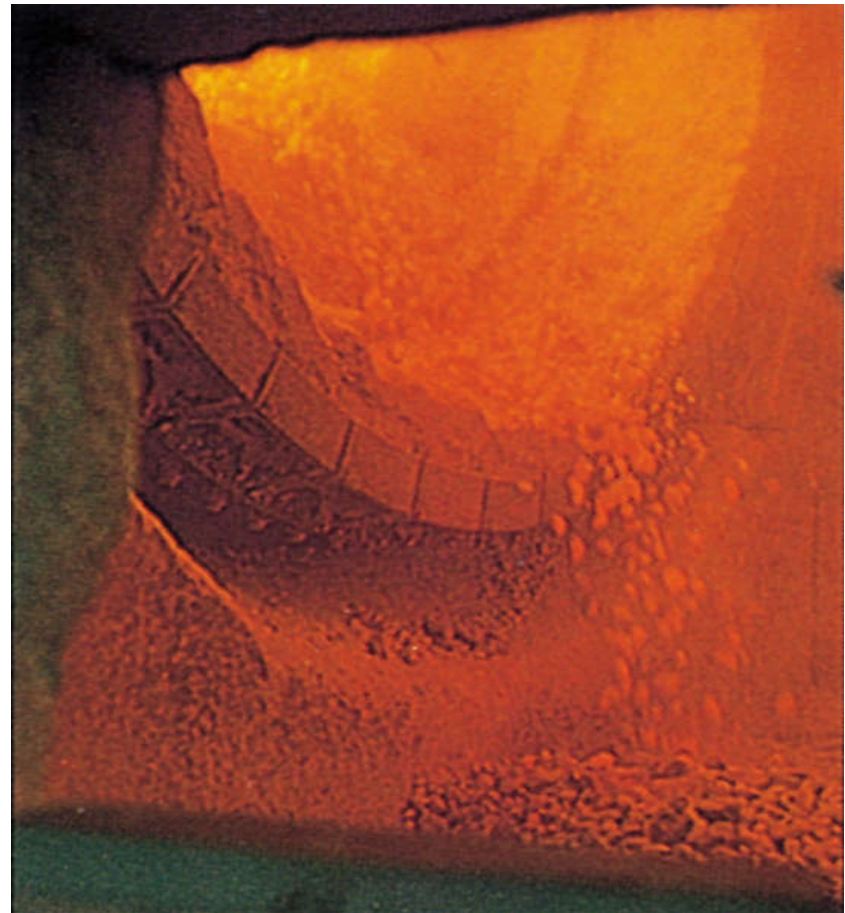


# CHƯƠNG 5

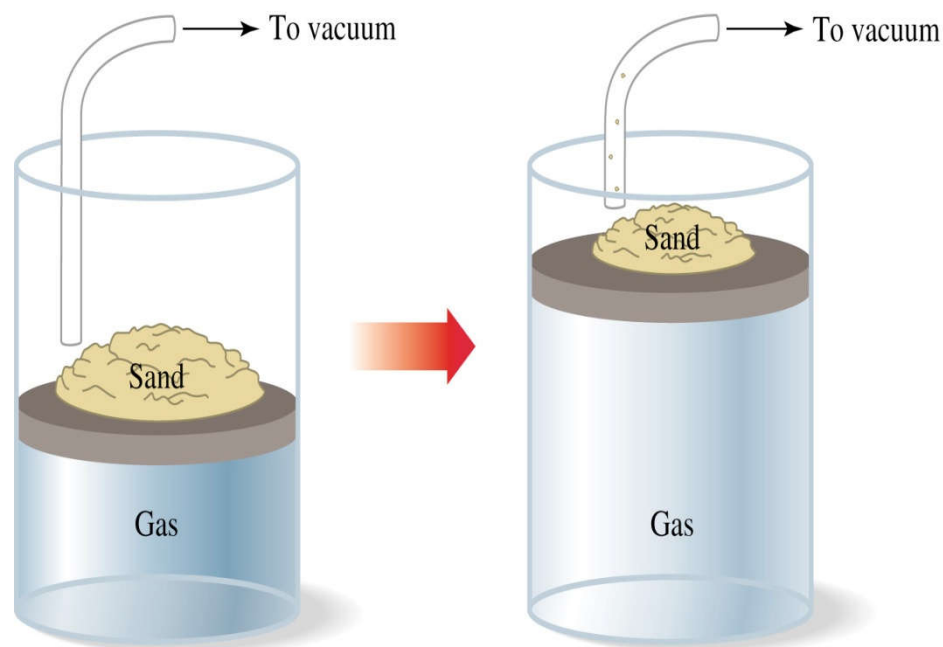
## THỂ ĐẲNG ÁP

## & 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

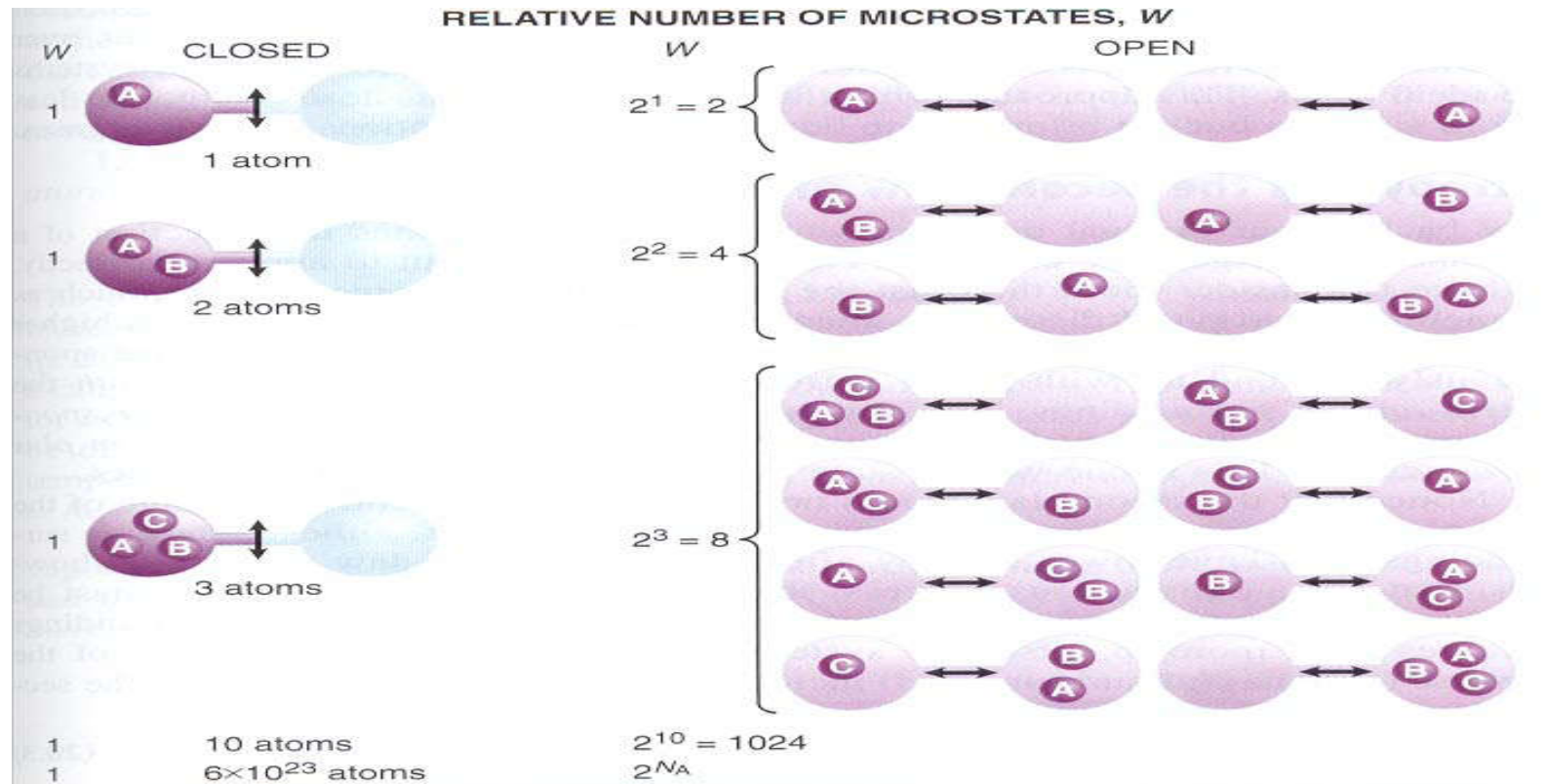
- Quá trình chuyển pha ở đúng điều kiện nhiệt độ và áp suất chuyển pha.
- Quá trình tăng hay giảm nhiệt độ vô cùng chậm.
- Quá trình dẫn nở đẳng nhiệt vô cùng chậm của khí lý tưởng.
- Các phản ứng hoá học diễn ra ở rất gần với điều kiện cân bằng.

# XÁC SUẤT NHIỆT ĐỘNG W

**Xác suất nhiệt động W**

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

# Xác suất nhiệt động W

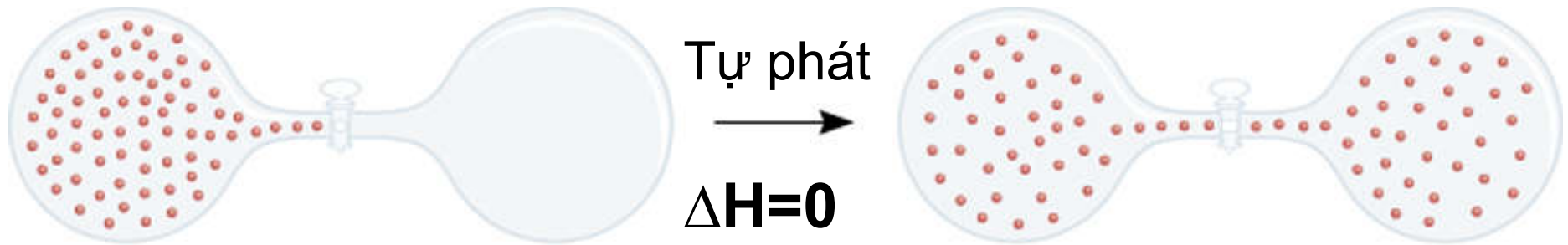


**Xác suất nhiệt động W là thước đo độ hỗn loạn của hệ.**

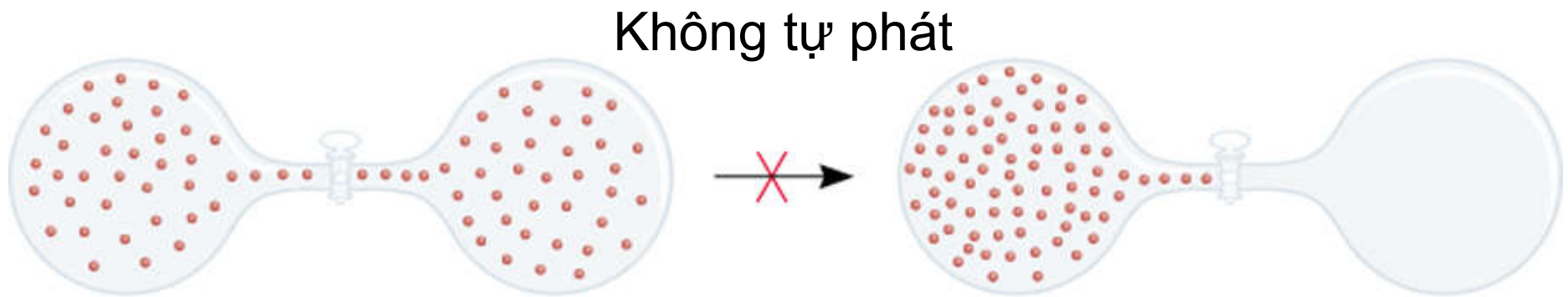
## II. KHÁI NIỆM VỀ ENTROPY

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

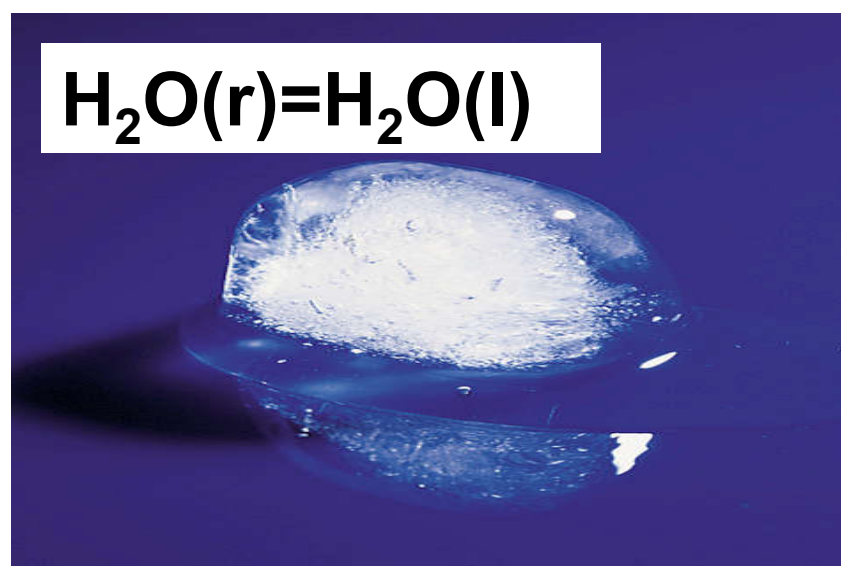
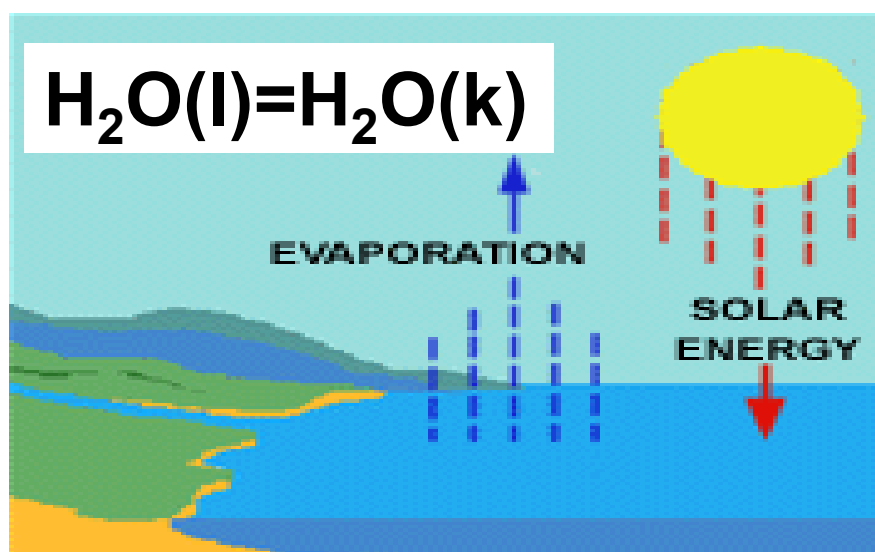
**Trong hệ cô lập, quá trình khuếch tán diễn ra theo chiều hướng làm tăng độ hỗn loạn của hệ**



**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  $\Delta H > 0$



$\Delta H$  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  
=  $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

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

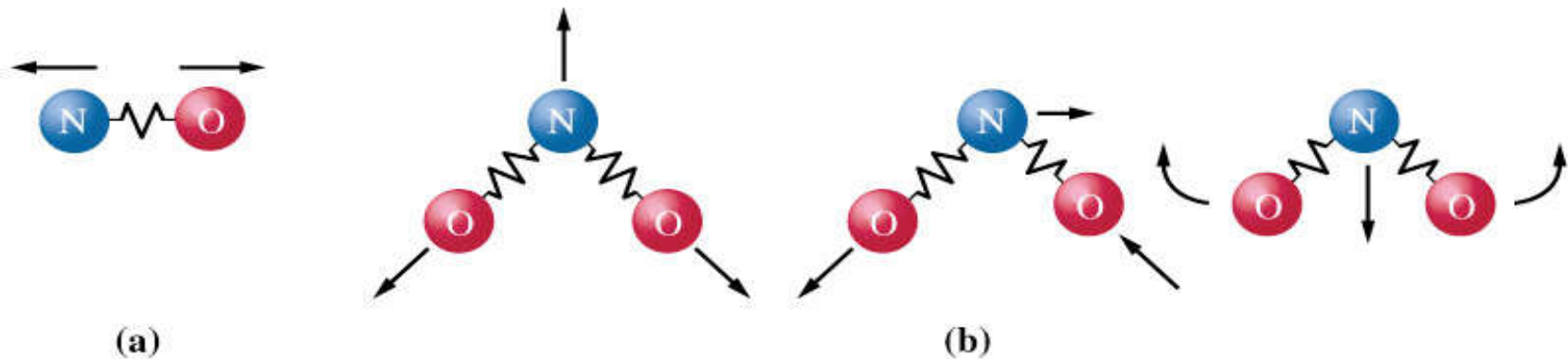
# ENTROPY tiêu chuẩn $S^0_{298}$

- Trạng thái chuẩn 1atm, nhiệt độ  $25^{\circ}\text{C}$
- Ký hiệu  $S^0_{298}$
- Đơn vị J/mol.K hay cal/mol.K
- $1 \text{ cal/mol.K} = 1 \text{ đ.v.e}$

# TÍNH CHẤT ENTROPY

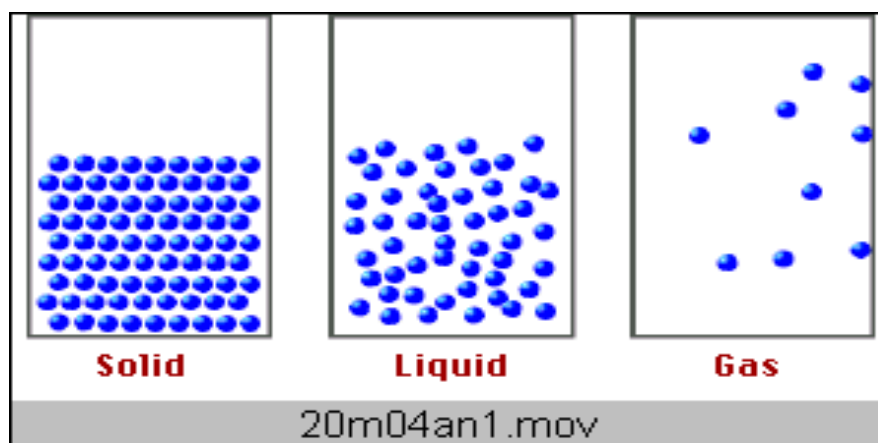
Hệ càng phức tạp, phân tử càng phức tạp thì entropy càng lớn.

- 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.

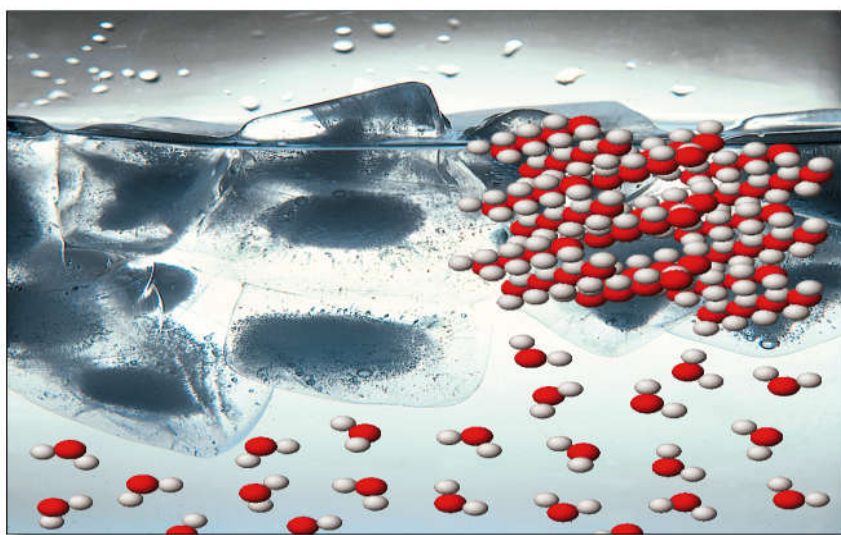
$$S(\text{rắn}) < S(\text{lỏng}) < S(\text{khí})$$



$S^{\circ}_{298}$  (J/K•mol)

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

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

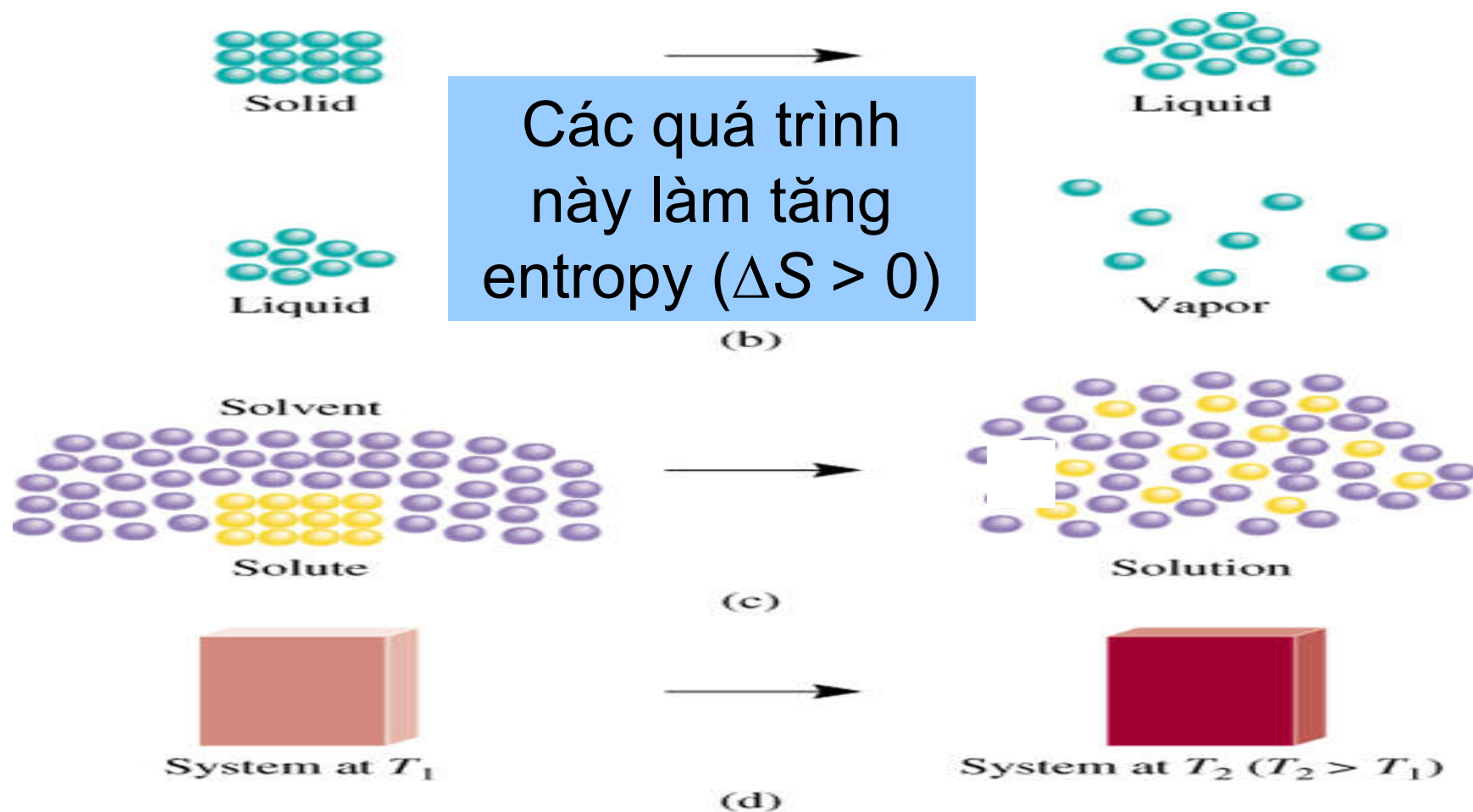


## ENTROPY TIÊU CHUẨN Ở 298K

Chất	$S^\circ_{298}$ (J/mol.K)	Chất	$S^\circ_{298}$ (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

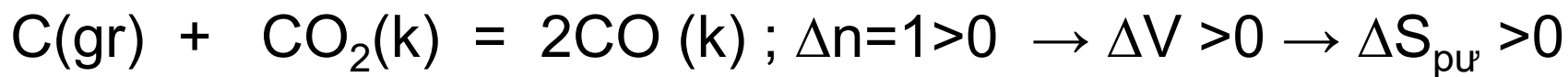
**Nhiệt độ tăng làm tăng entropy,  
ngược lại áp suất tăng làm giảm entropy**

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



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

### Phản ứng hoá học





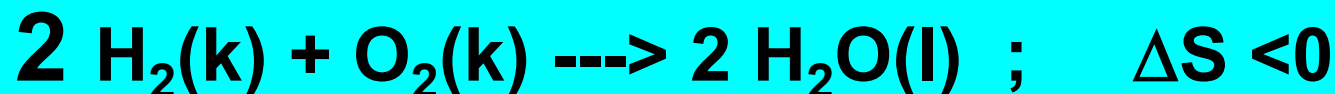
## Entropy là tiêu chuẩn xét chiều trong hệ cô lập

**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.

## Tính $\Delta S$ cho phản ứng hoá học

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



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

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

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

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

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

Xét quá trình đẳng áp, đẳng nhiệt.

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

Đặt  $G (H, S)$

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

năng lượng tự do Gibbs

**MÔI TRƯỜNG**

$Q_{\text{hệ}}$

$Q_{\text{pư}}$

**PHẢN ỨNG**

**(Đẳng nhiệt, đẳng áp)**

Hệ cô lập = môi trường +  
phản ứng hóa học

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

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

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

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

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

**Đặt  $G = H - TS$**

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

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

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

**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.

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

Phương trình cơ bản của nhiệt động học

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

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

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

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	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 $\Delta G^0_T$**

Trạng thái chuẩn

Nhiệt độ tùy ý , thường chọn  $25^0\text{C}$

## **Thế đẳng áp tạo thành tiêu chuẩn ( $\Delta G^0_{298}$ )<sub>tt</sub>**

- là biến thiên thế đẳng áp của phản ứng tạo thành.
- Đơn vị  **$\text{kJ/mol}$  hay  $\text{kcal/mol}$ .**

**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  **$\Delta G$  đổi dấu.**

## CÁCH TÍNH $\Delta G^0$

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

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

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

➤ pư ở đk chuẩn, nhiệt độ 298K

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

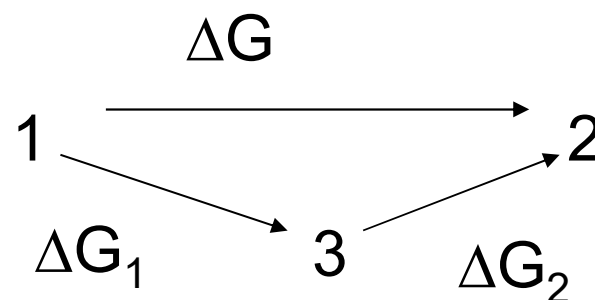
➤ pư ở đk chuẩn, nhiệt độ T không cao lắm.

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

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

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

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



## 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.**