

Chương VI.

HIỆU ỨNG NHIỆT CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HÓA HỌC

cuu duong than cong . com

Giảng viên: Nguyễn Minh Kha

I. NHIỆT PHẢN ỨNG

II. PHƯƠNG TRÌNH NHIỆT HÓA
HỌC

cuu duong than cong . com

I. NHIỆT PHẢN ỨNG

1. Các khái niệm cơ bản
2. Các đại lượng nhiệt động

cuu duong than cong . com

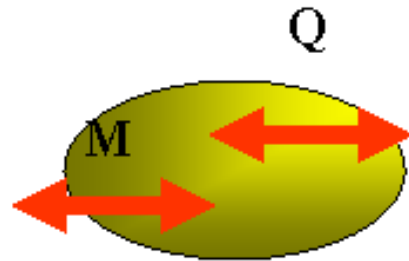
1. Các khái niệm cơ bản

- a. Khái niệm về nhiệt động lực học và nhiệt động hóa học
- b. Hệ nhiệt động
- c. Trạng thái và các thông số của hệ
- d. Quá trình

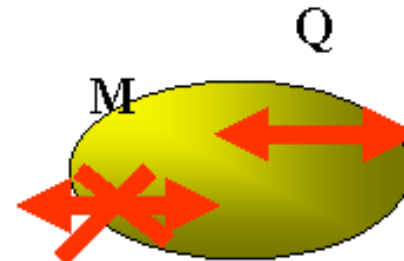
b. Hệ nhiệt động

➤ Hệ + Môi trường xung quanh = Vũ trụ

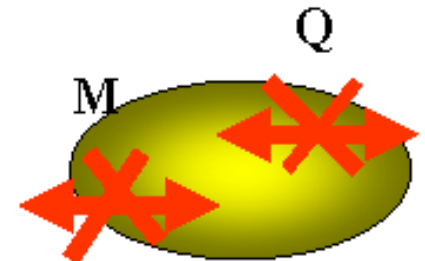
➤ Phân loại hệ:



Hệ mở



Hệ kín



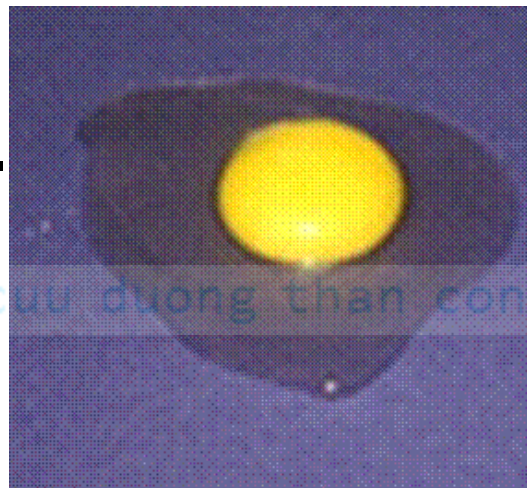
Hệ cô lập

Hệ đoạn nhiệt: $\Delta Q = 0$.

Hệ đẳng nhiệt: $\Delta T = 0$.

Hệ đẳng áp : $\Delta P = 0$.

Hệ đẳng tích : $\Delta V = 0$.

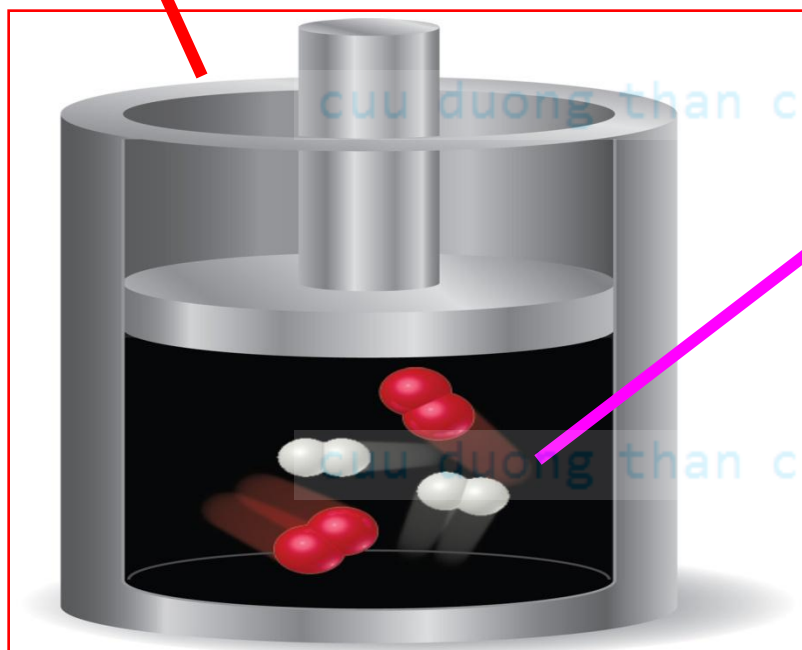


Hệ dị thể



Hệ động thể

Môi trường



Hệ hoá học
khí H_2 và O_2

Water vapor



Heat



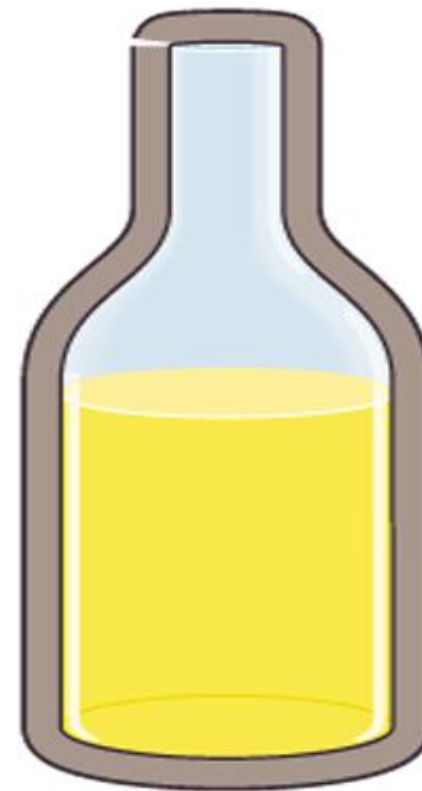
HỆ MỞ

Heat



HỆ KÍN

HỆ CÔ LẬP





Pha

- Là tập hợp những phần đồng thể của hệ
- Giống nhau về thành phần hóa học và tính chất hóa lý.
- Được phân cách với các pha khác bởi bề mặt phân chia pha.
- Hệ 1 pha: hệ đồng thể
- Hệ nhiều pha: hệ dị thể

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

c. Trạng thái và các thông số của hệ

- Trạng thái của hệ được xác định bằng tập hợp các thông số biểu diễn các tính chất hóa lý của hệ.
 - Ví dụ : Khí lý tưởng $PV = nRT \rightarrow P = nRT/V$
 Dung dịch $m = V.d$
- Thông số trạng thái
- Trạng thái cân bằng: là trạng thái tương ứng với hệ cân bằng khi các thông số trạng thái giống nhau ở mọi điểm của hệ và không thay đổi theo thời gian.
- Hàm nhiệt động
- Trạng thái chuẩn

THÔNG SỐ TRẠNG THÁI

Thông số dung độ - là thông số tỷ lệ với lượng chất như : thể tích, khối lượng, năng lượng... Có tính chất cộng.

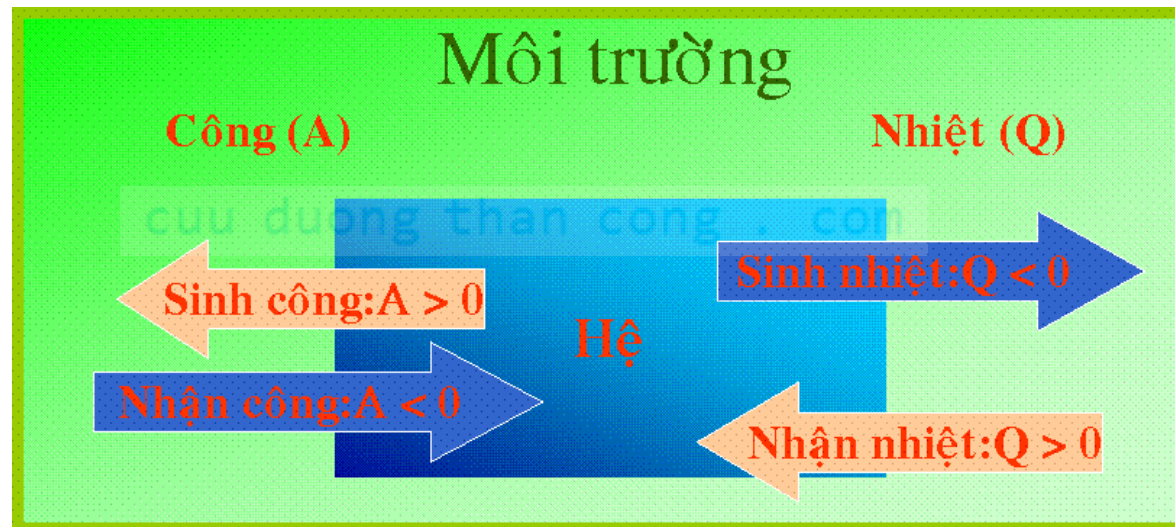
[cuu duong than cong . com](http://cuuduongthancong.com)

Thông số cường độ - không phụ thuộc lượng chất như : nhiệt độ, áp suất....

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

➤ Các hàm nhiệt động

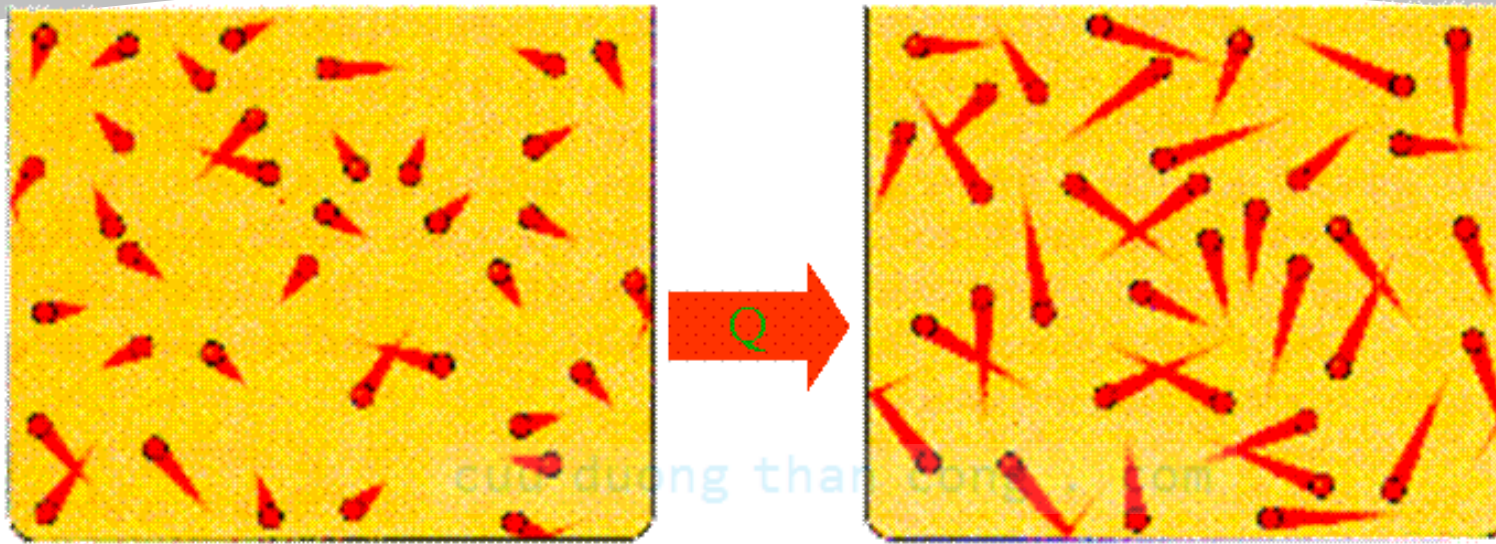
- Hàm nhiệt động là các hàm số đặc trưng cho các trạng thái và quá trình nhiệt động.
- Phân loại hàm nhiệt động
 - ✓ *Hàm trạng thái*: chỉ phụ thuộc vào các thông số trạng thái của hệ chứ không phụ thuộc vào cách biến đổi hệ: $P, V, T, U, \dots$
 - ✓ *Hàm quá trình*: phụ thuộc cách biến đổi của hệ: $A, Q, \dots$



✓Trạng thái chuẩn

- Chất phải tinh khiết và ở trạng thái liên hợp bền
- Nếu là chất rắn phải ở dạng đa hình bền.
- Nếu là chất khí thì phải là khí lý tưởng.
- Nếu là chất ở trong dung dịch thì $C = 1 \text{ mol/lít}$.
- Áp suất chuẩn là 101,325 kPa (tương ứng 1 atm)
- Nhiệt độ chuẩn có thể là nhiệt độ bất kỳ

d. Quá trình



Trạng thái 1 (P_1, V_1, T_1, C_1)

Trạng thái 2 (P_2, V_2, T_2, C_2)

✓ **Quá trình thuận nghịch**

✓ **Quá trình bất thuận nghịch:** Tất cả các quá trình tự diễn ra trong tự nhiên đều là bất thuận nghịch.

2. Các đại lượng nhiệt động

- Nội năng U
- Entanpi H
- Nhiệt dung C

➤ Nội năng U

- ✓ Nội năng: dự trữ năng lượng của chất

$U = E \text{ toàn phần} - (\text{động năng} + \text{thế năng}).$

- ✓ Đơn vị đo: J/mol, cal/mol

cuu duong than cong . com

- ✓ Không thể xác định được U: $\Delta U = U_2 - U_1$

- ✓ Xác định ΔU : $Q = \Delta U + A = \Delta U + p \Delta V$

Trong quá trình đẳng tích: $\Delta V = 0$

$$Q_V = \Delta U$$

➤ Entanpi H

$$Q = \Delta U + p \Delta V$$

Trong quá trình đẳng áp: $p = \text{const}$

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

$$\Delta V = V_2 - V_1$$

$$\begin{aligned} Q_P &= (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \\ &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \\ &= H_2 - H_1 \end{aligned}$$

$$Q_P = \Delta H$$

$H = U + PV$ - entanpi - dự trữ E + khả năng sinh công tiềm ẩn của hệ

- hàm trạng thái

- Đơn vị đo: kJ/mol

➤ Nhiệt dung C

- ✓ *Nhiệt dung*: lượng nhiệt cần dùng để nâng nhiệt độ của chất lên thêm 1°
- ✓ *Nhiệt dung riêng* - nhiệt dung của 1 mol chất
- ✓ Đơn vị đo: J/mol.K

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT}$$

$$C_v = \frac{dQ_v}{dT}$$

$$Q_p = \Delta H$$

$$Q_v = \Delta U$$

$$C_p = \frac{d\Delta H}{dT}$$

$$C_v = \frac{d\Delta U}{dT}$$

✓ **Đối với các khí lý tưởng: $C_p - C_v = R$**

II. PHƯƠNG TRÌNH NHIỆT HÓA HỌC

- 1) Nhiệt của các quá trình hóa học
- 2) Định luật Hess và hệ quả
- 3) Áp dụng định luật Hess

cuu duong than cong . com

cuu duong than cong . com

1. Nhiệt của các quá trình hóa học

- a) Hiệu ứng nhiệt
- b) Phương trình nhiệt hóa học
- c) Nhiệt tiêu chuẩn
- d) Hiệu ứng nhiệt của các quá trình

cuu duong than cong . com

a. Hiệu ứng nhiệt

- *Hiệu ứng nhiệt*: lượng nhiệt Q mà hệ thu vào/phát ra trong quá trình hóa học
- Thông thường pư diễn ra trong điều kiện đẳng áp: $Q_p = \Delta H$
- Hiệu ứng nhiệt $Q = \Delta U + p\Delta V = \Delta U$ nếu $\Delta V = 0$
 - ✓ Trong các phản ứng chỉ có chất lỏng và chất rắn tham gia
 - ✓ Trong các phản ứng có chất khí:

$$pV = nRT$$

$$p \Delta V = RT \Delta n$$

$$\Delta n = 0$$

$$\Delta H = \Delta U$$

$$\Delta n \neq 0$$

$$\Delta H \neq \Delta U$$

QUAN HỆ GIỮA ΔH VÀ ΔU

- $\Delta H = \Delta U + P.\Delta V$
- Phản ứng chỉ có chất rắn, chất lỏng

$$\Delta V \approx 0 \text{ nên } \Delta H \approx \Delta U$$

- Phản ứng có chất khí

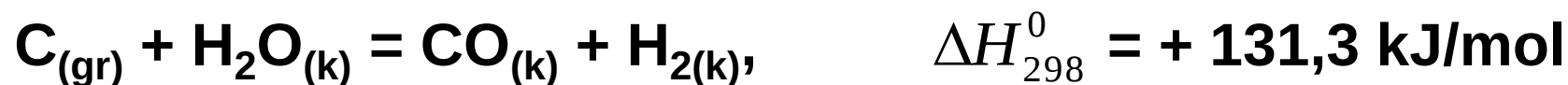
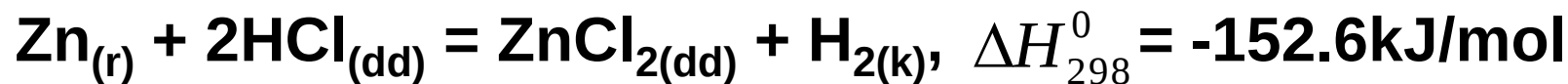
$$P.\Delta V = \Delta n.R.T \text{ (xem khí là khí lý tưởng)}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n.R.T$$

$$\Delta n = \sum (\text{số mol khí})_{\text{sp}} - \sum (\text{số mol khí})_{\text{cđ}}$$

tính trong phương trình phản ứng

➤ **Ví dụ:**



cuu duong than cong . com

➤ **Chú ý:** hiệu ứng nhiệt tỷ lệ với lượng chất phản ứng và sản phẩm



cuu duong than cong . com

b. Phương trình nhiệt hóa học

➤ **Phương trình nhiệt hóa học** là phương trình phản ứng hóa học thông thường ***có ghi kèm hiệu ứng nhiệt của phản ứng và trạng thái tập hợp của các chất***

➤ Quy ước: Phản ứng thu nhiệt có $\Delta H > 0$

Phản ứng tỏa nhiệt có $\Delta H < 0$

→ Trong điều kiện bình thường, ***phản ứng tỏa nhiệt ($\Delta H < 0$) là phản ứng có khả năng tự xảy ra***

c. Nhiệt tiêu chuẩn

- Lượng chất: 1 mol
- Áp suất: 1 atm
- (Nhiệt độ: 25°C = 298K)

} Ký hiệu

$$\Delta H_{298}^0$$

cuu duong than cong . com

cuu duong than cong . com

d. Hiệu ứng nhiệt của các quá trình

- Nhiệt tạo thành
- Nhiệt đốt cháy
- Nhiệt của các quá trình chuyển pha
- Nhiệt hòa tan
- Nhiệt phân ly

cuu duong than cong . com

cuu duong than cong . com



Nhiệt tạo thành

hiệu ứng nhiệt của phản ứng tạo thành 1 mol chất từ các đơn chất tương ứng bền

- ✓ **Ký hiệu** nhiệt tạo thành tiêu chuẩn: ΔH_{298tt}^0
- ✓ ΔH_{298tt}^0 của mọi đơn chất bền = 0
- ✓ **Nhiệt tạo thành tiêu chuẩn** là giá trị tra bảng
- ✓ **Nhận xét:**
 - ΔH_{tt} của đa số các chất là âm. ΔH_{tt} càng âm, hợp chất càng bền.
 - Trong cùng một dãy đồng đẳng, $M \uparrow$ nhiệt tạo thành $\uparrow$.
 - HCVC: ΔH_{tt} của các hợp chất cùng loại của nhóm nguyên tố trong bảng HTTH cũng thay đổi một cách có quy luật ($\text{BeF}_2 - \text{MgF}_2 - \text{CaF}_2 \dots \Delta H_{tt} \uparrow$)

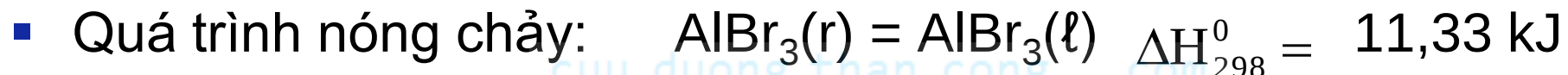
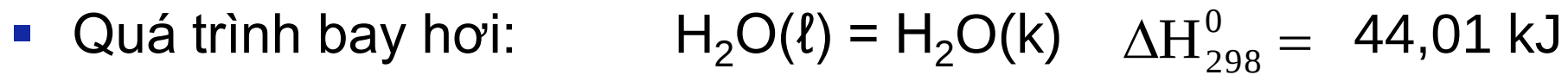
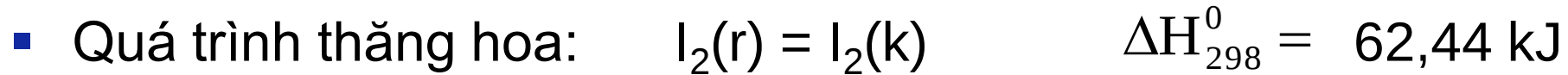
➤ Nhiệt đốt cháy

Nhiệt đốt cháy là hiệu ứng nhiệt của phản ứng:



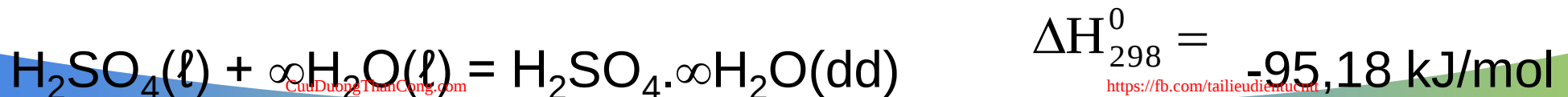
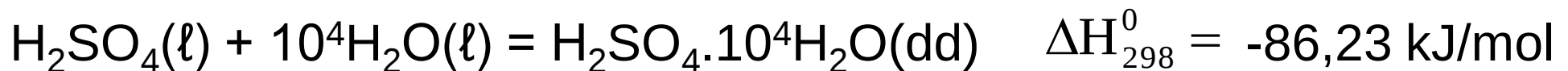
- ✓ *Ký hiệu* nhiệt đốt cháy tiêu chuẩn
- ✓ Nhiệt đốt cháy của các chất là đại lượng tra bảng ΔH_{298dc}^0
- ✓ Nhận xét:
 - Tất cả các chất đều có nhiệt đốt cháy âm.
 - Nhiệt đốt cháy của một chất thường lớn hơn nhiệt tạo thành của nó và có giá trị trên 400 kJ

➤ Nhiệt của các quá trình chuyển pha



➤ Nhiệt hòa tan

- Nhiệt hòa tan là *hiệu ứng nhiệt của quá trình hòa tan 1 mol chất tan vào trong dung môi*.
- Quá trình hòa tan đa số là thu nhiệt.
- Nhiệt hòa tan tương đối nhỏ ($\approx 40\text{kJ}$).
- Nhiệt hòa tan phụ thuộc nhiều vào lượng và bản chất dung môi.



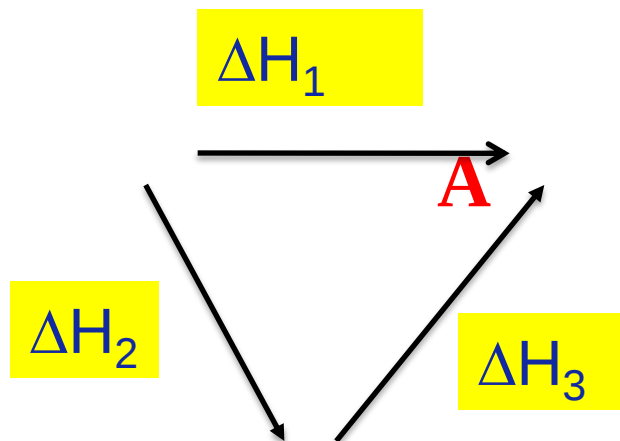
➤ Nhiệt phân ly

- **Nhiệt phân ly:** *là hiệu ứng nhiệt của quá trình phân ly 1 mol chất thành các nguyên tử ở trạng thái khí*
cuu duong than cong . com
- Nhiệt phân ly của các chất thường dương và có giá trị lớn
cuu duong than cong . com

2. Định luật Hess và các hệ quả

a. **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 quá trình, nghĩa là không phụ thuộc vào số lượng và đặc điểm của các chất giai đoạn trung gian.

→ có thể cộng hay trừ những phương trình nhiệt hóa như những phương trình đại số.



B

$$\Delta H_1 = H_B - H_A$$

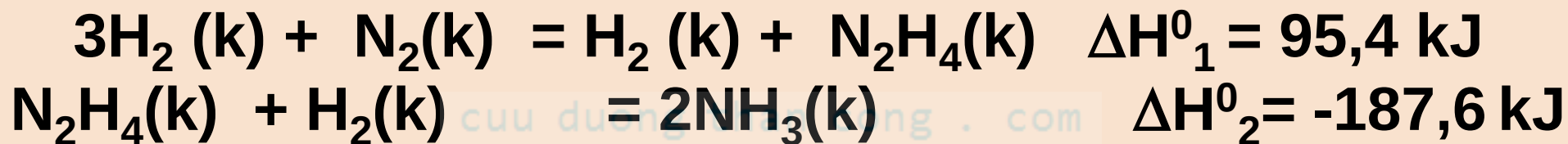
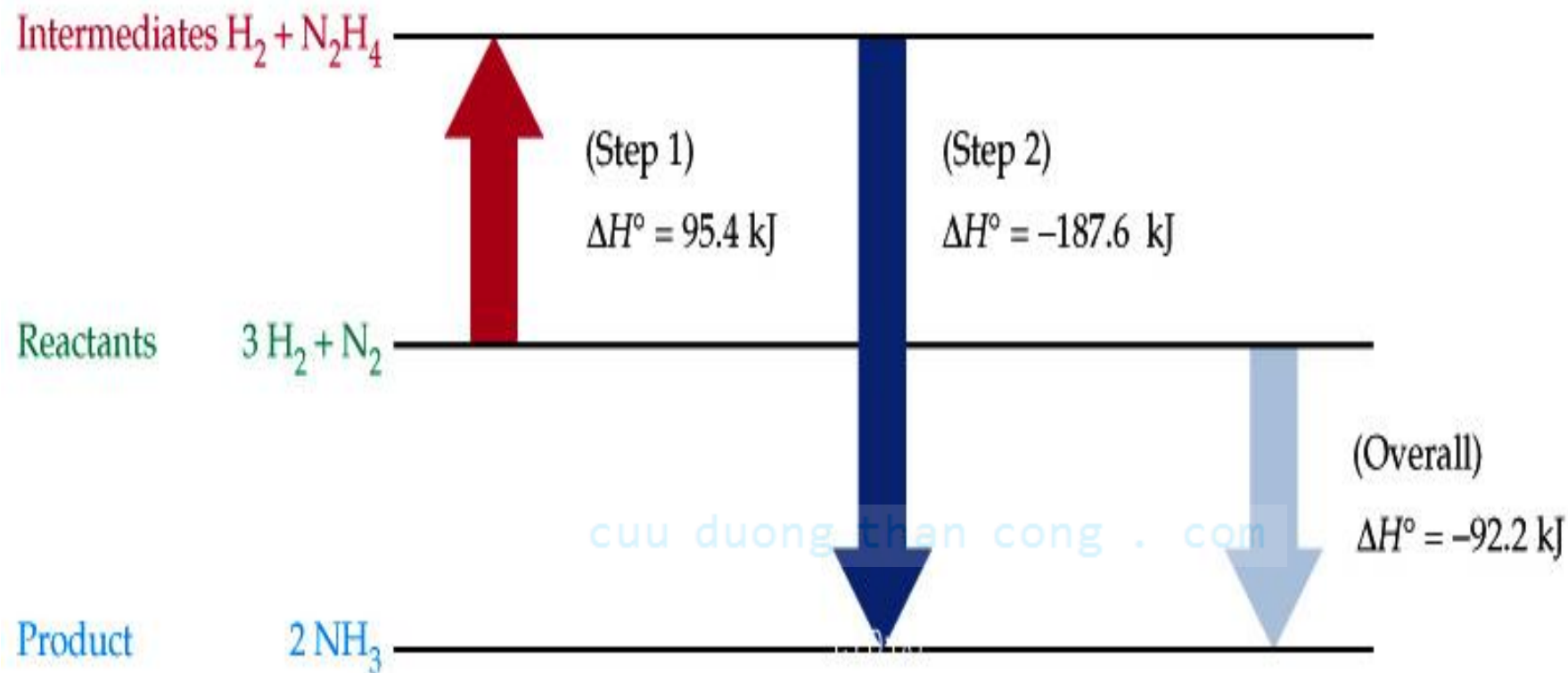
$$\Delta H_1 = H_B - H_C + H_C - H_A$$

C

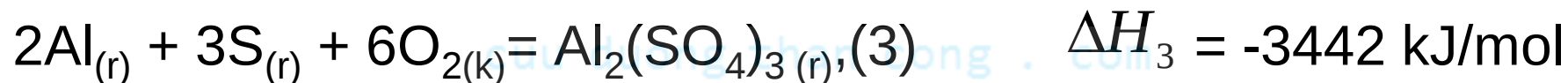
$$\Delta H_1 = \Delta H_3 + \Delta H_2$$

cuu duong than cong . com

Trong cùng một điều kiện , hiệu ứng nhiệt của một phản ứng bằng tổng hiệu ứng nhiệt của các phản ứng trung gian.



Ví dụ



$$(4) = (3) - [(1) + 3 \times (2)] \quad \rightarrow \quad \Delta H_4 = \Delta H_3 - (\Delta H_1 + 3\Delta H_2)$$

cuu duong than cong . com

b. Hệ quả

➤ Hệ quả 1

$$\Delta H_{pu} = \sum \Delta H_{sp}^{tt} - \sum \Delta H_{cd}^{tt}$$

➤ Hệ quả 2

$$\Delta H_{pu} = \sum \Delta H_{cd}^{dc} - \sum \Delta H_{sp}^{dc}$$

➤ Hệ quả 3 (định luật Laviosier La Plase)



$$\Delta H_t = - \Delta H_n$$

$$\Delta H_{tt} + \Delta H_{pl} = 0 \quad \rightarrow \quad \Delta H_t = - \Delta H_{pl}$$

3. Áp dụng định luật Hess

a. Tính hiệu ứng nhiệt của các quá trình

- ✓ Áp dụng định luật Hess

- ✓ Áp dụng các hệ quả

b. Tính năng lượng liên kết

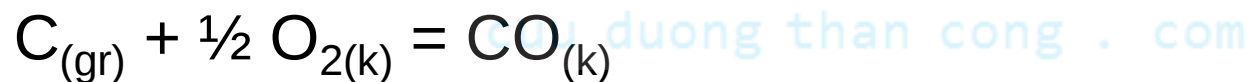
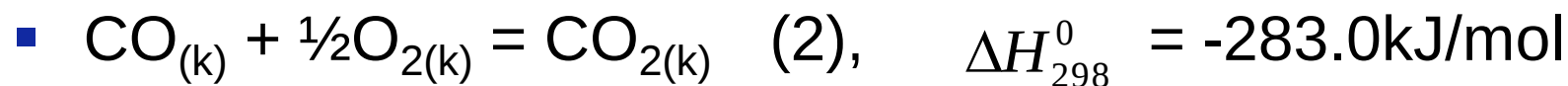
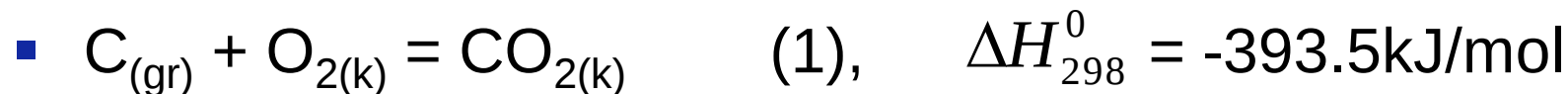
c. Tính năng lượng mạng tinh thể

Ví dụ 1: Áp dụng định luật Hess

- $C_{(gr)} + O_{2(k)} = CO_{2(k)} \quad (1), \quad \Delta H_{298}^0 = -393.5 \text{ kJ/mol}$
- $CO_{(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} = CO_{2(k)} \quad (2), \quad \Delta H_{298}^0 = -283.0 \text{ kJ/mol}$
- $C_{(gr)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} = CO_{(k)} \quad (3), \quad \Delta H_3 = ?$

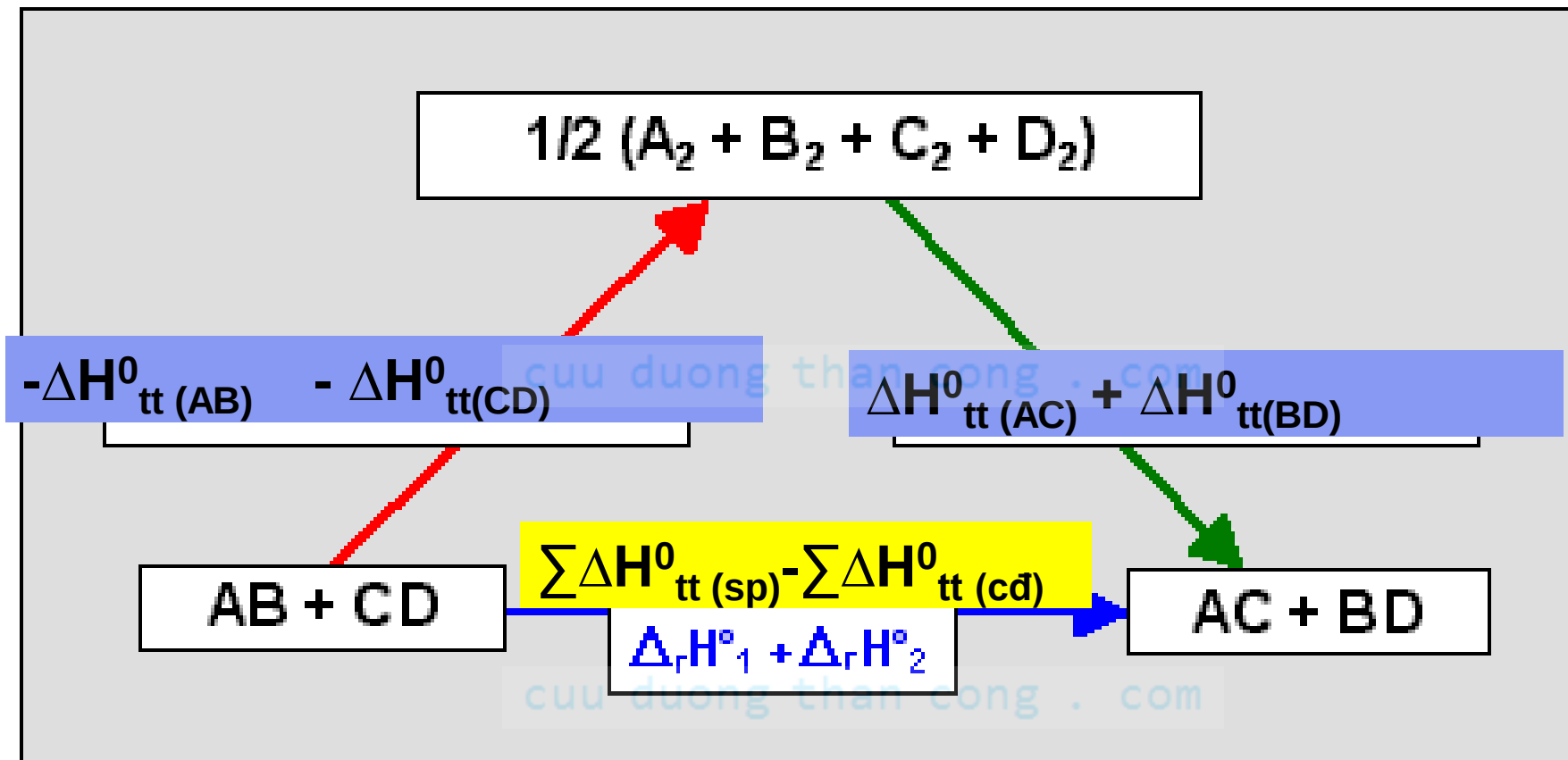
cuu duong than cong . com

Ví dụ 1: Áp dụng định luật Hess



$(3) = (1) - (2); \Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$

TÍNH ΔH THEO NHIỆT TẠO THÀNH



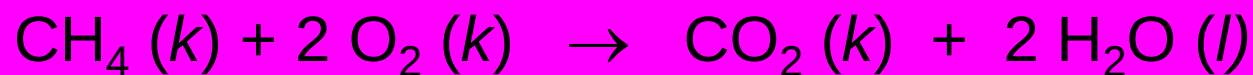
$$\Delta H^\circ_{pu} = [c\Delta H^\circ_{tt}(C) + d\Delta H^\circ_{tt}(D)] - [a\Delta H^\circ_{tt}(A) + b\Delta H^\circ_{tt}(B)]$$

Ví dụ 2: TÍNH ΔH THEO NHIỆT TẠO THÀNH

Phản ứng:	$\text{CO}_{(k)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(k)} =$	$\text{CO}_{2(k)}$
$\Delta H_{298\text{tt}}^0$ (kJ/mol):	-110,52	-393,5
$\Delta H_{398\text{tt}}^0$	-107,61	-389,80

$$\begin{aligned}\Delta H_{298\text{pu}}^0 &= -393,5 - (-110,52) = -283,01 \text{ kJ} \\ \Delta H_{398\text{pu}}^0 &= -389,80 - (-107,61) = -282,19 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Ví dụ 3: TÍNH ΔH THEO NHIỆT TẠO THÀNH

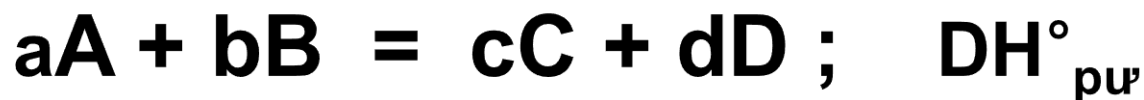


$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= (\Delta H^\circ_{\text{tt}} \text{CO}_2 + 2 \Delta H^\circ_{\text{tt}} \text{H}_2\text{O}) - (\Delta H^\circ_{\text{tt}} \text{CH}_4 + 2 \Delta H^\circ_{\text{tt}} \text{O}_2) \\ &= (-394 + 2 \times -286) - (-75 + 0) \\ &= (-1066) - (-75) \\ &= -891 \text{ kJ}\end{aligned}$$

cuu duong than cong . com

TÍNH ΔH THEO NHIỆT ĐỐT CHÁY

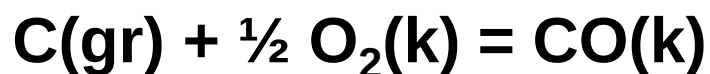
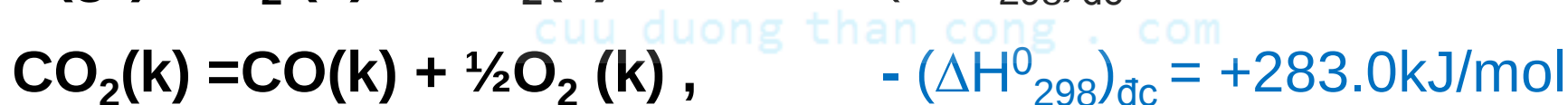
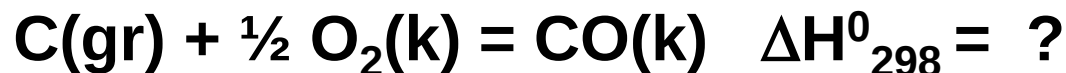
$$\Delta H_{pu} = \sum \Delta H_{cd}^{dc} - \sum \Delta H_{sp}^{dc}$$



$$\Delta H_{pu}^\circ = [a\Delta H_{đc}^\circ(A) + b\Delta H_{đc}^\circ(B) - [c\Delta H_{đc}^\circ(C) + d\Delta H_{đc}^\circ(D)]]$$

VD 4:

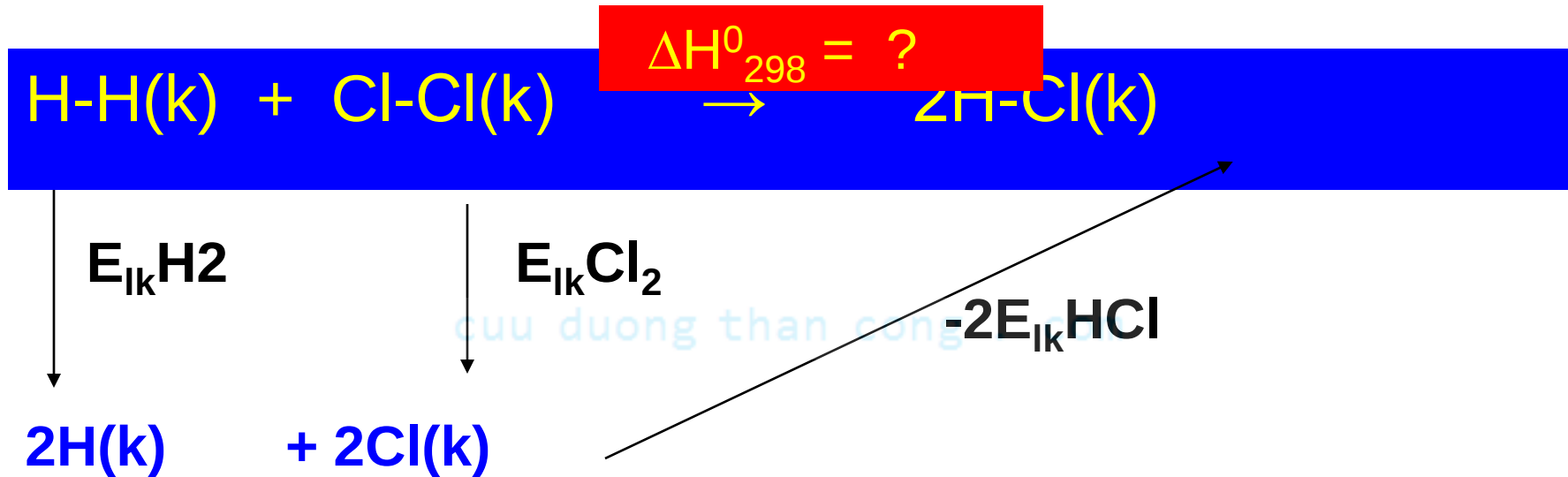
cuuduongthancong.com



$$\Delta H_{298}^0 = (\Delta H_{298}^0)_{đc} C - (\Delta H_{298}^0)_{đc} CO = -110,5 \text{ kJ}$$

TÍNH ΔH THEO NĂNG LƯỢNG LIÊN KẾT

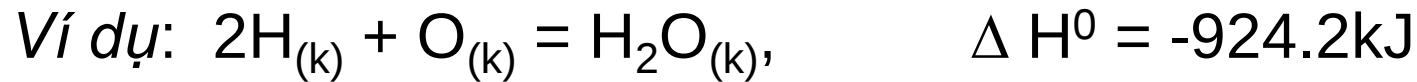
$$\Delta H_{pu} = \sum(E_{lk})_{cđ} - \sum(E_{lk})_{sp} \quad \Delta H_{pu} = \sum(E_{lk})_{đứt} - \sum(E_{lk})_{tt}$$



$$\Delta H^0_{298} = [E_{lk}(\text{H}_2) + E_{lk}(\text{Cl}_2)] - [2E_{lk}(\text{HCl})]$$

Các chất trong phản ứng ở trạng thái khí

b. Tính năng lượng liên kết.



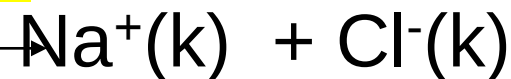
→

$$E_{\text{H-O}} = \frac{924.2}{2} = 462.1\text{kJ}$$

cuu duong than cong . com

c. Tính năng lượng mạng tinh thể

$$U_m = \text{?????}$$

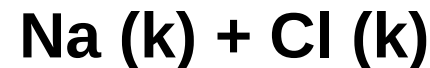
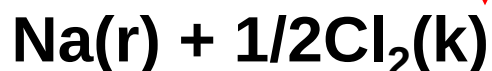


$$-(\Delta H^0_{298})_{\text{tt NaCl}}$$

$$(\Delta H^0_{298})_{\text{th Na}}$$

$$I_{1\text{Na}}$$

$$F_{\text{Cl}}$$



$$1/2(\Delta H^0_{298})_{\text{pl Cl}_2}$$

$$U_m = -(\Delta H^0_{298})_{\text{tt NaCl}} + (\Delta H^0_{298})_{\text{th Na}} + 1/2 (\Delta H^0_{298})_{\text{pl Cl}_2} + I_{1\text{Na}} + F_{\text{Cl}}$$

Chương VII.

THỂ ĐẲNG ÁP VÀ CHIỀU CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HÓA HỌC

cuu duong than cong . com

Giảng viên: Nguyễn Minh Kha

I. ENTROPI

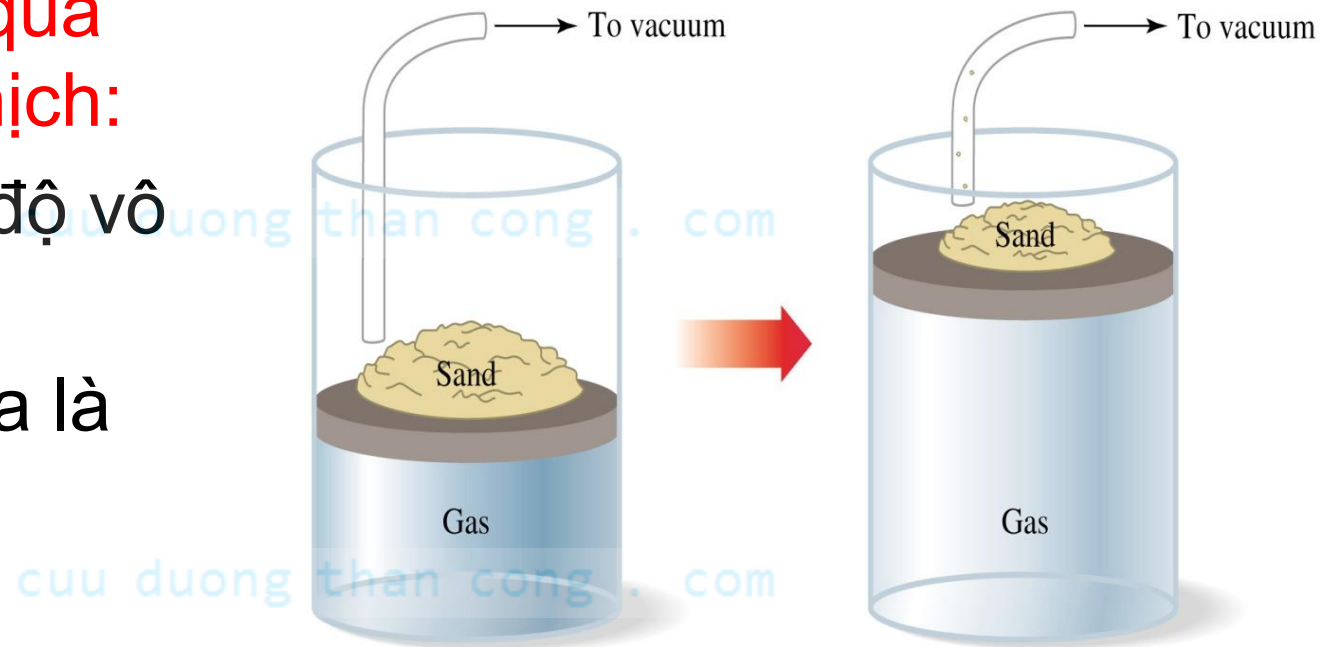
II. BIẾN THIÊN NĂNG LƯỢNG TỰ DO
GIGGS, THƯỚC ĐO CHIỀU
HƯỚNG CỦA CÁC QUÁ TRÌNH
HÓA HỌC

I. ENTROPI

1. Entropi – Thước đo độ hỗn độn của một chất hay một hệ
2. Sự biến thiên entropi trong quá trình hóa 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.

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

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

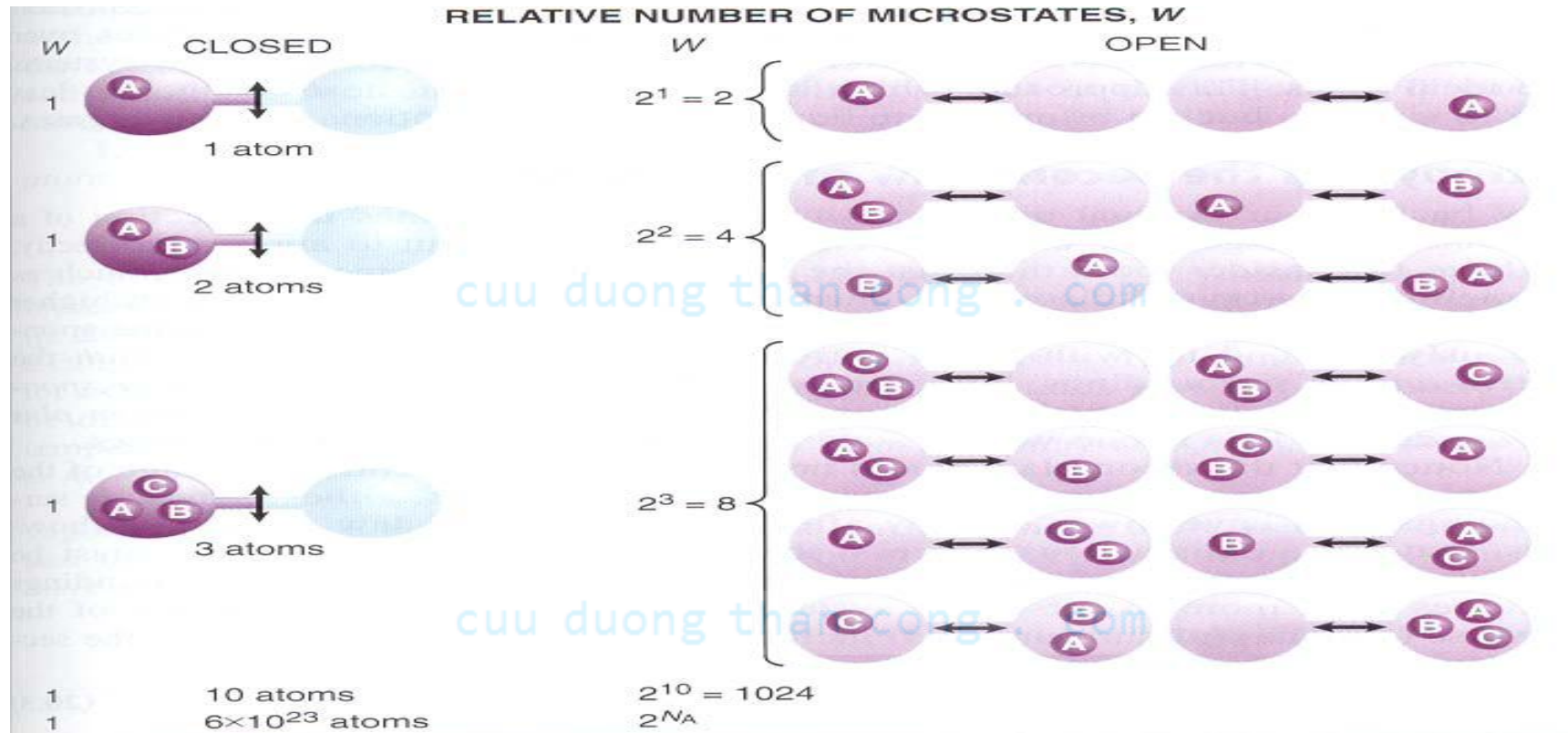
XÁC SUẤT NHIỆT ĐỘNG W

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.

I. ENTROPI

Nguyên lý I (định luật bảo toàn năng lượng): quá trình tự diễn ra khi $\Delta H < 0$. Tuy nhiên:

- Quá trình khuếch tán của các khí: tự diễn ra, $\Delta H = 0$
- Quá trình nóng chảy, bay hơi: tự diễn ra, $\Delta H > 0$

Nguyên lý II nhiệt động học: “

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 entropy một lượng là ΔS** , với:*

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

Dấu “ = ” ứng với quá trình thuận nghịch:

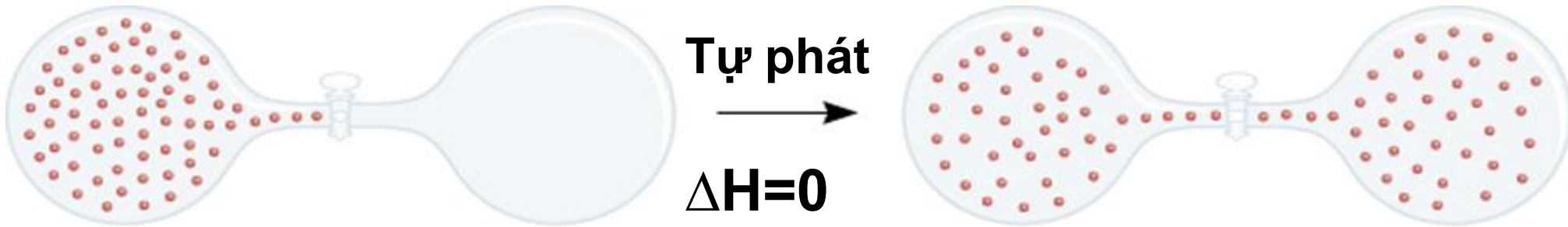
$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T}$$

Dấu “ > ” ứng với quá trình bất thuận nghịch:

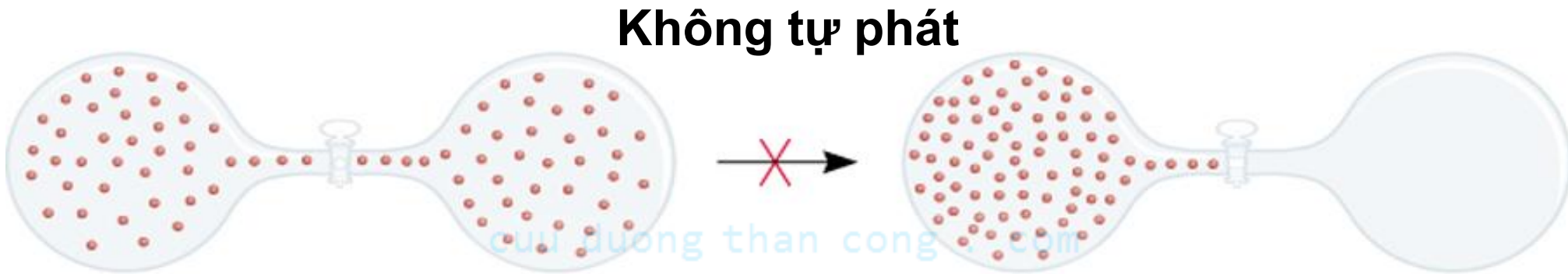
$$\Delta S > \int \frac{dQ}{T}$$

- 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 entropy ($\Delta S = 0$), còn **quá trình bất thuận nghịch tự xảy ra làm tăng entropy ($\Delta S > 0$)**.

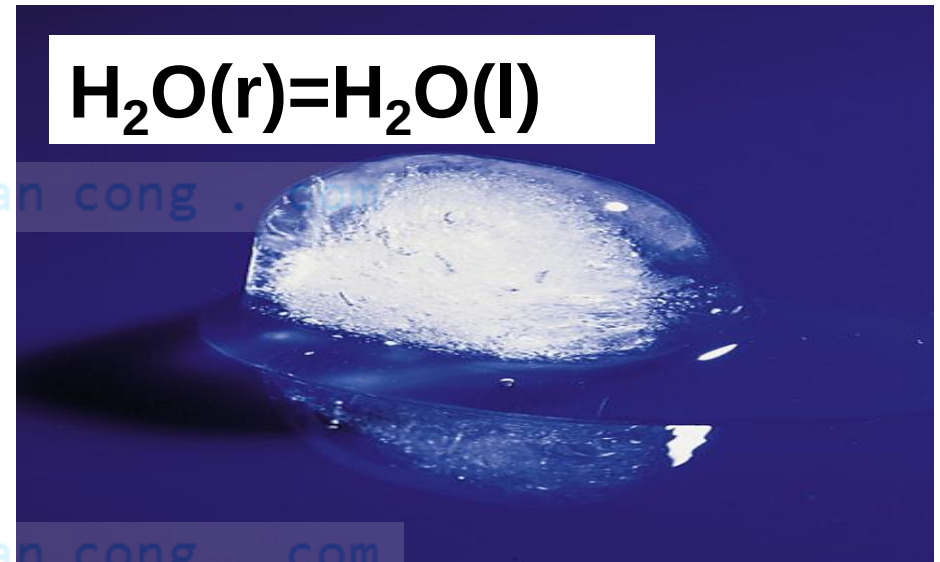
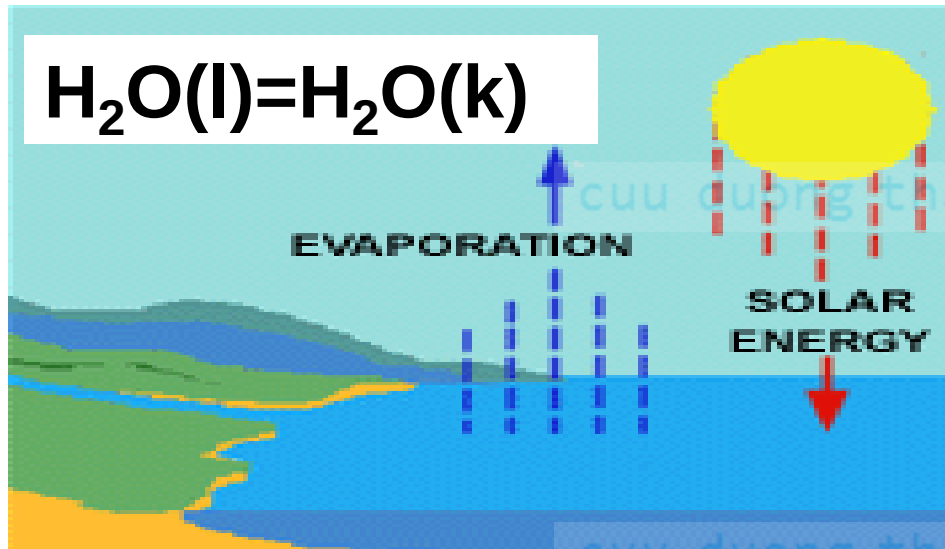
Trong hệ cô lập, quá trình khuếch tán diễn ra theo chiều hướng làm tăng độ hỗn loạn của hệ



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.

Đơn vị: J(cal)/mol.K

$S = R \ln W$ (tính cho một mol chất)

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

W- xác suất nhiệt động

Ý nghĩa vật lý của Entropy

- *Thước đo mức độ hỗn loạn (vô trật tự) của vật chất*
- *Thước đo xác suất trạng thái của hệ*
- **Entropy tiêu chuẩn:** S_{298}^0

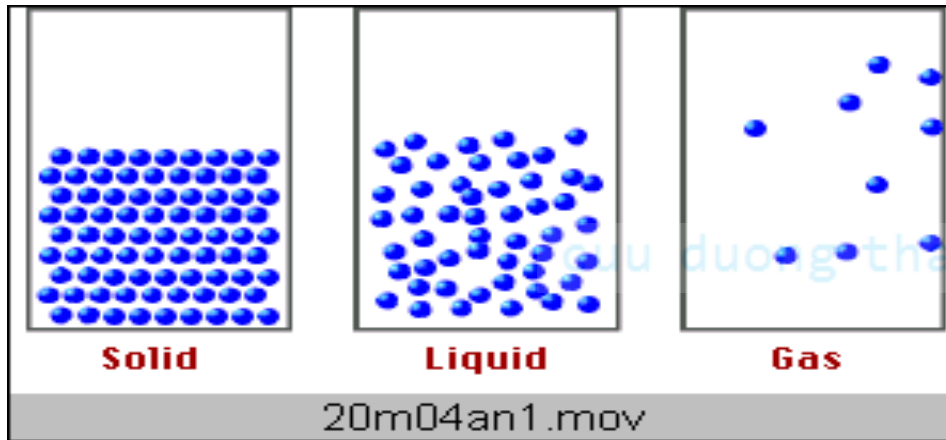
Lượng chất 1 mol, nhiệt độ T (298), áp suất 1atm, đối với chất khí : khí lý tưởng, đối với dung dịch: nồng độ = 1M

Tính chất của entropy

- ✓ **Đối với cùng một chất:** $S(\text{hơi}) > S(\text{lỏng}) > S(\text{rắn})$
- ✓ Ở cùng trạng thái vật lý, phân tử, hệ càng phức tạp thì S càng lớn
- ✓ **Đối với cùng một chất:** T tăng làm tăng S , P tăng làm giảm S
- ✓ S của chất vô định hình $>$ S của chất ở dạng tinh thể

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

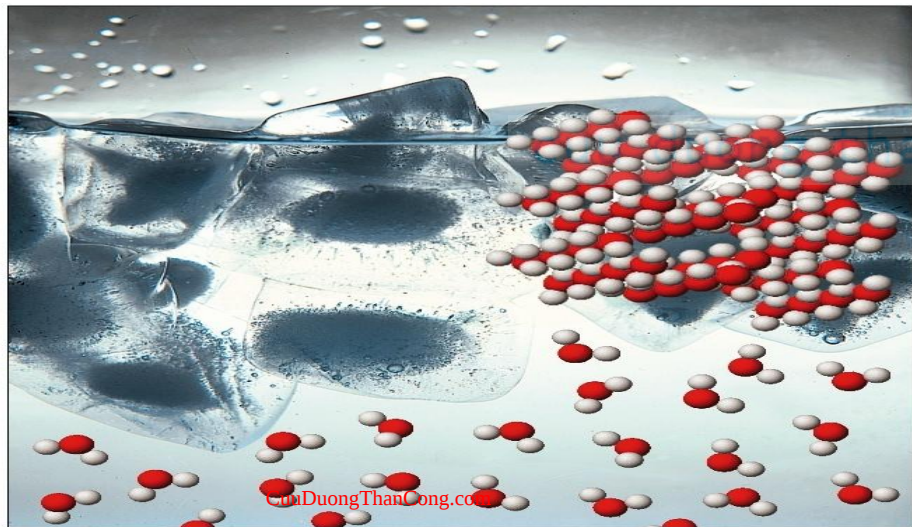
$$S(\text{khí}) > S(\text{lỏng}) > S(\text{rắn})$$



S°_{298} (J/K•mol)

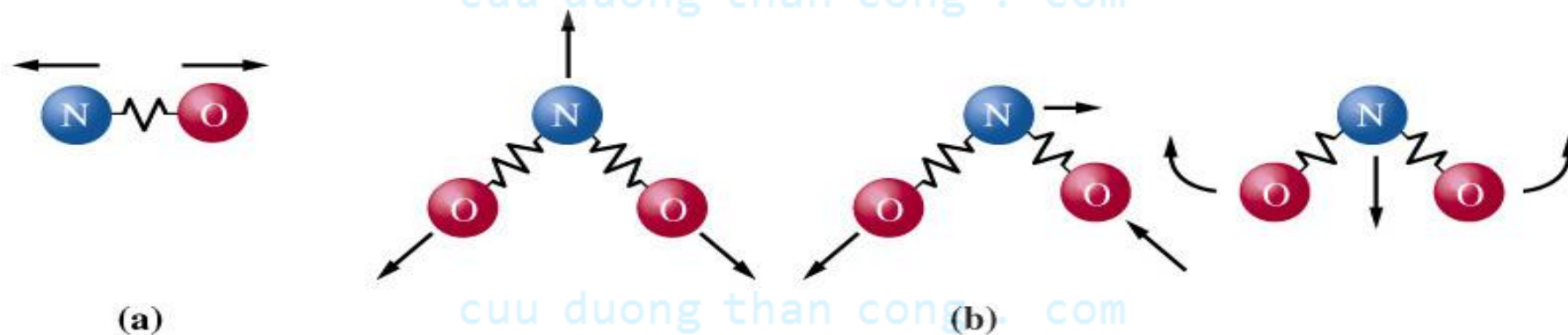
$\text{H}_2\text{O}(\text{lỏng})$ 69.91

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



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

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



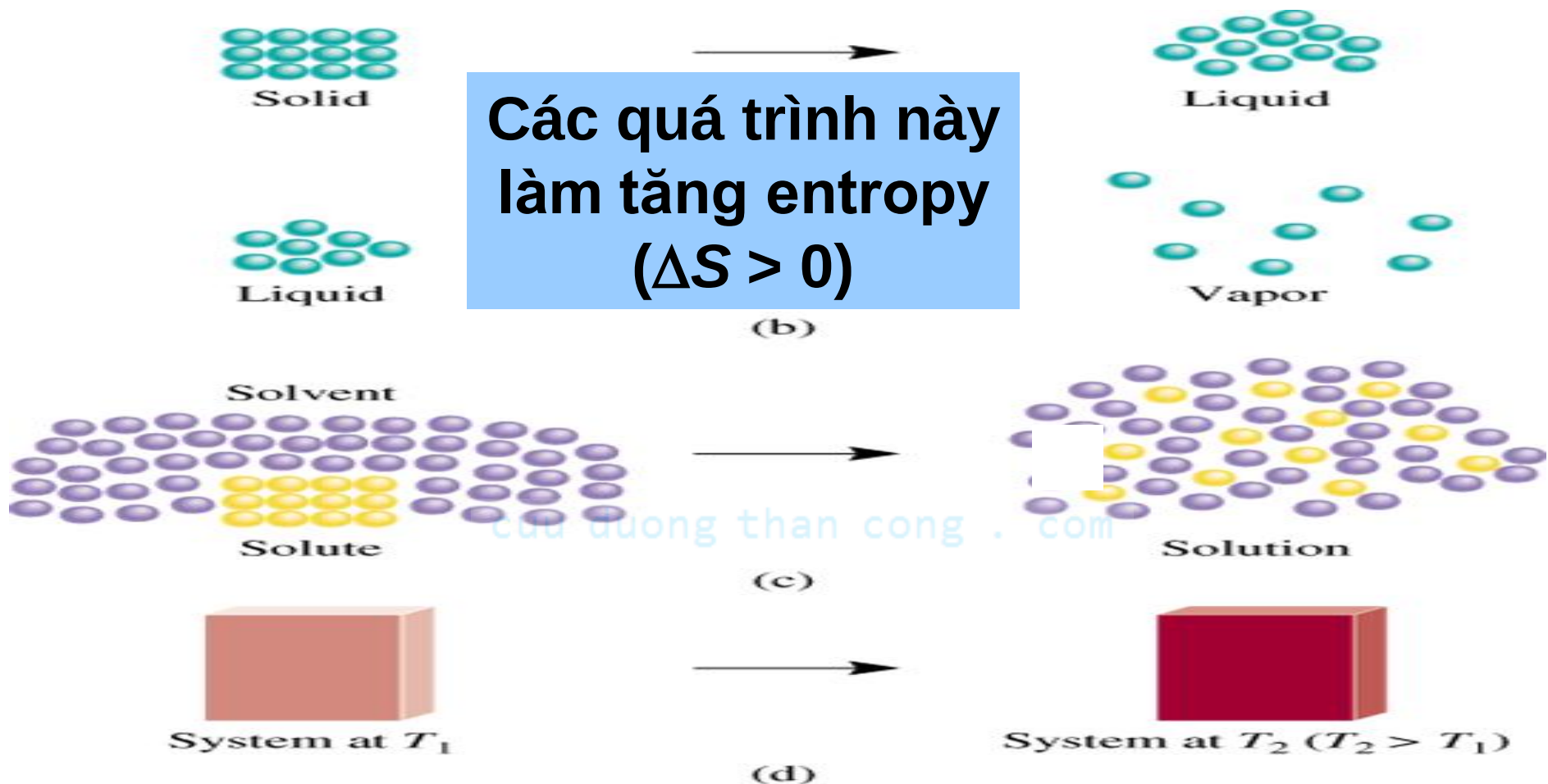
ENTROPY TIÊU CHUẨN Ở 298K

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

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

cuu duong than cong . com



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

Phản ứng hoá học



Định luật Nernst (nguyên lý III)

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.

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

cuu duong than cong . com

Biến thiên Entropy (ΔS_0) trong các quá trình biến đổi các chất ở dạng tinh thể hoàn hảo đều bằng không ở 0K.

cuu duong than cong . com

Ví dụ: ở 0K phản ứng $C(\text{gr}) + O_2(\text{r}) = CO_2(\text{r})$ $\Delta S_0=0$

2. Sự biến thiên entropi trong các quá trình

$$\Delta S = S_C - S_d = R \ln \frac{\text{độ hỗn loạn ở trạng thái cuối}}{\text{độ hỗn loạn ở trạng thái đầu}}$$

- Các quá trình thuận nghịch: Tính trực tiếp từ NL II NĐH:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad (\text{chú ý dấu})$$

- Các quá trình bất thuận nghịch: $\Delta S = S_2 - S_1$

Áp dụng: Cho phản ứng tổng quát:



$$\Delta S_{T(\text{pu})} = \sum S_{T(\text{sp})} - \sum S_{T(\text{cd})}$$

***Chú ý: nhân hệ số tỷ lượng**

VD: Tính ΔS của quá trình nóng chảy và đông đặc 1 mol nước ở 0°C , biết nhiệt nóng chảy của nước đá là

$$\Delta H_{nc}^0 = 6007 \text{ J / mol}$$

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

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

Ví dụ

	$C_{(gr)}$	$+ CO_{2(k)}$	$= 2CO_{(k)}$	Tính:	$\Delta S_{298}^0, \Delta S_{1500}$
S_{298}^0	5.74	213.68			197.54 (J/mol.K)
S_{1500}^0	33.44	291.76			248.71 (J/mol.K)

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

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

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 : $\Delta S^0_T \approx \Delta S^0_{298}$

2. Sự biến thiên entropi trong các quá trình

- Các quá trình dẫn nở đẳng nhiệt thuận nghịch của khí lý tưởng:**

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

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

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

Giải:

Xem như Ar là khí lý tưởng. ta có :

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

Sự phụ thuộc của S vào nhiệt độ

$$\Delta S = \frac{Q_V}{T} = \frac{\Delta U}{T}$$

- QT đẳng tích $V = \text{const}$

$$\Delta S = \frac{Q_P}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

- QT đẳng áp $P = \text{const}$

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

Ta có

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

$$C_p \approx \text{const} \Rightarrow$$

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

Với khoảng nhiệt độ nhỏ, xem như C_p không phụ thuộc nhiệt độ

- Tương tự với quá trình đẳng tích:

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

II. BIẾN THIÊN NĂNG LƯỢNG TỰ DO GIBBS, THƯỚC ĐO CHIỀU HƯỚNG CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HÓA HỌC

1. Các yếu tố entanpi, entropi và chiều hướng diễn ra của các quá trình hóa học
2. Biến thiên năng lượng tự do Gibbs và chiều diễn ra của một quá trình hóa học
3. Tác động của nhiệt độ lên chiều hướng diễn ra của các quá trình hóa học
4. Biến thiên năng lượng tự do chuẩn của chất và của quá trình hóa học

1. Các yếu tố ΔH , ΔS và chiều diễn ra của các qt hóa học

Có 2 yếu tố tác động lên chiều diễn ra các quá trình: ΔH , ΔS

- Trong điều kiện bình thường quá trình tự diễn ra khi $\Delta H < 0$
- Trong hệ cô lập, quá trình tự diễn ra khi $\Delta S > 0$.

Chúng tác động đồng thời lên hệ, nhưng ngược nhau.

- $\Delta H < 0$: nguyên tử $\rightarrow$ phân tử $\Rightarrow n \downarrow \Rightarrow$ độ hỗn loạn $\downarrow \Rightarrow \Delta S < 0$
- $\Delta S > 0$ khi hệ +E để phá vỡ các lk $\Rightarrow \Delta H > 0$

$\rightarrow$ Chiều hướng của quá trình sẽ được quyết định bởi yếu tố nào chiếm ưu thế hơn.

Đặt $G(H,S)$: $G = H - TS$

G - Thế đẳng nhiệt đẳng áp, năng lượng tự do Gibbs

- Biến thiên thế đẳng áp

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{pt cơ bản của nhiệt động}$$

Đơn vị đo: kJ/mol

2. Biến thiên năng lượng tự do và chiều diễn ra của các quá trình hóa học

- $\Delta G < 0$: qt tự xảy ra; pư xảy ra theo chiều thuận
- $\Delta G > 0$: qt không tự xảy ra; pư xảy ra theo chiều nghịch
- $\Delta G = 0$: quá trình đạt trạng thái cân bằng

cuu duong than cong . com

3. Tác động của các yếu tố lên chiều hướng diễn ra của các quá trình hóa học

Khi $T, p = \text{const}$ phản ứng sẽ tự xảy ra khi:

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

ΔH	ΔS	ΔG	Khả năng phản ứng
-	+	-	Tự xảy ra ở mọi T
+	-	+	Không tự xảy ra ở mọi T
-	-	+/-	Tự xảy ra ở T thấp
+	+	+/-	Tự xảy ra ở T cao

4. Biến thiên năng lượng tự do chuẩn của chất và của quá trình hóa học

- a. Biến thiên năng lượng tự do chuẩn của chất
- b. Biến thiên năng lượng tự do chuẩn của các quá trình hóa học
- c. Thế đẳng áp tiêu chuẩn và chiều diễn ra của các quá trình hóa học

a. Biến thiên năng lượng tự do chuẩn của chất

✓ Lượng chất: 1 mol

✓ Áp suất: 1 atm

✓ Các chất ở dạng định hình bền

Ký hiệu ΔG_{298}^0

➤ Đơn vị đo: kJ/mol

b. ΔG^0 của các quá trình hóa học

- Theo định luật Hess: $\Delta G_T^0 = \sum \Delta G_{T,tt(sp)}^0 - \sum \Delta G_{T,tt(cd)}^0$
- Theo phương trình: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$
- Theo hằng số cân bằng: $\Delta G^0 = -RT\ln K$
- Theo sức điện động của nguyên tố Ganvanic:

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

Ví dụ



$$\Delta H_{298}^0 \text{ (kJ/mol)} \quad -1205.93 \quad -634.94 \quad -392.92$$

$$S_{298}^0 \text{ (J/mol.K)} \quad 92.63 \quad 39.71 \quad 213.31$$

$$\Delta G_{298}^0 \text{ (kJ/mol)} \quad -1129 \quad -604 \quad -394.38$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^0 &= [\Delta G_{298}^0(\text{CaO}) + \Delta G_{298}^0(\text{CO}_2)] - \Delta G_{298}^0(\text{CaCO}_3) \\ &= [-604 + (-394.38)] - (-1129) = 130.62 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^0 &= [\Delta H_{298}^0(CaO) + \Delta H_{298}^0(CO_2)] - \Delta H_{298}^0(CaCO_3) \\ &= [-634.94 + (-392.92)] - (-1205.93) \\ &= 178.07 \text{ kJ} = 178070 \text{ J}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{298}^0 &= [S_{298}^0(CaO) + S_{298}^0(CO_2)] - S_{298}^0(CaCO_3) \\ &= [39.71 + 213.31] - 92.63 = 160.39 \text{ J/K}\end{aligned}$$

cuu duong than cong . com

$$\begin{aligned}\Delta G_{298}^0 &= \Delta H_{298}^0 - 298 \Delta S_{298}^0 \\ &= 178070 - 298 \times 160.39 = 130273.78 \text{ J}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G_{1500} &= \Delta H_{1500} - 1500 \Delta S_{1500} \approx \Delta H_{298}^0 - 1500 \Delta S_{298}^0 \\ &= 178070 - 1500 \times 160.39 \\ &= -62515 \text{ J} = -62.52 \text{ kJ}\end{aligned}$$

c. Thế đẳng áp tiêu chuẩn và chiều diễn ra của các quá trình hóa học

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right)_\tau$$

Trên thực tế:

$$-40\text{kJ} < RT \ln \left(\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right)_\tau < +40\text{kJ}$$

- $\Delta G^0 < -40 \text{ kJ} \rightarrow \Delta G < 0$ → phản ứng xảy ra hoàn toàn theo *chiều thuận*
- $\Delta G^0 > +40 \text{ kJ} \rightarrow \Delta G > 0$ → phản ứng xảy ra hoàn toàn theo *chiều nghịch*
- $-40 \text{ kJ} < \Delta G^0 < +40 \text{ kJ} \rightarrow \Delta G \approx 0$ → phản ứng là *thuận nghịch*

1. Entropi – thước đo độ hỗn loạn của một chất hay một hệ

Quá trình tự diễn ra có $\Delta H = 0$ hay $\Delta H > 0$: mức độ hỗn loạn của hệ tăng



$$\Delta S = S_2 - S_1 \approx R \ln \frac{\text{mức độ hỗn loạn 2}}{\text{mức độ hỗn loạn 1}}$$

→ Trong hệ cô lập, quá trình tự diễn ra thì $\Delta S > 0$

→ Entropi là thước đo độ hỗn loạn của hệ