

CHƯƠNG VII: THẾ ĐẲNG ÁP ĐẲNG NHIỆT VÀ CHIỀU DIỄN RA CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HOÁ HỌC

I. Quá trình thuận nghịch và bất thuận nghịch:

1. Quá trình thuận nghịch: là quá trình có thể diễn ra đồng thời theo hai chiều ngược nhau trong cùng một điều kiện, và khi diễn ra theo chiều nghịch thì hệ cũng như môi trường sẽ trở về đúng trạng thái ban đầu mà không có một biến đổi nhỏ nào.

TD : • Quá trình dao động của con lắc không có ma sát.

• Các quá trình chuyển pha của các chất là các quá trình thuận nghịch đẳng nhiệt đẳng áp: (nóng chảy, đông đặc); (bay hơi, ngưng tụ); (hòa tan, kết tinh)...

2. Quá trình bất thuận nghịch: là quá trình không hội đủ các điều kiện trên, có nghĩa là có thể diễn ra theo chiều nghịch nhưng hệ và môi trường đã bị biến đổi, thí dụ hệ đã được cung cấp công hoặc nhiệt từ môi trường.

TD : • Quá trình dao động của con lắc có ma sát.

• Quá trình pha loãng axit H_2SO_4 đặc ...

Trong tự nhiên hầu hết các quá trình tự xảy ra đều là quá trình bất thuận nghịch, thí dụ như nước chảy, gió, khuếch tán khí, truyền nhiệt...

II. Nguyên lý II nhiệt động học và entropi S:

1. Nguyên lý II nhiệt động học: • “Nhiệt chỉ có thể truyền từ vật thể có nhiệt độ cao hơn sang vật thể có nhiệt độ thấp hơn”. Quá trình truyền nhiệt là quá trình bất thuận nghịch.

• Quá trình truyền nhiệt (chuyển nhiệt năng thành các dạng năng lượng khác) không bao giờ đạt hiệu suất chuyển hóa 100% mà luôn có một phần nhiệt không thể chuyển hóa được, phần nhiệt này chỉ được dùng để truyền cho vật thể có nhiệt độ thấp hơn và làm cho vật thể này biến đổi entropi một lượng là ΔS , với:

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}$$

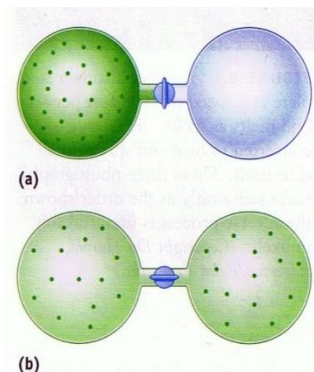
Dấu “=” ứng với quá trình thuận nghịch: $\Delta S = \int \frac{dQ}{T}$

Dấu “>” ứng với quá trình bất thuận nghịch: $\Delta S > \int \frac{dQ}{T}$

• Nếu hệ là cô lập: $Q = 0 \Rightarrow \Delta S \geq 0$. Nghĩa là đối với hệ cô lập, quá trình thuận nghịch không làm biến đổi entropi ($\Delta S = 0$), còn quá trình bất thuận nghịch tự xảy ra làm tăng entropi ($\Delta S > 0$).

2. Ý nghĩa vật lý của entropi S:

- Xét hệ thống hai bình cầu được nối với nhau bằng một khóa K. Một bình chứa khí trơ He là hệ khảo sát, bình kia là chân không.
- Trạng thái đầu: khóa K đóng, khí He chỉ ở trong một bình.



- Trạng thái cuối: khóa K mở, khí He khuếch tán cả hai bình.
- Nhận xét: hệ như thế là cô lập, quá trình khuếch tán khí là bất thuận nghịch đẳng nhiệt nên theo nguyên lý II có $\Delta S > 0$ (tăng entropy).
- Xét mức độ hỗn loạn của các tiểu phân trong hệ: trạng thái cuối hỗn loạn hơn trạng thái đầu. Quá trình bất thuận nghịch làm tăng độ hỗn loạn đồng nghĩa với tăng entropy của hệ.
- Vậy ý nghĩa 1: **entropy S là thước đo mức độ hỗn loạn vô trật tự của vật chất.**
- Mặt khác, xét **xác suất trạng thái nhiệt động của hệ** (chính là tổng số cách phân bố các hạt vi mô tại một trạng thái của hệ hay là tổng số trạng thái vi mô có trong một trạng thái vĩ mô): trạng thái cuối có xác suất trạng thái lớn hơn trạng thái đầu. Quá trình bất thuận nghịch làm tăng xác suất trạng thái đồng nghĩa với tăng entropy của hệ.
- Vậy ý nghĩa 2: **entropy S là thước đo xác suất trạng thái của hệ.**
- Tóm lại: **Quá trình bất thuận nghịch tự xảy ra luôn kèm theo sự tăng entropy, tăng xác suất trạng thái, tăng độ hỗn loạn.**
- Nhận xét về biến đổi entropy của một số quá trình:
 - * **Các quá trình làm tăng độ hỗn loạn của hệ có $\Delta S > 0$** : nóng chảy, bay hơi, hòa tan chất rắn, pha loãng dung dịch, phản ứng tăng số mol khí...
 - * **Các quá trình làm giảm độ hỗn loạn của hệ có $\Delta S < 0$** : đông đặc, ngưng tụ, kết tinh, cô cạn dung dịch, phản ứng giảm số mol khí...

3. Tính chất của entropy S:

- Entropi S là đại lượng có tính dung độ, là hàm trạng thái giống như U, H
- Đơn vị: J/mol.Khay cal/mol.K.
- Entropi tiêu chuẩn (S^0_{298}) được đo ở các điều kiện chuẩn giống như (H^0_{298}).
- **Hệ càng phức tạp, entropi càng lớn**{TD: $S_{O(k)} < S_{O2(k)} < S_{O3(k)}$ }
- **Đối với cùng một chất: đi từ trạng thái rắn $\rightarrow$ lỏng $\rightarrow$ khí : entropi tăng dần.**
- **Nhiệt độ tăng, áp suất giảm làm tăng entropi và ngược lại.**

4. Tính toán về entropy S:

a) Tính entropy S tại một trạng thái :

- **Tính cho 1 tiểu phân (1 hạt vi mô):**

Biểu thức Boltzmann:

$$S = k \ln W = \frac{R}{N_0} \ln W$$

Trong đó: *k: hằng số Boltzmann

*R: hằng số khí (= 8.314 J/mol.K = 1,987 cal/mol.K)

* N_0 : số Avogadro ($= 6,023 \times 10^{23}$)

*W: xác suất trạng thái của hệ.

- **Tính cho 1 mol:** Nhân biểu thức trên cho N_0 : $S = R \ln W$
- **Tính cho n mol:** $S = n.R \ln W$
- **Nguyên lý III NDH (Định luật Nernst):** “Entropi của các chất nguyên chất dưới dạng tinh thể hoàn hảo ở nhiệt độ không tuyệt đối $= 0$ ”.

Từ nguyên lý III ta có thể xác định được entropi tuyệt đối của các chất ở bất kỳ nhiệt độ nào.

b) Tính độ biến đổi entropi ΔS trong các quá trình:

- **Các quá trình thuận nghịch:** Tính trực tiếp từ NL II NDH: $\Delta S = \frac{Q}{T}$ (chú ý dấu)
- Đối với quá trình đẳng áp đẳng nhiệt: $\Delta S = \frac{Q_P}{T} = \frac{\Delta H}{T}$
- **Các quá trình bất thuận nghịch:** $\Delta S = S_2 - S_1$

Áp dụng:

$$\Delta S_{T(PU)} = \sum S_{T(SẢN PHẨM)} - \sum S_{T(CHẤT ĐẦU)}$$

***Chú ý: nhân hệ số tỷ lượng**

TD: Tính ΔS_{298}^0 và ΔS_{1500}^0 của phản ứng



Biết:	S_{298}^0 (J/mol.K)	5.74	213.68	197.54
	S_{1500}^0 (J/mol.K)	33.44	291.76	248.71

Giải:

$$\begin{aligned}\Delta S_{298}^0 &= 2 \times S_{298}^0(CO) - [S_{298}^0(C) + S_{298}^0(CO_2)] \\ &= 2 \times 197.54 - [5.74 + 213.68] \\ &= 175.66 \text{ J / K}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{1500}^0 &= 2 \times S_{1500}^0(CO) - [S_{1500}^0(C) + S_{1500}^0(CO_2)] \\ &= 2 \times 248.71 - [33.44 + 291.76] \\ &= 172.22 \text{ J / K}\end{aligned}$$

Nhận xét: Khi nhiệt độ tăng, ΔS của phản ứng tăng không đáng kể. Do đó, nếu khoảng nhiệt độ thay đổi không quá lớn, một cách gần đúng, có thể sử dụng trực tiếp entropi tiêu chuẩn của các chất: $\Delta S_T^0 \approx \Delta S_{298}^0$

TD₁: Tính ΔS của quá trình nóng chảy và đông đặc 1 mol nước ở $0^\circ C$ và 1 atm, biết nhiệt nóng chảy của nước đá là $\Delta H_{nc}^0 = 6007 \text{ J / mol}$

$$\Delta S_{nc} = \frac{\Delta H_{nc}^0}{T} = \frac{6007 \text{ (J / mol)}}{273 \text{ (K)}} = 22 \text{ (J / molK)}$$

$$\Delta S_{dd} = \frac{\Delta H_{dd}^0}{T} = \frac{-6007 \text{ (J / mol)}}{273 \text{ (K)}} = -22 \text{ (J / molK)}$$

TD₂: Các quá trình dẫn nở đẳng nhiệt của 1 mol khí lý tưởng:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{W_2}{W_1}$$

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{p_1}{p_2}$$

TD: Tính ΔS của quá trình dẫn nở đẳng nhiệt 5 mol khí Ar ở 25°C từ áp suất 10 atm đến 1 atm.

Giải: quá trình này được xem như đối với khí lý tưởng. ta có :

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = 5 \times 8,314 \times \ln 10 = 95,72 \text{ J / do}$$

c) Sự biến đổi entropi theo nhiệt độ

✓ Các quá trình đẳng áp

$$\delta Q_p = dH = C_p dT$$

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

Nếu khoảng nhiệt độ không lớn lắm, có thể coi C_p không phụ thuộc vào nhiệt độ

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

TD: Cho S_{298}^0 của nước là 69.89J/mol.K, nhiệt dung phân tử đẳng áp của nước là 75.24J/mol.K. Xác định entropi tuyệt đối của nước ở 0°C

Giải:

$$\Delta S_{273-298}^0 = S_{298}^0 - S_{273}^0 = C_p \ln \frac{298}{273} = 6.59 \text{ (J / mol .K)}$$

$$S_{273}^0 = S_{298}^0 - \Delta S_{273-298}^0 = 69.89 - 6.59 = 63.3 \text{ J / mol .K}$$

✓ Các quá trình đẳng tích: Chứng minh tương tự:

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

✓ Thực tế: trong khoảng nhiệt độ biến thiên không lớn lắm có thể xem ΔS thay đổi không đáng kể theo nhiệt độ: **$\Delta S_T \approx \Delta S_{298}$**

III. THẾ ĐẲNG ÁP ĐẲNG NHIỆT VÀ CHIỀU DIỄN RA CỦA PHẢN ỨNG HOÁ HỌC:

1. Ảnh hưởng của các yếu tố enthalpi và entropi lên chiều hướng diễn ra của các quá trình hóa học

• Từ nguyên lý I và II thấy rằng, enthalpi và entropi là hai yếu tố tác động lên chiều hướng diễn ra quá trình hóa học. Có thể nhận xét rằng hai yếu tố này tác động đồng thời lên hệ, nhưng theo hai khuynh hướng trái ngược nhau.

• Về phương diện hóa học, $\Delta H < 0$ (phản ứng phát nhiệt) khi các nguyên tử kết hợp với nhau để tạo thành các phân tử với các liên kết bền vững (yếu tố enthalpy thuận lợi). Nhưng trong trường hợp đó $\Delta S < 0$ vì độ hỗn loạn giảm đi (yếu tố entropi là bất lợi). Và ngược lại. Nói cách khác, trong mỗi quá trình luôn luôn có sự cạnh tranh giữa hai yếu tố entanpi (giảm năng lượng) và entropi (tăng độ hỗn loạn). Như vậy chiều hướng diễn ra của quá trình hóa học sẽ được quyết định bởi yếu tố nào chiếm ưu thế hơn.

• Sự cạnh tranh của hai yếu tố entanpi và entropi trong các quá trình hóa học xảy ra ở nhiệt độ và áp suất không đổi được thể hiện qua đại lượng thế đẳng áp – đẳng nhiệt G (còn gọi tắt là **thế đẳng áp, entanpi tự do, năng lượng tự do Gibbs**).

2. Thế đẳng áp – đẳng nhiệt G

- Theo nguyên lý I: $Q = \Delta U + A$
- Theo nguyên lý II, cho quá trình đẳng nhiệt: $\Delta S \geq \frac{Q}{T}$
- Kết hợp hai nguyên lý, trong trường hợp tổng quát, nếu xem công A gồm công dãn nở PΔV và công có ích A', ta có:

$$\begin{aligned} T\Delta S &\geq \Delta U + P\Delta V + A' \\ -A' &\geq \Delta U + P\Delta V - T\Delta S \\ &\geq U_2 + PV_2 - TS_2 - U_1 + PV_1 - TS_1 \\ &\geq H_2 - TS_2 - H_1 + TS_1 \end{aligned}$$

Đặt: $G = H - TS$

- Ta có phương trình cơ bản của nhiệt động hóa học: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Vậy $-A' \geq G_2 - G_1 = \Delta G$
hay $A' \leq -\Delta G$

Công có ích sẽ là cực đại khi quá trình là thuận nghịch

$$A'_{\max} = -\Delta G$$

• *Ý nghĩa:* Trong quá trình nhiệt động không phải toàn bộ lượng nhiệt cung cấp cho hệ (ΔH) được chuyển thành công có ích (ΔG), mà còn một lượng không thể chuyển thành công được ($T\Delta S$).

* A' – công có ích bao gồm tất cả các dạng công hệ thực hiện được (như công của dòng điện trong pin điện hoá, công chống lại từ trường, công của các phản ứng quang hoá...) trừ công cơ học (công dẫn nổ).

- *Thế đẳng áp tiêu chuẩn:* ΔG_{298}^0 (đo ở điều kiện tiêu chuẩn)
- *Đơn vị đo:* kJ/mol hay kcal/mol

3. Biến đổi thế đẳng áp và điều kiện diễn ra của các quá trình hóa học

a. Điều kiện diễn ra của các quá trình hóa học

$$A'_{\max} = -\Delta G$$

- Khi quá trình sinh công có ích ($A' > 0$) xảy ra là quá trình tự xảy ra
- Quá trình phải tiêu tốn công có ích ($A' < 0$) mới xảy ra được là quá trình không tự xảy ra

Tóm lại: ***điều kiện để xét chiều diễn ra của quá trình bất thuận nghịch:***

- $\Delta_G < 0$: quá trình tự xảy ra; phản ứng xảy ra theo chiều thuận
- $\Delta_G > 0$: quá trình không tự xảy ra; phản ứng xảy ra theo chiều nghịch
- $\Delta_G = 0$: quá trình đạt trạng thái cân bằng

b. Dự đoán chiều hướng diễn ra của các quá trình hóa học

- ***Ở nhiệt độ và áp suất không đổi một phản ứng sẽ tự xảy ra khi:***

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

Ứng với ***2 yếu tố thuận lợi: $\Delta H < 0$ và $\Delta S > 0$***

- Dấu của ΔG do dấu của ΔH và ΔS quyết định, có 4 trường hợp:

Trường hợp	Dấu			Kết luận (Có thể)
	ΔH	ΔS	ΔG	
1	-	+	-	Tự xảy ra ở mọi T
2	+	-	+	Không tự xảy ra ở mọi T
3	-	-	+/-	Tự xảy ra ở T thấp
4	+	+	+/-	Tự xảy ra ở T cao

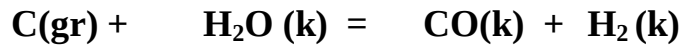
c. Các cách tính ΔG của các quá trình hóa học

- Theo định luật Hess: $\Delta G_T = \sum \Delta G_{T(sp)} - \sum \Delta G_{T(cd)}$
- Theo phương trình: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
- Theo hằng số cân bằng: $\Delta G = -RT \ln K_p$ (chương 8)
- Theo sức điện động của nguyên tố Ganvanic: $\Delta G = -nFE$ (chương 16)

***Thực tế:** có thể dựa vào ΔG_{298}^0 để dự đoán chiều của quá trình:

- $\Delta G_{298}^0 < -40 \text{ kJ}$ thì phản ứng **có thể xảy ra**
- $\Delta G_{298}^0 > +40 \text{ kJ}$ thì phản ứng **không thể xảy ra**
- $-40 \text{ kJ} < \Delta G_{298}^0 < 40 \text{ kJ}$ phản ứng **có thể xảy ra thuận nghịch**

TD: Tính ΔG_{298}^0 và ΔG_{1000}^0 của phản ứng:



Biết:

$\Delta H_{298}^0 \text{ (kJ / mol)}$	0	-241,82	-110,52	0
$S_{298}^0 \text{ (J / mol .K)}$	5,74	118,72	197,56	130,57

Giải:

$$\Delta H_{298}^0 = [\Delta H_{298}^0 (\text{CO})] - \Delta H_{298}^0 (\text{H}_2\text{O}) = 131,3 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{298}^0 = [S_{298}^0 (\text{CO}) + S_{298}^0 (\text{H}_2)] - [S_{298}^0 (\text{C}) + S_{298}^0 (\text{H}_2\text{O})] = 133,67 \text{ J}$$

Ở 298K: $\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298 \Delta S_{298}^0 = 91466 \text{ J} > 0 \Rightarrow$ phản ứng không xảy ra

Ở 1000K: $\Delta G_{1000}^0 = \Delta H_{1000}^0 - 1000 \Delta S_{1000}^0 \approx \Delta H_{298}^0 - 1000 \Delta S_{298}^0 = -2370 \text{ J} < 0 \Rightarrow$ phản ứng xảy ra