

Chương 5

THỂ ĐẲNG ÁP VÀ CHIỀU CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HÓA HỌC

cuu duong than cong . com

5.1. Chiều diễn ra của các quá trình hóa học



T thấp, P cao $\rightarrow$ tạo NH_3 ; T cao, P thấp: phân hủy NH_3 .

[cuu duong than cong . com](http://cuuduongthancong.com)

[cuu duong than cong . com](http://cuuduongthancong.com)

5.2. Nguyên lý II của nhiệt động học và entropi

5.2.1. Khái niệm về entropi

$$\Delta S = S_2 - S_1 = Q_{\text{tn}}/T$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 > Q_{\text{btn}}/T$$

→ **$\Delta S \geq Q/T$** (Nguyên lý II nhiệt động học)

Entropi là một đại lượng xác định trạng thái hệ, và là hàm trạng thái. Đơn vị của entropi là J/mol độ hay cal/mol độ.

Đối với hệ cô lập: $Q = 0 \rightarrow \Delta S \geq 0 \rightarrow$ Nếu quá trình thuận nghịch, entropi của hệ không đổi; nếu quá trình bất thuận nghịch, entropi của hệ tăng $\rightarrow$ trong hệ cô lập, những quá trình tự xảy ra là những quá trình có kèm theo sự tăng entropi.

Entropy đặc trưng cho mức độ hỗn loạn của hệ.

Để thuận tiện, người ta sử dụng entropi tiêu chuẩn S^0_{298} .

Phản ứng: $2A(k) + B(l) = 3C(r) + D(k)$ có:

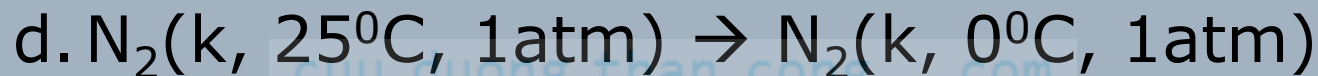
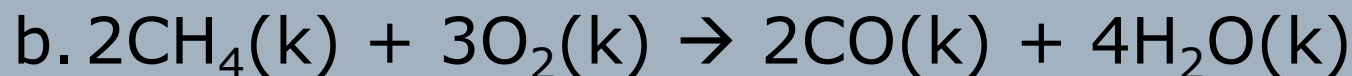
a. $\Delta S = 0$.

b. $\Delta S < 0$.

c. $\Delta S > 0$.

d. Không dự đoán được.

Quá trình nào có $\Delta S < 0$?



Sự phụ thuộc của entropi vào nhiệt độ:

Đối với quá trình đẳng tích:

$$\Delta S = \frac{Q_v}{T} = \frac{\Delta U}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_v d \ln T$$

$$\Delta S = C_v \ln(T_2/T_1)$$

Đối với quá trình đẳng áp:

$$\Delta S = \frac{Q_p}{T} = \frac{\Delta H}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_p d \ln T$$

$$\Delta S = C_p \ln(T_2/T_1)$$

7.2.2. Xác định độ biến đổi entropi trong các quá trình hóa học

Chuyển pha: là quá trình thuận nghịch, đẳng nhiệt, đẳng áp.

$$\Delta S = Q_p / T = \Delta H / T$$

Dãn nở đẳng nhiệt thuận nghịch của khí lý tưởng:

$$\Delta S = Q_T / T = nR \ln(V_2/V_1) = nR \ln(P_1/P_2)$$

Biến đổi nhiệt độ đẳng áp:

$$\Delta S = n C_p \ln(T_2/T_1)$$

5.3. Thế đẳng áp và chiều diễn ra của các quá trình hóa học

5.3.1. Khái niệm về thế đẳng áp

5.3.1.1. Các yếu tố enthalpy và entropi của quá trình

Riêng từng đại lượng enthalpy hoặc entropi không thể dùng để xác định chiều diễn ra của quá trình hóa học → Tuy nhiên, khi phối hợp 2 đại lượng này thì có thể dự đoán chiều diễn biến phản ứng.

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

Sự phối hợp hai yếu tố enthalpy và entropi dẫn đến sự xuất hiện một đại lượng nhiệt động mới là thế đẳng áp G (hay năng lượng tự do Gibbs):

$$G = H - TS$$

G là một đại lượng năng lượng xác định trạng thái của hệ và là một hàm trạng thái.

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \Delta H - T\Delta S$$

5.3.1.3. Thế đẳng áp tiêu chuẩn

Để thuận tiện trong việc tính toán, người ta sử dụng độ biến đổi đẳng áp ở điều kiện tiêu chuẩn (25°C , 1 atm): ΔG^0_{298} hay ΔG^0 .

Độ biến đổi thế đẳng áp của phản ứng tạo thành một chất từ các đơn chất được gọi là thế đẳng áp tạo thành của chất đó $\rightarrow$ ở đktc: $\Delta G^0_{298\text{tt}}$.

5.3.2. Độ biến đổi thế đẳng áp và chiều diễn biến của các quá trình hóa học

5.3.2.1. Điều kiện diễn ra các quá trình hóa học

- $\Delta G < 0$: quá trình có thể xảy ra được.
- $\Delta G = 0$: quá trình đạt trạng thái cân bằng.
- $\Delta G > 0$: quá trình không tự xảy ra được.

Phản ứng không thể xảy ra ở bất cứ giá trị nhiệt độ nào nếu tại nhiệt độ đó phản ứng này có:

a. $\Delta H < 0$; $\Delta S > 0$.

b. $\Delta H > 0$; $\Delta S > 0$.

c. $\Delta H < 0$; $\Delta S < 0$.

d. $\Delta H > 0$; $\Delta S < 0$.

Biết rằng ở 0°C , quá trình nóng chảy của nước đá ở áp suất khí quyển có $\Delta G=0$. Vậy ở 383 K quá trình nóng chảy của nước đá ở áp suất này có dấu của ΔG là:

a. $\Delta G > 0$.

b. $\Delta G = 0$.

c. $\Delta G < 0$.

d. Không xác định được.

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

Trong khoảng nhiệt độ thay đổi không lớn:

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

$$\rightarrow \Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298}$$

cuu duong than cong . com

-
- Ở nhiệt độ thấp $\rightarrow T\Delta S$ nhỏ $\rightarrow \Delta G \sim \Delta H \rightarrow$ yếu tố enthalpy quyết định chiều của quá trình.
 - Ở nhiệt độ cao $\rightarrow T\Delta S$ lớn $\rightarrow \Delta G$ hầu như chỉ phụ thuộc $\Delta S \rightarrow$ yếu tố entropi quyết định chiều diễn biến của quá trình.
 - Ở nhiệt độ vừa phải $\rightarrow \Delta G$ phụ thuộc cả ΔH và ΔS . Khi $|\Delta H| = |T\Delta S| \rightarrow$ quá trình đạt cân bằng: $\Delta G = 0$:

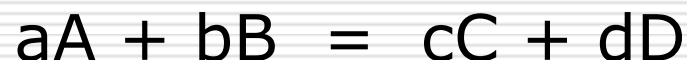
$$T_{cb} = |\Delta H| / |\Delta S|$$

5.3.3. Xác định độ biến đổi thể đẳng áp của các quá trình hóa học

Dựa vào phương trình cơ bản nhiệt động hóa học:

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298}$$

Dựa vào biểu thức hệ quả:



$$\begin{aligned}\Delta G &= \sum \Delta G_{\text{ttsp}} - \sum \Delta G_{\text{ttcđ}} \\ &= [c\Delta G_{\text{ttC}} + d\Delta G_{\text{ttD}}] - [a\Delta G_{\text{ttA}} + b\Delta G_{\text{ttB}}]\end{aligned}$$