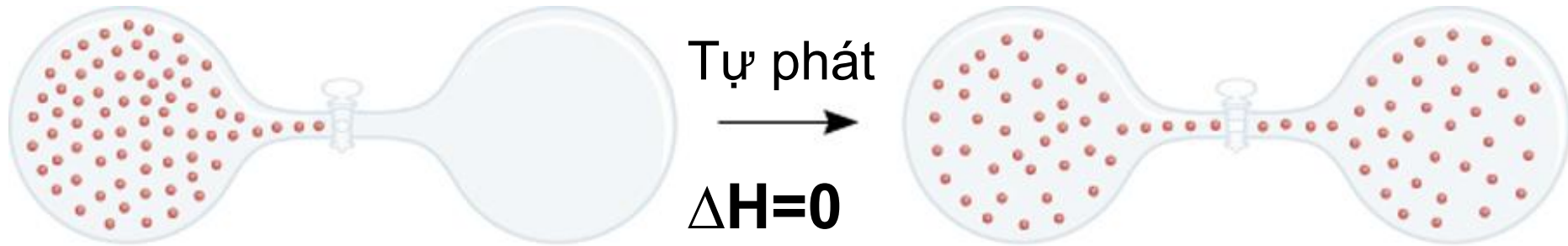


Xác suất nhiệt động W là thước đo độ hỗn loạn của hệ.

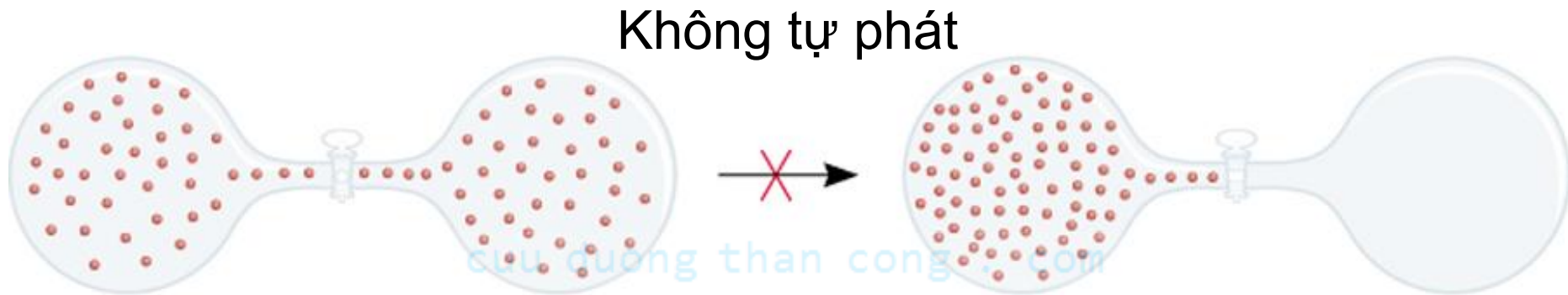
II. KHÁI NIỆM VỀ ENTROPY

- 1. Định nghĩa
- 2. Entropy tiêu chuẩn
- 3. Tính chất

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

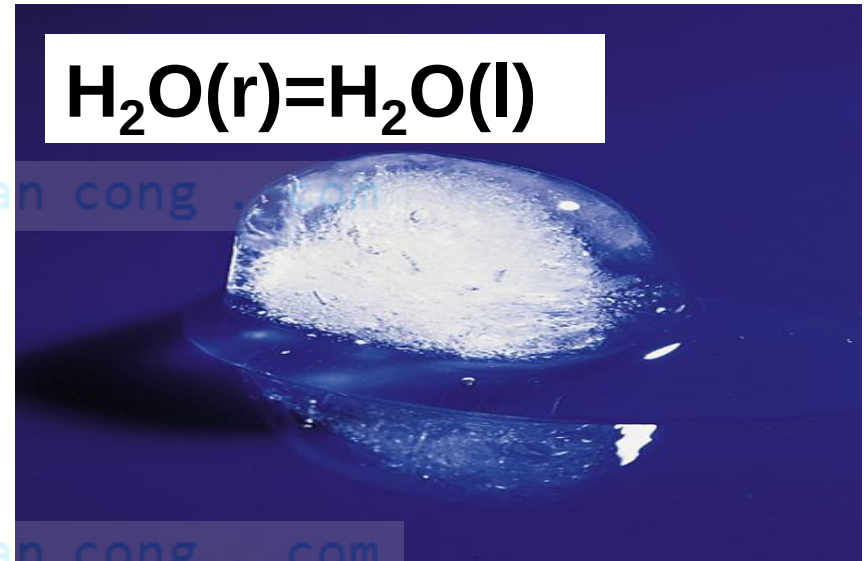
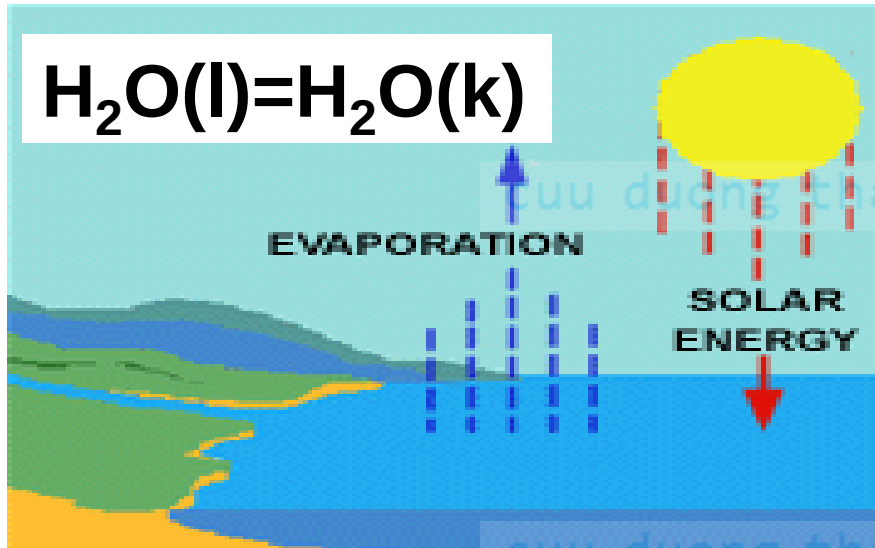


Quá trình khuếch tán các khí tự diễn ra có $\Delta H=0$



Quá trình nóng chảy, bay hơi tự diễn ra theo chiều hướng đi từ trạng thái có độ hỗn loạn thấp đến trạng thái có độ hỗn loạn cao.

có $\Delta H > 0$



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

Entropy

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



HỆ THỨC BOLTZMANN

$$S = k \ln W = \frac{R}{N_A} \ln W$$

Entropy là hàm trạng thái

Entropy là thông số dung độ.

K- hằng số Boltzmann
= 1.38×10^{-23} J/K

W- xác suất nhiệt động

$S = R \ln W$ (tính cho một mol chất)

Ở không độ tuyệt đối (0K) mọi đơn chất cũng như mọi hợp chất ở dạng tinh thể hoàn hảo đều có entropy bằng không.

$$W=1 \rightarrow S_0=0$$

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 $C(\text{gr}) + O_2(\text{r}) = CO_2(\text{r})$ $\Delta S_0=0$

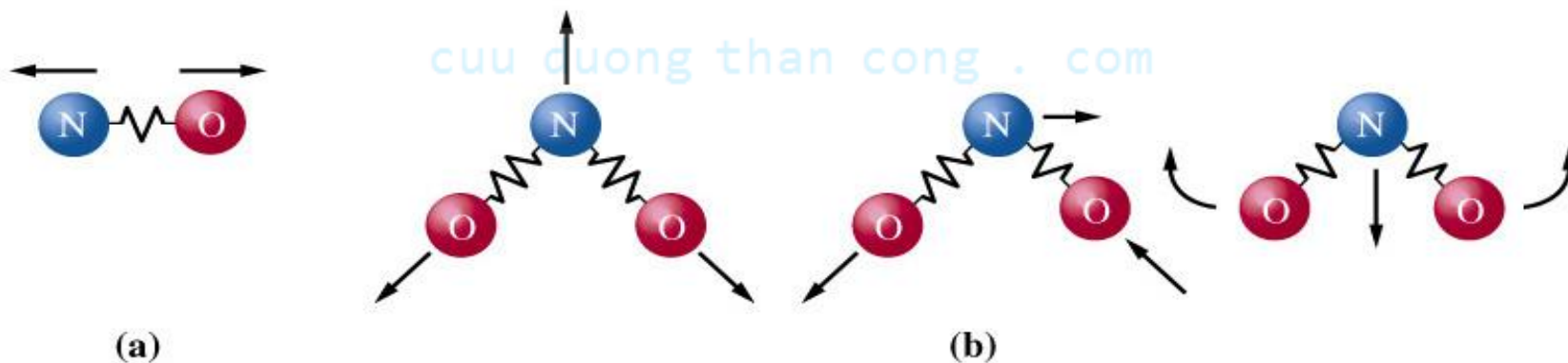
ENTROPY tiêu chuẩn S^0_{298}

- Trạng thái chuẩn 1atm, nhiệt độ 25⁰C
- Ký hiệu S^0_{298}
- Đơn vị J/mol.K hay cal/mol.K
- 1 cal/mol.K = 1 đ.v.e

TÍNH CHẤT ENTROPY

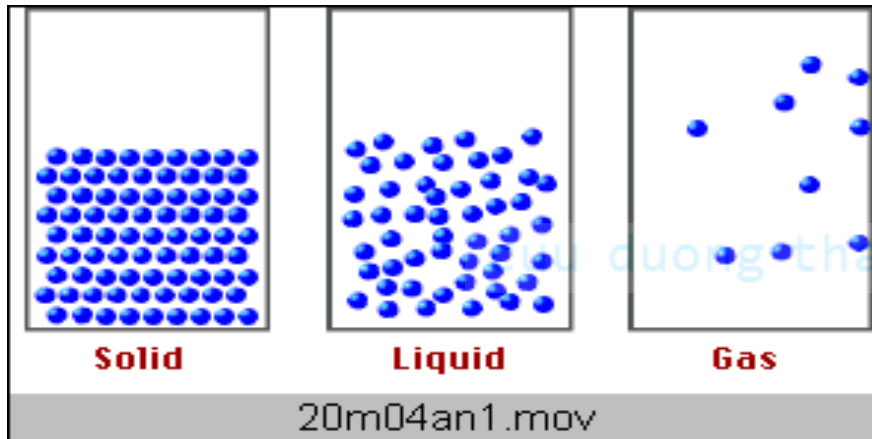
Hệ càng phức tạp, phân tử càng phức tạp thì entropy càng lớn.

- Ví dụ : $S^0_{298}(\text{O}) < S^0_{298}(\text{O}_2) < S^0_{298}(\text{O}_3)$
 $S^0_{298}(\text{NO}) < S^0_{298}(\text{NO}_2)$



Đối với cùng một chất thì ở các trạng thái rắn, lỏng, khí entropi có giá trị khác nhau và tăng dần.

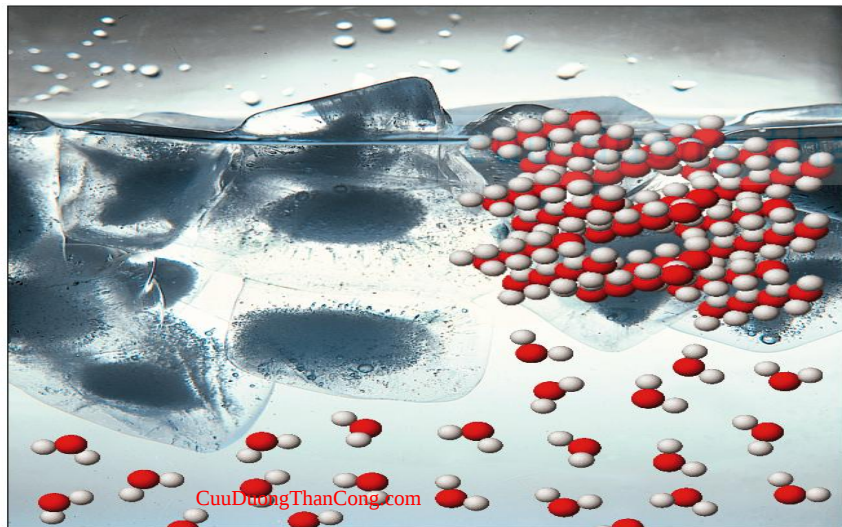
$$S(\text{rắn}) < S(\text{lỏng}) < S(\text{khí})$$



S°_{298} (J/K•mol)

$\text{H}_2\text{O}(\text{lỏng})$ 69.91

$\text{H}_2\text{O}(\text{khí})$ 188.8



ENTROPY TIÊU CHUẨN Ở 298K

Chất	S°_{298} (J/mol.K)	Chất	S°_{298} (J/mol.K)
$H_2O(l)$	69.9	$NaCl(r)$	72.3
$H_2O(k)$	188.8	$NaCl(aq)$	115.5
$I_2(r)$	116.7	$Na_2CO_3(r)$	136.0
$I_2(k)$	260.6	$CH_4(k)$	186.3
$Na(r)$	51.5	$C_2H_6(k)$	229.5
$K(r)$	64.7	$C_3H_8(k)$	269.9
$Cs(r)$	85.2	$C_4H_{10}(k)$	310.0

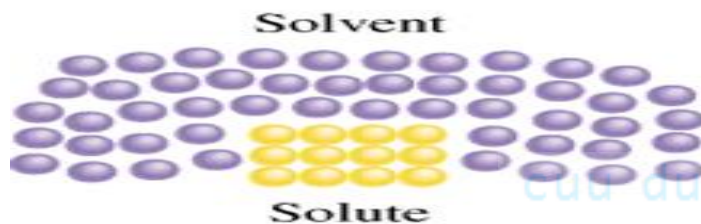
**Nhiệt độ tăng làm tăng entropy,
ngược lại áp suất tăng làm giảm entropy**

- $S^0_{298}\text{H}_2\text{O (lỏng)} < S^0_{350}\text{H}_2\text{O (lỏng)}$
- $S_{400}\text{H}_2\text{O (khí, 3 atm)} < S_{400}\text{H}_2\text{O (khí, 1atm)}$

Các quá trình
này làm tăng
entropy ($\Delta S > 0$)



(b)



(c)



(d)

Phản ứng hoá học



Entropy là tiêu chuẩn xét chiều trong hệ cô lập

Trong hệ cô lập, $Q = 0 \rightarrow \Delta S \geq 0$

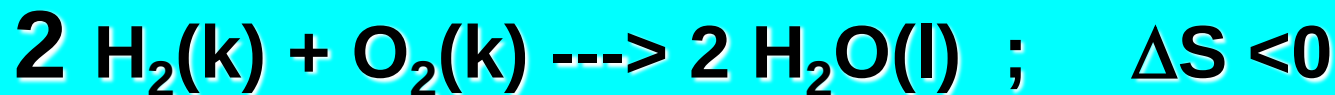
Quá trình bất thuận nghịch tự xảy ra có kèm theo sự tăng entropy $\Delta S > 0$, khi entropy đạt đến giá trị cực đại thì hệ sẽ ở trạng thái cân bằng.

cuu duong than cong . com

cuu duong than cong . com

Tính ΔS cho phản ứng hoá học

$$\Delta S^\circ_{T(pu)} = \sum S^\circ_{T(pu)}(\text{sản phẩm}) - \sum S^\circ_{T(pu)}(\text{chất đầu})$$



$$\Delta S^\circ = 2 S^\circ(\text{H}_2\text{O}) - [2 S^\circ(\text{H}_2) + S^\circ(\text{O}_2)]$$

$$\Delta S^\circ = 2 \text{ mol} (69.9 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) - [2 \text{ mol} (130.7 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) + 1 \text{ mol} (205.3 \text{ J/K}\cdot\text{mol})]$$

$$\Delta S^\circ = -326.9 \text{ J/K}$$

Entropy của hệ giảm vì từ 3mol khí chuyển thành 2 mol lỏng.

THỂ ĐẲNG ÁP VÀ CHIỀU ĐIỂN RA CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HOÁ HỌC

Xét quá trình đẳng áp, đẳng nhiệt.

ENTANPI H & **ENTROPI S** → chiều hướng của quá trình

cuu duong than cong . com

Đặt $G (H , S)$

G- thể đẳng nhiệt đẳng áp (thể đẳng áp)

năng lượng tự do Gibbs

cuu duong than cong . com

MÔI TRƯỜNG

$Q_{\text{hệ}}$

Q_{pu}

PHẢN ỨNG

(Đẳng nhiệt, đẳng áp)

Hệ cô lập = môi trường +
phản ứng hóa học

$$\Delta S_{\text{cô lập}} = \Delta S_{\text{mtr}} + \Delta S_{\text{pu}} \geq 0$$

$$\Delta S_{\text{mtr}} = Q_{\text{mtr}}/T = -Q_{\text{pu}}/T$$

$$Q_{\text{pu}} = \Delta U + P \cdot \Delta V + A' = \Delta H_{\text{pu}} + A' ; (A' \geq 0)$$

$$\Delta S_{\text{cô lập}} = \Delta S_{\text{mtr}} + \Delta S_{\text{pư}} \geq 0$$

$$-(\Delta H_{\text{pư}} + A')/T + \Delta S_{\text{pư}} \geq 0$$

Đặt $G = H - TS$

$$\Delta H_{\text{pư}} - T \cdot \Delta S_{\text{pư}} \leq -A'$$

$$\Delta G_{\text{pư}} \leq -A' ; (A' \geq 0)$$

$$\rightarrow \Delta G_{\text{pư}} \leq 0$$

Phương trình cơ bản của nhiệt động học

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

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.

cuu duong than cong . com

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

Phương trình cơ bản của nhiệt động học

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

cuu duong than cong . com

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

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

ΔH	ΔS	ΔG	Kết luận
-	+	-	Tự phát
+	-	+	Không tự phát
-	-	T thấp - T cao +	Tự phát Không tự phát
+	+	T thấp + T cao -	Không tự phát Tự phát

Thế đẳng áp tiêu chuẩn ΔG^0_T

Trạng thái chuẩn

Nhiệt độ tùy 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 quy ước bằng không

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

CÁCH TÍNH ΔG^0

Phản ứng hoá học : $aA + bB = cC + dD$

• $\Delta G^0_{298} = \sum (\Delta G^0_{298})_{\text{tt sản phẩm}} - \sum (\Delta G^0_{298})_{\text{tt chất đầu}}$

• $\Delta G^0_T = \Delta H^0_T (p_{\text{v}}) - T \cdot \Delta S^0_T (p_{\text{v}})$

➤ p_{v} ở đk chuẩn, nhiệt độ 298K

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} (p_{\text{v}}) - T \cdot \Delta S^0_{298} (p_{\text{v}})$$

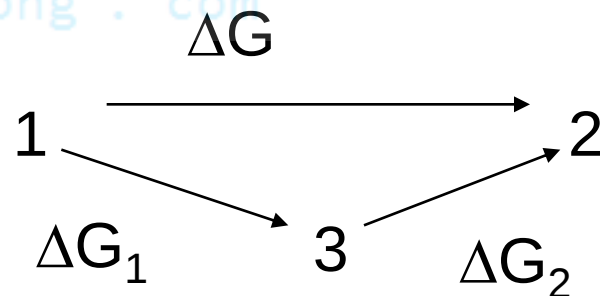
➤ p_{v} ở đk chuẩn, nhiệt độ T không cao lắm.

$$\Delta G^0_T \approx \Delta H^0_{298} (p_{\text{v}}) - T \cdot \Delta S^0_{298} (p_{\text{v}})$$

• $\Delta G^0_T = -RT \ln K_{\text{cb}}$

• $\Delta G^0_T = -A'_{\text{max}} = -nE^0F$

• $\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2$



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

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