

ĐẠI HỌC SƯ PHẠM
NGUYỄN VĂN ĐĂNG

Bài giảng

HÓA ĐẠI CƯƠNG 2

ĐÀ NẴNG - 2011

**ĐẠI HỌC SƯ PHẠM
NGUYỄN VĂN ĐĂNG**

Bài giảng

HÓA ĐẠI CƯƠNG 2

(LÝ THUYẾT CÁC QUÁ TRÌNH HOÁ HỌC)

ĐÀ NẴNG - 2011

MỤC LỤC

Chương 1 Cơ sở nhiệt động lực học

1.1.Một số khái niệm cơ bản.....	1
1.2.Công dẫn nở của khí.....	2
1.3.Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học và một số đại lượng nhiệt động.....	3
1.4.Hiệu ứng nhiệt của quá trình hoá học, nhiệt hoá học.....	7
1.5.Nguyên lý 2, 3 của nhiệt động học.....	12
Bài tập.....	23

Chương 2 Cân bằng hoá học, cân bằng pha

2.1.Khái niệm về cân bằng hoá học.....	26
2.2.Hằng số cân bằng.....	26
2.3.Phương pháp xác định hằng số cân bằng.....	28
2.4.Quan hệ giữa biến thiên thế đẳng nhiệt, đẳng áp và hằng số cân bằng.....	28
2.5.Các yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng hoá học. Nguyên lý Le Châtelier.....	29
2.6.Cân bằng pha.....	30
Bài tập.....	34

Chương 3 Động hoá học

3.1.Một số khái niệm.....	35
3.2.Ảnh hưởng của nồng độ các chất đến tốc độ phản ứng.....	36
3.3.Xác định hằng số tốc độ và bậc phản ứng.....	37
3.4.Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng.....	39
3.5.Thuyết va chạm hoạt động và thuyết phức chất hoạt động.....	41
3.6.Ảnh hưởng của chất xúc tác đến tốc độ phản ứng.....	42
3.7.Phản ứng dây chuyền.....	44
3.8.Phản ứng quang hoá.....	45
Bài tập.....	46

Chương 4 Dung dịch

4.1.Khái niệm về dung dịch.....	49
4.2.Sự hình thành các loại dung dịch.....	50
4.3.Sự hoà tan.....	51
4.4.Tính chất của dung dịch loãng không điện ly, không bay hơi.....	52
4.5.Dung dịch chất điện ly.....	55
4.6.Axit, bazơ.....	59
4.7.Dung dịch đậm.....	63

Simpopdf Merge and Split Unregistered Version - <http://www.simpopdf.com>

4.8.Sự thủy phân.....	64
4.9.Phản ứng trung hoà.....	65
4.10.Dung dịch chất điện ly ít tan.....	66
4.11.Sự tạo phức trong dung dịch.....	67
4.12.Dung dịch keo.....	68
Bài tập.....	70
Chương 5 Phản ứng oxy hoá khử. Phản ứng hoá học và dòng điện	
5.1.Phản ứng oxy hoá khử.....	72
5.2.Thế điện cực.....	75
5.3.Các quá trình điện hoá.....	81
5.4.Ăn mòn kim loại, các phương pháp chống ăn mòn kim loại.....	87
5.5.Một số nguồn điện hoá thông dụng : pin, accu.....	87
Bài tập.....	89
Tài liệu tham khảo.....	92

CHƯƠNG 1

CƠ SỞ CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC

Đây là chương khởi đầu của học phần lý thuyết các quá trình hóa học.

Quá trình hóa học là gì ? Là sự chuyển hóa từ chất này sang chất khác. Và lý thuyết giữa các quá trình là cơ sở để dự đoán sự chuyển hóa đó. Tức là phải trả lời được các vấn đề :

1. Khi trộn lẫn 2 hay nhiều chất xác định, thì giữa chúng có xảy ra phản ứng hay không ? Nếu xảy ra thì xảy ra theo chiều hướng nào và điều kiện để phản ứng xảy ra.

2. Xảy ra đến mức độ nào ? Và yếu tố nào tác dụng lên chừng mực đó.

3. Nếu phản ứng xảy ra thì khi nào xảy ra ? Những yếu tố nào ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng ?

Khi trả lời được 3 câu hỏi này, ta có thể điều khiển được phản ứng, tìm được điều kiện tối ưu để thực hiện phản ứng - nhằm đạt hiệu quả cao nhất.

Hai câu hỏi đầu (câu 1 và 2) là đối tượng của nhiệt động học hóa học, còn câu thứ ba chính là đối tượng của động hoá học.

Trong chương này, chúng ta phải trả lời được câu hỏi thứ nhất.

1.1.MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN :

1.1.1.Hệ nhiệt động (gọi tắt là hệ) :

Là một vật hoặc nhóm vật đang được đem ra nghiên cứu về phương diện vật chất và năng lượng. Phần còn lại của hệ là môi trường ngoài. Vậy:

Hệ + môi trường ngoài = vũ trụ

Thí dụ : Một ống nghiệm chứa dung dịch HCl tác dụng với Zn là hệ và môi trường ngoài là phần còn lại của hệ kể cả ống nghiệm.

Phụ thuộc vào sự trao đổi với môi trường ngoài còn có :

- Hệ mở (hở) : là hệ có thể trao đổi với môi trường ngoài cả về chất và năng lượng. Như thí dụ về ống nghiệm chứa HCl và Zn ở trên là hệ mở : Hệ trao đổi chất (H_2) và năng lượng (nhiệt) với môi trường ngoài.

- Hệ kín : là hệ chỉ có thể trao đổi năng lượng với môi trường ngoài mà không trao đổi chất. Thí dụ : là các phản ứng xảy ra trong bình kín.

- Hệ cô lập là hệ không trao đổi cả năng lượng và vật chất với môi trường ngoài. Vũ trụ là một hệ cô lập.

1.1.2.Trạng thái, thông số trạng thái:

Mỗi hệ có một trạng thái xác định nhờ các thông số (biến số) được xác định - gọi là thông số trạng thái. Các thông số đó có thể là khối lượng vật (khối lượng Zn ở thí dụ trên), có thể là áp suất, thể tích, thành phần của hệ, nhiệt độ...

Thí dụ như khí lý tưởng để xác định trạng thái của hệ ta cần biết một số thông số như p, V, n, T nhưng chỉ cần 3 trong số 4 thông số ta có thể biết được thông số thứ 4 nhờ phương trình trạng thái khí.

Một hệ được gọi là cân bằng nhiệt động học khi hệ không trao đổi với bất cứ gì với môi trường bên ngoài và những biến số trạng thái chỉ có một giá trị duy nhất ở mọi thời điểm và không phụ thuộc vào thời gian

1.1.3.Biến đổi (còn gọi là quá trình) : Biến đổi là sự thay đổi trạng thái nhiệt động của hệ. Biến đổi được xác định khi chỉ biết trạng thái đầu và trạng thái cuối. Đường biến đổi chỉ được xác định khi biết được trạng thái đầu, trạng thái cuối và cả các trạng thái trung gian mà hệ trải qua.

- *Biến đổi hở* : Là biến đổi mà trạng thái đầu và trạng thái cuối khác nhau.

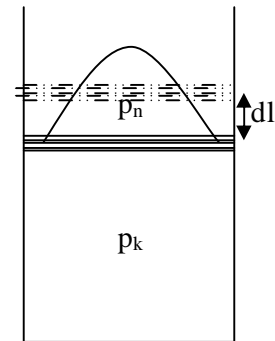
- **Biến đổi kín** : Khi trạng thái đầu và cuối giống nhau - còn gọi là một chu trình.
- **Biến đổi đẳng tích** ($dV = 0$) : Biến đổi thực hiện trong điều kiện thể tích không đổi.
- **Biến đổi đẳng áp** ($dp = 0$) : Biến đổi thực hiện trong điều kiện áp suất không đổi.
- **Biến đổi đẳng nhiệt** ($dT = 0$) : Biến đổi thực hiện trong điều kiện nhiệt độ không đổi.
- **Biến đổi đoạn nhiệt** ($dQ = 0$) : Biến đổi thực hiện trong điều kiện nhiệt lượng không đổi.

- **Biến đổi thuận nghịch** : Là biến đổi mà các trạng thái trung gian mà hệ trải qua được xem là cân bằng (xảy ra theo hai chiều ngược nhau). Muốn vậy các trạng thái trung gian phải xảy ra vô cùng chậm. Muốn biết được biến đổi có thuận nghịch hay không ta xem biến đổi ngược lại có thể xảy ra được hay không khi thay đổi rất ít điều kiện thực nghiệm. Ví dụ như sự chuyển pha là biến đổi thuận nghịch

Còn biến đổi bất thuận nghịch là biến đổi không thể xảy ra khi chỉ thay đổi các thông số trạng thái một lượng vô cùng nhỏ - ta gọi biến đổi bất thuận nghịch là quá trình tự diễn biến hay còn gọi là quá trình tự xảy ra. Thí dụ : Sự rơi tự do là bất thuận nghịch...

1.2. CÔNG GIẢN NỖ CỦA KHÍ :

Giả sử ta có hệ bên : Trong một xy lanh chứa khí (lý tưởng) được chặn bởi một piston (xem lực ma sát giữa piston và xy lanh bằng không) và chịu tác dụng của một lực bên ngoài F . Khi khí giãn nở (nhờ cung cấp nhiệt chẳng hạn) đưa piston lên một đoạn vô cùng nhỏ dl thì hệ sẽ sinh ra một nguyên tố công $\partial A = -Fdl$ (dấu (-) do hệ phóng thích công). Với F là lực bên ngoài tác dụng lên piston. Mà $p_n = \frac{F}{S}$.



Với p_n : áp suất bên ngoài ; s : tiết diện của piston. Thế $F = p_n s$ vào biểu thức trên $\Rightarrow \partial A = -p_n s dl = -p_n dV$

Khi hệ biến đổi từ trạng thái đầu (V_1) sang trạng thái cuối (V_2) thì :

$$A = \int_1^2 \partial A = \int_1^2 -p_n dV \quad (1)$$

- Nếu sự biến đổi là bất thuận nghịch : lúc ấy $p_n \neq p_k$ và thường $p_n = p_{kq} = \text{const}$ thì công dẫn nở là công bất thuận nghịch :

$$A_{b\text{tn}} = -p_{kq} \int_1^2 dV = -p_{kq} (V_2 - V_1) \text{ hay } A_{b\text{tn}} = -p_{kq} \Delta V \quad (2)$$

Với p_{kq} là áp suất khí quyển.

- Nếu sự biến đổi là thuận nghịch thì áp suất của khí nằm trong xy lanh ở mọi lúc đều không khác với áp suất bên ngoài p_n . Tức $p_n = p_{khí}$. Và nếu xem khí là lý tưởng thì

$$p_{khí} = \frac{nRT}{V}. \text{ Từ đó : } A_{\text{tn}} = \int_1^2 \partial A = \int_1^2 -p_{khí} dV = \int_1^2 -nRT \frac{dV}{V}$$

$$\text{Nếu biến đổi đẳng nhiệt (} dT=0 \text{)} \Rightarrow A_{\text{tn}} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3)$$

Từ (2) và (3) ta thấy khi có cùng trạng thái đầu và cuối : $A_{\text{t/n}} \neq A_{\text{b\text{tn}}}$ và luôn luôn có A_{tn} là cực đại.

Như vậy ta cũng thấy công không phải là hàm trạng thái vì nó không những phụ thuộc vào trạng thái đầu, trạng thái cuối mà còn phụ thuộc vào quá trình biến đổi nữa. (Nếu công là hàm trạng thái thì công chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối mà ở đây ta thấy với biến đổi thuận nghịch và bất thuận nghịch thì công A đã khác nhau)

1.3. NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC VÀ MỘT SỐ ĐẠI LƯỢNG NHIỆT ĐỘNG :

1.3.1. Nguyên lý 1 và nội năng :

Nguyên lý 1 chính là định luật bảo toàn năng lượng, nó có nhiều cách phát biểu:

“Năng lượng không thể tự sinh ra và cũng không thể tự biến mất”. Một cách phát biểu khác: “Năng lượng của một hệ cô lập luôn được bảo toàn”.

Thí dụ : Nếu hệ mở hay kín thì khi năng lượng của hệ bị mất một lượng là E thì môi trường ngoài sẽ nhận được E đó dưới dạng nào đó như nhiệt, công,...

Để công thức hóa nguyên lý 1, ta có thể phát biểu : Có một hệ biến đổi từ trạng thái đầu (1) sang trạng thái cuối (2) theo nhiều đường biến đổi a, b, c, d... và nếu gọi nhiệt (nhiệt lượng) và công trao đổi với môi trường ngoài trong mỗi đường biến đổi là $Q_a, A_a, Q_b, A_b, \dots, Q_i, A_i$. Thì Q_i, A_i thay đổi phụ thuộc vào đường biến đổi, nhưng tổng đại số $Q_i + A_i$ luôn luôn là một hằng số.

$$Q_i + A_i = Q_a + A_a = \dots = \text{hằng số.}$$

Hằng số đó là ΔU : được gọi là biến thiên nội năng của hệ

$$\text{Vậy } \Delta U = Q + A \quad (4) \quad \text{Hoặc viết dưới dạng vi phân : } \boxed{dU = \partial Q + \partial A} \quad (5)$$

Nội năng là gì ? Là năng lượng bên trong của hệ - đó là những năng lượng nào ?

Ta biết năng lượng của hệ có 3 phần :

- Động năng : Sự chuyển động của cả hệ, thông thường trong phản ứng hóa học thì hệ đứng yên.

- Thế năng : Năng lượng của hệ do trường ngoài và thông thường trong phản ứng hóa học thì trường ngoài cũng không đổi.

- Nội năng : Như vậy nội năng là năng lượng toàn phần trừ động năng và thế năng của cả hệ. Nó chính là năng lượng do sự chuyển động của phân tử, nguyên tử, electron, hạt nhân (các chuyển động tịnh tiến, quay) và thế năng tương tác (lực hút, đẩy) của các phân tử, nguyên tử... trong hệ.

Thông thường ta không khảo sát đến nội năng U mà ta chỉ cần biết đến biến thiên nội năng ΔU của hệ.

Để hiểu rõ hơn biểu thức (4) ta có thể đưa ra một thí dụ :

Giả sử ta có một hệ kín chứa khí lý tưởng trong một xy lanh có piston chặn, lúc ấy nội năng của hệ là U_1 . Bây giờ nếu ta cung cấp một nhiệt lượng Q vào thì hệ sẽ nhận lượng nhiệt này để nội năng biến đổi từ $U_1 \rightarrow U_2$ và phóng thích một công A nâng piston lên. Và vì theo nguyên lý 1, năng lượng được bảo toàn, do đó: $Q = U_2 - U_1 - A$.

$$\Rightarrow Q = \Delta U - A = \Delta U + \int_1^2 p dV$$

Nếu biến đổi là đẳng tích thì $dV = 0$, lúc ấy : $Q_V = \Delta U$

Vậy biến thiên nội năng chính là nhiệt của phản ứng trong điều kiện đẳng tích. Đây chính là ý nghĩa thực tế của nội năng.

Lưu ý :

- Nguyên lý 1 giúp chúng ta tính ΔU , chứ không phải tính U , và hầu như ta không cần thiết biết đến U , Vì vậy người ta quen dùng thuật ngữ nội năng để chỉ biến thiên nội năng.

- Nếu hệ thực hiện một biến đổi kín, tức trạng thái đầu và cuối giống nhau thì $U_1 = U_2 \Rightarrow \Delta U = 0$. Vậy $Q = -A$. Khi hệ nhận nhiệt sẽ phóng thích công và hệ phát nhiệt sẽ thu công. Đó cũng là một cách phát biểu của nguyên lý 1- chính là cách phát biểu ngay từ đầu.

Ta cần nhớ lại quy ước dấu :

- Khi hệ thu nhiệt thì $Q > 0$ sẽ phóng thích công $A < 0$

- Khi hệ toả nhiệt thì $Q < 0$ sẽ nhận công $A > 0$

1.3.2. Entalpi :

$$\text{Từ nguyên lý 1 : } Q = \Delta U - A = \Delta U + \int_1^2 p dV$$

$$\text{Nếu biến đổi là đẳng áp (dp = 0) } \Rightarrow Q_p = \Delta U + p \int_1^2 dV$$

$$\Rightarrow Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \Rightarrow Q_p = (U + pV)_2 - (U + pV)_1$$

Ta thấy rằng nhiệt trao đổi trong điều kiện áp suất không đổi bằng hiệu số của $(U + pV)$ ở trạng thái cuối (2) và $(U + pV)$ ở trạng thái đầu (1). Vậy $(U + pV)$ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối, vậy nó cũng là hàm trạng thái như U .

$$\text{Người ta gọi nó là entalpi, có ký hiệu : } H \Rightarrow \boxed{H = U + pV} \quad (6)$$

$$\Rightarrow Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (7)$$

Vậy biến thiên entalpi chính là nhiệt của quá trình trong điều kiện đẳng áp. Thông thường phản ứng được thực hiện trong điều kiện thông với khí quyển bên ngoài - tức ở điều kiện đẳng áp. Như thế đại lượng $Q_p = \Delta H$ được dùng hơn cả ΔU

$$\text{Lấy vi phân của (6) khi } p = \text{const} \Rightarrow dH = dU + p dV$$

$$\text{Lấy tích nhân 2 về từ trạng thái đầu (1) đến cuối (2) ta có : } \int_1^2 dH = \int_1^2 dU + \int_1^2 p dV$$

$$\text{Khi } p = \text{const} \text{ thì } \Delta H = \Delta U + p\Delta V \text{ hay viết cách khác : } Q_p = Q_v + p\Delta V \quad (8)$$

Biểu thức (8) chỉ được dùng khi $p = \text{const}$

1.3.3. Nhiệt dung :

Từ công thức : $Q = m.c(t_2 - t_1) = n.M.c \Delta T$. Với Q là nhiệt lượng trao đổi khi chất có khối lượng m , có nhiệt dung riêng c , ở nhiệt độ t_1 biến thiên lên nhiệt độ t_2 . Nhiệt dung riêng c là nhiệt lượng cần thiết để đưa 1 gam chất lên 1°C .

Đặt $M.c = C$. Với C gọi là nhiệt dung mol của chất. Vậy :

$$C = \frac{Q}{n.\Delta T}$$

Vậy nhiệt dung chính là nhiệt lượng cần thiết để đưa hệ lên 1° .

Vì đại lượng ∂Q phụ thuộc vào quá trình, nên nhiệt dung C của hệ cũng phụ thuộc vào điều kiện tiến hành quá trình.

- Trong điều kiện đẳng tích : $C_V = \left(\frac{\partial Q}{n \cdot dT} \right)_V = \frac{dU}{n \cdot dT}$

Hay : $dU = n \cdot C_V dT$. Hay $\Delta U = n \int_1^2 C_V dT$

- Trong điều kiện đẳng áp : $C_p = \left(\frac{\partial Q}{n \cdot dT} \right)_p = \frac{dH}{n \cdot dT}$

Hay : $dH = n C_p dT$ Hay $\Delta H = n \int_1^2 C_p dT$

Giữa C_p và C_V có mối liên hệ : Từ : $C_p = \frac{dH}{n \cdot dT}$ và $C_V = \frac{dU}{n \cdot dT}$

Nên $C_p - C_V = \frac{dH - dU}{n \cdot dT} = \frac{d(H - U)}{n \cdot dT} = \frac{d(pV)}{n \cdot dT}$

* Đối với chất rắn và đa số chất lỏng ở điều kiện bình thường, công giãn nở có thể xem là không đáng kể (sự giãn nở thể tích ≈ 0) $dV \approx 0$

Ở điều kiện đẳng áp : $C_p - C_V = p \frac{dV}{n \cdot dT}$

Tức đối với chất rắn hoặc chất lỏng : $C_p - C_V = 0$ hay $C_p = C_V$

Từ (8) ta cũng thấy đối với chất rắn hoặc chất lỏng : $\Delta H \approx \Delta U$

* Đối với chất khí được xem là lý tưởng thì :

$pV = RT$ (cho 1 mol), nên $C_p - C_V = \frac{d(pV)}{n \cdot dT} = \frac{d(nRT)}{n \cdot dT} = R \frac{dT}{dT}$

Vậy đối với chất khí : $C_p - C_V = R$

1.3.4. Một vài biến đổi :

1.3.4.1. Công giãn nở trong chân không :

Ta có : $A = - \int p_n dV$ Trong chân không $p_n = 0 \Rightarrow A = 0$

Vậy sự giãn nở của khí trong chân không, không cung cấp công.

1.3.4.2. Khí lý tưởng biến đổi theo chu trình :

Cũng như khí lý tưởng biến đổi đẳng nhiệt. $\Delta U = \Delta H = 0 \Rightarrow Q = -A$

1.3.4.3. Khí lý tưởng biến đổi đẳng nhiệt và thuận nghịch

Đẳng nhiệt : $dT = 0 \Rightarrow \Delta U = \Delta H = 0$ nên $Q = -A = \int_{V_1}^{V_2} p_n dV$

Thuận nghịch nên $p_n = p_{khí} = \frac{nRT}{V}$ Vì vậy : $Q = -A = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$

Và vì ở T không đổi nên $\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}$ (từ phương trình trạng thái khí)

$$\text{Nên } Q = -A = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

1.3.4.4. Khí lý tưởng biến đổi đẳng tích :

$$\text{Đẳng tích : } dV = 0 \Rightarrow A = - \int p_n dV = 0 \Rightarrow Q_v = \Delta U = \int_1^2 nC_V dT$$

1.3.4.5. Khí lý tưởng biến đổi đẳng áp :

$$\text{Lúc ấy } A = - \int p dV = -p\Delta V = -p(V_2 - V_1)$$

$$\text{hay } A = -(n_2RT_2 - n_1RT_1), \text{ nếu ngoài đẳng áp còn đẳng nhiệt thì } \Rightarrow A = -RT \Delta n \\ \Rightarrow Q_p = \Delta H = \Delta U + RT \Delta n$$

1.3.4.6. Khí lý tưởng biến đổi đoạn nhiệt và thuận nghịch.

$$\text{đoạn nhiệt } \partial Q = 0. \text{ Từ nguyên lý 1 : } \partial Q = dU - \partial A \Rightarrow dU = \partial A$$

$$\text{mà } dU = nC_V dT \text{ và } \partial A = -pdV = -nRT \frac{dV}{V}$$

$$\text{Vậy : } nC_V dT = -nRT \frac{dV}{V} \Rightarrow \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V} \frac{dV}{V}$$

$$\text{Lấy tích phân 2 vế : } \int_1^2 \frac{dT}{T} = - \int_1^2 \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = -\frac{R}{C_V} \ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{R/C_V} \quad \text{Vậy : } \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{R/C_V}$$

1.3.5. Một vài thí dụ :

Thí dụ 1 : Tính công sinh ra ở 25°C khi hòa tan 56g Fe vào dung dịch axit HCl dư:

- Trong một bình kín
- Trong một cốc thủy tinh hở

Giải :

a) Trong bình kín tức thể tích không đổi $\Rightarrow dV = 0 \Rightarrow \partial A = -pdV = 0$.

b) Trong cốc hở :

Từ phương trình phản ứng : $\text{Fe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2 \Rightarrow n_{\text{H}_2} = n_{\text{Fe}} = 56/56 = 1 \text{ (mol)}$.

Công sinh ra là do H_2 : $A = - \int p_n dV = -p\Delta V = -p_n(V_2 - V_1)$. Trong bình hở nên $p_n = 1$

atm. V_1 : thể tích khí (H_2) khi chưa phản ứng = 0

V_2 : thể tích khí sau phản ứng. Nên $A = -p_n V_2$ và nếu xem H_2 như khí lý tưởng thì :

$$A = -p_n V_2 = -nRT = -1 \cdot \frac{22,4}{273} (273 + 25) = -24,45 \text{ l.atm} = -2477,57 \text{ J}$$

Thí dụ 2 : Tính ΔU , ΔH , A , Q khi 1 mol khí lý tưởng giãn nở từ $p_1 = 1 \text{ atm}$ đến $p_2 = 0,1 \text{ atm}$ tại 27,3°C.

Giải : Khí lý tưởng giãn nở trong điều kiện nhiệt độ không đổi (tại 27,3°C) tức $dT = 0 \Rightarrow \Delta U = \Delta H = 0$.

$$\text{Từ nguyên lý 1 : } Q = \Delta U - A = -A = \int_1^2 p_n dV = \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_1^2 \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow Q = -A = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = 1 \cdot \frac{22,4}{273} (273 + 27,3) \ln \frac{1}{0,1} = 56,7357 \text{ l.atm} = 5739,15 \text{ J}$$

Thí dụ 3 : Cho 10 lít khí He ở 0°C và 10atm. Hãy xác định thể tích cuối và công do hệ thực hiện khi giãn nở tới 1atm trong 3 trường hợp sau :

- Đẳng nhiệt thuận nghịch
- Đoạn nhiệt thuận nghịch
- Đoạn nhiệt bất thuận nghịch.

Cho $C_p = 20,9 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ và C_p không phụ thuộc vào T ; $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Giải : $pV = nRT \Rightarrow n = 4,46 \text{ mol}$. Từ $C_p - C_v = R \Rightarrow C_v = 20,9 - 8,314 = 12,586$

- a) Đẳng nhiệt, thuận nghịch : Từ phương trình khí lý tưởng : $V_2 = \frac{p_1 V_1 T_2}{T_1 p_2}$.

Vì đẳng nhiệt nên $T_2 = T_1 \Rightarrow V_2 = \frac{10 \cdot 10}{1} = 100 \text{ lít}$.

$$\text{Công: } A = \int_1^2 -p.dV = \int_1^2 -\frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -4,46 \cdot 8,314 \cdot 273 \ln \frac{100}{10}$$

$$\Rightarrow A = -23309 \text{ J}$$

- b) Đoạn nhiệt thuận nghịch : đoạn nhiệt nên $\partial Q = 0 \Rightarrow Q = 0$.

Từ nguyên lý 1 $\Rightarrow A = \Delta U$ thuận nghịch : $p_k = p_n$.

Từ $A = \Delta U$ hay $\partial A = dU \Leftrightarrow -p.dV = n.C_v.dT \Leftrightarrow -nRT \frac{dV}{V} = nC_v dT \Leftrightarrow \frac{dV}{V} = -\frac{C_v}{R} \cdot \frac{dT}{T}$. Lấy tích phân 2 vế từ trạng thái (1) đến trạng thái (2) ta có :

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = -\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{C_v/R} = \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{C_v/R} \Leftrightarrow \frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{C_v/R} \Leftrightarrow \frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{p_1 V_1}{p_2 V_2} \right)^{C_v/R} \Leftrightarrow \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{R/C_v} = \frac{p_1 V_1}{p_2 V_2} \text{ mà } C_p - C_v$$

$$= R \text{ nên : } V_2 = V_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{C_p/C_v}. \text{ Thế số vào : } V_2 = 10 \left(\frac{10}{1} \right)^{3/5} = 39,75 \text{ lít.}$$

Tính công A : Lại có $\frac{p_2 V_2}{T_2} = \frac{p_1 V_1}{T_1}$. Thế số vào $\Rightarrow T_2 = 108,5 \text{ K}$.

$$\text{Mà } A = \Delta U = nC_v(T_2 - T_1) = 4,46 \cdot 12,586(108,5 - 273) = -9234 \text{ J}$$

- c) Đoạn nhiệt bất thuận nghịch : $\partial Q = 0 \Rightarrow Q = 0$. Từ nguyên lý 1 $\Rightarrow A = \Delta U$

Không thuận nghịch : $p_n \neq p_k$ và $p_n = 1 \text{ atm}$. Vậy $p_1 = 10$, $p_2 = p_n = 1 \text{ atm}$ không đổi trong cả

quá trình. $A = -\int_1^2 p_n.dV = -p_2(V_2 - V_1)$ và vì $A = \Delta U \Leftrightarrow -p_2(V_2 - V_1) = nC_v(T_2 - T_1)$.

$$\Rightarrow V_2 - V_1 = -4,46 \cdot 12,586 \left(\frac{p_2 V_2}{nR} - \frac{p_1 V_1}{nR} \right). \text{ Thế số vào } \Rightarrow V_2 = 64 \text{ lít.}$$

$$\text{Công } A = -p_2(V_2 - V_1). \text{ Thế số vào } \Rightarrow A = -54 \text{ l.atm.} = -54 \cdot 101,33 = -5471,65 \text{ J}$$

1.4.HIỆU ỨNG NHIỆT CỦA QUÁ TRÌNH HÓA HỌC, NHIỆT HÓA HỌC :

Nhiệt hóa học là khoa học nghiên cứu hiệu ứng nhiệt của các quá trình hóa học. Cơ sở cho việc nghiên cứu hiệu ứng nhiệt là sự vận dụng nguyên lý 1 của nhiệt động học.

1.4.1. Hiệu ứng nhiệt : Như phần trước, ta đã biết nhiệt phản ứng Q phụ thuộc vào đường biến đổi. Vì vậy với mỗi phản ứng nào đó nếu chỉ nói hiệu ứng nhiệt của phản ứng nào là bao nhiêu thì đó là điều vô nghĩa.

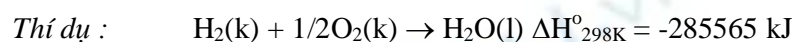
Để cho hiệu ứng nhiệt có thể có các giá trị xác định, người ta phải quy định những điều kiện tiến hành phản ứng. Những điều kiện thường chọn :

- Phản ứng tiến hành trong điều kiện thể tích hoặc áp suất không đổi ($V = \text{const}$ hoặc $p = \text{const}$)

- Hệ không thực hiện công nào khác ngoài công giãn nở đẳng áp.

- Nhiệt độ của trạng thái đầu và trạng thái cuối như nhau.

Thông thường người ta chọn điều kiện tiêu chuẩn là 1 atm và 25°C , lúc ấy hiệu ứng nhiệt được ký hiệu là : $\Delta H^\circ_{298\text{K}}$. (Hiệu ứng nhiệt đẳng tích tương ứng là $\Delta U^\circ_{298\text{K}}$). Và người ta còn ghi cả trạng thái của chất lúc phản ứng. Phương trình ghi đầy đủ những dữ kiện đó gọi là phương trình nhiệt hóa học.



Có nghĩa : 1 mol H_2 ở thể khí phản ứng vừa đủ với $1/2$ mol O_2 ở thể tích khí cho ra 1 mol H_2O ở thể lỏng ở 1 atm và 25°C toả ra một lượng nhiệt là 285565 kJ

1.4.2. Các loại hiệu ứng nhiệt :

1.4.2.1. Sinh nhiệt : (còn gọi là nhiệt sinh hay nhiệt tạo thành) *sinh nhiệt của một chất là lượng nhiệt thoát ra hay thu vào khi tạo thành 1 mol chất đó đi từ các đơn chất bền vững ở điều kiện đó.*

Nếu điều kiện đo là 1 atm và 298K thì gọi sinh nhiệt lúc ấy là *sinh nhiệt chuẩn* $\Delta H^\circ_{298\text{K}}$. Từ khái niệm nhiệt sinh ta suy ra nhiệt sinh của đơn chất bền ở điều kiện tiêu chuẩn có $\Delta H^\circ_{298\text{K}}$ (đơn chất) = 0

1.4.2.2. Huỷ nhiệt : (còn gọi là nhiệt huỷ) *huỷ nhiệt của một chất là lượng nhiệt cần thiết để phân huỷ 1 mol chất để cho ra các đơn chất bền vững ở điều kiện đó.*

Tương tự, nếu điều kiện đo qui về điều kiện tiêu chuẩn thì gọi là nhiệt huỷ chuẩn.

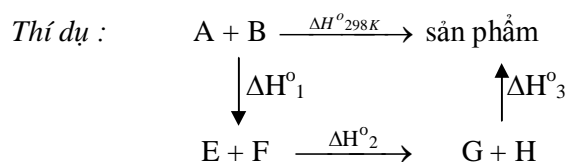
1.4.2.3. Thiêu nhiệt : (còn gọi là nhiệt cháy hay nhiệt đốt cháy) *Thiêu nhiệt của một chất là lượng nhiệt thoát ra khi đốt 1 mol chất cho ra các oxit ở trạng thái bền.*

Tương tự, nếu điều kiện đo qui về điều kiện tiêu chuẩn thì gọi là thiêu nhiệt chuẩn.

1.4.3. Định luật Hess :

Ở nhiệt độ không đổi hiệu ứng nhiệt của một phản ứng trong điều kiện đẳng áp hay đẳng tích chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối của các chất tham gia và các chất tạo thành chứ không phụ thuộc vào các giai đoạn trung gian.

Định luật này do Hess tìm ra năm 1836, nhưng theo logic có thể coi nó là hệ quả của nguyên lý 1.

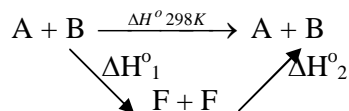


Theo Hess : $\Delta H^\circ_{298\text{K}} = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3$

Hệ quả :

a) Hiệu ứng nhiệt đẳng áp hay đẳng tích của phản ứng thuận bằng hiệu ứng nhiệt đẳng áp hay đẳng tích của phản ứng nghịch nhưng ngược dấu :

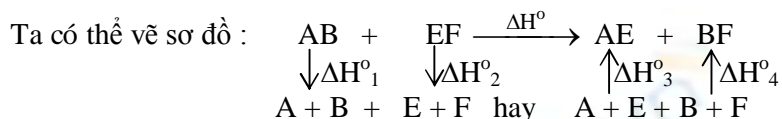
Thật vậy ta có thể vẽ sơ đồ :



Theo Hess : $\Delta H^{\circ}_{298K} = \Delta H^{\circ}_1 + \Delta H^{\circ}_2$ Để ý : $\Delta H^{\circ}_{298K} = 0$ vì hệ không đổi.

Nên $\Delta H^{\circ}_1 + \Delta H^{\circ}_2 = 0 \Rightarrow \Delta H^{\circ}_1 = -\Delta H^{\circ}_2$. Đó là điều phải chứng minh.

b) Một hệ quả khác : xét phản ứng : $AB + EF \xrightarrow{\Delta H^{\circ}} AE + BF$



Theo Hess : $\Delta H^{\circ} = \Delta H^{\circ}_1 + \Delta H^{\circ}_2 + \Delta H^{\circ}_3 + \Delta H^{\circ}_4$

Để ý : $\Delta H^{\circ}_1, \Delta H^{\circ}_2$ chính là nhiệt huỷ của AB và EF, còn ΔH°_3 và ΔH°_4 là nhiệt sinh của AE và BF

do đó : $\Delta H^{\circ}_1 = -\Delta H^{\circ}_{(AB)}$ và $\Delta H^{\circ}_2 = -\Delta H^{\circ}_{(EF)}$

Vậy : $\Delta H^{\circ} = \Delta H^{\circ}_{(AE)} + \Delta H^{\circ}_{(BF)} - (\Delta H^{\circ}_{(AB)} + \Delta H^{\circ}_{(EF)})$

Biểu thức này chính là hệ quả khác của Hess :

Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng bằng tổng nhiệt sinh của các sản phẩm trừ đi tổng nhiệt sinh của các chất ban đầu.

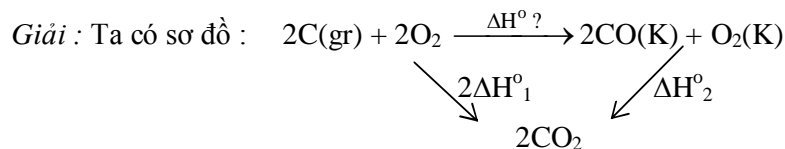
1.4.4. Xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học :

Trên cơ sở của định luật Hess và hệ quả, chúng ta có thể xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng nếu biết hiệu ứng nhiệt của một số chất liên quan.

Thí dụ 1 : Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng : $2C(\text{graphit}) + O_2(k) \rightarrow 2CO(k)$

Biết : $C(\text{gr}) + O_2(k) \rightarrow CO_2(k)$ có $\Delta H^{\circ}_1 = -393,129\text{kJ}$

Và $2CO(k) + O_2(k) \rightarrow 2CO_2(k)$ có $\Delta H^{\circ}_2 = -565,47\text{kJ}$



Theo Hess : $2\Delta H^{\circ}_1 = \Delta H^{\circ} + \Delta H^{\circ}_2 \Rightarrow \Delta H^{\circ} = 2\Delta H^{\circ}_1 - \Delta H^{\circ}_2$

$\Delta H^{\circ} = 2(-393,129) - (-565,47) = -220,788\text{kJ}$

Thí dụ 2 : Tính ΔH°_{298K} của phản ứng : $C_2H_4(k) + H_2(k) \rightarrow C_2H_6(k)$

Cho biết : $\Delta H^{\circ}_{298K}(C_2H_4) = 52,368\text{kJ/mol}$; $\Delta H^{\circ}_{298K}(C_2H_6) = -84,68\text{kJ/mol}$.

Giải : Theo hệ quả của Hess : $\Delta H^{\circ}_{298K} = \Delta H^{\circ}_{298K}(C_2H_6) - (\Delta H^{\circ}_{298K}(C_2H_4) + \Delta H^{\circ}_{298K}(H_2))$

$\Rightarrow \Delta H^{\circ}_{298K} = -84,68 - (52,3 + 0) = -136,98\text{ kJ}$

1.4.5. Năng lượng của một số quá trình :

1.4.5.1. Năng lượng liên kết :

Trong quá trình tạo thành liên kết, hệ bền hơn vì vậy nhiệt lượng được giải phóng ($\Delta H < 0$), còn khi phá vỡ liên kết ta phải cung cấp năng lượng ($\Delta H > 0$). Nếu cùng một chất và cùng điều kiện thí nghiệm, theo hệ quả của định luật Hess thì năng lượng tạo thành liên kết sẽ bằng năng lượng để phá vỡ liên kết nhưng ngược dấu. Người ta định nghĩa : *Năng lượng của một liên kết là năng lượng cần thiết để phá vỡ liên kết đó để tạo thành các nguyên tử ở thể khí.*

Dễ dàng thấy rằng : Nhiệt phân ly của một chất bằng tổng năng lượng liên kết hóa học của tất cả các liên kết trong phân tử của nó:

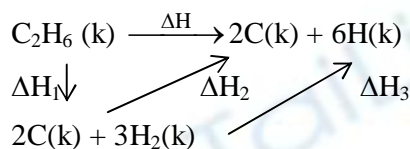
- Vì phân tử H_2 chỉ có 1 liên kết nên năng lượng liên kết chính bằng năng lượng phân ly của nó : $E_{H-H} = \Delta H_{pli} = 435,556 kJ.mol^{-1}$

- Với phân tử nhiều nguyên tử ta có năng lượng liên kết trung bình.

Thí dụ : $CH_4(k) \xrightarrow{\Delta H} C(k) + 4H(k)$. Thì năng lượng liên kết trung bình của C-H là :

$$E_{C-H} = \frac{1}{4} \Delta H \quad \text{Cách tính toán cũng dựa vào định luật Hess}$$

- Với phân tử phức tạp hơn, thí dụ như C_2H_6



Theo Hess : $\Delta H = \Delta H_1 + 2 \Delta H_2 + 3 \Delta H_3$

Với : ΔH là năng lượng phân ly của C_2H_6 ; ΔH_1 là nhiệt huỷ của $C_2H_6 = -\Delta H_{(C_2H_6)}$;

ΔH_2 là nhiệt thăng hoa của C ($r \rightarrow k$) ; ΔH_3 : Nhiệt phân ly của H_2

Trong đó : $\Delta H = E_{C-C} + 6E_{C-H}$ (với E_{C-C} và $6E_{C-H}$ là năng lượng của liên kết C-C và C-H)

1.4.5.2. Nhiệt chuyển pha : Chuyển pha là quá trình một chất biến đổi từ trạng thái này sang trạng thái khác mà không làm thay đổi chất.

Đó là các quá trình biến đổi từ trạng thái rắn sang lỏng, từ trạng thái lỏng sang rắn, từ trạng thái lỏng sang hơi, từ trạng thái hơi sang lỏng, từ trạng thái rắn sang hơi, chuyển dạng thù hình. Lượng nhiệt thoát ra hay thu vào của quá trình đó gọi là nhiệt chuyển pha. Quá trình chuyển pha thường là đẳng nhiệt.

Thí dụ : Tính nhiệt hóa hơi của H_2O . Biết :

$$\Delta H^{\circ}_{H_2O(l)} = -285,58 kJ.mol^{-1} \text{ và } \Delta H^{\circ}_{H_2O(h)} = -241,6 kJ.mol^{-1}$$

Ta có quá trình: $H_2O(l) \xrightarrow{\Delta H^{\circ}} H_2O(h)$

Theo hệ quả của Hess: $\Delta H^{\circ} = \Delta H^{\circ}_{H_2O(h)} - \Delta H^{\circ}_{H_2O(l)} = -285,58 - (-241,6) = -43,97 kJ.mol^{-1}$

1.4.5.3. Nhiệt hydrat hóa và nhiệt hòa tan :

Khi hòa tan một chất tan được vào một dung môi xác định, thường quá trình này cũng thu hoặc phát nhiệt - Lượng nhiệt này gọi là nhiệt hòa tan.

Thật ra sự hoà tan gồm 2 quá trình:

- *Quá trình vật lý* : quá trình phá vỡ mạng tinh thể để lôi kéo chất tan ra khỏi mạng (do dung môi chuyển động không ngừng, lúc ấy dung môi lôi kéo ion ra khỏi mạng bằng lực tĩnh điện. Quá trình này thường thu nhiệt : $\Delta H_1 > 0$

- *Quá trình hóa học* : Các ion được ổn định nhờ tương tác với dung môi (H_2O). Quanh một ion có nhiều phân tử dung môi và đầu âm của phân tử dung môi hướng vào ion (+) và

ngược lại đầu dương của phân tử dung môi hướng vào ion (-) : quá trình này gọi là solvat hóa (nếu dung môi là H_2O gọi là hydrat hóa). Thường quá trình này phát nhiệt : $\Delta H_2 < 0$. Vậy, nhiệt hòa tan : $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$

Vì ΔH_1 thường lớn hơn 0 và ΔH_2 thường nhỏ hơn 0 nên có quá trình hòa tan thu nhiệt, lại có quá trình hòa tan phát nhiệt do $|\Delta H_1|$ so với $|\Delta H_2|$

Sự tính toán về nhiệt hòa tan hay nhiệt hydrat hóa cũng dựa vào định luật Hess hoặc hệ quả của Hess.

Thí dụ : Xác định nhiệt hòa tan của quá trình hòa tan NaCl trong H_2O



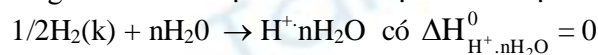
Theo Hess : $\Delta H^0 = \Delta H^0_{Na^+ \cdot mH_2O} + \Delta H^0_{Cl^- \cdot nH_2O} - \Delta H^0_{NaCl(r)}$

Tra bảng nhiệt tạo thành tiêu chuẩn của ion hydrat hóa ta có:

$$\Delta H^0_{Cl^- \cdot nH_2O} = -240,22 kJ \cdot mol^{-1} ; \Delta H^0_{Na^+ \cdot mH_2O} = -167,2 kJ \cdot mol^{-1}$$

Tra bảng nhiệt tạo thành tiêu chuẩn của chất : $\Delta H^0_{NaCl} = -412,15 kJ \cdot mol^{-1}$

Nhiệt tạo thành của các ion không thể xác định bằng thực nghiệm vì không thể tách được các ion (+) và (-) riêng rẽ được. Vì vậy nhiệt tạo thành tiêu chuẩn của ion chỉ có thể xác định bằng tính toán nhiệt hóa. Và chọn sinh nhiệt chuẩn của $H^+ \cdot nH_2O$ bằng không. Tức là :



Về sinh nhiệt tiêu chuẩn của ion hydrat hóa tương tự như định nghĩa sinh nhiệt của chất.

Sinh nhiệt tiêu chuẩn của ion hydrat hóa là lượng nhiệt phát ra (hay thu vào) để tạo thành một mol ion hydrat hóa đi từ các đơn chất ở trạng thái bền vững.

1.4.6. Sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ và áp suất :

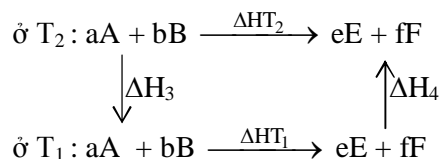
Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng phụ thuộc vào nhiệt độ, áp suất. Khi ở áp suất cao thì mới gây ra hiệu ứng nhiệt đáng kể, còn ở áp suất thường thì có thể bỏ qua.

Sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ do Kirchoff tìm ra.

Giả sử có phản ứng : $aA + bB \rightarrow eE + fF$

Vấn đề đặt ra là tính được hiệu ứng nhiệt ΔH_{T_2} ở nhiệt độ T_2 khi biết hiệu ứng nhiệt ΔH_{T_1} ở nhiệt độ T_1 của phản ứng đó.

Theo định luật Hess :



$$\text{Vậy : } \Delta H_{T_2} = \Delta H_3 + \Delta H_{T_1} + \Delta H_4$$

mà ΔH_3 và ΔH_4 là hiệu ứng nhiệt của sự biến đổi chất nguyên chất theo nhiệt độ nên :

$$\Delta H_3 = \int_{T_2}^{T_1} (aC_{pA} + bC_{pB}) dT = - \int_{T_1}^{T_2} (aC_{pA} + bC_{pB}) dT \quad \text{và} \quad \Delta H_4 = \int_{T_1}^{T_2} (eC_{pE} + fC_{pF}) dT$$

$$\text{Vậy : } \Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} (eC_{pE} + fC_{pF} - aC_{pA} - bC_{pB}) dT$$

Đặt : $eC_{pE} + fC_{pF} - aC_{pA} - bC_{pB} = \Delta C_p$ (Đề ý: $\Delta C_p = \Sigma C_p \text{ sản phẩm} - \Sigma C_p \text{ chất phản ứng}$)

Vậy :
$$\Delta H_{T2} = \Delta H_{T1} + \int_{T1}^{T2} \Delta C_p dT$$

Thí dụ : Tính ΔH^0_{1100K} của phản ứng : $\text{CaCO}_3(r) \rightarrow \text{CaO}(r) + \text{CO}_2(k)$. Biết :

Chất	$\Delta H^0_{298K} \text{ (KJ mol}^{-1}\text{)}$	$C_p^0 \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}\text{)}$
CaO(r)	-635,09	$48,83 + 4,52 \cdot 10^{-3}T + 6,53 \cdot 10^{-5}T^2$
CaCO ₃ (r)	-1206,87	$104,52 + 21,92 \cdot 10^{-3}T - 25,94 \cdot 10^{-5}T^2$
CO ₂ (k)	-393,51	$28,66 + 35,7 \cdot 10^{-3}T$

Giải : $\Delta H^0_{298K} = \Delta H^0_{298K}(\text{CaO}) + \Delta H^0_{298K}(\text{CO}_2) - \Delta H^0_{298K}(\text{CaCO}_3)$
 $= -635,09 - 393,51 - (-1206,87) = 178,27 \text{ (KJ)}$
 $\Delta C_p = 48,83 + 4,52 \cdot 10^{-3}T + 6,53 \cdot 10^{-5}T^2 + 28,66 + 35,7 \cdot 10^{-3}T - (104,52 + 21,92 \cdot 10^{-3}T - 25,94 \cdot 10^{-5}T^2)$
 $\Rightarrow \Delta C_p = -27,03 + 0,0183T - 19,42 \cdot 10^{-3}T^2$
 $\Rightarrow \int_{T1}^{T2} \Delta C_p dT = \int_{T1}^{T2} (-27,03 + 0,0183T - 19,42 \cdot 10^{-3}T^2) dT$
 $= -27,03(T_2 - T_1) + \frac{0,0183}{2}(T_2^2 - T_1^2) + 0,1942 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$. Thế $T_1 = 298$ và

$T_2 = 1100$, từ đó tính được ΔH^0_{1100K} theo Kirchoff : $\Delta H^0_{1100K} = \Delta H^0_{298K} + \int_{T1}^{T2} \Delta C_p dT$

1.5. NGUYÊN LÝ 2, 3 CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC :

Từ đầu chương ta đã đặt vấn đề : Mục tiêu của nhiệt động học là trả lời cho được 3 vấn đề :

Vấn đề thứ nhất : khi trộn 2 hay nhiều chất thì phản ứng có xảy ra hay không ? Nếu có thì xảy ra theo hướng nào ?

Nguyên lý 1 không giúp chúng ta trả lời được vấn đề này mặc dù đã một phần giúp dự đoán - đó là nhờ hiệu ứng nhiệt của phản ứng - Phản ứng phát nhiệt thì năng lượng của hệ giảm xuống và thường phản ứng xảy ra sao cho năng lượng cực tiểu. Nhưng không phải luôn luôn là như vậy. Có những quá trình thu nhiệt, quá trình ấy vẫn xảy ra ở nhiệt độ cao.

Vì vậy để đạt mục tiêu, chúng ta còn phải tìm hiểu một số vấn đề khác.

1.5.1. Nguyên lý thứ 2 :

Nguyên lý này có tính chất trừu tượng- khó tiếp thu hơn nguyên lý 1. Nguyên lý 2 có thể phát biểu dưới rất nhiều dạng phụ thuộc vào lợi ích của việc sử dụng. Những khám phá đầu tiên là do việc khảo sát sự chuyển hóa giữa nhiệt và công trong động cơ nhiệt.

1.5.1.1. Cách phát biểu của Clausius :

Nhiệt không thể tự truyền từ vật lạnh sang vật nóng hơn.

Đây là một định đề - được rút ra từ thực tiễn, đó là sự thực hiển nhiên, sờ dĩ tay ta (vật nóng) sờ vào vật lạnh gây nên cảm giác lạnh vì tay ta bị mất nhiệt cho vật lạnh, chứ không phải “nhiệt lạnh” đó truyền sang tay ta.

1.5.1.2. Cách phát biểu của Thomson :

Không thể chế tạo được một động cơ mà kết quả duy nhất là sự chuyển nhiệt thành công.

Đề ý đến từ “duy nhất”- điều đó có nghĩa để chế tạo được một động cơ nhiệt thì động cơ lấy nhiệt ở nguồn nhiệt Q_1 (có T_1), nó sẽ sinh ra một công A , đồng thời phải mất một lượng nhiệt Q_2 ($Q_2 < Q_1$) một lượng nào đó.

Hai cách phát biểu có vẻ khác nhau đó thật ra có thể suy ra từ nhau. Ta có thể chứng minh bằng phản chứng :

Giả sử có thể chế tạo ra một máy chỉ cần lấy nhiệt từ một nguồn và biến hoàn toàn thành công A (ngược với Thomson). Máy đó giả sử lấy nhiệt từ nguồn lạnh Q_2 và biến hoàn toàn thành công A , sau đó biến công A hoàn toàn thành nhiệt (điều này thì hiển nhiên) rồi nhường nhiệt này cho vật nóng. Như vậy là có thể chuyển nhiệt từ nguồn lạnh sang nguồn nóng hơn - trái với Clausius.

Trở lại với cách phát biểu của Thomson : Thomson cũng có nghĩa : *Nhiệt không thể biến hoàn toàn thành công mà không có sự đền bù* (còn gọi là sự bổ chính)

Đây cũng là cách phát biểu của nguyên lý 2. Như vậy máy lấy nhiệt ở nguồn nóng Q_1 biến thành công A đồng thời phải đền bù (sự mất đi) một lượng nhiệt Q_2 ($Q_2 < Q_1$).

Lượng nhiệt Q_2 này để làm gì?

- Để làm thay đổi trạng thái của hệ (V, p) nếu hệ thực hiện quá trình biến đổi hờ.
- Hoặc Q_2 truyền cho vật truyền nhiệt rồi mất nhiệt ra môi trường ngoài (có $T_2 < T_1$) nếu là biến đổi kín. $Q_1 = A + Q_2$

Q_2 mất trong việc làm biến đổi trạng thái hoặc cho bớt đi. Đó là điều bắt buộc trong việc biến nhiệt thành công A .

Như vậy :

Nguyên lý 1 khẳng định sự tương đương giữa công và nhiệt về mặt số lượng.

Trong khi :

Nguyên lý 2 khẳng định sự không tương đương giữa nhiệt và công về mặt chất lượng.

Tóm lại : Công có thể biến hoàn toàn thành nhiệt, nhưng nhiệt không thể biến hoàn toàn thành công mà phải mất bớt đi một phần nhiệt.

Như vậy ta có thể thấy : trong một chu trình đẳng nhiệt thuận nghịch thì công bằng không (0), còn trong một chu trình đẳng nhiệt bất thuận nghịch thì công nhỏ hơn không. Bởi vì, chu trình là biến đổi kín - thì theo nguyên lý 2 hệ muốn thực hiện công phải mất nhiệt cho môi trường ngoài - thì nhiệt độ phải thay đổi.

Khí lý tưởng nhận nhiệt ở một nguồn nào đó làm giãn nở thì như vậy nhiệt có thể biến hoàn toàn thành công không ? Được, nhưng phải đền bù bằng việc thay đổi thể tích của hệ.

1.5.2. Entropy :

1.5.2.1. Khái niệm : Từ nguyên lý 1 khi nói thì mối quan hệ giữa nhiệt và công thì xuất hiện hàm trạng thái : nội năng, entalpi. Cũng vậy, từ nguyên lý 2 khi khảo sát mối quan hệ giữa nhiệt và công, lúc ấy lại xuất hiện một hàm trạng thái khác được gọi là entropy.

- Khi hệ chịu một biến đổi thuận nghịch vô cùng bé trong đó hệ trao đổi với môi trường ngoài một nhiệt lượng ∂Q_m ở nhiệt độ T . Sự biến đổi entropy trong quá trình này là

$$dS = \frac{\partial Q_m}{T}$$

- Đối với quá trình bất thuận nghịch (tức là quá trình tự xảy ra) thì $dS > \frac{\partial Q_{bm}}{T}$

Tóm lại

$$dS \geq \frac{\partial Q}{T}$$

Khi từ trạng thái (1) sang trạng thái (2), đối với quá trình thuận nghịch :

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\partial Q_m}{T} \Rightarrow S_2 - S_1 = \Delta S = \int_1^2 \frac{\partial Q_m}{T}$$

- Tương tự đối với quá trình bất thuận nghịch : $\Delta S > \int_1^2 \frac{\partial Q_{bm}}{T}$

\Rightarrow Nếu quá trình là thuận nghịch, đẳng nhiệt : $\Delta S = \frac{Q_m}{T}$

\Rightarrow Nếu quá trình là thuận nghịch, đoạn nhiệt : $dS = \Delta S = 0$

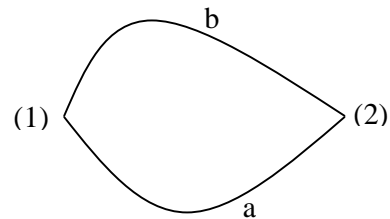
Vậy quá trình thuận nghịch, đoạn nhiệt chính là đẳng entropy

Như vậy đối với quá trình bất thuận nghịch, ta xác định chính xác ΔS của quá trình đó bằng cách nào ? (vì đối với quá trình bất thuận nghịch ta mới chỉ có : $\Delta S > \frac{\partial Q_{bm}}{T}$)

Muốn tính ΔS của quá trình bất thuận nghịch, ta hình dung một quá trình thuận nghịch có cùng trạng thái đầu và trạng thái cuối với quá trình bất thuận nghịch đó. Lúc ấy, ta có:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\partial Q_m}{T}$$

đường b : bất thuận nghịch
đường a : thuận nghịch



(Vì ΔS là hàm trạng thái nên chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối mà không phụ thuộc vào đường đi)

1.5.2.2. Tính biến thiên entropy cho một số quá trình :

a) *Quá trình thuận nghịch đẳng nhiệt* : Loại quá trình này áp dụng cho những loại chuyển pha (khi $T = \text{const}$) : bốc hơi, hoá lỏng, nóng chảy, đông đặc, thăng hoa,...

Từ $dS = \frac{\partial Q}{T}$. Lấy tích phân 2 vế trong điều kiện đẳng nhiệt ta có : $\Delta S = \frac{Q}{T}$. Tuy trường

hợp, nếu cần thế $Q = \Delta U + \int p.dV \Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta U + \int p.dV}{T}$.

Thí dụ : Tính biến thiên entropy của quá trình nóng chảy của nước đá ở 0°C và 1atm. Biết cứ 1 mol nước đá khi nóng chảy cần một lượng nhiệt là 6002,5J.

Giải : Ở điều kiện đẳng nhiệt nên $\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{6002,5}{273} = 21,987 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

b) *Sự biến thiên entropy của chất nguyên chất theo nhiệt độ :*

• *Quá trình thuận nghịch đẳng tích :*

Đẳng tích : $dV = 0 \Rightarrow A = 0 \Rightarrow Q_V = \Delta U$.

Nên $dS_V = \frac{\partial Q_V}{T} = \frac{dU}{T} = nC_V \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S_V = \int_{T_1}^{T_2} nC_V \frac{dT}{T}$.

Nếu C_V không phụ thuộc vào T thì : $\Delta S_T = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1}$

• *Quá trình thuận nghịch đẳng áp :*

Đẳng áp : $dp = 0 \Rightarrow Q_p = \Delta H$. Nên $dS = \frac{dH}{T} = nC_p \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_1^2 nC_p \frac{dT}{T}$.

Khi C_p không phụ thuộc vào T thì : $\Delta S_T = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$

c) *Quá trình thuận nghịch của khí lý tưởng :*

$$dS = \left(\frac{\partial Q}{T} \right)_m = \frac{dU - p.dV}{T} = \frac{dU + p.dV}{T} = \frac{nC_V dT}{T} + \frac{nRT.dV}{T} = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}.$$

Khi C_V không phụ thuộc vào $T \Rightarrow \Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_V \ln \frac{T_2}{T_1}$.

Cũng từ biểu thức $dS = \frac{dU + p.dV}{T}$, rồi dựa vào các biểu thức trước ta cũng chứng minh được :

$$\Delta S = -nR \ln \frac{p_2}{p_1} + \int_1^2 nC_p \frac{dT}{T}$$

d) *Quá trình bất thuận nghịch :* Đối với quá trình bất thuận nghịch ta có : $dS > \frac{\partial Q_{bm}}{T}$,

nhưng biểu thức này không thể tính được entropy cụ thể. Vì vậy đối với quá trình bất thuận nghịch ta phải tìm con đường biến đổi khác sao cho đường biến đổi mới đó là thuận nghịch và tính biến thiên entropy theo đường thuận nghịch (dĩ nhiên cả 2 đường biến đổi : thuận nghịch và bất thuận nghịch đều có cùng trạng thái đầu và trạng thái cuối), vì theo định luật Hess, S là hàm trạng thái như U , H , nên S chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và cuối mà không phụ thuộc vào đường biến đổi. Trong hóa học ta thường gặp biến đổi bất thuận nghịch là quá trình chậm đông (đông đặc ở nhiệt độ thấp hơn)...

Thí dụ : Tính ΔS của quá trình kết tinh benzen trong 2 trường hợp :

- Ở nhiệt độ đông đặc $t = 5^\circ\text{C}$ (thuận nghịch)
- Ở nhiệt độ chậm đông $t = -5^\circ\text{C}$ (bất thuận nghịch).

Nếu nhiệt nóng chảy của benzen ở 5°C , 1atm là $9906,6\text{J/mol}$; $C_{p(l)} = 126,65\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
 $C_{p(r)} = 122,47\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Giải :

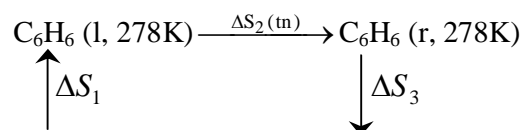
- Thuận nghịch ở 5°C , 1atm. Từ $dS = \frac{\partial Q}{T}$. Trong điều kiện đẳng nhiệt, nên

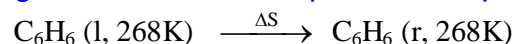
$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{-9906,6}{278} = -35,61\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

- Bất thuận nghịch : Ta hình dung nó đi qua con đường thuận nghịch gồm 3 giai đoạn :

- Giai đoạn 1 : (ΔS_1) nâng nhiệt độ từ -5°C lên 5°C vô cùng chậm (biến đổi thuận nghịch)
- Giai đoạn 2 : (ΔS_2) kết tinh ở 5°C như quá trình thuận nghịch.
- Giai đoạn 3 : (ΔS_3) hạ nhiệt độ từ 5°C xuống -5°C vô cùng chậm (biến đổi thuận

ngịch)





Theo định luật Hess : $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$.

Mà đối với các quá trình thuận nghịch đẳng áp thì : $\Delta S_p = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$

$$\text{Nên : } \Delta S_1 = 1.126,65 \ln \frac{278}{268} = 4,64 \quad \text{và} \quad \Delta S_3 = 1.122,47 \ln \frac{268}{278} = -4,47$$

$$\text{còn } \Delta S_2 = -35,61. \quad \text{Vì vậy : } \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -35,45 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

1.5.2.3. Ý nghĩa của entropy :

a) *Entropi trong hệ cô lập* : Trong tự nhiên, khi khái quát có thể xem có hai loại quá trình : quá trình tự diễn biến và quá trình không tự diễn biến.

- Quá trình tự diễn biến là quá trình tự nó xảy ra không cần có một công bên ngoài trợ lực – đó là quá trình bất thuận nghịch, thí dụ như electron chuyển động quanh hạt nhân nguyên tử, hành tinh quay quanh mặt trời (không sản ra công có ích), như nước chảy từ cao xuống thấp, sự toả nhiệt của mặt trời (sản ra công có ích) đều là quá trình tự diễn biến (còn gọi quá trình tự xảy ra).

- Quá trình không tự diễn biến : tự nó không xảy ra được nếu không có công bên ngoài trợ lực, như nâng vật từ thấp lên cao, nhiệt truyền từ lạnh sang nóng.

Trong hệ cô lập chỉ có quá trình tự diễn biến (hay tự xảy ra)

Từ khái niệm về hệ cô lập ta thấy với hệ cô lập chính là đoạn nhiệt : $Q = \partial Q = 0$.

- Nếu trong hệ cô lập diễn ra quá trình thuận nghịch thì $dS = \frac{\partial Q_m}{T} = 0$

$\Rightarrow \Delta S = 0$: Entropi của hệ cô lập không đổi.

• Nếu trong hệ cô lập diễn ra quá trình bất thuận nghịch (là quá trình tự xảy ra) thì $dS > \frac{\partial Q_{bm}}{T} \Rightarrow dS > 0 \Rightarrow \Delta S > 0$. Vậy trong hệ cô lập, với quá trình bất thuận nghịch thì entropi của hệ tăng lên. Entropi sẽ tăng mãi trong hệ cô lập để đạt đến cân bằng, lúc ấy $S = S_{\max}$. Vậy chính entropi là thước đo tính không thuận nghịch của quá trình, hay nói cách khác entropi trong hệ cô lập đặc trưng cho chiều diễn biến của quá trình.

Như vậy : *Quá trình nào trong hệ cô lập có $\Delta S > 0$ thì nó sẽ tự diễn biến cho đến khi $S = S_{\max}$ tức là đến cân bằng thì dừng lại.*

(Lưu ý rằng : hệ cô lập = hệ khảo sát + môi trường ngoài.)

Để rõ hơn ta xét thí dụ sau :

Thí dụ 1 : Xét quá trình bay hơi của n-hexan ở nhiệt độ sôi $68,7^\circ\text{C}$ và có nhiệt hoá hơi là $\Delta H = 28825,28 \text{ J.mol}^{-1}$.

Giải : Đây là quá trình đẳng nhiệt thuận nghịch, nên :

$$\Delta S = \frac{Q_p}{T} = \frac{\Delta H}{T} = \frac{28825,28}{273 + 68,7} = 84,36 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \text{ Ta thấy quá trình bay hơi của n-hexan có}$$

$\Delta S > 0$. Như vậy từ trạng thái lỏng sang trạng thái hơi thì entropi của hệ tăng.

Ta để ý rằng ΔS ở đây là của hệ đang khảo sát chứ không phải của hệ cô lập. Mà hệ cô lập = hệ khảo sát + môi trường ngoài. Vì hệ khảo sát nhận nhiệt $28825,28 \text{ J}$, do đó môi trường ngoài phải mất một lượng nhiệt : $-28825,28 \text{ J}$. Vậy môi trường ngoài (mtn) có :

$$\Delta S_{mtn} = \frac{\Delta H_{mtn}}{T} = -84,35 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \text{ Nên, biến thiên entropi chung của hệ cô lập :}$$