

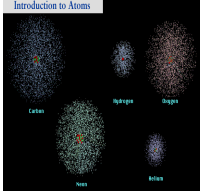
CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

Nhiệt động lực học là khoa học **nghiên cứu** các quy luật điều khiển sự biến đổi năng lượng, đặc biệt là sự **biến đổi nhiệt** năng thành các dạng năng lượng khác.

Nhiệt động lực học hoá học là khoa học suy diễn vì nội dung chủ yếu của nó dựa vào chủ yếu ba nguyên lý của nhiệt động lực học, ba trong bốn nguyên lý này có được từ sự khái quát hoá kinh nghiệm và hoạt động của con người trong nhiều thế kỷ.

Nhiệt động lực học hoá học cho phép tính năng lượng trao đổi trong quá trình phản ứng, dựa vào các thông số nhiệt động có thể **tiên đoán được chiều hướng các phản ứng**, giới hạn tự diễn biến, trong điều kiện nào **phản ứng tự xảy ra** và hiệu suất phản ứng.



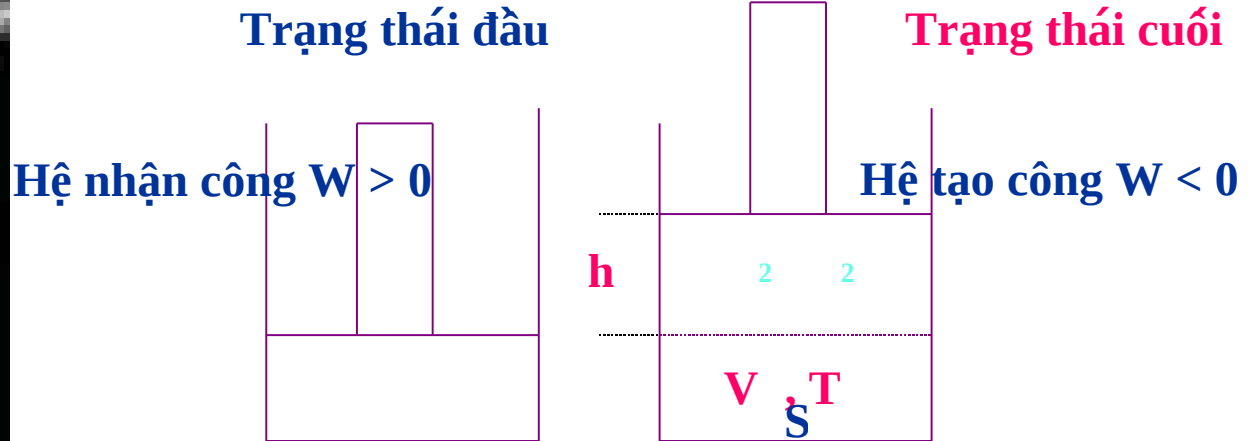
CHƯƠNG 4

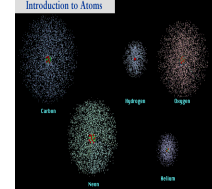
NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

4.1. Khái niệm chung

4.1.1 Hệ

Hệ là một hay nhiều vật thể thuộc vũ trụ được chọn nghiên cứu, được ngăn cách với môi trường ngoài (phần còn lại của vũ trụ) bằng ranh giới thực hoặc tưởng tượng.





CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

4.1. Khái niệm chung

4.1.1.1 Hệ cô lập

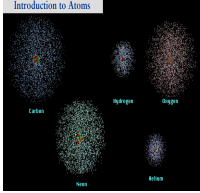
Hệ không trao đổi chất, không trao đổi năng lượng dưới dạng nhiệt và công với môi trường. Hệ có thể tích không thay đổi.

4.1.1.2 Hệ kín

Hệ không trao đổi chất, có thể trao đổi năng lượng dưới dạng nhiệt và công với môi trường. Hệ có thể tích thay đổi. Hệ phản ứng trong bình kín.

4.1.1.3 Hệ đoạn nhiệt

Hệ không trao đổi chất và nhiệt, có thể trao đổi công với môi trường.



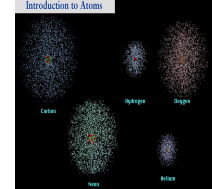
CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

4.1.1.4 Hệ hở

Hệ có thể trao đổi chất và năng lượng với môi trường.





CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

4.1.2 Trạng thái

4.1.2.1 Thông số trạng thái, biến số trạng thái

Các đại lượng vật lý như nhiệt độ, thể tích, áp suất, khối lượng riêng, ... Là các thông số trạng thái của hệ.

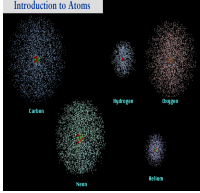
Thông số trạng thái dung độ, tỉ lệ với khối lượng. Ví dụ thể tích, khối lượng.

Thông số trạng thái cường độ thì ngược lại. Ví dụ nhiệt độ, áp suất, nồng độ.

4.1.2.2 Trạng thái (chú ý: khác trạng thái tập hợp chất: khí, lỏng, rắn)

Trạng thái của một hệ được xác định bởi tập hợp các giá trị của thông số trạng thái. Trạng thái của hệ sẽ thay đổi nếu một trong những thông số trạng thái thay đổi.

Ví dụ thanh Fe 10 cm³, ở 30 °C, 1atm. Khi nung đến 120 °C thì Fe vẫn rắn.



CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

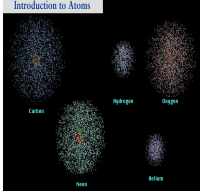
4.1.2 Trạng thái

4.1.2.3 Hàm trạng thái

Một đại lượng $F(P, V, T)$ được gọi là hàm số trạng thái của hệ nếu biến thiên của đại lượng đó chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu $F_1(P_1, V_1, T_1)$ và cuối $F_2(P_2, V_2, T_2)$ của hệ mà không phụ thuộc vào cách tiến hành thuận nghịch hay bất thuận nghịch. Ví dụ U, PV, H, S, P, V, T . vi phân $dU, d(PV), dP, dV, dT$ là những vi phân toàn phần.

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right) dy$$

$$\int_1^2 dF(x,y) = -$$



CHƯƠNG 4

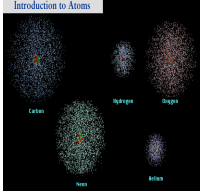
NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

4.1.2.3 Hàm trạng thái

$$\frac{d}{dy} \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y = \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y =$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x =$$



CHƯƠNG 4

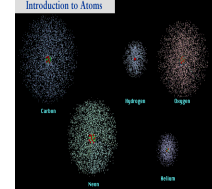
NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

4.1.2 Trạng thái

4.1.2.4 Hàm không phải là hàm trạng thái

Công cơ học W không phải là hàm trạng thái vì giá trị của W phụ thuộc cách biến đổi thuận nghịch (hệ chuyển từ TTCB này sang TTCB khác vô cùng chậm qua liên tiếp các trạng thái cân bằng, sự khác giá trị thông số trạng thái là vô cùng nhỏ) hoặc không thuận nghịch (biến đổi không thuận nghịch là quá trình không cân bằng, tự xảy ra).

≠

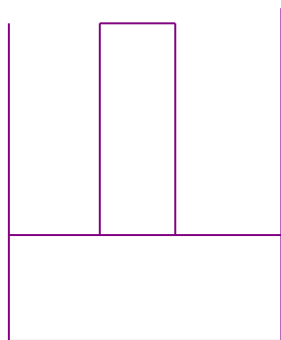


CHƯƠNG 4

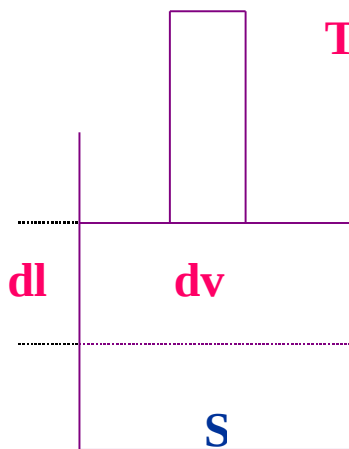
NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

4.1.2.4 Hàm không phải là hàm trạng thái

Trạng thái đầu



Trạng thái cuối

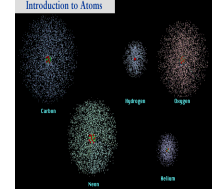


Khi hệ giãn nở một đoạn vô cùng nhỏ dl ,
hệ sinh công

$$\delta w = - F \times dl$$

Công = lực x quãng đường di chuyển

Áp suất = áp lực tác dụng trên một đơn vị diện tích



CHƯƠNG 4

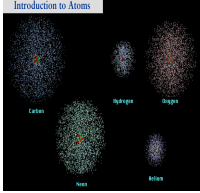
NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

4.1.2.4 Hàm không phải là hàm trạng thái

Khi hệ biến đổi hữu hạn từ trạng thái 1 sang 2.

$$W = \sum \delta w = \int_{v_1}^{v_2} \delta w = \int_{v_1}^{v_2} -P_{ng} \times dv \quad W$$

$$W = -P_{ng} \int_{v_1}^{v_2} dv = -nRT \int \frac{dv}{v} \longrightarrow = -nRT \ln \frac{v_2}{v_1}$$

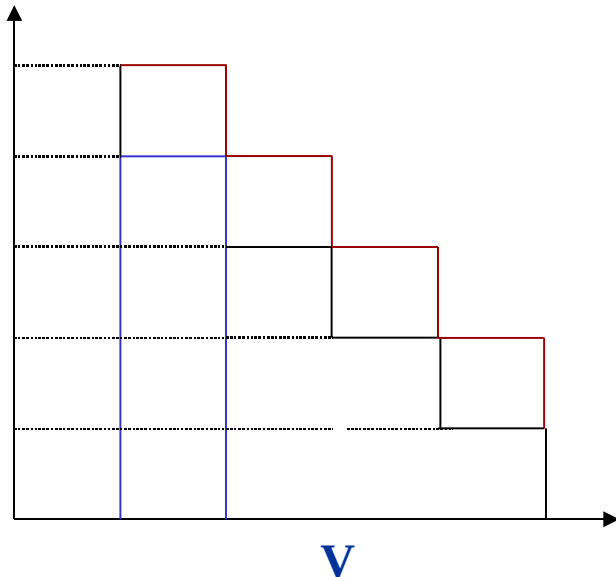


CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

4.1.2.4 Hàm không phải là hàm trạng thái

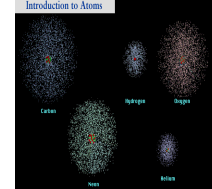
>



Khi hệ ở trạng thái 1, áp suất khí trong cylinder bằng với áp suất pistol và các vật trên pistol.

Nếu lấy bớt vật vô cùng nhỏ, thể tích tăng và áp suất giảm. Hệ sinh công do khí giãn nở.

Nếu nén khí từ trạng thái 2 về trạng thái 1 bằng cách thêm các vật vô cùng nhỏ, thì hai đường bậc thang sẽ tiến dần đến đường Hypecpol. Quá trình biến đổi



CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

4.2 Nguyên lý thứ nhất nhiệt động lực học, nội năng U, enthalpy H.

4.2.1 Nguyên lý I

Sự biến đổi nội năng của hệ bằng tổng tất cả các dạng năng lượng mà hệ trao đổi với môi trường.

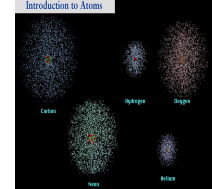
$$\Delta U = Q + W$$

Q : nhiệt

W : công

Đối với biến đổi vô cùng nhỏ.

$$dU = \delta Q + \delta W$$



CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

4.2 Nguyên lý thứ nhất nhiệt động lực học, nội năng U, enthalpy H.

4.2.1 Nguyên lý I

$$dU = \delta Q + \delta W$$

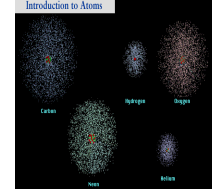
**Khí lý tưởng, U
chỉ phụ thuộc nhiệt
độ.**

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = 0$$

Đối với chu trình $\Delta U = 0$, $W = -Q$ nhiệt hệ nhận chuyển hết thành công, không thể chế tạo được động cơ vĩnh cửu loại I, cái mà sinh công liên tục không cần tiếp thu năng lượng từ bên ngoài.

Đối với hệ cô lập $W = Q = 0$, $\Delta U = 0$ hay $U_2 = U_1$ nội năng hệ cô lập được bảo toàn.

Đối với quá trình mở $\Delta U = \text{const.}$, biến thiên nội năng không phụ thuộc cách tiến hành, chỉ phụ thuộc trạng thái đầu và cuối.



CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

4.2 Nguyên lý thứ nhất nhiệt động lực học, nội năng U, enthalpy H.

4.2.2 Enthalpy H

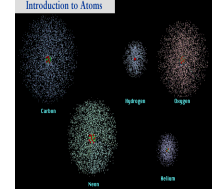
Nhiệt đẳng tích Q_v

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$\delta W = -P dV = 0 \text{ (vì } V = \text{const)}$$

$$dU = \delta Q$$

$$\Delta U = Q_v$$



CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

4.2 Nguyên lý thứ nhất nhiệt động lực học, nội năng U, enthalpy H.

4.2.2 Enthalpy H

Nhiệt đẳng áp Q_p

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$Q_p = \Delta U + P \Delta V$$

$$\delta W = -P dV$$

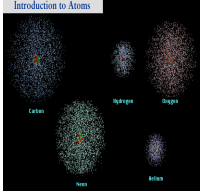
$$Q_p = (U_2 - U_1) + P (V_2 - V_1)$$

$$dU = \delta Q - P dV$$

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

$$\Delta U = Q_p - P \Delta V$$

$$Q_p = \Delta H \text{ (với } H = U + PV)$$



CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

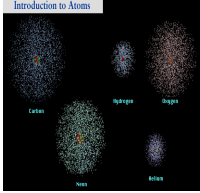
4.2 Nguyên lý thứ nhất nhiệt động lực học, nội năng U, enthalpy H.

4.2.3 Liên hệ nhiệt đẳng áp và nhiệt đẳng tích của khí lý tưởng, $P = \text{const}$, $V = \text{const}$

$$\Delta H = \Delta(U + PV)_p = \Delta U + P\Delta V$$

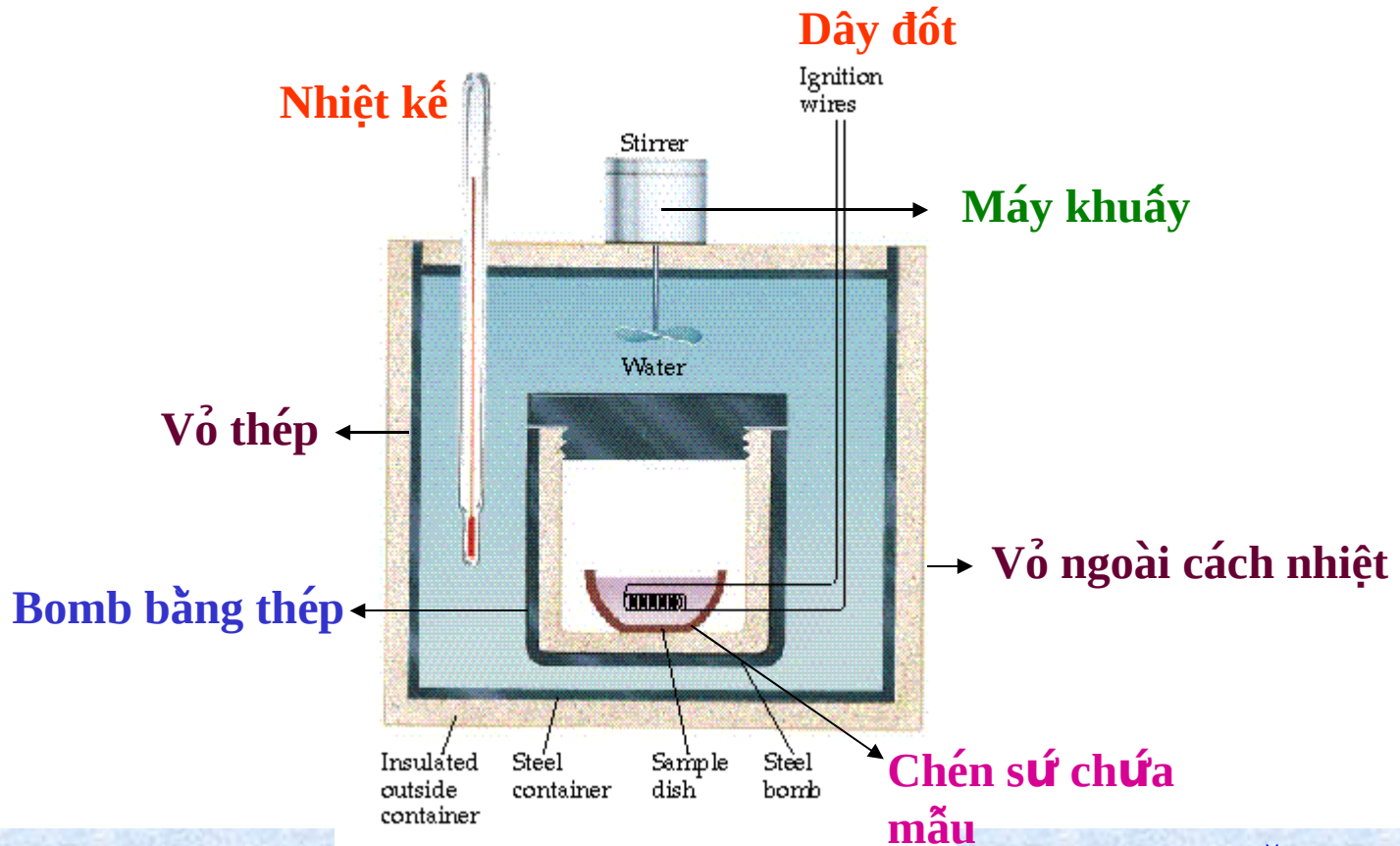
$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

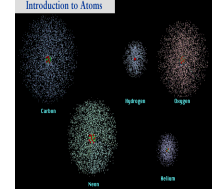
$\Delta n = \text{số mol sản phẩm khí} - \text{số mol khí tham gia phản ứng}$



CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

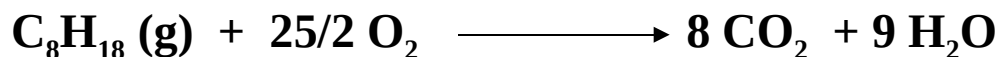




CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

Tính nhiệt cháy của octane theo phương trình, khi đốt 1 gram octane tạo ra sự tăng nhiệt độ từ 25 đến 33,20 °C, nhiệt lượng kế chứa 1200 grams nước, nhiệt dung của bomb là 837 J/K.



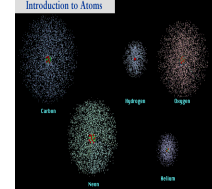
Tính nhiệt trao đổi giữa phản ứng với nước

$$Q = (4,184 \text{ J/gK}) \cdot (1200\text{g}) \cdot (8,20\text{K}) = 41170 \text{ J}$$

Tính nhiệt trao đổi giữa phản ứng với bomb

$$Q = (837 \text{ J/K}) \cdot (8,20\text{K}) = 6863 \text{ J}$$

$$Q = 48033 \text{ J nhiệt đốt cháy 1 gram là } -48 \text{ kJ}$$



CHƯƠNG 4

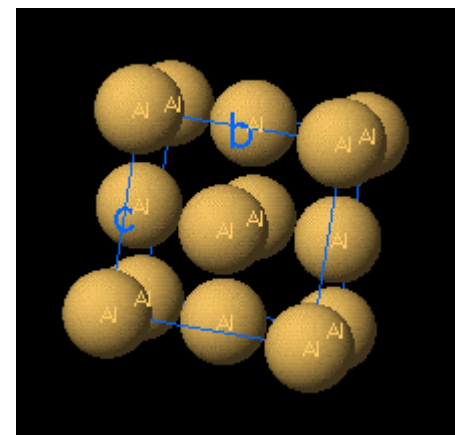
NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

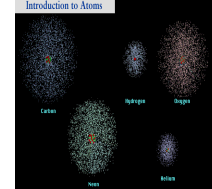
Tính nhiệt lượng thoát ra khi làm nguội miếng nhôm nặng 25 grams từ 310 °C đến 37 °C, nhiệt dung riêng của nhôm là 0,902 J/g.K.

$$Q = (0,902 \text{ J/gK}) \cdot (25\text{g}) \cdot (273\text{K}) = - 6156 \text{ J}$$



James Joule (1818 – 1889)





CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

4.2 Nguyên lý thứ nhất nhiệt động lực học, nội năng U, enthalpy H.

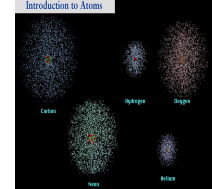
4.2.4 Nhiệt dung

Nhiệt dung là **lượng** nhiệt cần thiết để nâng nhiệt độ của hệ lên một độ.

Nhiệt dung **riêng** là **lượng** nhiệt cần thiết để nâng nhiệt độ của **1 gram** chất lên một độ.

Nhiệt dung **mol đẳng tích** là **lượng** nhiệt cần thiết để nâng nhiệt độ của **1 mol** chất lên một độ ở điều kiện **thể tích không đổi**.

Nhiệt dung **mol đẳng áp** là **lượng** nhiệt cần thiết để nâng nhiệt độ của **1 mol** chất lên một độ ở điều kiện **áp suất không đổi**.



CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

4.2 Nguyên lý thứ nhất nhiệt động lực học, nội năng U, enthalpy H.

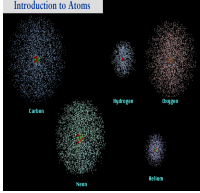
4.2.4 Nhiệt dung

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

Biết nhiệt dung mol đẳng tích và đẳng áp có thể tính được biến đổi nội năng và biến đổi enthalpy theo nhiệt độ.

$$Q_v = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

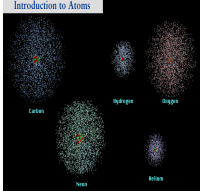


CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

4.2 Nguyên lý thứ nhất nhiệt động lực học, nội năng U, enthalpy H.

4.2.4 **Nhiệt dung**



CHƯƠNG 4

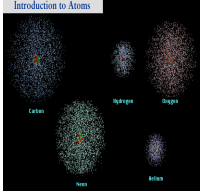
NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

4.2 Nguyên lý thứ nhất nhiệt động lực học, nội năng U, enthalpy H.

4.2.5 Định luật Kirchhoff

\int

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$



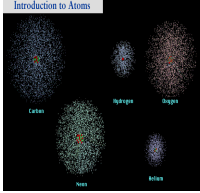
CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

Đơn vị năng lượng.

Calorie (cal) lượng nhiệt cần đun một gam nước từ 15 độ tới 16 độ .

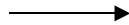
1 cal = 4,184 J

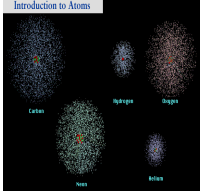


CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

Bài tập 1.



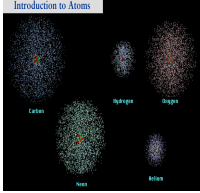


CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

Bài tập 2.

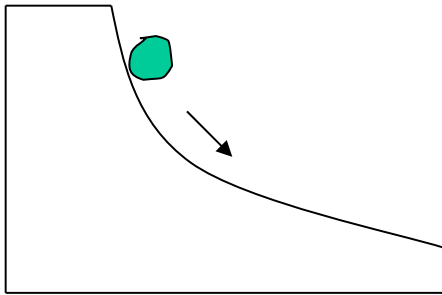




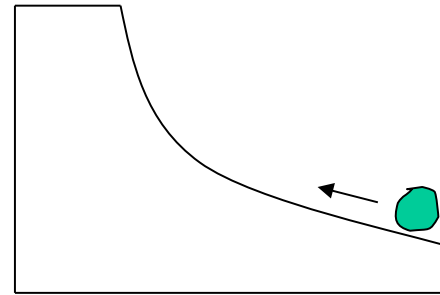
CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

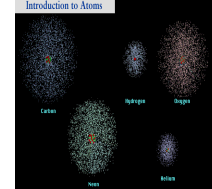
4.3 Định luật Hess và hệ quả.



Quá trình tự diễn biến



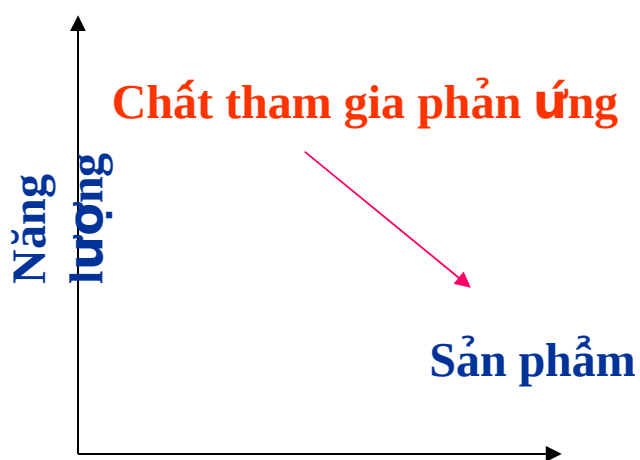
Quá trình không tự diễn biến



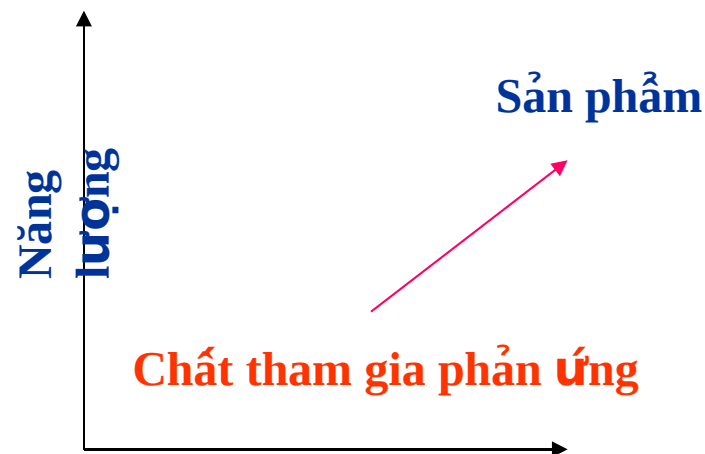
CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

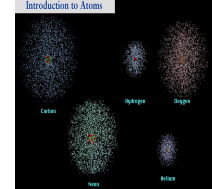
4.3 Định luật Hess và hệ quả.



Phản ứng tỏa nhiệt, năng lượng dư được giải phóng, sản phẩm bền hơn



Phản ứng thu nhiệt, cần cung cấp thêm năng lượng, sản phẩm kém bền hơn



CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

4.3 Định luật Hess và hệ quả.

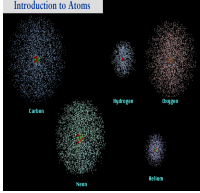
“Nếu có nhiều cách chuyển các chất ban đầu như nhau thành các sản phẩm cuối giống nhau, thì hiệu ứng nhiệt tổng cộng theo cách nào đi nữa cũng đều bằng nhau”.

Hiệu ứng nhiệt của phản ứng chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối, không phụ thuộc các giai đoạn trung gian.

Hiệu ứng nhiệt ở đây là ở áp suất không đổi và quá trình phản ứng không thuận nghịch



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

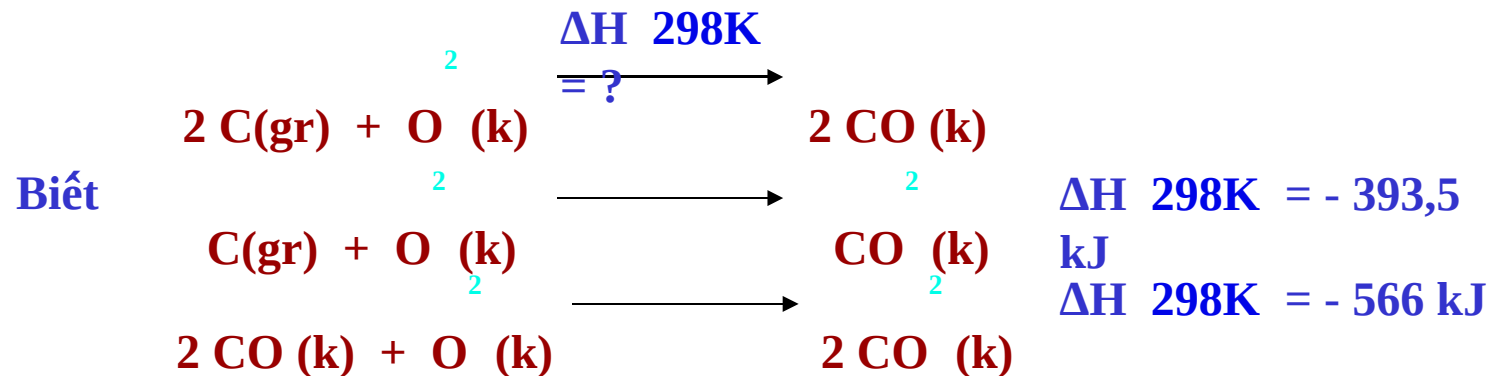


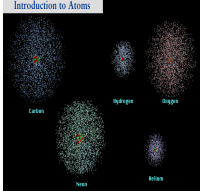
CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

4.3 Định luật Hess và hệ quả.

Ví dụ 1: tính nhiệt phản ứng của



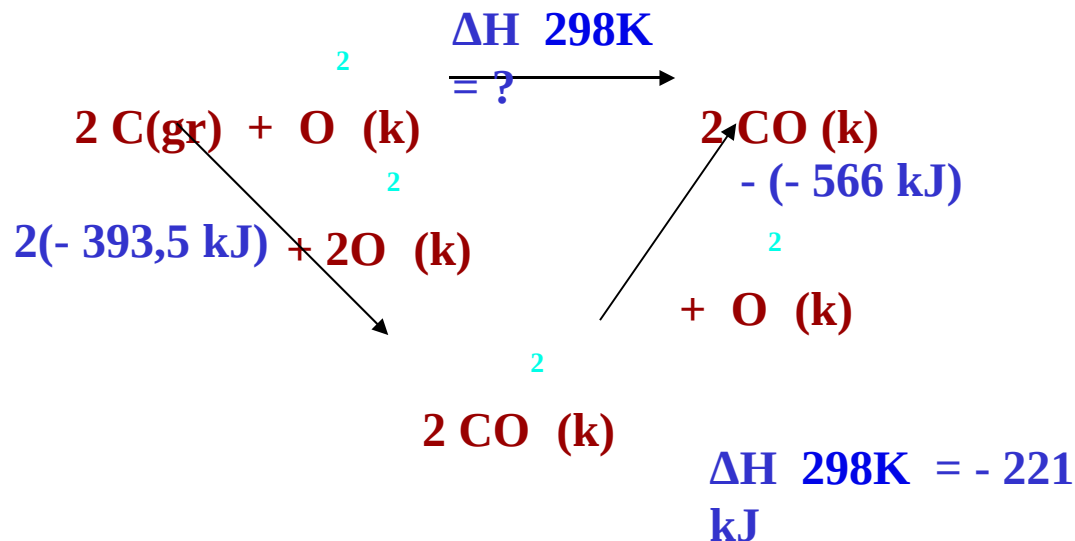


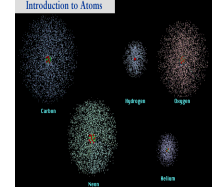
CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

4.3 Định luật Hess và hệ quả.

Cách 1: tạo chu trình



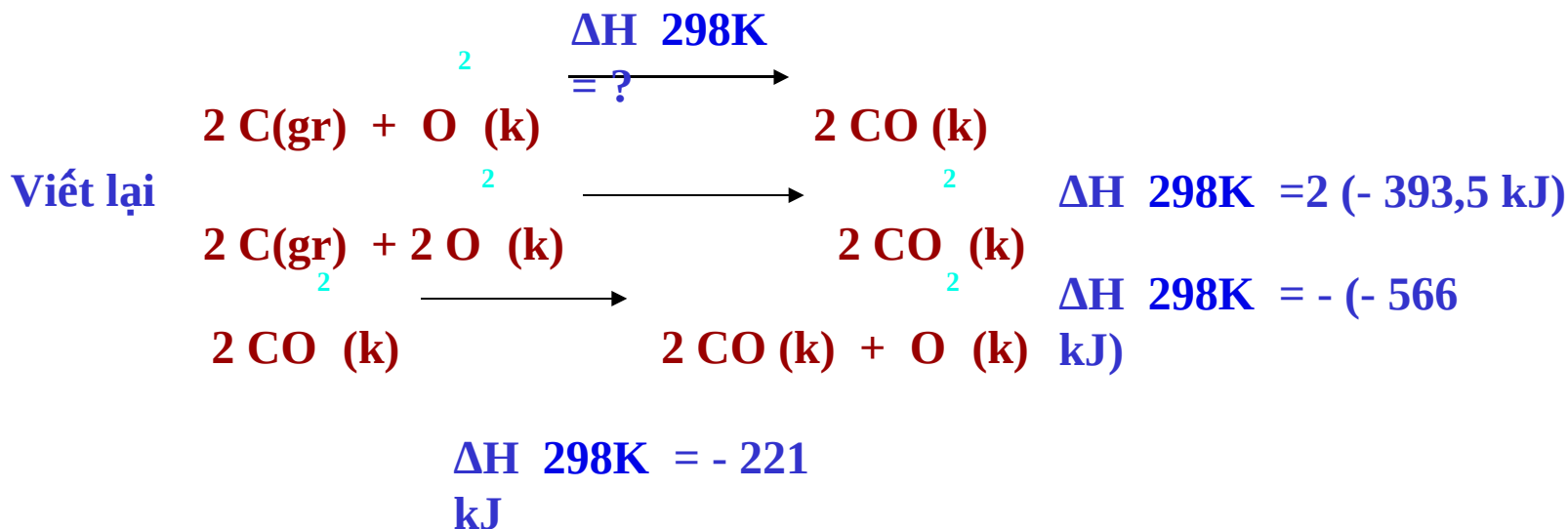


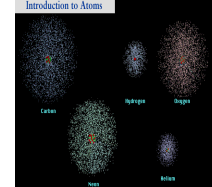
CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

4.3 Định luật Hess và hệ quả.

Cách 2: phương pháp đại số





CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

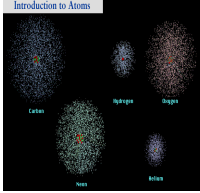
4.3 Định luật Hess và hệ quả.

Ví dụ 2: tính nhiệt phản ứng của



Biết

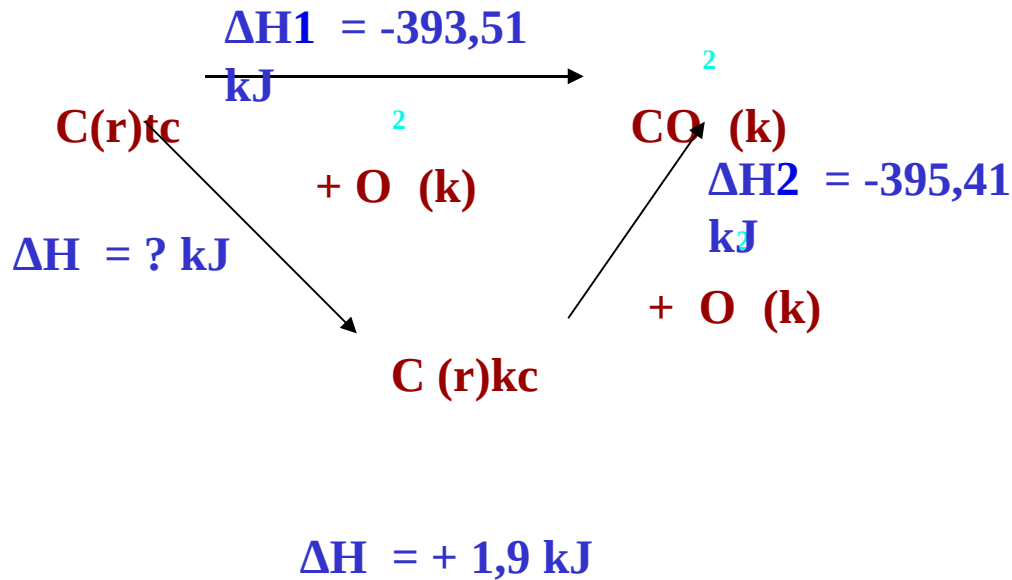


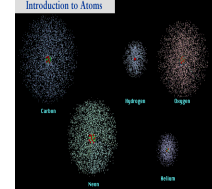


CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

4.3 Định luật Hess và hệ quả.





CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

Hệ quả 1: Hiệu ứng nhiệt phản ứng thuận = - Hiệu ứng nhiệt phản ứng nghịch

Hệ quả 2: Hiệu ứng nhiệt phản ứng = tổng nhiệt sinh các sản phẩm – tổng nhiệt sinh các chất đầu phản ứng

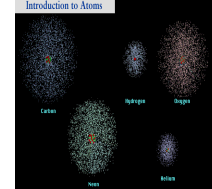
$$\Delta H = \Sigma \Delta H (\text{product}) - \Sigma \Delta H (\text{starting material})$$

Hệ quả 3: Hiệu ứng nhiệt phản ứng = tổng nhiệt cháy các chất đầu phản ứng – tổng nhiệt cháy các sản phẩm

$$\Delta H = \Sigma \Delta H (\text{starting material}) - \Sigma \Delta H (\text{product})$$

Hệ quả 4: Hiệu ứng nhiệt phản ứng = tổng năng lượng liên kết các chất đầu phản ứng – tổng năng lượng liên kết các sản phẩm

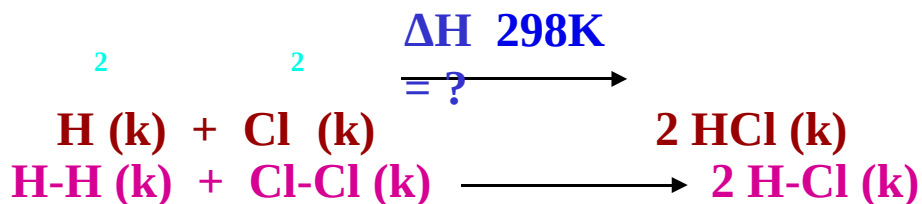
$$\Delta H = \Sigma E (\text{starting material}) - \Sigma E (\text{product})$$



CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

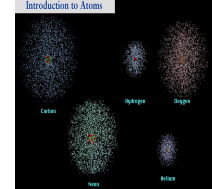
4.3 Định luật Hess và hệ quả.



$$\Delta H_{298K} = 1 \text{ mol } E_{\text{H-H}} + 1 \text{ mol } E_{\text{Cl-Cl}} - 2 \text{ mol } E_{\text{H-Cl}}$$

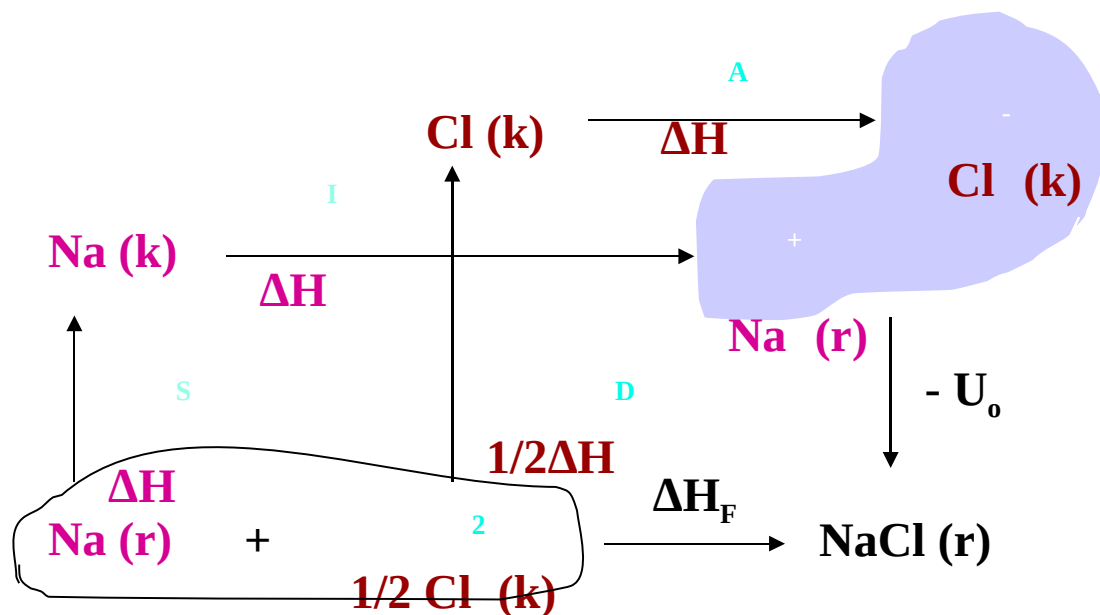
$$\Delta H_{298K} = 1 \text{ mol (436)} + 1 \text{ mol (244)} - 2 \text{ mol (432)}$$

$$\Delta H_{298K} = -184 \text{ kJ}$$



TRẠNG THÁI TẬP HỢP CHẤT

Chu trình Born - Haber



$\Delta H_S = +107,6 \text{ kJ/mol}$

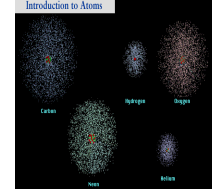
$\Delta H_D = +495,8 \text{ kJ/mol}$

$1/2\Delta H_A = +120,0 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H = -348,8 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_F = -410,7 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta H_F = \Delta H_S + \Delta H_I + 1/2\Delta H_D + \Delta H_A + (-U_0)$$



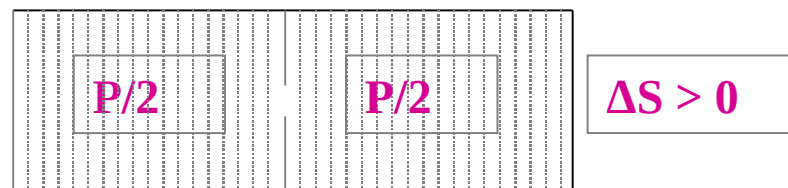
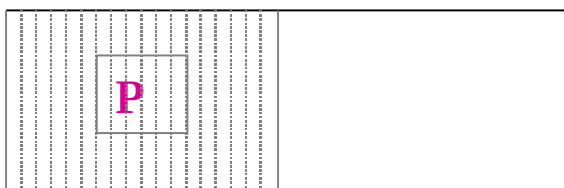
CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

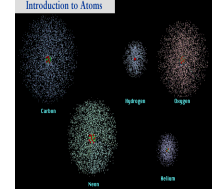
4.3 Nguyên lý thứ hai nhiệt động lực học, entropy S.

Nguyên lý I cho phép tính nhiệt của các phản ứng nhưng không cho phép tiên đoán chiều và giới hạn của quá trình.

Hai yếu tố **enthalpy H** và **entropy S** được dùng để xác định chiều diễn biến của phản ứng.



Khí lý tưởng có thể tự động giãn nở sang một bình chân không, quá trình này không làm giảm nội năng của hệ, vì U của khí lý tưởng chỉ phụ thuộc nhiệt độ.

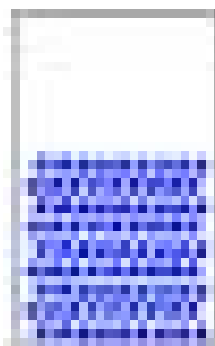


CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

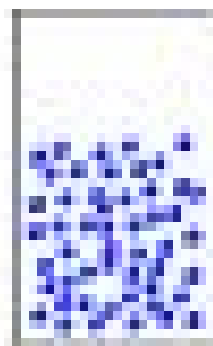
4.3 Nguyên lý thứ hai nhiệt động lực học, entropy S.

Entropy đại lượng đo lường độ mất trật tự (hỗn độn) hoặc xác suất nhiệt động học của hệ.



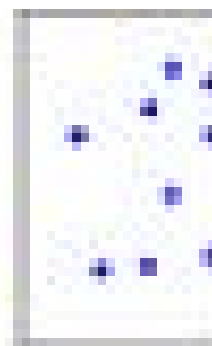
rắn

ΔS



lỏng

ΔS

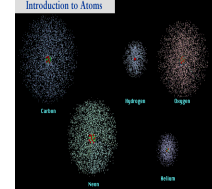


khí

ΔS

<

<



CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

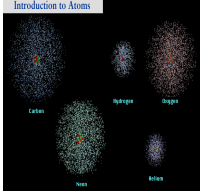
4.3 Nguyên lý thứ hai nhiệt động lực học, entropy S.

Xét hệ gồm các phân tử nước ở nhiệt độ phòng, nếu ta đốt nóng hệ thì các phân tử nước sẽ gia tăng chuyển động, gây mất trật tự (độ tự do), nếu nhiệt lượng q cung cấp cho hệ tăng lên thì sự mất trật tự sẽ tăng tỉ lệ thuận.

Tuy nhiên, nếu cùng nhiệt lượng q cung cấp cho hệ đang ở nhiệt độ cao hơn thì sự biến thiên mất trật tự sẽ ít hơn so với lúc hệ đang ở nhiệt độ thấp.

Hàm trạng thái đo mức độ mất trật tự (độ tự do) của hệ được ký hiệu là S (đọc là entropy)

$$dS = \frac{\overset{tn}{\delta Q}}{T}$$



CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

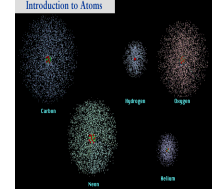
4.3 Nguyên lý thứ hai nhiệt động lực học, entropy S.

Ở nhiệt độ không đổi, với một biến đổi thuận nghịch xác định

$$\Delta S = \frac{q_{\text{T}}}{T}$$

Khi nhiệt độ thay đổi

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta q_{\text{T}}}{T}$$



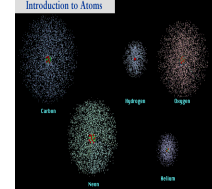
CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

4.3 Nguyên lý thứ hai nhiệt động lực học, entropy S.

Xét hệ biến đổi từ trạng thái (1) sang (2) theo hai đường biến đổi **tn** và **ktn**.

$$\begin{aligned}
 dU &= \delta Q_{tn} + \delta W_{ktn} = \delta Q_{ktn} + \delta W_{tn} \\
 W \delta W_{tn} - \delta W_{ktn} &= \delta Q_{ktn} - \delta Q_{tn} \\
 \text{Lý do} \quad \delta W_{tn} < \delta W_{ktn} & \quad \text{Nên} \quad \delta Q_{ktn} < \delta Q_{tn} \\
 \Delta S > \frac{Q_1}{T} & \quad \Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q_{ktn}}{T}
 \end{aligned}$$



CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

4.3 Nguyên lý thứ hai nhiệt động lực học, entropy S.

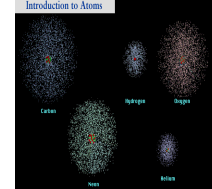
4.3.1 Nguyên lý II nhiệt động lực học

“Trong quá trình biến đổi của hệ, biến thiên entropy của hệ chỉ tùy thuộc vào trạng thái đầu và cuối và luôn lớn hơn hay bằng nhiệt lượng trao đổi của hệ chia cho nhiệt độ tuyệt đối”.

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \qquad \Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Dấu = đối với quá trình thuận nghịch (cân bằng).

Dấu > đối với quá trình không thuận nghịch (tự xảy ra).



CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

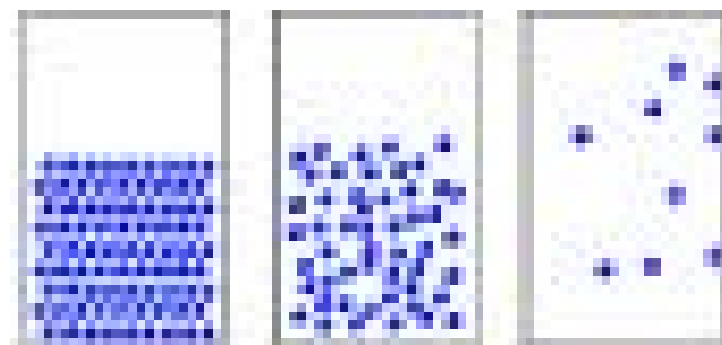
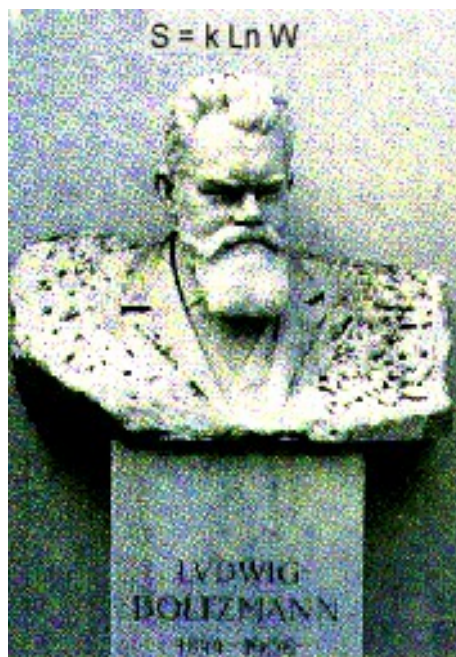
4.3 Nguyên lý thứ hai nhiệt động lực học, entropy S.

Entropy đại lượng đo lường độ mất trật tự (hỗn độn) hoặc xác suất nhiệt động học của hệ



$$S = K \cdot \ln W$$

$$K = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$



rắn

lỏng

khí

rắn

lỏng

khí

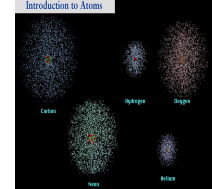
ΔS

<

ΔS

<

ΔS



CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

4.3 Nguyên lý thứ hai nhiệt động lực học, entropy S.

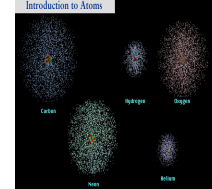
4.3.2 Ý nghĩa thống kê của entropy

Ở phân cấu tạo chất đã cho thấy ứng với mỗi trạng thái vĩ mô của hệ sẽ có một số rất lớn các trạng thái vi mô không thể phân biệt được ở quy mô vĩ mô.

“Số trạng thái vi mô ứng với một trạng thái vĩ mô (ký hiệu W) được gọi là xác suất nhiệt động của hệ”.

$$S = K \cdot \ln W$$

Entropy là độ đo mức độ mất trật tự của hệ. Một hệ cô lập có khuynh hướng tự diễn biến đến trạng thái có xác suất nhiệt động lớn nhất, nghĩa là trạng thái vĩ mô tương ứng với số trạng thái vi mô lớn nhất.



CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

4.3 Nguyên lý thứ hai nhiệt động lực học, entropy S.

4.3.3 Cách tính biến đổi entropy

Hàm số trạng thái entropy S phụ thuộc vào các biến số T, V hay P.

$S = S(T, V)$ hay $S = S(T, P)$

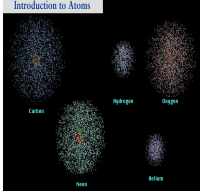
4.3.3.1 $S = S(T, V)$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU - \delta W}{T}$$

Với khí lý tưởng

$$dU = nC dT$$

$$\delta W = -PdV = -nRTdV/V$$



CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

4.3.3 Cách tính biến đổi entropy

4.3.3.1 $S = S(T, V)$

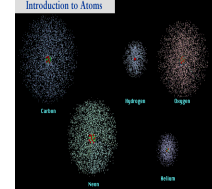
$$dS = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Với biến đổi đẳng nhiệt ($dT = 0$)

$$dS = nR \frac{dV}{V}$$

Lấy tích phân từ V_1 đến V_2

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$



CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

4.3.3 Cách tính biến đổi entropy

4.3.3.1 $S = S(T, V)$

$$dS = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Với biến đổi đẳng tích ($dV = 0$)

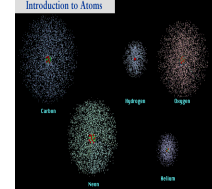
$$dS = nC_v \frac{dT}{T}$$

Lấy tích phân từ T_1 đến T_2

$$\Delta S = nC_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

C không đổi từ T_1 đến T_2

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



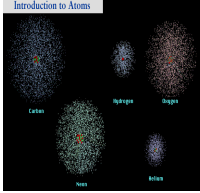
CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

4.3.3 Cách tính biến đổi entropy

4.3.3.2 $S = S(T,P)$

$$\begin{aligned}dS &= \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU - \delta W}{T} = \frac{dU - (-PdV)}{T} \\ &= \frac{dU + PdV + VdP - VdP}{T} \\ &= \frac{dU + d(PV) - VdP}{T} = \frac{d(U + PV) - VdP}{T} = \frac{dH - VdP}{T}\end{aligned}$$



CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

4.3.3 Cách tính biến đổi entropy

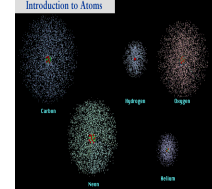
4.3.3.2 $S = S(T,P)$

$$dS = \frac{\delta Q_{Tn}}{T} = \frac{dH - VdP}{T}$$

Với khí lý tưởng

$$dH \equiv nC_p dT$$

$$dS = nC_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$



CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

4.3.3 Cách tính biến đổi entropy

4.3.3.2 $S = S(T,P)$

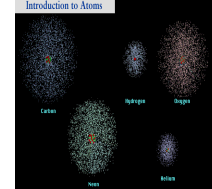
$$dS = nC_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

Với biến đổi đẳng nhiệt ($dT = 0$)

$$dS = - nR \frac{dP}{P}$$

Lấy tích phân từ P_1 đến P_2

$$\Delta S = - nR \ln \frac{P_2}{P_1}$$



CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

4.3.3 Cách tính biến đổi entropy

4.3.3.2 $S = S(T,P)$

$$dS = nC_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

Với biến đổi đẳng áp ($dP = 0$)

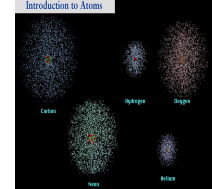
$$dS = nC_p \frac{dT}{T}$$

Lấy tích phân từ T_1 đến T_2

$$\Delta S = nC_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

C không đổi từ T_1 đến T_2

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



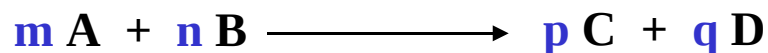
CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

4.3.3 Cách tính biến đổi entropy

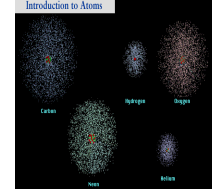
4.3.3.3 Biến đổi của biến đổi entropy theo nhiệt độ

Biết $\Delta S(T_0)$ ở nhiệt độ T_0 , tính $\Delta S(T)$ ở nhiệt độ T của một phản ứng



$$\Delta S = pS_C + qS_D - mS_A - nS_B$$

$$\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T} \right)_1 = p \left(\frac{\partial S_C}{\partial T} \right)_1 + q \left(\frac{\partial S_D}{\partial T} \right)_1 - m \left(\frac{\partial S_A}{\partial T} \right)_1 - n \left(\frac{\partial S_B}{\partial T} \right)_1$$



CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

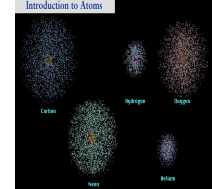
4.3.3 Cách tính biến đổi entropy

4.3.3.3 Biến đổi của biến đổi entropy theo nhiệt độ

Với biến đổi đẳng áp ($dP = 0$)

$$dS = \frac{C_p}{T} dT \longrightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_p}{T}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T} \right)_P = p \left(\frac{C_{pC}}{T} \right)_P + q \left(\frac{C_{pD}}{T} \right)_P - m \left(\frac{C_{pA}}{T} \right)_P - n \left(\frac{C_{pB}}{T} \right)_P = \frac{\Delta C_p}{T}$$



CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

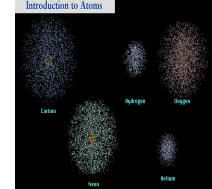
4.3.3 Cách tính biến đổi entropy

4.3.3.3 Biến đổi của biến đổi entropy theo nhiệt độ

$$\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T} \right)_P = p \left(\frac{C_{pC}}{T} \right)_P + q \left(\frac{C_{pD}}{T} \right)_P - m \left(\frac{C_{pA}}{T} \right)_P - n \left(\frac{C_{pB}}{T} \right)_P = \frac{\Delta C_p}{T}$$

$$d\Delta S = \Delta C_p \frac{dT}{T} \longrightarrow \Delta S(T)_P - \Delta S(T^0)_P = \int_{T^0}^T \Delta C_p \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S(T)_P - \Delta S(T^0)_P = \int_{T^0}^T \Delta C_p \frac{dT}{T}$$



CHƯƠNG 4

NHIỆT ĐỘNG LỰC HOÁ HỌC

4.3.3 Cách tính biến đổi entropy

4.3.3.3 Biến đổi của biến đổi entropy theo nhiệt độ

$$\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T} \right)_1 = p \left(\frac{C_{pC}}{T} \right)_1 + q \left(\frac{C_{pD}}{T} \right)_1 - m \left(\frac{C_{pA}}{T} \right)_1 - n \left(\frac{C_{pB}}{T} \right)_1 = \frac{\Delta C_p}{T}$$

$$d\Delta S = \Delta C_p \frac{dT}{T} \longrightarrow \Delta S(T)_p = \int_0^T \Delta C_p \frac{dT}{T}$$