

www.mientayvn.com

Dịch tiếng anh chuyên ngành khoa học tự nhiên và kĩ thuật.

Dịch các bài giảng trong chương trình học liệu mở của học viện MIT, Yale.

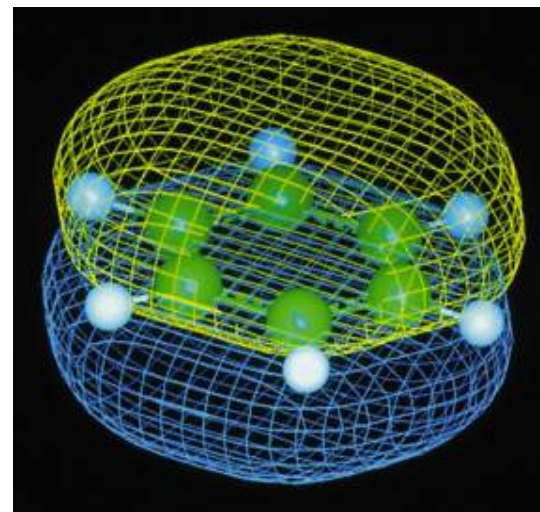
Tìm và dịch tài liệu phục vụ cho sinh viên làm seminar, luận văn.

Tại sao mọi thứ đều miễn phí và chuyên nghiệp ???

Trao i tr c tuy n t i:

www.mientayvn.com/chat_box_hoa.html

HÓA HỌC TỔNG QUÁT



Chapter 6: NHỊT ĐỘNG HỌC VÀ HÓA HỌC

Nhiệt động lực học hóa học

6.1 Giới thiệu nghiên cứu của N L H

6.2 Các khái niệm cơ bản

6.2 Nguyên lý 1 của nhiệt động học

6.4 Định luật Hess

6.5 Nguyên lý thứ 2 của N L H và chiều quá trình H H

6.6 Bài tập

6.1 Vật lý nghiên cứu của Nhiệt học

Vật lý nghiên cứu của nhiệt động lực học và nhiệt động lực học hóa học là:

- Nhiệt động lực học là khoa học nghiên cứu các quy luật về sự biến hóa tương đương nhiệt này sang tương đương khác và thiết lập các định luật cơ bản về sự biến đổi. Các của nhiệt động lực học là là 2 nguyên lý nhiệt động lực học
- Nhiệt động lực học hóa học là khoa học nghiên cứu các quy luật về sự biến đổi qua liên kết hóa học và các tương đương khác trong các quá trình hóa học.

★ 6.2 Khai niệm cơ bản sử dụng trong nhiệt động lực học và nhiệt hoá học

6.2.1. **H** (nhiệt động): là một vật thể hay nhóm vật thể nghiên cứu và tách biệt với môi trường xung quanh

Hoặc phát biểu cách khác: **H** là tập hợp các vật thể xác định trong không gian nào đó và phần còn lại xung quanh gọi là môi trường

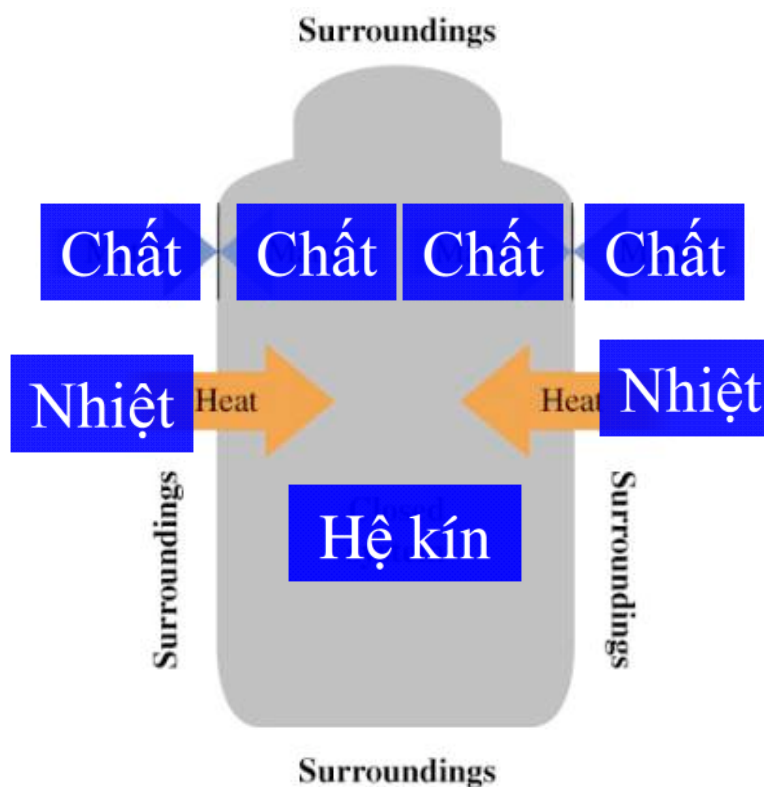
1. **H cô lập**: là hệ không trao đổi chất và năng lượng với môi trường bên ngoài



★ 2. Hệ kín (hóng)



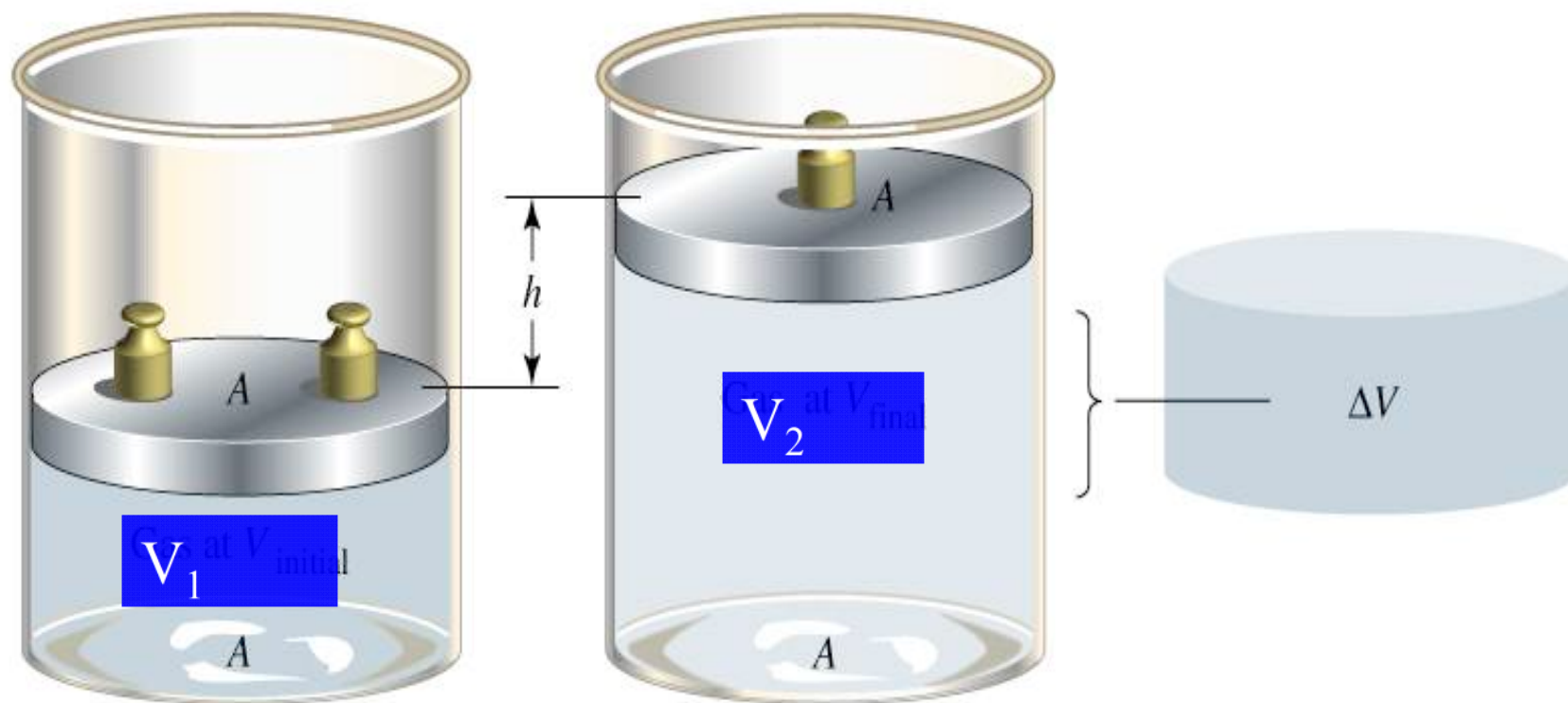
(a)



(b)

Hệ kín là hệ có trao đổi chất với môi trường nhưng không trao đổi nhiệt.

★ 3. H an nhi t



Hệ đo nhiệt lượng không trao đổi chất và nhiệt
những có thể trao đổi công với MT ngoài.

4. Hỗn hợp đồng thể, pha, cân bằng

- Hỗn hợp đồng thể là hệ có các tính chất lý hoá học giống nhau mà nếu chia nhỏ ra là không có sự phân chia thành những phần có tính chất hoá lý khác nhau
- Hỗn hợp đồng thể là hệ có bản chất phân chia thành những phần có tính chất hoá lý khác nhau
- Pha là phần đồng thể của hệ, có thành phần, cấu tạo và tính chất nhất định. Hỗn hợp đồng thể là hệ 1 pha, hỗn hợp đồng thể là hệ nhiều pha
- Cân bằng là hệ có nhiệt độ, áp suất, thành phần giống nhau mà nếu chia nhỏ ra và không thay đổi theo thời gian

6.2.2 Trạng thái cân bằng và thông số (tham số) trạng thái, hàm trạng thái

- **Trạng thái cân bằng** là toàn bộ các tính chất lý, hoá cân bằng.
- **Thông số trạng thái:** Trạng thái cân bằng xác định bởi các thông số (tham số) nhiệt động là: nhiệt độ T , áp suất P , thể tích V , nồng độ C ...
- **Phương trình trạng thái** mô tả mối quan hệ giữa các thông số trạng thái
- **Có 2 loại thông số trạng thái**
 - + *Thông số cường độ*: Không phụ thuộc vào lượng chất: nhiệt độ, thể tích, áp suất...
 - + *Thông số khuylch (dung lượng)*: là những thông số phụ thuộc vào lượng chất khối lượng, số mol, thể tích...

- **Trạng thái cân bằng:** là là trạng thái tồn tại vĩnh viễn cân bằng (Khi các thông số trạng thái giống nhau mãi mãi và không đổi theo thời gian)
- **Hàm trạng thái:** là đại lượng nhiệt động học là hàm trạng thái nội tại của hệ không phụ thuộc vào quá trình và trạng thái cuối của hệ, không phụ thuộc vào cách tiến hành

Nói cách khác **Hàm trạng thái** là đại lượng nhiệt động có giá trị chỉ phụ thuộc vào các thông số trạng thái của hệ mà không phụ thuộc vào cách biến đổi của hệ, hay nói cách khác không phụ thuộc vào con đường của hệ.

(Nhiệt độ T , áp suất P , Thể tích V , Năng lượng U , entanpi H , entropi S , thế năng áp G ... là những hàm trạng thái)

6.2.3 Quá trình

- **Quá trình** là sự biến đổi xảy ra trong hệ kín vì sự thay đổi ít nhất 1 thông số trạng thái
- Quá trình xảy ra áp suất không đổi ($P = \text{hằng số}$) gọi là quá trình **ngập**, thể tích không đổi gọi là quá trình **ng tích** và nhiệt không đổi gọi là quá trình **ng nhiệt**...
- **Quá trình thuận nghịch**: là quá trình biến đổi trạng thái này qua trạng thái khác (1 → 2) cũng gọi là thuận nghịch nếu như có thể biến đổi theo chiều ngược lại (2 → 1) đi qua từng mức trạng thái trung gian như chiều thuận sao cho khi hệ trở về trạng thái ban đầu thì không còn tồn tại bất biến nào trong chính hệ cũng như môi trường
- **Quá trình không thuận nghịch** là quá trình mà sau đó hệ và môi trường không thể quay trở lại trạng thái ban đầu

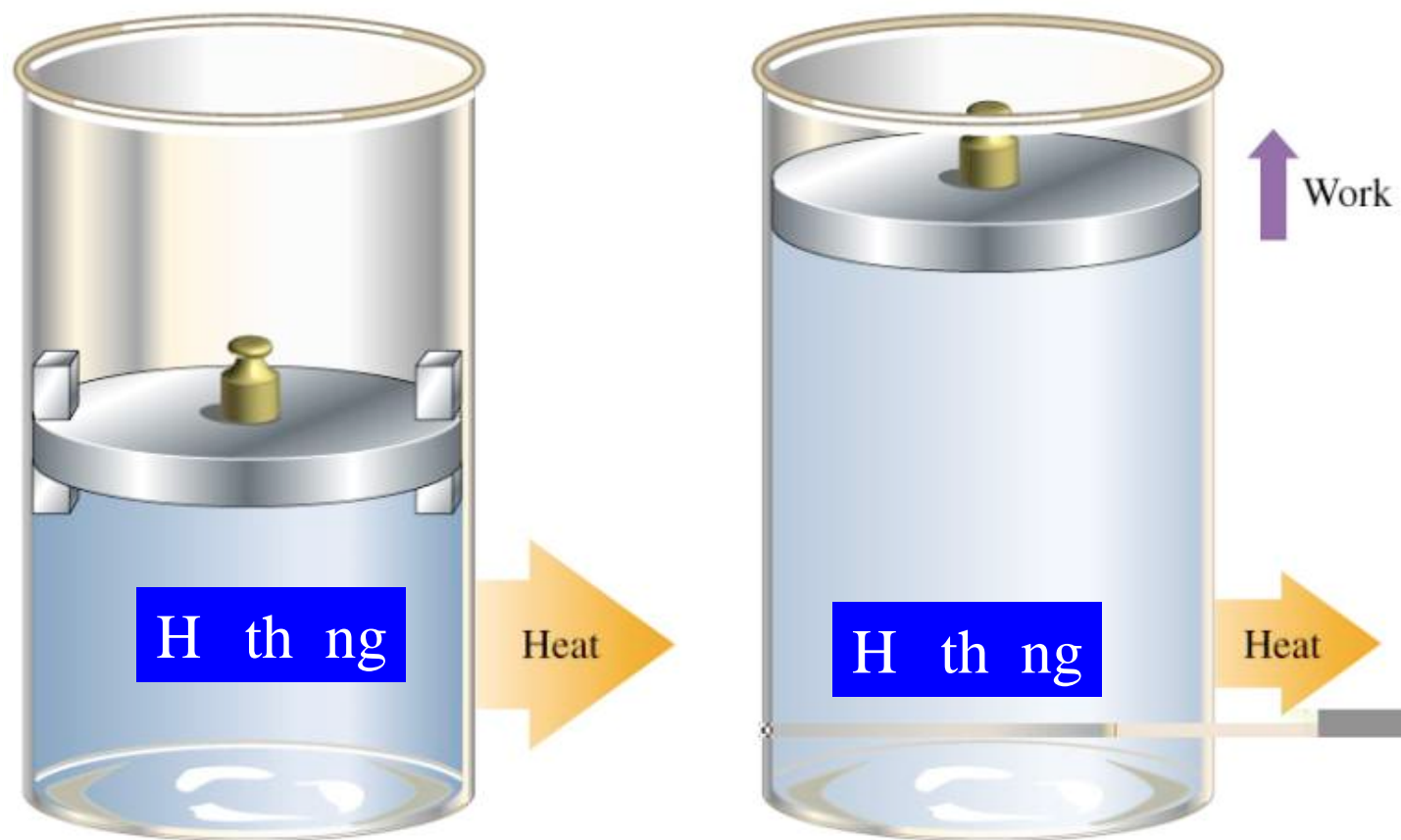
6.2.4 Năng lượng

- Năng lượng là đại lượng đo tính vận động của vật chất. Nó là thước đo khả năng vận động của vật chất.
- Vị trí hình thành thì năng lượng cần cung cấp cho khả năng sinh công của nó

$$\text{Công suất} = \text{công} \times \text{quãng đường}$$

- Nhiệt và công là hai hình thức trao đổi của năng lượng môi trường
 - + Dòng truyền nhiệt là dòng truyền năng lượng vô hướng, không có trật tự, có thể hiện qua sự chuyển động hỗn loạn
 - + Dòng truyền công là dòng truyền năng lượng có hướng, có trật tự thể hiện công sang hình thức công

Cách dùng năng lượng

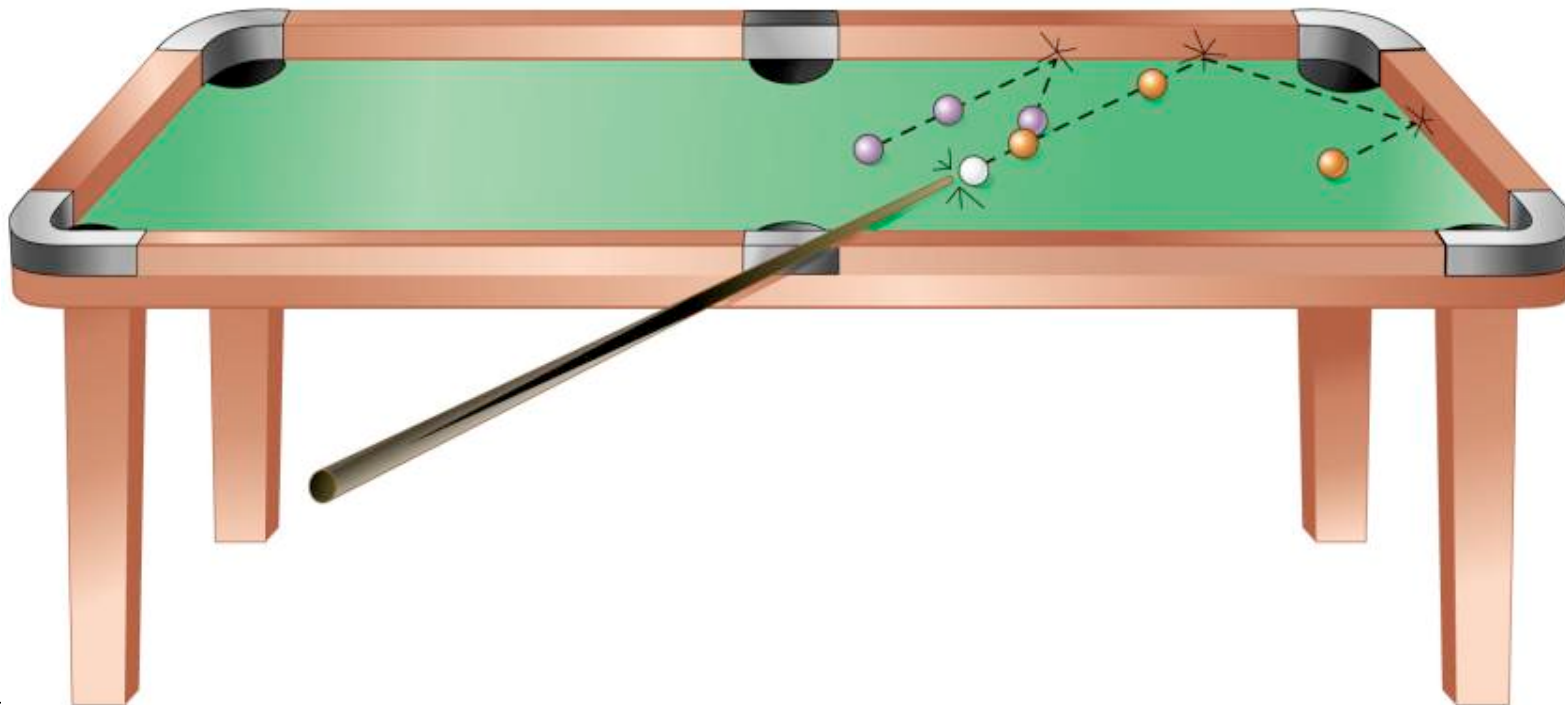


$$V = \text{constant}, U = Q_v$$

$$P = \text{constant}, U = Q_p + P \Delta V$$

Năng lượng, nhiệt và công

- Công là thước đo sự chuyển năng lượng có trật tự, có hướng của các tiểu phần trong hệ. Hệ nhận công: $A < 0$. Hệ sinh công: $A > 0$.
- $A = P_{\text{ngoại}}(V_2 - V_1)$



Các dạng năng lượng

- Động năng: dạng năng lượng cơ bản cho vật chuyển động
 $E_k = (mv^2)/2$
- Thế năng: là năng lượng có do vị trí của nó trong trường trọng lực $E_t = mgh$
- Nhiệt năng: là năng lượng của các tiểu phân tích tử
- Nhiệt động năng: năng lượng có liên quan đến sự chuyển động hỗn loạn của các tiểu phân
- Hóa năng là năng lượng gắn liền với biến đổi chất

Nguyên lý bảo toàn phần tử của một hệ thống

- Nguyên tử của một chất bảo toàn
- Thành phần do vị trí của hạt trong trường lực ngoài
- Tổng nguyên tử và thành phần là hằng số
- Nguyên tử U là nguyên tử duy nhất bên trong hệ thống nguyên tử của các phân tử, lực hút yếu của các tiểu phân mang điện, nguyên tử của các liên kết hoá học, nguyên tử hạt nhân
- Như vậy $E(h) = E + E_t + U$

6.3 Nguyên lý 1 của nhiệt động lực học.

★ nh luật bảo toàn năng lượng

6.3.1 Nguyên lý 1 Năng lượng không thể tự nhiên sinh ra hay bị mất mát mà nó chỉ có thể chuyển đổi từ dạng này sang dạng khác theo một quá trình ngẫu nhiên.

Ví dụ: H₂ kín

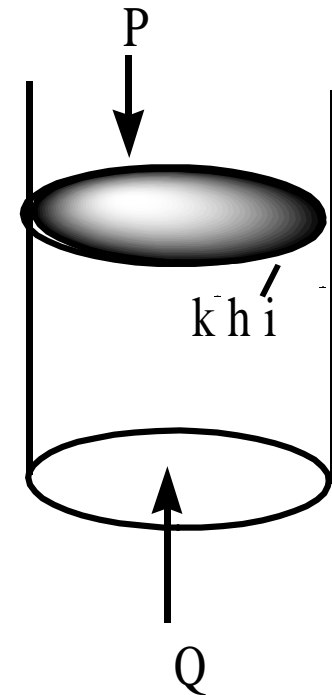
Hệ thống nhiệt động = Q

Một công A làm bên ngoài tác động vào hệ.

Trạng thái 1 sang trạng thái 2

Năng lượng của hệ từ U_1 sang U_2

$$U = Q + A$$



Trong đó $U = U_2 - U_1$ là biến thiên nội năng của hệ

6.3.2 Các ñại löông nhiệt ñöng: Noä năng, entanpi vaø nhiệt dung



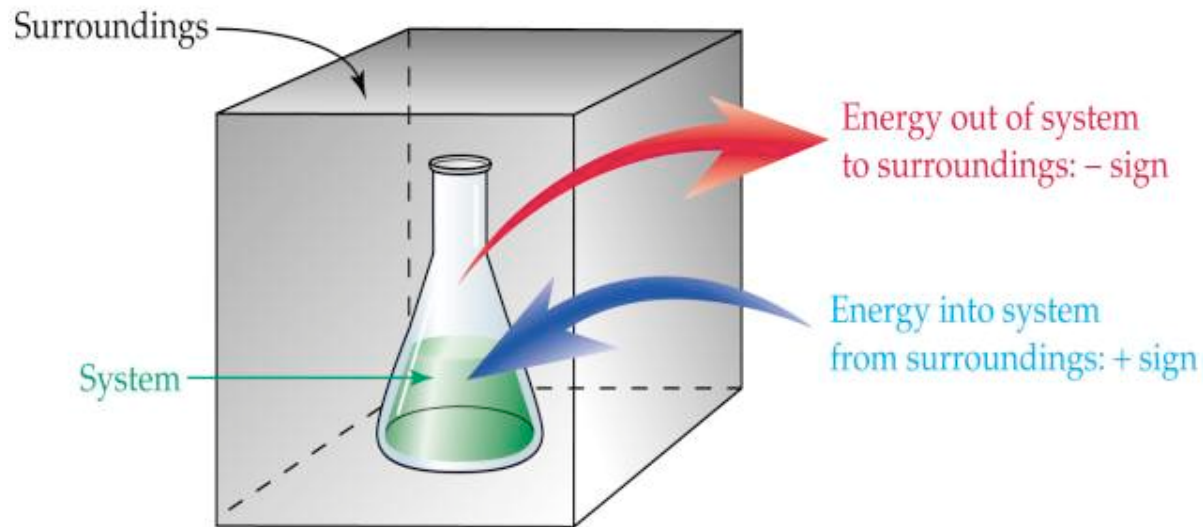
1. Noä năng U vaø nhiệt ñöng tích

Ví d

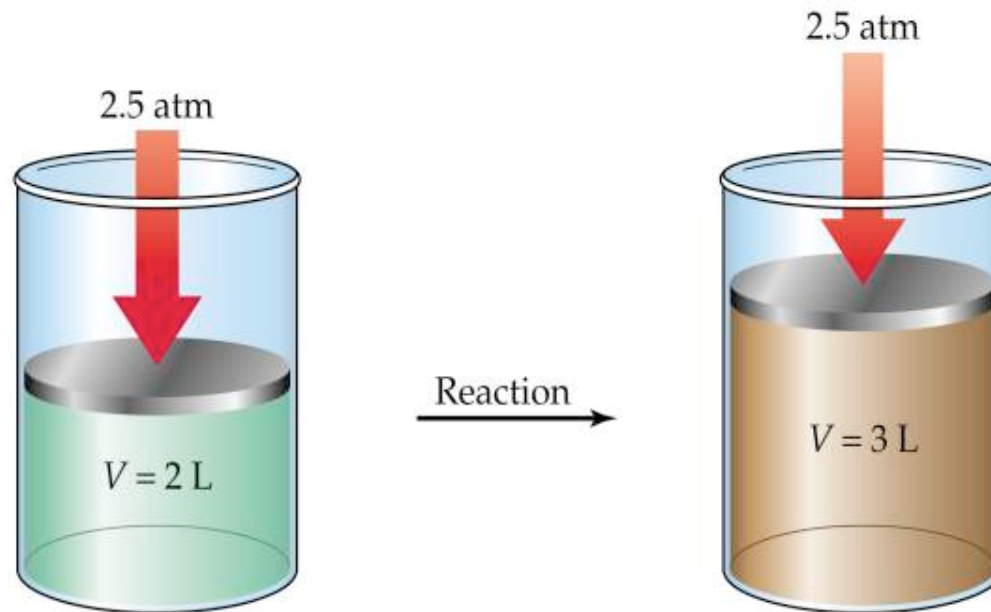
Töïc $V_1 = V_2 \Rightarrow A = 0$ Do ñoù $Q_v = \Delta U_v$

V y s t ñg hay gi m n i n ñg c a h úng b ñg nhi t l ñg h thu vào hay t a ra.

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{initial}}$$



2. Entanpi và Nhiệt năng áp



Tôi $P_{\text{ngoại}} = P_{\text{khí}} = P$ trong ñò $A_p = P(V_2 - V_1)$ và $Q_p = U + A$

Do ñò $Q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$

Nhà $H = (U + PV) \Rightarrow Q_p = H_2 - H_1$ Hay $Q_p = H$

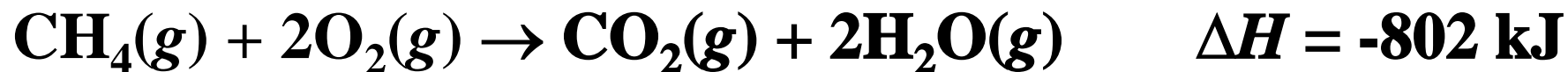
Trong ñò H là entanpi, hàm trạng thái.

$$H = H_{\text{SP}} - H_{\text{TC}}$$

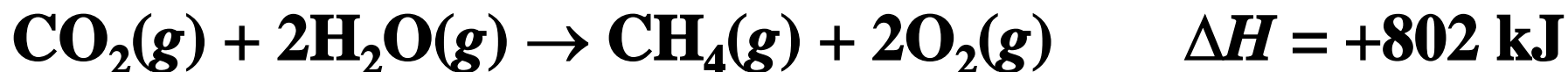
Vậy: Lượng nhiệt thu vào (hay tỏa ra) bằng sự tăng (hay giảm) entanpi của hệ

Entanpi c a ph n ng

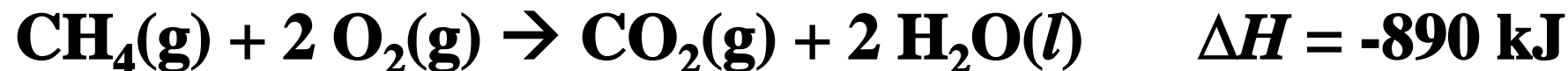
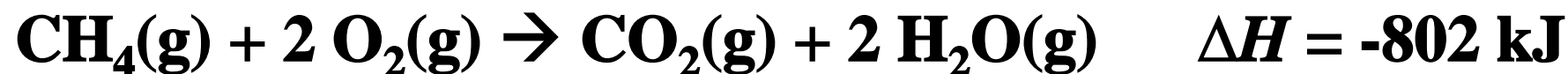
1. Entanpi t l v i h s h p th c pt



2. Khi i chi u ph n ng thì d u c a entanpi i ΔH :



3. Entanpi ph thu c tr ng thái



★ - Quan hệ giữa Q_p và Q_v của chất khí

$$\text{Do } H = U + PV$$

$$H = (U + PV) \text{ mà } PV = nRT \text{ nên } H = U + nRT$$

$$\text{Nếu với qt đẳng tích } Q_v = \Delta U$$

$$\text{Nếu với qt đẳng áp } Q_p = \Delta H$$

$$\text{Vậy } Q_p = Q_v + nRT$$

$$\text{Trong đó } \Delta n = \sum n_{\text{SP}} - \sum n_{\text{CN}}$$

Trong quá trình chất khí ta có:

$$H = U + nRT$$

Qui öôic dáu



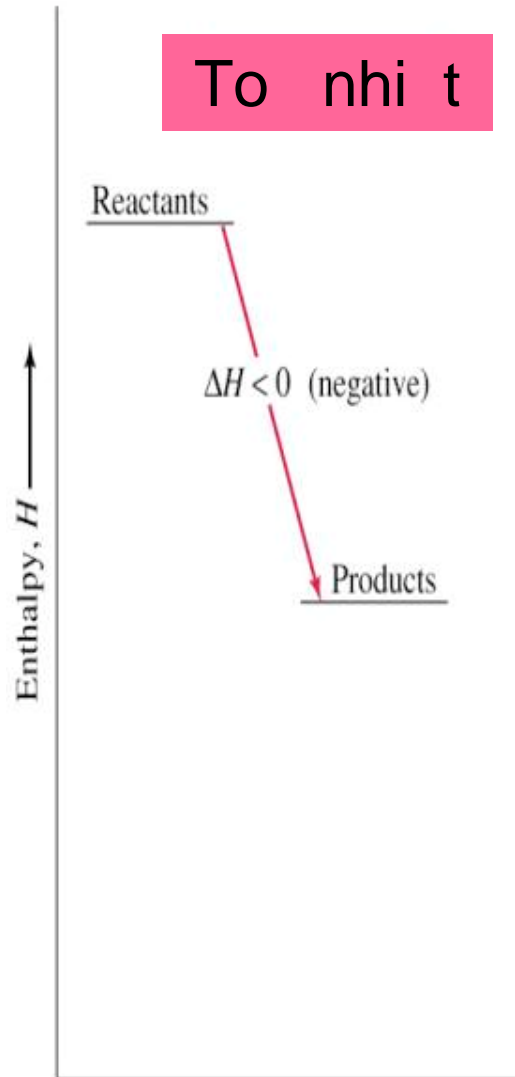
Qui öôic:

$Q < 0$: Heä toä
nhieä,

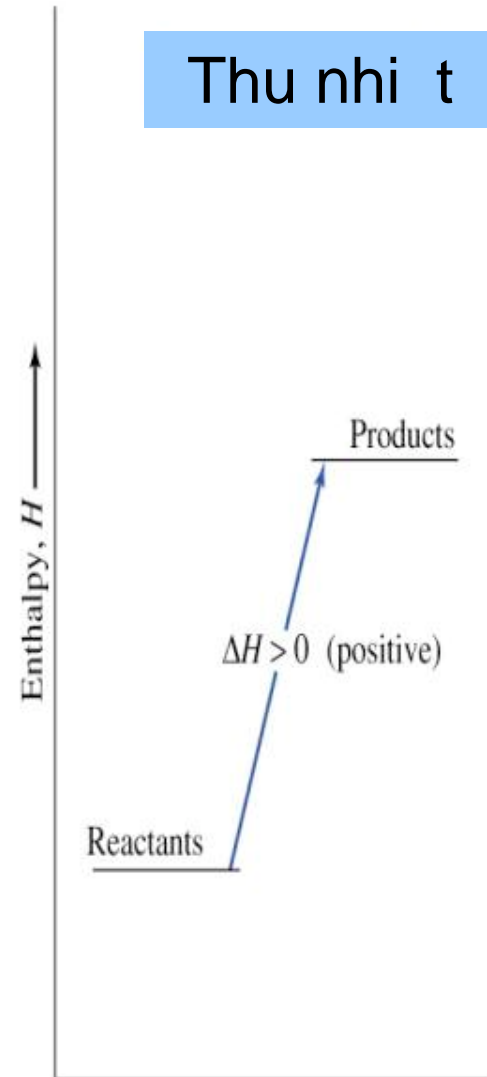
$Q > 0$: Heä thu
nhieä

$A < 0$: Heänhan
cong, $A > 0$: Heä
sinh cong

Slide 22 of 48



General Chemistry:



HUI© 2006

3. Nhiệt dung và nhiệt dung mol

- a. Nhiệt dung: là nhiệt lượng cần thiết để nâng một lượng chất nào đó lên 1 độ
- b. Nhiệt dung riêng : là nhiệt lượng cần thiết để nâng 1g chất lên 1 độ
- c. Nhiệt dung mol: Nhiệt lượng cần thiết để nâng nhiệt độ của 1 mol chất lên 1 độ mà không có sự biến đổi trạng thái

Nhiệt dung

- + Trạng thái áp suất: C_{tr} thành C_p
- + Trạng thái tích: C_{tr} thành C_v
- + Vật chất không có chát khí $C_p = C_v$
- + Khí lý tưởng (1mol): $C_p = C_v + R$
- + Nếu với hệ có 1mol và n mol thì nhiệt dung riêng trung bình là

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T}$$

$$n\bar{C}\Delta T = Q$$

4. Khí lý tưởng và nguyên lý 1

- Quá trình đẳng tích: công $A_v = 0$; nhiệt $Q_v = U_v = nC_v (T_2 - T_1)$
- Quá trình đẳng áp Công $A_p = -P(V_2 - V_1) = -nR(T_2 - T_1)$
nhiệt $Q_p = H_p = nC_p(T_2 - T_1)$

- Quá trình đẳng nhiệt:

- Công A_T do thể tích khí lý tưởng tăng hoặc giảm liên tục với áp suất bên ngoài

- $A_T = -nRT \ln(V_2/V_1) = nRT \ln(P_1/P_2)$

Nhiệt Vì nội năng phụ thuộc vào nhiệt độ bên ngoài

$$U_T = 0 \rightarrow Q_T = -A_T = nRT \ln(V_2/V_1) = nRT \ln(P_1/P_2)$$

o nhi t dung

P= h ng s

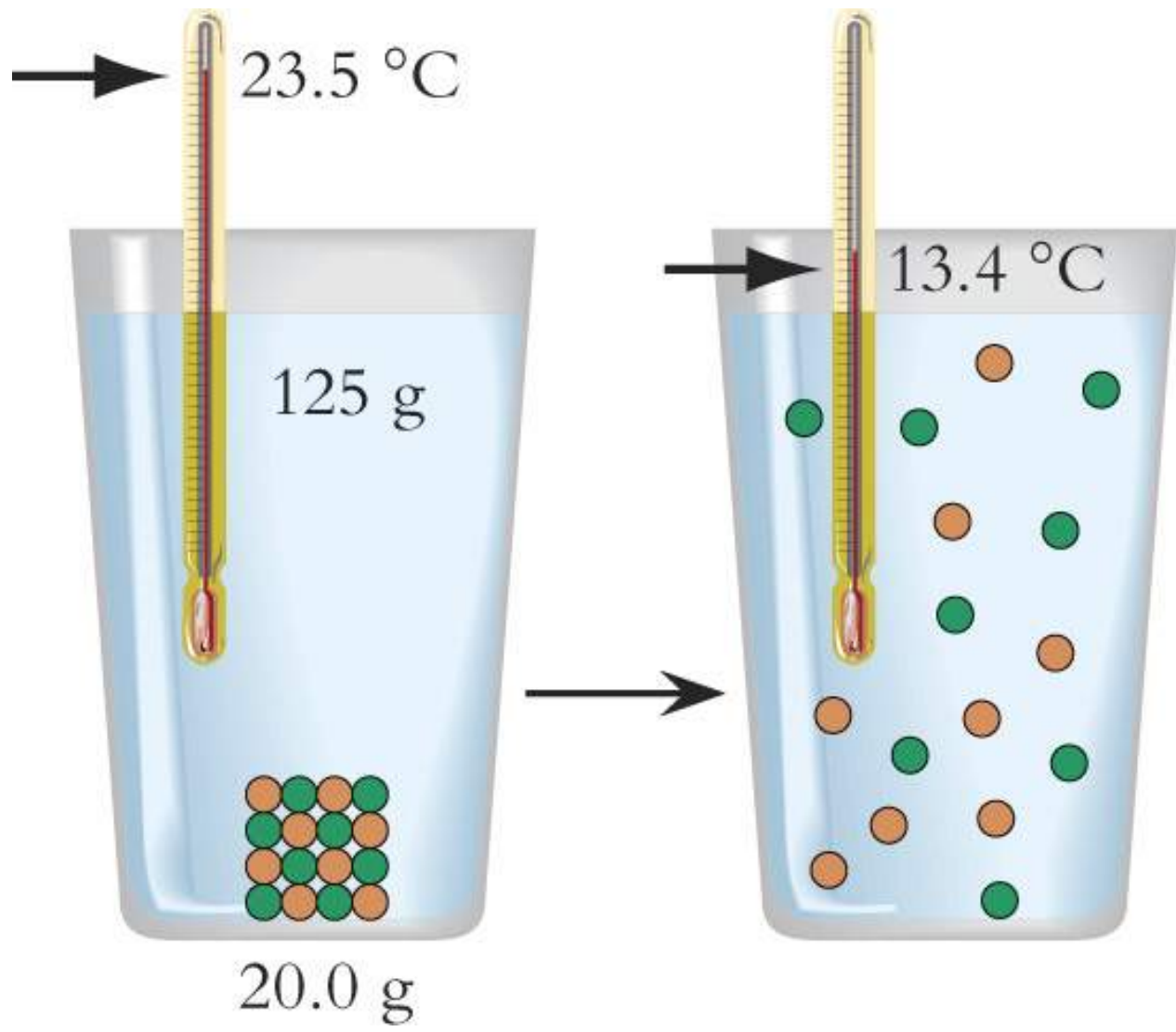
-
$$\Delta H = Q_P$$
$$Q_h = -Q_{mt}$$

- **Môi tr ng xung quanh là n c và trong nhi t l ng k**

$$Q_h = - (q_{n c} + q_{nhi t l ng k})$$

B qua Q nhi t l ng k

$$Q_h = - Q_{n c}$$
$$C_h m_h \Delta T = - c_{n c} m_{n c} \Delta T_{n c}$$





$$\Delta T_{n \ c} = 18.4^\circ\text{C} - 23.0^\circ\text{C} = -4.6^\circ\text{C}$$

$$m_{n \ c} = 60.0\text{g}$$

$$c_{n \ c} = 4.184\text{J/g}^\circ\text{C}$$

$$m_{m \ u} = 3.88\text{g}$$

$$q_{m \ u} = -q_{n \ c}$$

$$q_{m \ u} = -c_{n \ c} m_{n \ c} \Delta T_{n \ c}$$

$$q_{m \ u} = -(4.184\text{J/g}^\circ\text{C})(60.0\text{g} + 3.88\text{g})(-4.6^\circ\text{C})$$

$$q_{m \ u} = 1229\text{J}$$

Tính ΔH bằng kJ/mol

$$\text{số mol NH}_4\text{NO}_3 = 3.88\text{g}/80.032\text{g/mol} = 0.04848\text{mol}$$

$$H = q_{m \ u}/\text{moles}$$

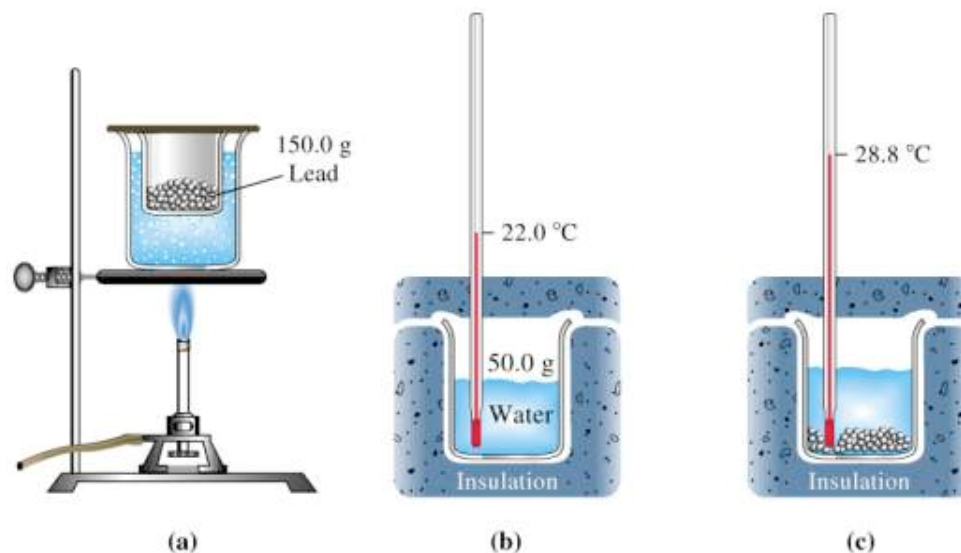
$$H = 1229\text{J}/0.04848\text{mol}$$

$$H = 25.4\text{ kJ/mol}$$

Ví dụ

15.5g hợp kim được nung nóng tới 98.9°C và thả vào trong 25.0 g nước trong nhiệt lượng kế. Nhiệt độ nước tăng 22.5°C lên 25.7°C .

- Tính nhiệt dung riêng của mẫu hợp kim

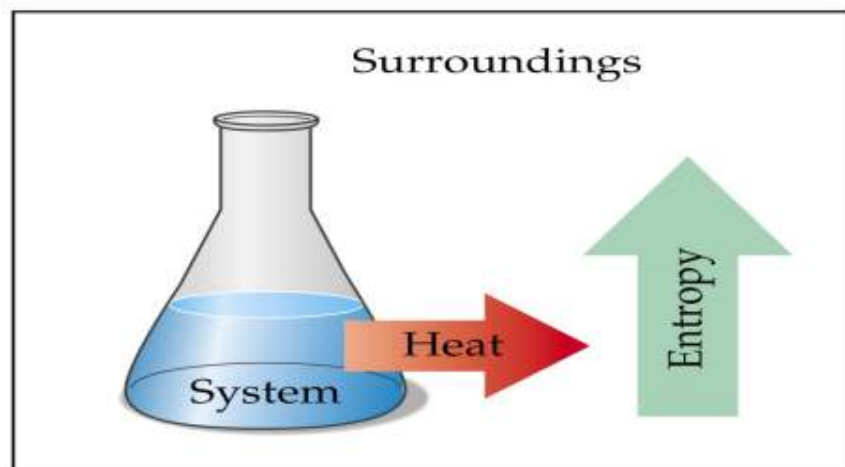


Cho ($\text{H}_2\text{O (l)}$ $C = 4.18 \text{ Jg}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)

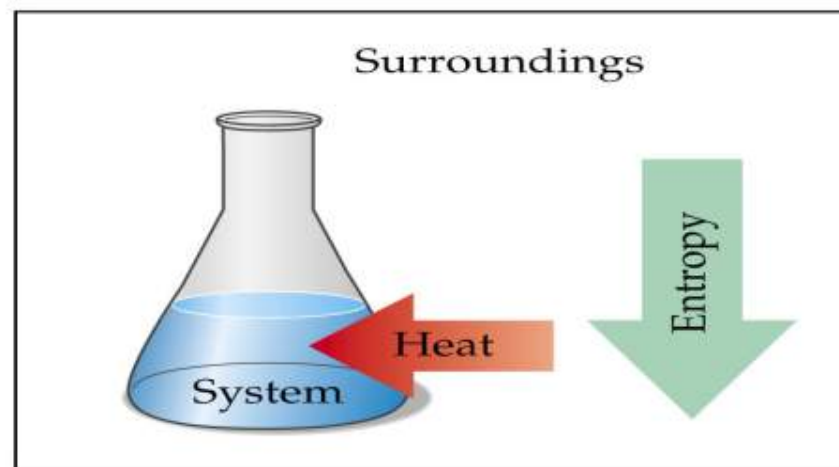
6.3.3 Hiệu ứng nhiệt của các quá trình hoá học (Nhiệt hòa tan)

1. **Hiệu ứng nhiệt phản ứng:** Nhiệt lượng tỏa ra hay thu vào của một phản ứng hóa học sẽ làm thay đổi nội năng hay entanpi của hệ

+ Nếu nhiệt dung không biến đổi gọi là hiệu ứng nhiệt riêng tích còn biến đổi entanpi gọi là hiệu ứng nhiệt riêng áp

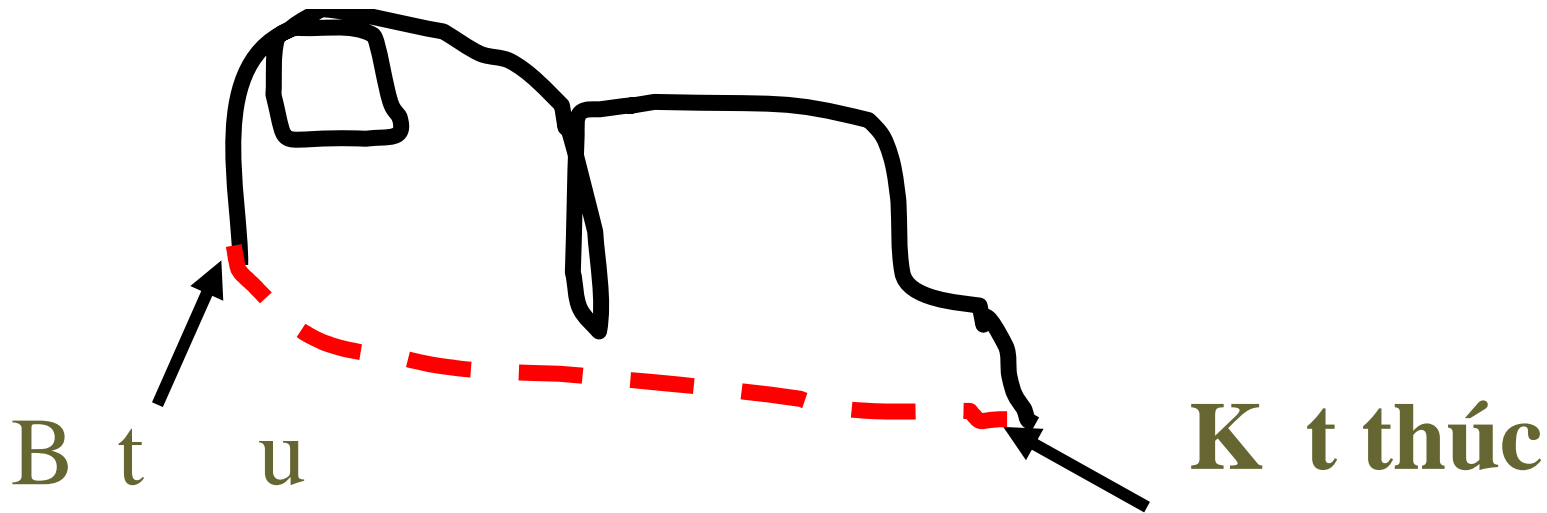


(a)



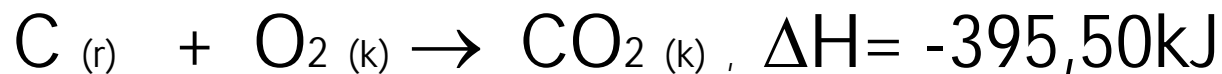
(b)

- + Nói với những quá trình xảy ra trong chất rắn và lỏng thì ΔV thay nói không đáng kể khi nói $\Delta H = \Delta U$
- + Với chất khí thì $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$
- + ÔP không nói. Hiệu ứng nhiệt của phản ứng ô một nhiệt nói xác ñnh bằng tổng entanpi của sản phẩm trừ ñi tổng entanpi của chất ñầu
- $$\Delta H = \sum \Delta H_{sp} - \sum \Delta H_{cñ}$$
- Hiệu ứng nhiệt của phản ứng ñôc tính bằng kJ/mol hoặc kcal/mol



Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng hóa học phụ thuộc vào trạng thái của các chất phản ứng và trạng thái của các sản phẩm cuối mà không phụ thuộc vào các giai đoạn trung gian

+ Phản ứng tỏa nhiệt hoặc thu nhiệt phụ thuộc vào trạng thái của các chất gọi là phản ứng nhiệt hóa học

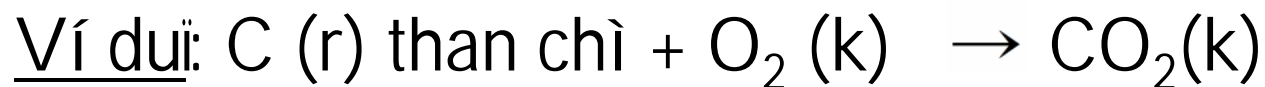


2. Hiệu ứng nhiệt tiêu chuẩn

- Nhiệt lượng này được tính cho với 1 mol chất và được gọi là hiệu ứng nhiệt tiêu chuẩn của chất: là tất cả các chất tham gia vào phản ứng phải ở trạng thái bền, ở áp suất chuẩn 101,325 kPa (1 atm)
- Hiệu ứng nhiệt này gọi là hiệu ứng nhiệt chuẩn và ký hiệu ΔH^0_{298} hoặc ΔH^0 nếu không chú ý đến nhiệt độ

3. Nhiệt tạo thành, nhiệt phân hủy và nhiệt nóng chảy

a. Nhiệt tạo thành (sinh nhiệt) của một hợp chất là hiệu ứng nhiệt của phản ứng tạo thành 1 mol chất từ các nguyên chất ở trạng thái tối đa bền vững nhất trong những điều kiện nào cho về áp suất và nhiệt độ



$$\Delta H_{tt}^0 (CO_2, k) = - 393,51 \text{ kJ/mol} \quad (H^0)$$

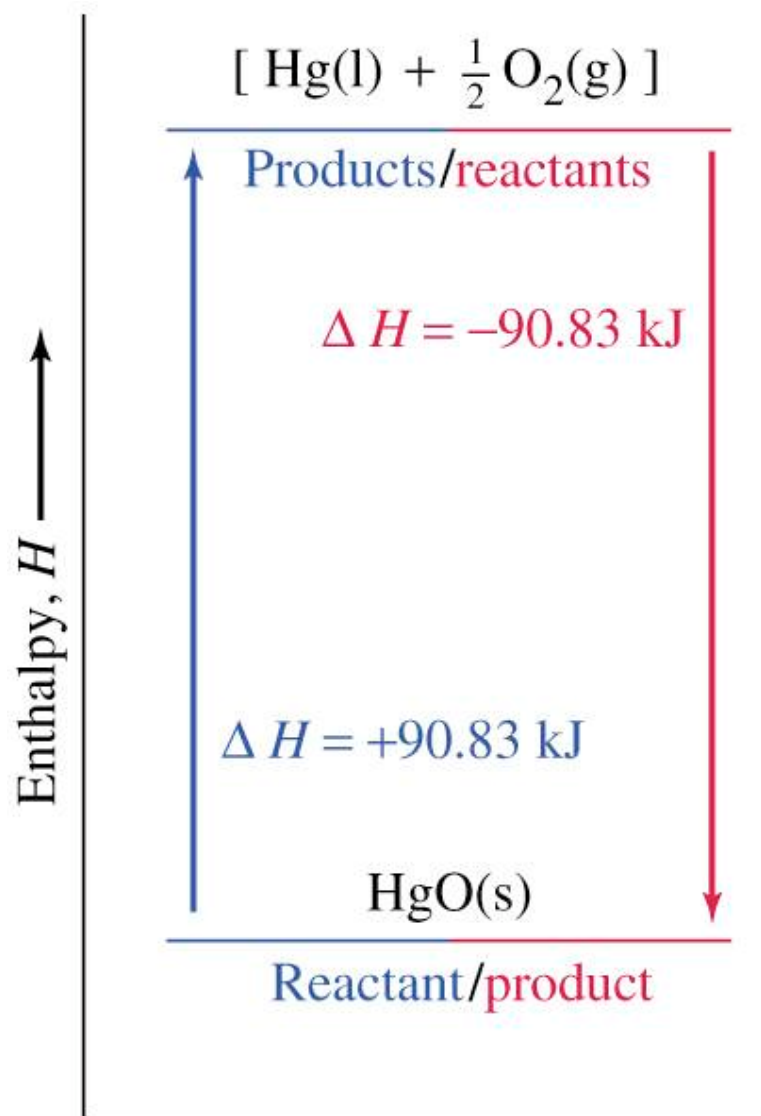
Nhiệt tạo thành chuẩn của nguyên chất bằng 0: $\Delta H_{298}^0 = 0$.

b. Nhiệt phân hủy của một hợp chất là hiệu ứng nhiệt của phản ứng phân hủy 1 mol chất thành các nguyên chất.



$$H_{ph}^0 (H_2O, l) = + 285,84 \text{ kJ/mol}$$

Những luật Lavoisier-Laplace



Nhiệt tạo thành
và phân hủy của
một hợp chất bằng
nhau về trò số
những trái dấu

c. Nhiệt đốt cháy (thiêu nhiệt)

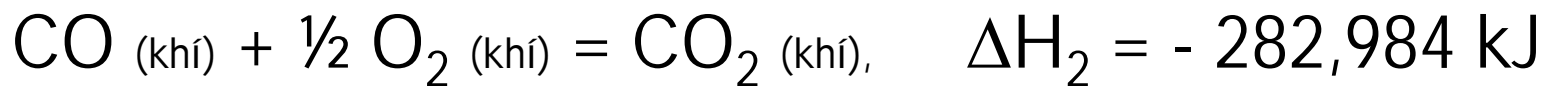
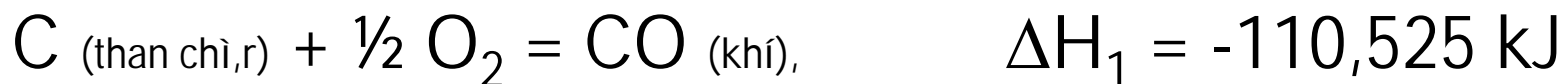
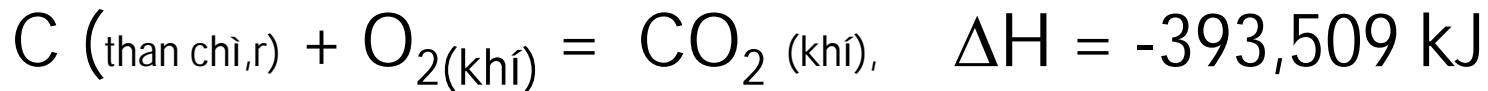
- - Nhiệt đốt cháy là nhiệt lượng nhiệt của phản ứng đốt cháy 1 mol chất bằng oxy để tạo thành sản phẩm cháy ở áp suất không đổi.
- Ví dụ: $\text{CH}_4 (\text{k}) + 2\text{O}_2 (\text{k}) = \text{CO}_2 (\text{k}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$
- $H^{\circ}_{\text{nc}} (\text{CH}_{4,\text{k}}) = - 212,7 \text{ kcal/mol}$
- - Nếu nhiệt đốt cháy ở điều kiện tiêu chuẩn ở điều kiện gọi là nhiệt đốt cháy tiêu chuẩn, ký hiệu $\Delta H^{\circ}_{\text{nc } 298}$

6.4 Định luật Hess và những hệ quả của Hess

6.4.1 Nội dung Nếu có nhiều cách để chuyển các chất ban đầu nhờ nhau thành những sản phẩm cuối cùng nhờ nhau thì hiệu ứng nhiệt tổng cộng theo cách nào cũng giống nhau

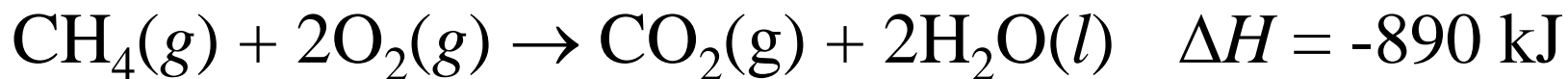
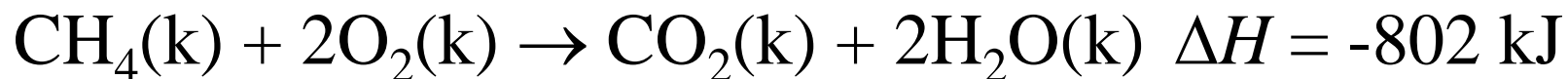
Hãy nghĩ cách khai thác Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng hóa học chèn phụ thuộc vào bản chất và trạng thái của các chất phản ứng và của các sản phẩm cuối mà không phụ thuộc vào cách thức hiện phản ứng

Ví dụ 1:



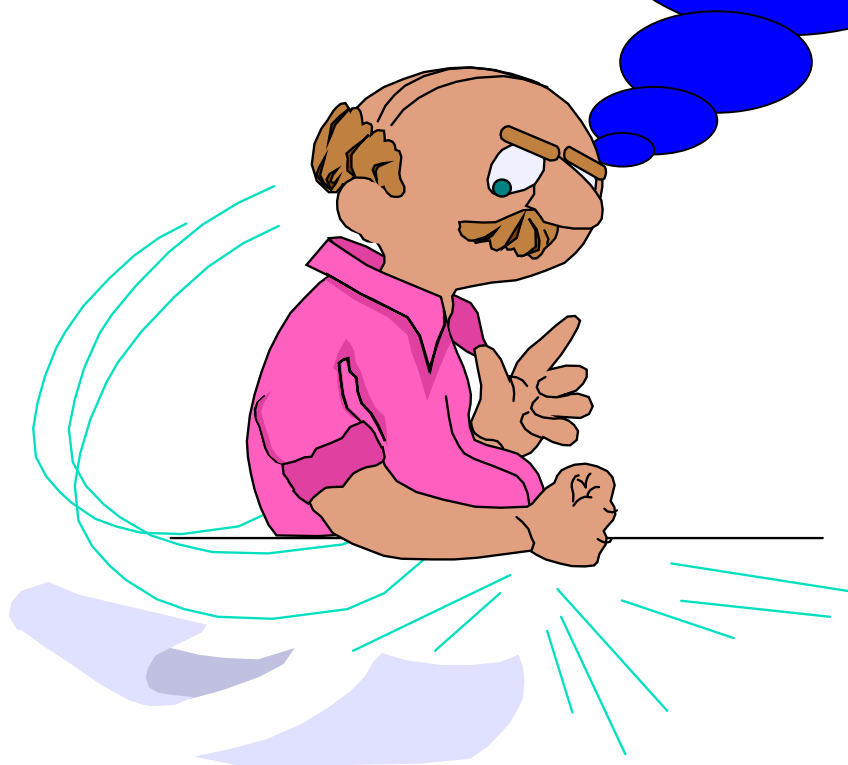
- $$H = H_1 + H_2$$

• Ví dụ 2



- $$H = H_1 + H_2$$

Entanpi là hàm tr ng thái và
không ph thu c vào quá trình

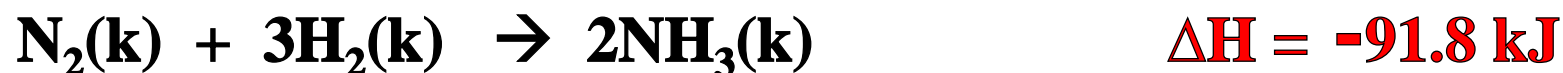


- 6.4.2 Một số hệ quả
- **Hệ quả 1:** Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng bằng tổng nhiệt tạo thành (sinh nhiệt) của các sản phẩm trừ tổng nhiệt tạo thành của các tác chất
- $$H^0_{298} = H^0_{tt}(sp) - H^0_{tt}(tc)$$

Ví dụ 1: Xác định nhiệt phản ứng cho phản ứng sau:



Sử dụng phản ứng sau

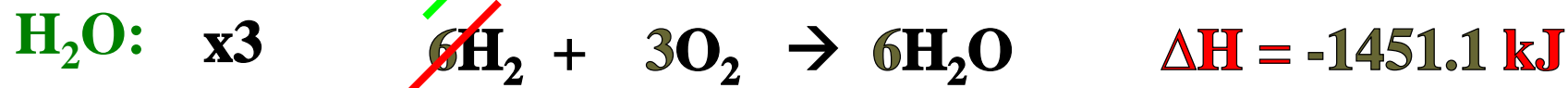
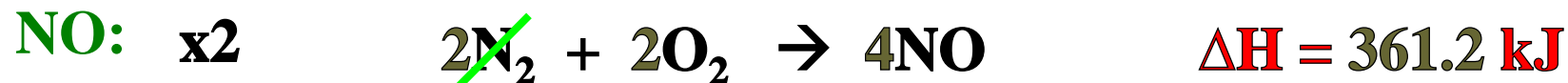


Gợi ý: Ba phản ứng trên phải kết hợp toán học để thu được phản ứng mong muốn.

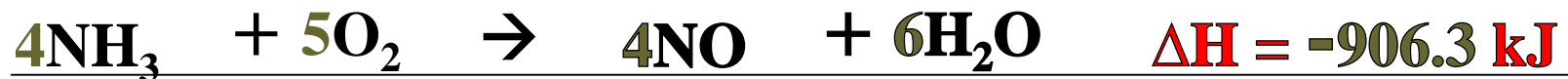
Và ΔH



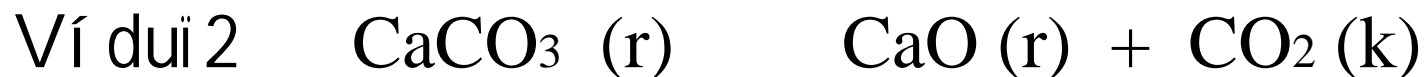
O₂:



Lo i b ph n t theo h s và l y t ng



Ph n ng t a nhi t hay thu nhi t



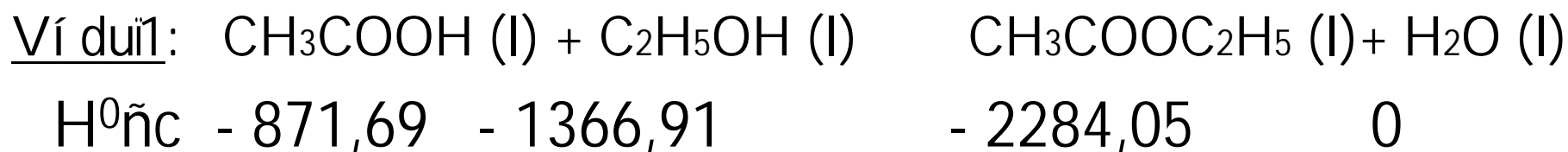
$H^0_{298} = ?$.Biết:

H^0_{tt}	-1206,9	- 635,6	-393,5	(kJ)
------------	---------	---------	--------	------

$$H^0_{298} = - 635,6 - 393,5 + 1206,9 = +177,8 \text{ kJ}$$

Heãquaû2

- Heãquaû2: Hieäu öng nhieät của một phản öng bằng tổng nhi t ñoät chaüy của các táç chất trừ tổng nhieät ñoät chaüy của các sản phẩm
- $H^0_{298} = H^0_{\text{ñc}}(\text{tc}) - H^0_{\text{ñc}}(\text{sp})$



- $H^0 = - 871,69 - 1366,91 + 2284,05 = + 45,45 \text{ kJ}$

Ví dụ 2 **Xác định nhiệt phản ứng cho phản ứng sau:**

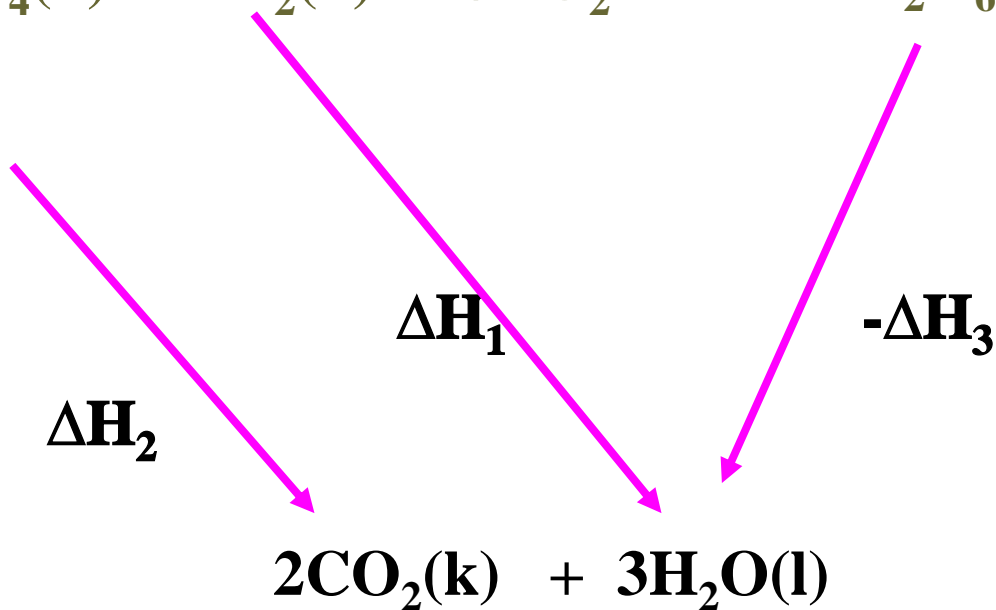
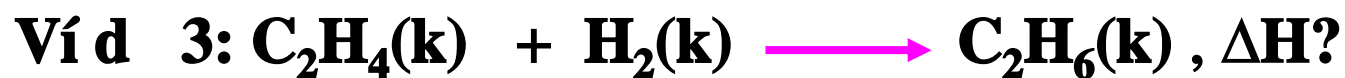


Sử dụng phản ứng:



$$\Delta\text{H} = \Delta\text{H}_1 + \Delta\text{H}_2 - \Delta\text{H}_3 = -1401 - 286 + 1550 = -137 \text{ kJ}$$





$$\Delta\text{H} = (\Delta\text{H}_1 + \Delta\text{H}_2) - \Delta\text{H}_3$$

Heat of Formation

- Heat of Formation: The heat change that occurs when one mole of a compound is formed from its elements in their standard states.
- $H^0_{298} = E_{\text{Ik}}(\text{tc}) - E_{\text{Ik}}(\text{sp})$

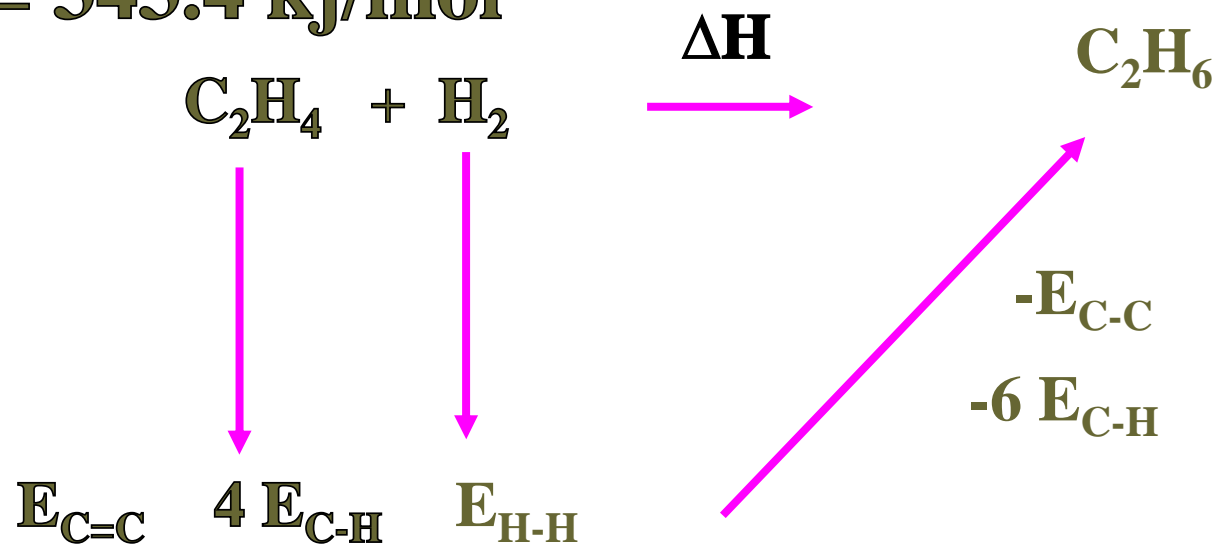


Cho $E_{\text{C}=\text{C}} = 595.7 \text{ kJ/mol}$

$E_{\text{C}-\text{H}} = 418.4 \text{ kJ/mol}$

$E_{\text{H}-\text{H}} = 432.0 \text{ kJ/mol}$

$E_{\text{C}-\text{C}} = 343.4 \text{ kJ/mol}$



$$\Delta\text{H} = E_{\text{C}=\text{C}} + 4E_{\text{C}-\text{H}} + E_{\text{H}-\text{H}} - E_{\text{C}-\text{C}} - 6E_{\text{C}-\text{H}}$$

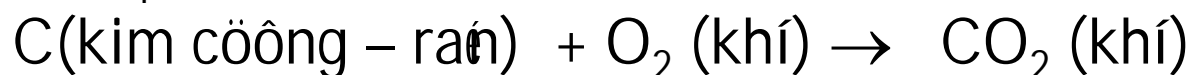
6.4.3 Một vài ứng dụng của định luật Hess

1. Tìm hiệu ứng nhiệt của phản ứng:

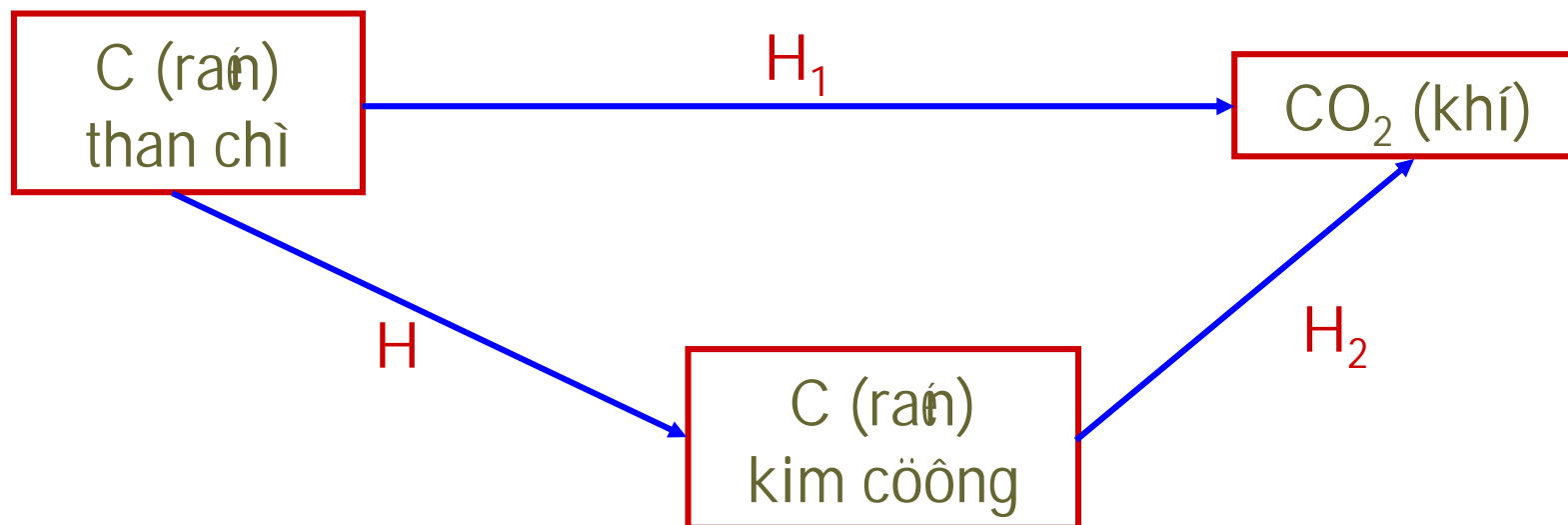
Ví dụ: Xác định hiệu ứng nhiệt của quá trình.

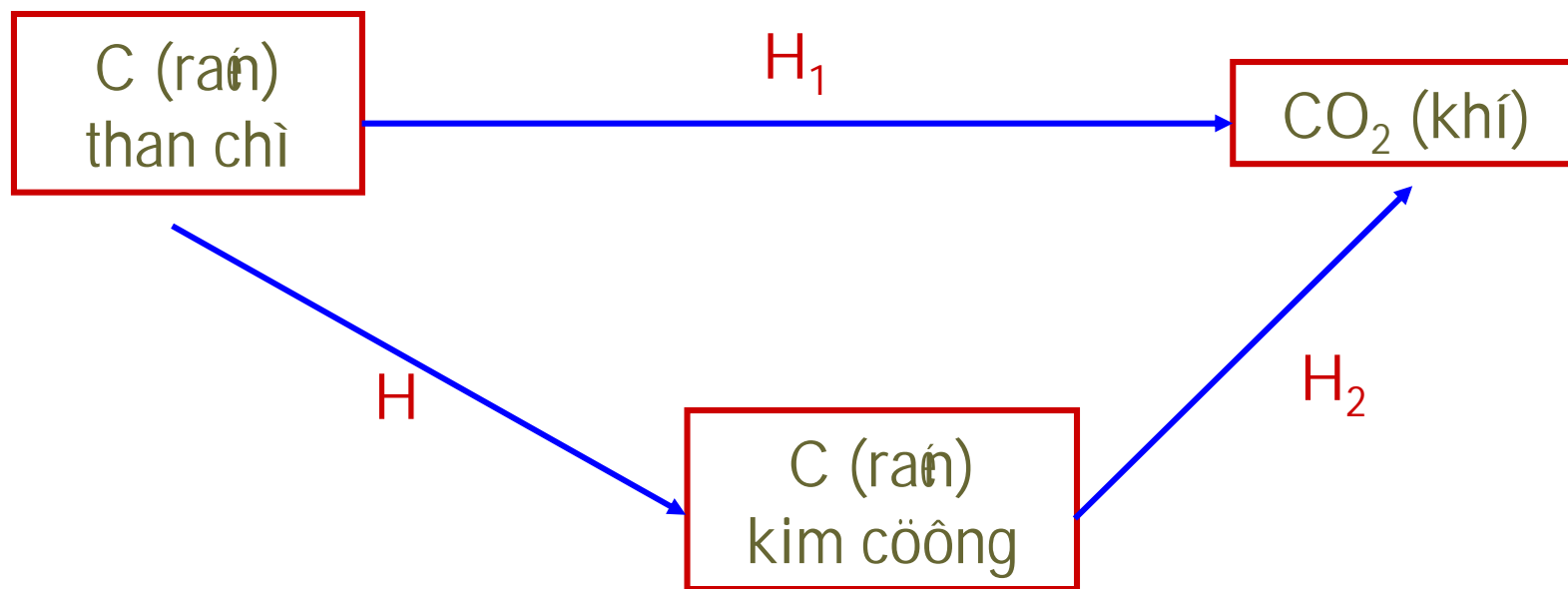


$$\Delta H_1 = -393,51 \text{ kJ}$$



$$\Delta H_2 = -395,41 \text{ kJ}$$



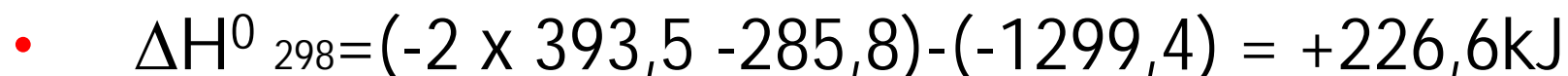
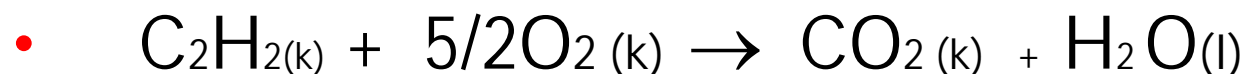
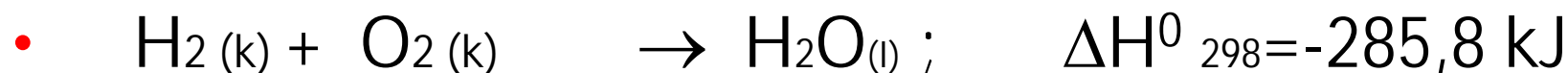
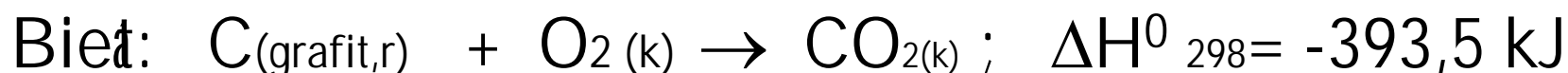
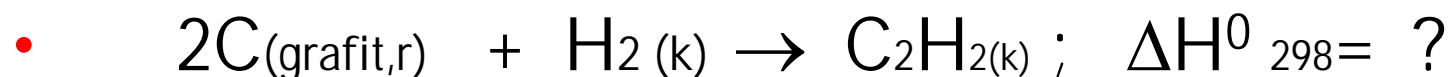


Theo ñình luật Hess $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 = 1,9 \text{ kJ}$

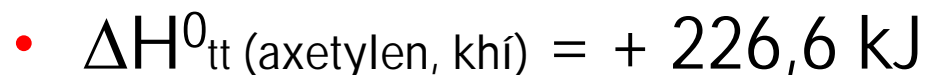
- 2 Xác định năng lượng liên kết hoặc
- Ví dụ: Xác định E t/bình của các lk O – H trong ptôu nồôc.
- Biết $E_{\text{lk H-H}} = 435,9 \text{ kJ}$, $E_{\text{O=O}} = 498,7 \text{ kJ}$, khi ã t 2 mol H_2 toã ra 483,68 kJ.
- Ta còpö:
- $2\text{H}_2 (\text{k}) + \text{O}_2 (\text{khí}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \quad H^0_{298} = - 483,68\text{kJ}$
- Theo heãquã: $H^0_{298} = E_{\text{lk}} (\text{tc}) - E_{\text{lk}} (\text{sp})$
- $- 483,68 = 2 \times 435,9 + 498,7 - 4E_{\text{lk}}(\text{O} - \text{H})$
- $E_{\text{lk}(\text{O} - \text{H})} = \frac{1}{4}(2 \times 435,9 + 498,7 + 483,68) = 463,545 \text{ kJ}$

3. Tìm nhiệt tạo thành một chất

- Ví dụ xác định nhiệt tạo thành axetylen



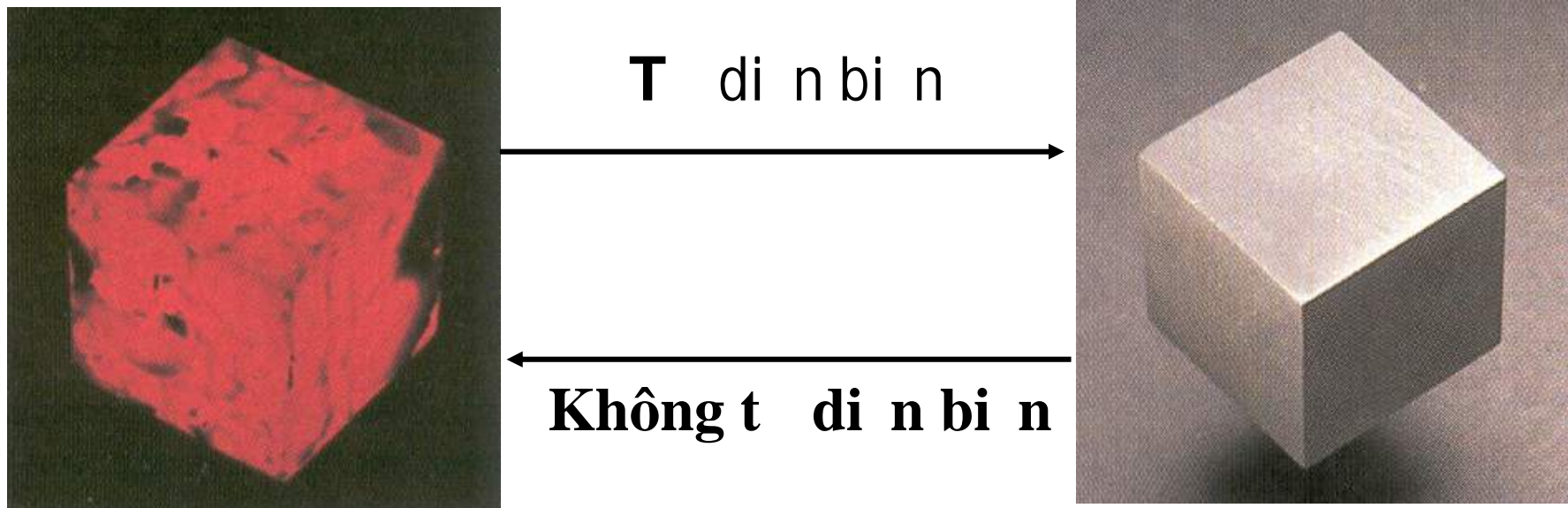
- Kết quả nhiệt tạo thành của axetylen bằng



6.5 Nguyên lý thứ 2 của nhiệt động học và chi tiết định luật Carnot quá trình hồi nhiệt

6.5.1 Nguyên lý thứ hai nhiệt động học:

- Nhiệt không thể tự truyền từ vật lạnh sang vật nóng hơn
- Không có quá trình trong đó nhiệt lượng chuyển thành công mà không có sự bù trừ



6.5.2 Entropi vaø tính chất của nó

1. Khái niệm

Entropi (S) là một ñại lượng nhiệt ñoàng kh o sát s trao i nhiệt c a h v i môi tr ñng trong quá trình h chuyển tr ñng thái nhiệt cao T_1 sang nhiệt ño thấp T_2

+ Nếu qua ñ trình trao ñ nhiệt thu ñ ngh ch

$$\Delta S = Q_{tn}/T$$

+ Nếu qua ñ trình trao ñ nhiệt b t thu ñ ngh ch.

$$\Delta S > Q_{btn}/T$$

- Tóm lại $\Delta S \geq Q/T$ (j/mol, cal/mol)
- Trong ñó :
- Q_{tn} vaø Q_{btn} là ñ nhiệt ñoàng trao ñ trong quá trình thuận nghòch vaø baø thuận nghòch
- T: là nhiệt ño tụy t ñ i t i ñó x y ra s trao ñ i nhiệt

$$\Delta S = S_2 - S_1$$

S_1, S_2 : entropi c a h các tr ñng thái nhiệt T_1 và T_2

2. Tính chất của entropi

+ Entropi S là đại lượng đặc trưng cho mức độ hỗn loạn của phân tử trong hệ xét

$$S = k_b \ln W = R/N \ln W$$

Trong đó W xác suất nhiệt động

k_b hằng số Boltzmann $k_b = 1,3860066 \cdot 10^{-23}$

- + Cũng nhờ các tính chất khác của hệ như T, P, H, U, \dots entropi là một đại lượng xác định trạng thái của hệ
- + S là đại lượng dung nhiệt (khuyết nó) giá trị của nó phụ thuộc vào khối lượng
- + S là hàm trạng thái, biến thiên của nó chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và cuối, không phụ thuộc vào các giai đoạn trung gian

Tính chất của Entropi

- + Về bản chất entropi (S) là thước đo tính hỗn loạn của hệ tính hỗn loạn của các tiểu phần trong hệ càng cao thì entropi của hệ càng cao.
- Do ñoù
- ° Hệ càng phức tạp thì entropi càng lớn

Ví dụ ΔS^0 của O = 160,95 j/mol

ΔS^0 của O₂ = 205,03 j/mol

ΔS^0 của O₃ = 238,82 j/mol

Tính chất của Entropi

- Nói với cùng một chất thì S tăng khi chuyển từ rắn sang lỏng và sang chất khí

$$\Delta S^{\circ}_{\text{nhiệt nóng}} = 41,31 \text{ j/mol}$$

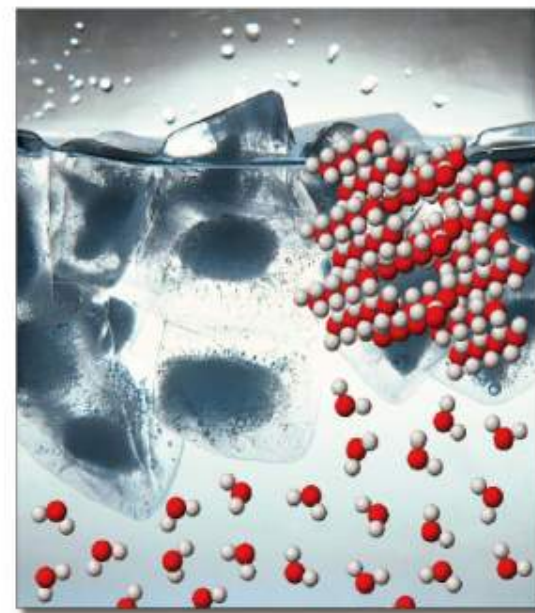
$$\Delta S^{\circ}_{\text{nhiệt lỏng}} = 63,31 \text{ j/mol}$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{hơi nóng}} = 185,6 \text{ j/mol}$$

- Nhiệt độ càng tăng thì
- entropi càng cao
- Áp suất tăng thì entropi của hệ giảm

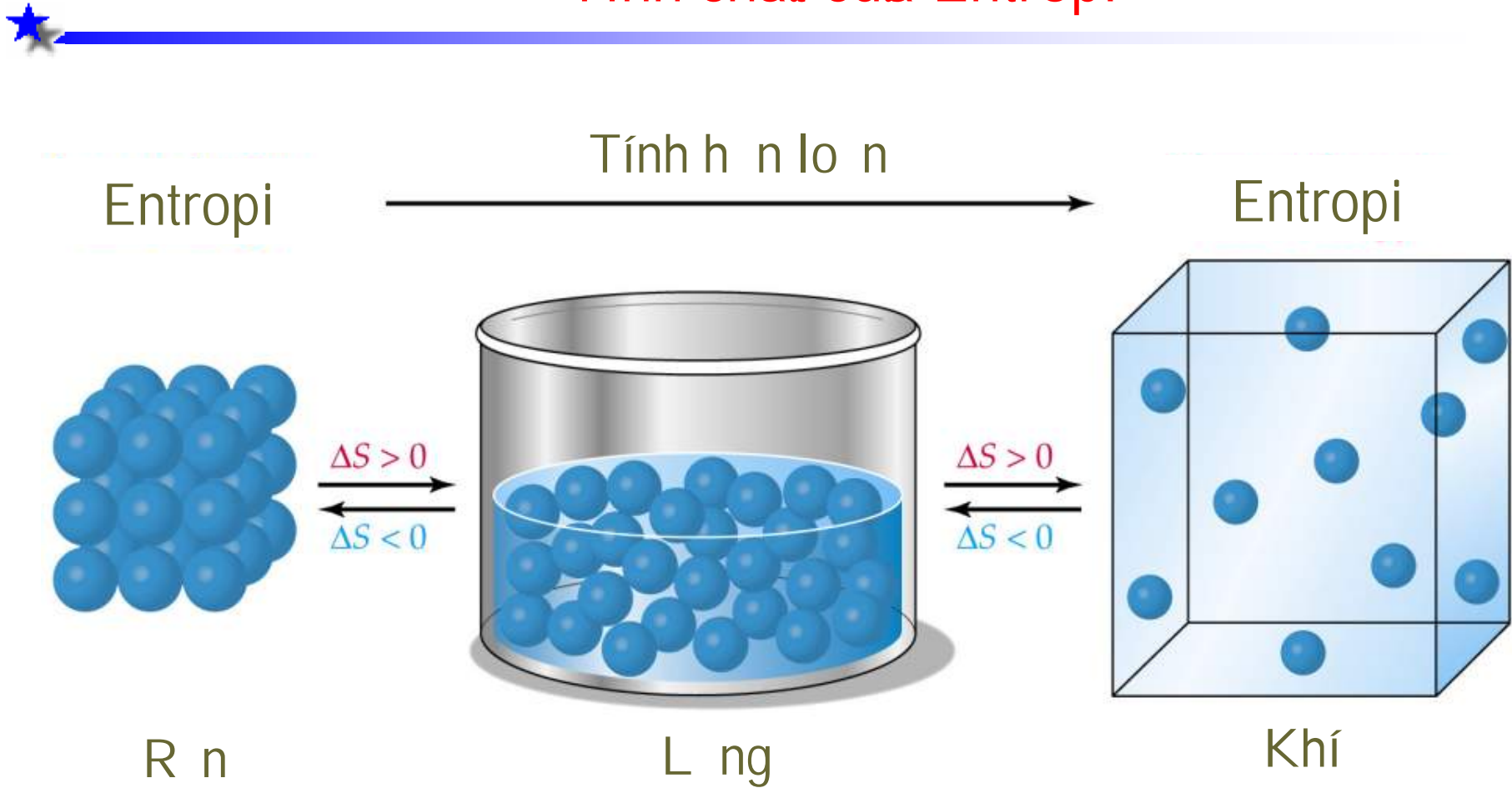
Vậy ΔS phụ thuộc vào
 T, P, V

Melting increases Entropy



$S[\text{H}_2\text{O}(l)] > S[\text{H}_2\text{O}(s)]$ at 0°C

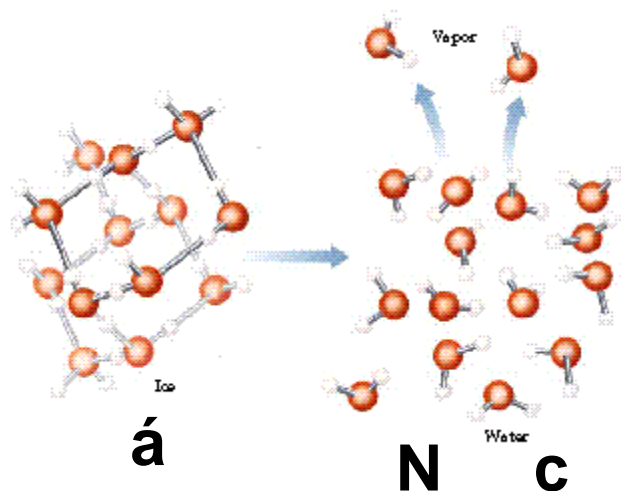
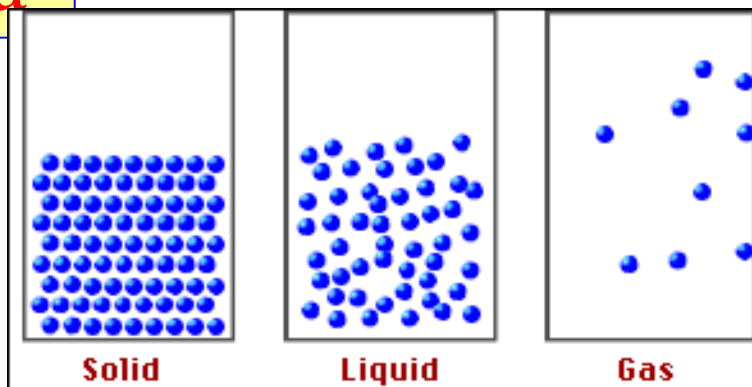
Tính chất của Entropi



3. Entropy và sổi chuy n pha

$$S (\text{khí}) > S (\text{l ng}) > S (\text{r n})$$

h i



S° (J/K•mol)	
$\text{H}_2\text{O}(\text{khí})$	188.8
$\text{H}_2\text{O}(\text{l ng})$	69.9
$\text{H}_2\text{O}(\text{r n})$	47.9

$$S = Q/T$$



$$H = q = +40,700 \text{ J/mol}$$

$$\Delta S = \frac{q}{T} = \frac{40,700 \text{ J/mol}}{373.15 \text{ K}} = +109 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

4. Biến thiên entropi của một số QT thuận nghịch

- i v i quá trình đẳng áp

$$S_p = n C_p \ln T_2/T_1 \quad (C_p \text{ là hằng số})$$

- i v i quá trình đẳng tích

$$S_v = n C_v \ln T_2/T_1 \quad (C_v \text{ là hằng số})$$

- i v i quá trình đẳng nhiệt

$$S_T = Q_T/T$$

- Nếu C_p và C_v phụ thuộc vào nhiệt độ thì có thể tính sự phụ thuộc C vào nhiệt độ

- Ví dụ ; Tính ΔS của 1 mol nước khi đun nóng từ 273K đến 373K, $C_p = 75,5 \text{ kJ/mol}$

6.5.3 Nguyên lý 3 của nhiệt động học - Entropi tuyệt đối và entropi tiêu chuẩn

- Nguyên lý nhiệt động không tuyệt đối (0K) mà chỉ gần đúng. Nguyên lý 3 của nhiệt động học hoàn hảo có entropi bằng 0 ($S_0 = 0$) hay gọi tắt là **Nernst**
- Entropi tuyệt đối: Entropi xác định ở nhiệt độ 0 tuyệt đối
- $\Delta S = S_T - S_0$. Để việc tính ΔS ta tính trước S_T
- Entropi tiêu chuẩn: là giá trị entropi tuyệt đối của chất ở điều kiện tiêu chuẩn: nhiệt độ 25°C (298,15K), áp suất 1atm và ký hiệu S^0_{298} . Nó với chất khí là khí lý tưởng, còn dung dịch là nồng độ 1 mol/lit

6.5.4 Biến thiên S của phản ứng hóa học

$$\Delta S = \sum S (\text{sản phẩm}) - \sum S (\text{chất tham gia})$$

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ (\text{sản phẩm}) - \sum S^\circ (\text{chất tham gia})$$



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

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

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

Sig m y ?

6.5.5 Biểu thức thống nhất của 2 nguyên lý

- ° Theo nguyên lý 1: $Q = \Delta U + A$
- ° Theo nguyên lý 2 cho quá trình đẳng nhiệt :
 $\Delta S \geq Q/T$ hay $Q \leq T \cdot \Delta S$
- ° Kết hợp 2 biểu thức trên
 $T \cdot \Delta S \geq \Delta U + A$
- + Nói với quá trình thuận nghịch $T \Delta S = \Delta U + A_{TN}$
- + Nói với quá trình không thuận nghịch
 $T \Delta S > \Delta U + A_{KTN}$

6.5.6 Thermodynamics and the direction of chemical processes

1. Concepts of enthalpy, entropy

- a) Relationship between enthalpy and entropy

+ ΔH formation tendency of the products

+ ΔS formation tendency, favoring the products in the disorder

+ Formation tendency favors enthalpy decrease ($\Delta H < 0$)
and formation tendency favors entropy increase ($\Delta S > 0$)

b. Thế nhiệt năng và phương trình cô ban của nhiệt năng học

$b_1)$ Thế năng tích

Tổng nguyên lý I và II ta có một hàm lượng môi

+ Nếu quá trình xảy ra ở T và V không đổi ta có

$$F = U - TS$$

F gọi là thế năng nhiệt năng tích (gọi tắt là thế năng tích) hoặc hàm năng lượng tối đa Helmholtz (gọi tắt là hàm Helmholtz)

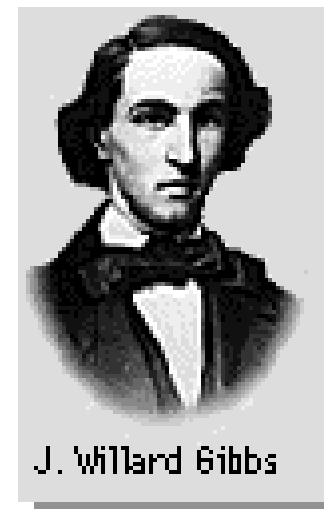
+ Nó với hệ kín, trong điều kiện năng nhiệt năng tích, quá trình tự diễn biến kèm theo sự giảm thế năng tích ($\Delta F < 0$) cho đến khi thế năng tích đạt giá trị cực tiểu ($\Delta F = 0, F_{\min}$)

b₂) Thế năng áp

+ Nếu quá trình xảy ra ở T và P không đổi.

$$G = H - TS \quad (1)$$

- G gọi là thế năng nhiệt động áp (gọi tắt là thế năng áp) hay hàm năng lượng Gibbs (gọi tắt là hàm Gip)



+ Nếu với nhiều kiến năng nhiệt năng áp T₀(1) ta có

$$\Delta G = G_2 - G_1 = (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1) = \Delta H - T\Delta S$$

$$\text{hay } \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

Phương trình (2) gọi là phương trình cân bằng nhiệt động học

b₃) Thế năng áp tiêu chuẩn

Thế năng áp tiêu chuẩn là thế năng áp ở điều kiện tiêu chuẩn

Ký hiệu ΔG°_{298} hay ΔG°

Lượng chất bằng 1 mol, Áp suất 1 atm, Các chất ở dạng bền vững

Nôn và số kJ/mol

Thế năng áp tạo thành tiêu chuẩn của một chất là số biến đổi thế năng áp của phản ứng tạo thành 1 mol chất từ các nguyên chất ở trạng thái tối đa bền ở

1 atm và ở 25°C. Ký hiệu $\Delta G^\circ_{298 \text{ tt}}$

Nếu với nguyên chất $\Delta G^\circ_{298 \text{ tt}}$ thì quy ước bằng 0

2. Những điều kiện áp dụng và chỉ số hướng dẫn của các quá trình hoá học

a. Những điều kiện diễn ra của các quá trình hoá học

Tổng nguyên lý và người ta chứng minh được rằng $A' \leq -\Delta G$ (A' là công có ích trong điều kiện năng lượng nhiệt, năng lượng áp). Công có ích cực đại khi quá trình thuận nghịch $A_m = -\Delta G$

Vì vậy nếu với quá trình áp dụng nhiệt

$\Delta G > 0 \Rightarrow$ Quá trình không xảy ra.

$\Delta G < 0 \Rightarrow$ Quá trình xảy ra.

$\Delta G = 0 \Rightarrow$ Hệ thống ở trạng thái cân bằng.

b. Biến thiên thế năng ΔG và chiều diễn ra các quá trình hóa học

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

ΔH	ΔS	$-T\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
+	-	+	+ t t c T
-	+	-	- T t c T
+	+	-	- T cao + T th p
-	-	+	+ T cao - T th p

c. Bi n thiên th ng áp tiêu chuẩn ΔG^0 trong ph n ng hóa h c

- N ng l ng t do t o thành

- n ch t $\Delta G_{tt}^0 = 0 \text{ kJ/mol}$

- i v i h p ch t $\Delta G_{tt}^0 = \Delta H_{tt}^0 - T\Delta S_{tt}^0$



$$\Delta H^0 = 30.91 \text{ kJ/mol}, \Delta S^0 = 93.2 \text{ J/mol.K}$$

$$\Delta G^0 = 30.91 \text{ kJ/mol} - (298\text{K})(93.2 \text{ J/mol.K}) = 3.13 \text{ kJ/mol}$$

Biến thiên thế năng áp trong phản ứng hóa học

- Phản ứng hóa học

$$\Delta G^{\circ}_{\text{pö}} = \sum \Delta G^{\circ}_{\text{tt}} (\text{sp}) - \sum \Delta G^{\circ}_{\text{tt}} (\text{cñ})$$



- Tính $\Delta G^{\circ}_{\text{r}}$ cho các giá trị sau

$$\Delta G^{\circ}_{\text{tt}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})) = -175 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{tt}}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})) = 68 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{tt}}(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -237 \text{ kJ/mol}$$

Sự phụ thuộc G và ΔG vào T và P

- Sự phụ thuộc vào T

- $\Delta G_2/T_2 - \Delta G_1/T_1 = \Delta H (1/T_2 - 1/T_1)$

- Ví dụ ;

ví dụ quá trình chuyển lỏng của nước có $\Delta H = 6007 \text{ J/mol}$
 ở $273,15 \text{ K}$ thì $\Delta G^0 = 0$ tính ΔG^0 ở $T = 272,15 \text{ K}$

Sự phụ thuộc vào áp suất:

$$G_p = G^0 + nRT \ln P$$

$$G_p = G^0 + nRT \ln P$$

Ví dụ : $\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ $G_{298}^0 = 129 \text{ kJ/mol}$

Tính G khi nhiệt độ không đổi ở $P = 2 \text{ atm}$

6.5.8 Thế năng mol riêng phần và hóa thế

- Thế năng mol riêng phần

$$V = n_a V_a + n_b V_b$$

Thế tích mol riêng phần của một chất là biến thiên thế tích của hệ p khi cho thêm 1 mol chất đó vào hệ p trong điều kiện các thông số khác (T, P thành phần các chất khác) không đổi.

Hóa thế ;

$$\mu_i = G_i : g_i \text{ là hóa thế}$$

HÓA TH

- Hóa th c a m t h p ch t i trong h n h p là bi n thiên entanpi t do c a h n h p khi thêm 1 mol ch t i vào h n h p trong i u ki n các thông s khác khác không i (T, P và thành ph n mol còn l i)

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln P$$

C u t th i

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln P_i$$

BÀI TẬP CHƯƠNG 6