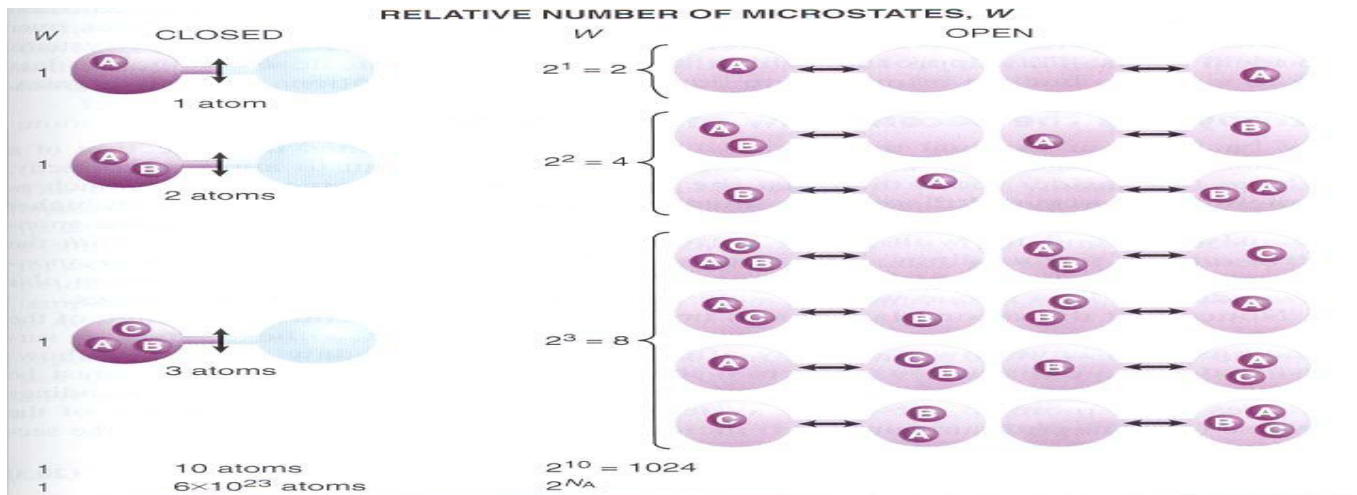


## CHƯƠNG V: THỂ ĐĂNG ÁP & CHIỀU CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HÓA HỌC

**I. Xác suất nhiệt động (W)** - *Xác suất nhiệt động học* của một hệ là số cách sắp xếp của các phân tử trong hệ. ( $W \gg 1$ )

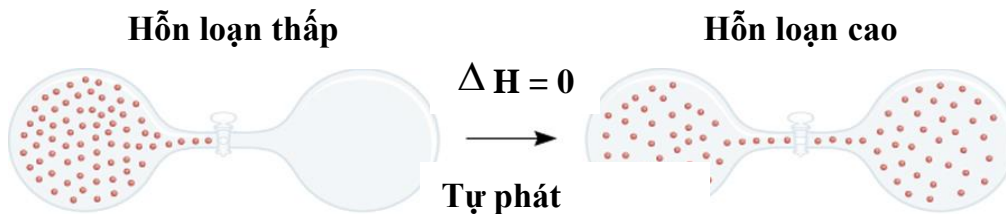
Hệ có mức độ hỗn loạn càng lớn, tức là xác suất nhiệt động của hệ càng tăng.

*Ví dụ:* Tính xác suất nhiệt động của các hệ sau

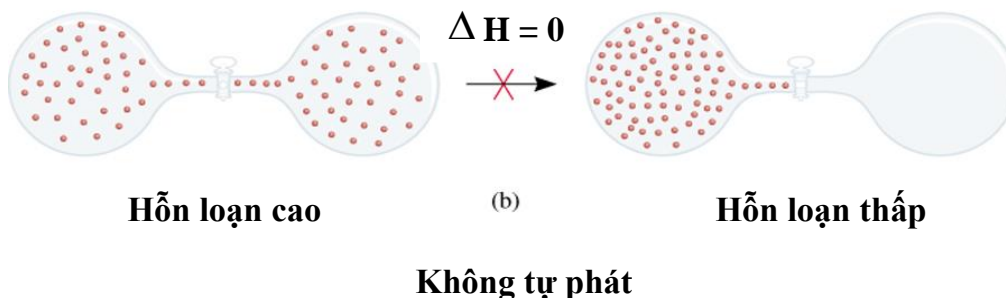


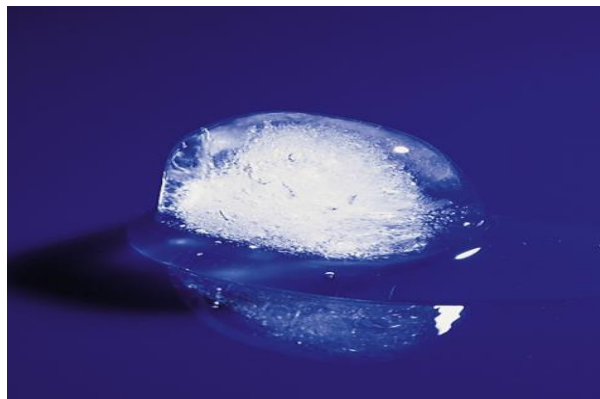
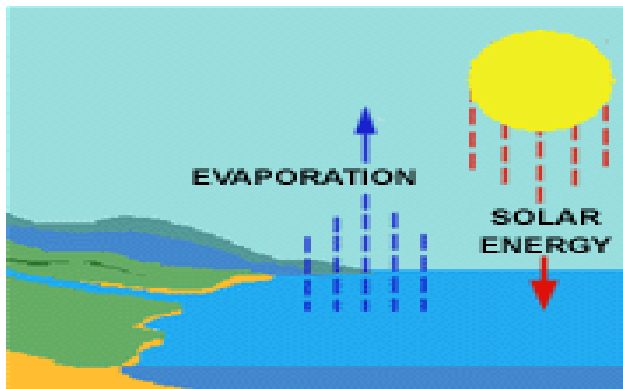
## II. Khái niệm về Entropi:

Ở nhiệt độ thấp nhiều quá trình tự diễn ra khi  $\Delta H < 0$ . Tuy nhiên, trong thực tế có một số quá trình có  $\Delta H \geq 0$  nhưng vẫn tự diễn ra.. Ví dụ như các quá trình sau:

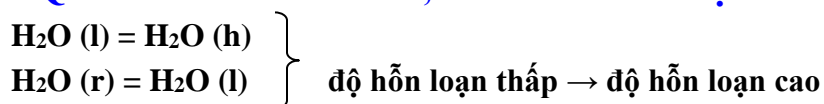


## QUÁ TRÌNH KHUẾCH TÁN KHÍ DIỄN RA TRONG HỆ CÔ LẬP





## QUÁ TRÌNH BAY HƠI, NÓNG CHẢY TỰ DIỄN RA CÓ $\Delta H > 0$



Các trường hợp trên cho thấy chiều hướng diễn ra của quá trình làm tăng độ hỗn loạn. Từ đó cho thấy hiệu ứng nhiệt  $\Delta H$  chưa thể là đại lượng tiêu chuẩn để tiên đoán chiều và giới hạn quá trình. Để đặc trưng cho mức độ hỗn loạn của hệ người ta dùng một đại lượng gọi là entropi. Ký hiệu entropi :S

**1.Định nghĩa Entropi:** Entropi (S) là thước đo độ hỗn loạn của hệ.

$$S \sim \text{độ hỗn loạn} \sim W \quad \text{nên } S = f(W)$$

$$\text{Hệ thức Boltzmann : } S = k \ln W = \frac{R}{N_A} \ln W$$

Trong đó: k - hằng số Boltzmann

R - hằng số khí ( 8,314 J/mol.độ hay 1,987 cal/mol.độ)

$N_A$  - số Avogadro

- ✚ Entropi là hàm trạng thái có giá trị tỉ lệ với lượng chất (thông số dung độ).
- ✚ Entropi tính cho 1 mol chất:  $S = R \cdot \ln W$  [ cal/mol độ] hay [J/mol.độ]
- ✚ Entropi của một tinh thể hoàn chỉnh của tất cả các đơn chất hay hợp chất đều bằng không ở không độ tuyệt đối (0K).

Đối với các tinh thể hoàn chỉnh ở 0K, mỗi nguyên tử, phân tử hay ion chiếm một vị trí xác định trong mạng tinh thể, có cùng một năng lượng cực tiểu như nhau (trạng thái trật tự nhất) nên hệ chỉ có một cách sắp xếp  $W = 1$

$$\rightarrow S_0 = k \ln W = 0$$

➤ Từ đây ta có thể tính được entropi tuyệt đối của các chất ở các nhiệt độ khác nhau.

✚ Ở 0K, biến thiên entropi ( $\Delta S_0$ ) trong các quá trình biến đổi các chất ở dạng tinh thể hoàn chỉnh đều bằng không.

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

## 2. Entropi là tiêu chuẩn xét chiều trong hệ cô lập

✚ Trong hệ cô lập những quá trình bất thuận nghịch tự xảy ra là những quá trình có kèm theo sự tăng entropi và tăng cho đến khi đạt giá trị cực đại thì hệ sẽ ở trạng thái cân bằng.

➤ **Sự biến thiên entropi trong hệ cô lập :  $\Delta S \geq 0$**

✚ Nếu hệ không cô lập ta có thể cô lập hệ bằng cách ghép môi trường vào hệ :

$$\Delta S_{\text{cô lập}} = \Delta S_{\text{hệ}} + \Delta S_{\text{môi trường}}$$

Vì môi trường ngoài gồm một không gian lớn nên sự trao đổi nhiệt giữa hệ và môi trường ngoài không ảnh hưởng đến trạng thái cân bằng của môi trường ngoài nên quá trình biến đổi của môi trường ngoài luôn coi là quá trình thuận nghịch.

Đối với quá trình đẳng nhiệt đẳng áp, biến thiên entropi của môi trường ngoài được tính như sau:

$$Q_{\text{mtr}} = -Q_{\text{hệ}} \quad \text{nên} \quad \Delta S_{\text{môi trường}} = Q_{\text{mtr}}/T = -Q_{\text{hệ}}/T$$

## 3. Entropi tiêu chuẩn $S^0_{298}$

Để tiện so sánh và tính toán, entropi các chất thường được xác định ở trạng thái chuẩn, nhiệt độ 25°C.

✓ Entropi tiêu chuẩn:

- Lượng chất: 1 mol
  - Nhiệt độ: 25°C
  - Áp suất: 1atm
- } Ký hiệu  $S^0_{298}$

✓ Đơn vị đo: J/mol.K hay cal/mol.K

✓ Entropi tiêu chuẩn các chất có giá trị được tra bảng ở sách hóa đại cương

## 4. Tính chất entropi :

✚ Hệ càng phức tạp, phân tử càng phức tạp thì entropi có giá trị càng lớn.

Ví dụ -  $S^0_{298} O(\text{k}) < S^0_{298} O_2(\text{k}) < S^0_{298} O_3(\text{k})$

- ✚ Đối với cùng một chất, cùng nhiệt độ, entropi của chất đó ở trạng thái rắn, lỏng, khí có giá trị tăng dần.

$$\text{Ví dụ : } S_{298}^0 \text{ H}_2\text{O (r)} < S_{298}^0 \text{ H}_2\text{O (l)} < S_{298}^0 \text{ H}_2\text{O (k)}$$

- ✚ Nhiệt độ tăng làm entropi tăng, ngược lại áp suất tăng làm giảm entropi.

$$\text{Ví dụ : } S_{298}^0 \text{ H}_2\text{O (l)} < S_{350}^0 \text{ H}_2\text{O (l)}$$

$$S_{400}^0 \text{ H}_2\text{O (k) ở 4 atm} < S_{400}^0 \text{ H}_2\text{O (k) ở 2atM.}$$

#### 4. Tính $\Delta S_{298}^0$ trong các quá trình hóa học :



$$\Delta S_{298}^0 = (cS_{298}^0(C) + dS_{298}^0(D)) - (aS_{298}^0(A) + bS_{298}^0(B))$$

**Ví dụ:** Tính  $\Delta S_{298}^0$  của phản ứng :

$$\begin{array}{ccccccc} & \text{C}_{(\text{gr})} & + & \text{CO}_{2(\text{k})} & = & 2\text{CO}_{(\text{k})} & \\ S_{298}^0 \text{ (J/mol.K)} & 5.74 & & 213.68 & & 197.54 & \end{array}$$

Phản ứng có  $\Delta n = 1 > 0$  nên làm tăng thể tích  $\Delta V > 0 \rightarrow$  entropi tăng  $\Delta S_{\text{pr}} > 0$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^0 &= 2 \times S_{298}^0(\text{CO}) - [S_{298}^0(\text{C}) + S_{298}^0(\text{CO}_2)] \\ &= 2 \times 197.54 - [5.74 + 213.68] \\ &= 175.66 \text{ J / K} > 0 \end{aligned}$$

- ✚ **Nhận xét:** Khi nhiệt độ tăng,  $\Delta S$  của phản ứng tăng không đáng kể . Do đó, nếu khoảng nhiệt độ thay đổi không quá lớn, một cách gần đúng, có thể coi  $\Delta S$  của phản ứng không phụ thuộc vào nhiệt độ.

### III Thế đẳng áp – đẳng nhiệt và chiều diễn ra của phản ứng hóa học.

#### 1. Tác động của các yếu tố entanpi và entropi lên chiều hướng diễn ra của các quá trình hóa học

- Trong quá trình đẳng áp đẳng nhiệt, ta thấy rằng có hai yếu tố tác động lên chiều hướng diễn ra các quá trình hóa học. Đó là yếu tố entanpi và entropi.
- Trong điều kiện bình thường (nhiệt độ thấp) , các quá trình có khả năng tự diễn ra khi  $\Delta H < 0$ , nghĩa là khi năng lượng của hệ giảm, hệ chuyển từ trạng thái có năng lượng cao hơn sang trạng thái có năng lượng thấp hơn., do đó trở thành bền vững hơn – hệ chuyển sang trạng thái trật tự hơn.
- Trong hệ cô lập, quá trình tự diễn ra  $\Delta S > 0$ , nghĩa là hệ chuyển từ trạng thái hỗn loạn thấp hơn sang trạng thái có độ hỗn loạn cao hơn, có độ tự do cao hơn – hệ chuyển sang trạng thái kém trật tự hơn.

- Có thể nhận xét rằng hai yếu tố này tác động đồng thời lên hệ, nhưng theo hai chiều ngược nhau. Vì vậy cần kết hợp hiệu ứng năng lượng và hiệu ứng entropi thông qua một hàm trạng thái mới để xác định chiều diễn biến của các quá trình tự phát ở điều kiện đẳng nhiệt đẳng áp. **Hàm trạng thái này ta đặt tên là thế đẳng áp, đẳng nhiệt G** (còn gọi tắt là thế đẳng áp, entanpi tự do, năng lượng tự do Gibbs). Ký hiệu: **G (H,S)**

## 2. Thế đẳng áp – đẳng nhiệt và chiều diễn biến của quá trình tự phát.

Để có thể dùng tiêu chuẩn entropi xét chiều diễn biến của quá trình, ta gộp hệ phản ứng và môi trường thành hệ cô lập:

**MÔI TRƯỜNG**

$Q_{mtr} = - Q_{hệ}$

$$\Delta S_{mtr} = \frac{Q_{mtr}}{T} = \frac{-Q_{he}}{T} = \frac{-\Delta H_{pu} - A'}{T}$$

**HỆ PU' (đẳng áp – đẳng nhiệt)**

$\Delta H_{pu} ; \Delta S_{pu} ; A' \geq 0$  (hệ sinh công)

$Q_{hệ} = \Delta U_{pu} + P \cdot \Delta V + A' = \Delta H_{pu} + A'$

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

$$T \cdot \Delta S_{pu'} - \Delta H_{pu} - A' \geq 0$$

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

$$\text{Đặt } G = H - T \cdot S$$

$$\Delta G_{pu'} \leq -A'$$

$$\text{Vì } A' \geq 0 \text{ nên } \Delta G_{pu'} \leq 0$$

## HỆ CÔ LẬP = HỆ PU' + MÔI TRƯỜNG

Trong quá trình đẳng nhiệt đẳng áp chiều diễn biến của quá trình tự phát là chiều diễn biến mà thế đẳng áp của hệ giảm và đến khi đạt trạng thái cân bằng thế đẳng áp của hệ đạt giá trị cực tiểu.

### ĐIỀU KIỆN TỰ PHÁT CHO QUÁ TRÌNH ĐẲNG NHIỆT ĐẲNG ÁP

$$\Delta G$$

*Quá trình diễn biến*

$$\Delta G < 0$$

Tự phát

$$\Delta G > 0$$

Không tự phát, quá trình ngược lại là tự phát

$$\Delta G = 0$$

Hệ ở trạng thái cân bằng

 **Phương trình cơ bản của nhiệt động hóa học :**  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

Ở điều kiện chuẩn, nhiệt độ T phương trình có dạng là :  $\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T \Delta S^0_T$

### 3. Ý nghĩa của $\Delta G$

✚ Trong các quá trình hóa học công hữu ích là tất cả dạng công hệ thực hiện được . Ví dụ như công điện trong pin điện hóa học; công chống lại từ trường ; công của các phản ứng quang hóa .....trừ công dẫn nở.

✚ Một quá trình sinh công có ích ( $A' > 0$ ) là quá trình tự xảy ra .

✚ Nếu quá trình là thuận nghịch thì công hữu ích cực đại mà hệ sinh bằng độ giảm của thế đẳng áp.

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

**Ý nghĩa : Nếu quá trình xảy ra trong hệ là thuận nghịch thì công hữu ích cực đại mà hệ sinh bằng độ giảm thế đẳng áp.**

### 4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến chiều diễn ra của quá trình hóa học

Ở điều kiện đẳng áp, đẳng nhiệt một phản ứng có khả năng tự xảy ra (trên phương diện nhiệt động học ) khi biến thiên thế đẳng áp của phản ứng thỏa mãn điều kiện :

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

✚ Ở nhiệt độ thấp, do  $|\Delta H| \gg |T \cdot \Delta S|$  nên dấu  $\Delta G$  phụ thuộc vào dấu  $\Delta H$

➤ Như vậy trường hợp này yếu tố entanpi sẽ quyết định chiều diễn ra của quá trình.

✚ Ở nhiệt độ cao, do  $|\Delta H| \ll |T \cdot \Delta S|$  nên dấu  $\Delta G$  phụ thuộc vào dấu  $\Delta S$

➤ Như vậy trường hợp này yếu tố entropi sẽ quyết định chiều diễn ra của quá trình.

STT	Dấu			Kết luận
	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	
1	-	+	$\Delta G < 0$	Tự phát ở mọi T
2	+	-	$\Delta G > 0$	Không tự phát ở mọi T
3	-	-	T thấp $\Delta G < 0$ T cao $\Delta G > 0$	Tự phát Không tự phát
4	+	+	T thấp $\Delta G > 0$ T cao $\Delta G < 0$	Không tự phát Tự phát

### 5. Thế đẳng áp tiêu chuẩn $\Delta G^0_T$

- Các chất ở trạng thái chuẩn :nếu là chất khí phải là khí lý tưởng  $P_k=1\text{atm}$ ; nếu là dung dịch thì  $C=1\text{mol/l}$ ; nếu là chất rắn và lỏng phải ở dạng đa hình bền ở nhiệt độ khảo sát.
- Nhiệt độ T tùy ý , ký hiệu :  $\Delta G^0_T$
- Nếu chọn ở  $T = 298\text{K}$  , ký hiệu :  $\Delta G^0_{298}$

- Đơn vị đo : kJ hay kcal

## 6. Thế đẳng áp tạo thành tiêu chuẩn $\Delta G^0_{298\text{tt}}$ :

- Thế đẳng áp tạo thành tiêu chuẩn của một chất (tinh khiết) là độ biến thiên thế đẳng áp của phản ứng tạo thành 1 mol chất đó từ các đơn chất ứng với trạng thái tự do bền ở áp suất 1 atm và nhiệt độ 25°C. ( tra bảng ở sách hóa đại cương )
- Ký hiệu :  $\Delta G^0_{298\text{tt}}$
- Đơn vị đo: kJ/mol hay kcal/mol
- Thế đẳng áp tạo thành tiêu chuẩn của các đơn chất bền ở điều kiện chuẩn được qui ước bằng không.

*Ví dụ :*  $\text{Cl}_2(\text{g})$  ;  $\text{Br}_2(\text{l})$ ;  $\text{I}_2(\text{s})$  ;  $\text{C}(\text{gr})$  ;  $\text{O}_2(\text{g})$  ;  $\text{N}_2(\text{g})$  ;  $\text{H}_2(\text{g})$  ... đều có  $\Delta G^0_{298\text{tt}} = 0$

## 7. Xác định độ biến thiên thế đẳng áp tiêu chuẩn ( $\Delta G^0_{298}$ ) của các quá trình hóa học

### a) Theo định luật Hess:

Phản ứng hóa học :  $a\text{A} + b\text{B} = c\text{C} + d\text{D}$

$$\Delta G^0_{298(\text{pur})} = [c.(\Delta G^0_{298\text{tt}})_\text{C} + d.(\Delta G^0_{298\text{tt}})_\text{D}] - [a.(\Delta G^0_{298\text{tt}})_\text{A} + b.(\Delta G^0_{298\text{tt}})_\text{B}]$$

### b) Theo phương trình cơ bản của nhiệt động học:

Ở nhiệt độ 298K  $\Delta G^0_{298(\text{pur})} = \Delta H^0_{298(\text{pur})} - 298.\Delta S^0_{298(\text{pur})}$

Ở nhiệt độ T  $\Delta G^0_{T(\text{pur})} = \Delta H^0_{T(\text{pur})} - T.\Delta S^0_{T(\text{pur})} \approx \Delta H^0_{298(\text{pur})} - T.\Delta S^0_{298(\text{pur})}$

### c) Theo hằng số cân bằng:

Ở nhiệt độ 298K  $\Delta G^0_{298(\text{pur})} = -RT\ln K_{\text{cb}}(T) = -R.298.\ln K_{298}$

Ở nhiệt độ T  $\Delta G^0_{T(\text{pur})} = -RT\ln K_{\text{cb}}(T)$

Nếu  $\Delta G^0$  [J] thì  $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$

Nếu  $\Delta G^0$  [cal] thì  $R = 1,987 \text{ cal/mol.K}$

### d) Theo sức điện động của nguyên tố Ganvanic:

$$\Delta G^0_{298(\text{pur})} = -nE^0F$$

Trong đó:

- $n$  - là số electron trao đổi của phản ứng oxy hóa khử thực hiện trong pin điện.
- $E^0$  [V] – sức điện động tiêu chuẩn của nguyên tố Ganvanic
- $F$  : số Faraday

Nếu  $\Delta G^0$  [J] thì  $F = 96500$  [Culong.mol<sup>-1</sup>] = 96500 [Jun/von.mol]

Nếu  $\Delta G^0$  [cal] thì  $F = 23061$  [cal/von.mol]

**e) Theo chu trình nhiệt động:**

**Ví dụ:** tính  $\Delta G^0_1$  của phản ứng  $A \rightarrow B$

Cho biết :  $A \rightarrow C \quad \Delta G^0_2$

$C \rightarrow B \quad \Delta G^0_3$

Cộng hai pư ta có:  $A \rightarrow B \quad \Delta G^0_1 = \Delta G^0_2 + \Delta G^0_3$

**8. Dự đoán chiều hướng diễn ra của quá trình ở điều kiện chuẩn và trong thực tế trên phương diện nhiệt động học.**

**a) Dự đoán chiều hướng diễn ra của quá trình ở điều kiện chuẩn , nhiệt độ 298K phải dựa vào giá trị  $\Delta G^0_{298(pư)}$**

- ✚ Nếu  $\Delta G^0_{298(pư)} < 0$  Ở điều kiện chuẩn, phản ứng tự phát theo chiều thuận.
- ✚ Nếu  $\Delta G^0_{298(pư)} > 0$  Ở điều kiện chuẩn, phản ứng không tự phát theo chiều thuận nhưng tự phát theo chiều nghịch.
- ✚ Nếu  $\Delta G^0_{298(pư)} = 0$  Ở điều kiện chuẩn , phản ứng đạt trạng thái cân bằng .

**b) Dự đoán chiều hướng diễn ra của quá trình ở điều kiện thực tế bất kỳ.**

Cần phải xác định đại lượng  $\Delta G_{pư}$  của phản ứng đúng điều kiện : áp suất , nhiệt độ, nồng độ... của quá trình trong thực tế

- ✚ Nếu  $\Delta G_{pư} < 0$  . Ở điều kiện thực tế, phản ứng tự phát theo chiều thuận.
  - ✚  $\Delta G_{pư} > 0$  . Ở điều kiện thực tế, phản ứng không tự phát theo chiều thuận nhưng tự phát theo chiều nghịch.
  - ✚  $\Delta G_{pư} = 0$  . Ở điều kiện thực tế , phản ứng đạt trạng thái cân bằng .
- Ở chương Cân bằng hóa học ta có thể xác định được  $\Delta G_{pư}$  ở điều kiện bất kỳ.

**c) Dựa vào  $\Delta G^0_{298(pư)}$  có thể dự đoán tương đối chiều diễn ra của quá trình ở điều kiện thực tế (nhiệt độ 298K , áp suất , nồng độ các chất trong pư thay đổi tùy ý )**

- ✚ Nếu  $\Delta G^0_{298(pư)} < -40\text{kJ}$  . Ở 298K, phản ứng tự phát theo chiều thuận
- ✚ Nếu  $\Delta G^0_{298(pư)} > + 40\text{kJ}$  . Ở 298 K, phản ứng không thể tự phát theo chiều thuận mà tự phát theo chiều nghịch .



🌈 Nếu  $-40\text{kJ} < \Delta G^0_{298(\text{pu})} < +40\text{kJ}$ . Ở 298 K, phản ứng diễn ra thuận nghịch.

**Ví dụ:** Tính  $\Delta G^0_{298}$  và  $\Delta G^0_{1500}$  của phản ứng và cho nhận xét chiều hướng pư :

	$\text{CaCO}_{3(\text{r})}$	=	$\text{CaO}_{(\text{r})}$ +	$\text{CO}_{2(\text{k})}$
$\Delta H^0_{298\text{tt}} (\text{kJ/mol})$	-1205.93		-634.94	-392.92
$S^0_{298} (\text{J/mol.K})$	92.63		39.71	213.31
$\Delta G^0_{298\text{tt}} (\text{kJ/mol})$	-1129		-604	-394.38

### Giải

a) Tính theo  $\Delta G^0_{298\text{tt}}$

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

b) Tính theo phương trình nhiệt động :

$$\begin{aligned}\Delta H^0_{298\text{pu}} &= [\Delta H^0_{298\text{tt}} (\text{CaO}) + \Delta H^0_{298\text{tt}} (\text{CO}_2)] - \Delta H^0_{298\text{tt}} (\text{CaCO}_3) \\ &= [-634.94 + (-392.92)] - (-1205.93) \\ &= 178.07\text{kJ} = 178070\text{J} > 0\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S^0_{298\text{pu}} &= [S^0_{298} (\text{CaO}) + S^0_{298} (\text{CO}_2)] - S^0_{298} (\text{CaCO}_3) \\ &= [39.71 + 213.31] - 92.63 \\ &= 160.39\text{J/K} > 0\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G^0_{298\text{pu}} &= \Delta H^0_{298\text{pu}} - 298\Delta S^0_{298\text{pu}} \\ &= 178070 - 298 \times 160.39 \\ &= 130273.78\text{J} = 130.27\text{kJ} > +40\text{kJ}\end{aligned}$$

➤ Ở 298K, phản ứng không thể xảy ra theo chiều thuận ở bất kỳ điều kiện nào.

$$\Delta G^0_{1500\text{pu}} = \Delta H^0_{1500\text{pu}} - 1500.\Delta S^0_{1500\text{pu}} \approx \Delta H^0_{298\text{pu}} - 1500.\Delta S^0_{298\text{pu}} = -62,52\text{kJ} < -40\text{kJ}$$

➤ Ở 1500K, trên phương diện nhiệt động học phản ứng có khả năng tự phát theo chiều thuận không những ở điều kiện chuẩn mà còn ở điều kiện bất kỳ.  
( nồng độ , áp suất của các chất trong pư thay đổi tùy ý )