

GIỚI THIỆU HỌC PHẦN HÓA ĐẠI CƯƠNG – VÔ CƠ

Đối tượng : Cao đẳng dược

- Số đơn vị học trình : 04 (2/2)
- Số tiết: 90 tiết
 - + Lý thuyết : 30 tiết
 - + Thực hành: 60 tiết
- Thời điểm thực hiện:

MỤC TIÊU HỌC PHẦN

1. Trình bày được những kiến thức cơ bản về Sinh luật hóa học, chuyển hóa năng lượng vật chất của các qu. tr. sinh hóa học, Các dạng hóa học, Các phản ứng, Dung dịch, Phản ứng oxi hóa khử và ứng dụng trong đời sống.
2. Trình bày được đặc điểm, vị trí, tính chất hóa học, ứng dụng của nguyên tử Oxi và Hidro và hợp chất trong Y-Dược
3. Trình bày được vị trí, đặc điểm, tính chất, vai trò và ứng dụng trong Y - Dược, Độc tính của đơn chất, hợp chất của một số nguyên tố nhóm A, nhóm B
4. Thực hiện được các quy tắc an toàn, bảo hiểm và rèn luyện được thái độ chính xác, thận trọng tỉ mỉ khi làm thí nghiệm
5. Giải thích được khả năng dẫn điện của dung dịch các chất điện li, cân bằng trong dung dịch axit yếu và bazơ yếu
6. Thực hiện được cách pha chế, xác định nồng độ dung dịch, nhận biết màu của một số chất chỉ thị màu thông dụng, xác định pH của dung dịch.
7. Khảo sát được các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng và cân bằng hóa học, phản ứng oxi hóa - khử và chiều của phản ứng oxi hóa - khử.
8. Thực hiện được một số phản ứng thể hiện tính chất của một số nguyên tố nhóm A và nhóm B, hợp chất của một số nguyên tố nhóm A và nhóm B

NỘI DUNG HỌC PHẦN

STT	Tên bài	Số tiết	Trang
Phần Lý thuyết			
1	Chương 1: Sinh luật hóa học, chuyển hóa năng lượng vật chất của các qu. tr. sinh hóa học	5	3
2	Chương 2 : Các dạng hóa học	3	17
3	Chương 3: Các phản ứng	3	26
4	Chương 4: Dung dịch	4	34
5	Chương 5: Phản ứng oxi hóa khử và ứng dụng trong đời sống	2	45
6	Chương 6: Hidro và Oxi	1	52
7	Chương 7: Kim loại phân nhóm A	4	57
8	Chương 8: Kim loại phân nhóm B	4	66
9	Chương 9: Phi kim	4	79
Phần Thực hành			
10	Bài 1: Các quy tắc phòng thí nghiệm	2	89
11	Bài 2: Pha chế dung dịch - chuẩn độ	10	91

12	Bài 3: Dung dịch điện ly – chất chỉ thị màu	6	97
13	Bài 4: Tốc độ phản ứng - Cân bằng hóa học	8	100
14	Bài 5: Phản ứng Oxi hóa – khử	4	104
15	Bài 6: Hidro	4	107
16	Bài 7: Tính chất chung của kim loại kiềm	6	110
17	Bài 8: Nhôm và các hợp chất của nhôm	6	113
18	Bài 9: Kẽm và hợp chất của Kẽm	8	116
19	Bài 10: Tính chất của Crom – Mangan và các hợp chất của chúng	6	118
	Tổng số	90	120

III. ĐÁNH GIÁ:

- Điểm kiểm tra thường xuyên: + 01 bài thi kết thúc học phần
+ 01 điểm chuyên cần
- Tính điểm: 15% điểm chuyên cần: + 85% bài thi kết thúc học phần

PHẦN LÝ THUYẾT

CHƯƠNG 1

ĐỊNH LUẬT BẢO TOÀN, CHUYỂN HÓA NĂNG LƯỢNG VÀ CHIỀU HƯỚNG DIỄN BIẾN CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HÓA HỌC.

MỤC TIÊU

1. Trình bày được nội dung nguyên lý I của nhiệt động lực học và một số ứng dụng của nguyên lý I.
2. Trình bày được nội dung nguyên lý II, định luật Nernst (nguyên lý III nhiệt động lực học) và ứng dụng
3. Trình bày được năng lượng tự do và chiều hướng diễn biến của phản ứng hóa học và ứng dụng

NỘI DUNG

1.1. Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động lực học.

1.1.1. Nội năng

Như trên đã nói, nội năng của một hệ là tổng năng lượng tồn tại bên trong của hệ. Nội năng U không xác định được chính xác, ngay cả một hệ đơn giản nhất. Tuy nhiên, trong nhiệt động lực học người ta không cần xét giá trị tuyệt đối của nội năng mà chỉ cần xác định biến thiên của nội năng ΔU trong quá trình biến đổi hệ từ trạng thái này sang trạng thái khác thông qua các đại lượng đo được như công và nhiệt.

1.1.2. Nội dung nguyên lý

Dựa vào các dữ liệu thực nghiệm người ta có thể phát biểu nguyên lý I như sau: *Đối với mọi hệ nhiệt động đều tồn tại một hàm trạng thái, được gọi là nội năng U , mà trong quá trình biến đổi hệ từ trạng thái (1) sang trạng thái (2), biến thiên nội năng ΔU bằng tổng nhiệt Q và công A trao đổi với môi trường bên ngoài.*

Điều này có thể biểu diễn bằng hệ thức sau đây:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + A \quad (1.1)$$

(đối với quá trình vô cùng nhỏ ta có: $dU = \delta Q + \delta A$)

Như vậy, nguyên lý I về thực chất là định luật bảo toàn năng lượng với sự chấp nhận nội năng là một hàm trạng thái. Từ hệ thức trên, ta thấy đối với hệ cô lập (áp dụng cho hệ vĩ mô) không có sự trao đổi vòng với môi trường bên ngoài ($Q = A = 0$) thì biến thiên nội năng $\Delta U = 0$, nghĩa là nội năng của hệ được bảo toàn.

Để minh họa cho ý nêu trên người ta thường xét hệ nhiệt động đơn giản nhất gồm một khối khí xác định đựng trong một xi lanh đóng kín bằng một pit - tông chuyển động tự do: $P_{\text{hệ}} = P_{\text{ng}} = \text{const}$, P_{ng} là áp suất bên ngoài.

Ở trạng thái I hệ có nội năng U_1 , khi cung cấp cho hệ một nhiệt lượng Q_p nhiệt độ của hệ tăng, khí giãn nở từ thể tích V_1 đến thể tích V_2 , từ đó hệ thực hiện một công $A = -P_{\text{ng}}(V_2 - V_1)$

Hệ chuyển sang trạng thái II có nội năng là U_2 , theo nguyên lý I ta có:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + A$$

1.1.3. Khái niệm entampi

1.1.3.1. Nhiệt đẳng áp, entampi

Trong sơ đồ trên, vì pit - tông chuyển động tự do nên áp suất P của hệ luôn luôn bằng áp suất khí quyển và không đổi: $P_1 = P_2 = \text{const}$. Nhiệt trao đổi trong quá trình này gọi là nhiệt đẳng áp Q_p .

Theo nguyên lý I:

$$\Delta U = Q_p + A$$

Như đã biết hệ thực hiện một công:

$$A = -P(V_2 - V_1)$$

$$\text{Vậy } \Delta U = U_2 - U_1 = Q_p - P(V_2 - V_1)$$

$$\text{do đó } Q_p = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1 = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Bằng định nghĩa người ta ký hiệu:

$$H = U + PV$$

suy ra:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1.2)$$

Đại lượng $H = U + PV$ là tổng hợp của các đại lượng trạng thái nên cũng là đại lượng trạng thái và được gọi là entampi, ứng với một trạng thái xác định, H có một giá trị xác định. Cũng như nội năng U , entampi H là hàm của các biến số trạng thái nên entampi H được gọi là hàm trạng thái. H cũng có đơn vị năng lượng.

Từ biểu thức (1.2) ta nhận thấy nhiệt đẳng áp Q_p bằng biến thiên entampi của hệ, vì vậy trong các quá trình đẳng áp người ta thường thay Q_p bằng $(\Delta H = \Delta U + P\Delta V)$.

Đối với một quá trình biến đổi vi phân (vô cùng nhỏ) ta cũng có:

$$\delta Q_p = dH$$

1.1.3.2. Nhiệt đẳng tích

Cũng từ điều minh họa trên nếu ta giữ cho pit - tông đứng yên để thể tích V không đổi ($V_1 = V_2$) thì quá trình biến đổi của hệ là quá trình biến đổi đẳng tích và nhiệt trao đổi là nhiệt đẳng tích Q_v .

Theo nguyên lý I: $\Delta U = Q_v + A$ song do $\Delta V = 0$ nên $A = 0$ từ đó nhiệt đẳng tích Q_v sẽ là:

$$Q_v = \Delta U \quad (1.3)$$

Như vậy, nhiệt đẳng tích bằng sự biến thiên nội năng của hệ. Trong trường hợp này nhiệt cung cấp hoàn toàn được sử dụng làm tăng nội năng của hệ.

Đối với quá trình biến đổi vô cùng nhỏ ta cũng có thể viết:

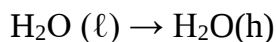
$$\delta Q_v = dU$$

Bài tập áp dụng: Biết 1 mol nước hóa hơi ở 100°C , áp suất cố định là 101325 Pa hấp thụ một lượng nhiệt là 40,58 kJ.

- Nếu thể tích mol của nước lỏng là 0,019 L ở 373 K, còn thể tích này của hơi nước là 30,605 L thì công sinh ra là bao nhiêu?

- Tính ΔU của quá trình chuyển hóa này.

Lời giải: Phản ứng hóa hơi của nước



Theo đầu bài ở 373 K $\Delta V = 30,605 - 0,019 = 30,586\text{L}$

$$A = -P\Delta V = -101325 \times 30,586 \cdot 10^{-6} = -3,1\text{kJ}$$

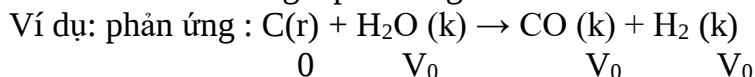
Mặt khác $\Delta U = \Delta H - P\Delta V$ thay số vào ta có:

$$\Delta U = 40,58 + 3,1 = 43,68\text{ kJ}$$

1.1.3.3. Quan hệ giữa nhiệt phản ứng đẳng tích và nhiệt phản ứng đẳng áp

Như chúng ta đã biết, công trao đổi liên quan chặt chẽ đến biến thiên thể tích của hệ. Ở quá trình đẳng tích, vì thể tích V không đổi nên công trao đổi bằng không. Còn ở quá trình đẳng áp, công (cơ học) trao đổi sẽ khác không nên có sự biến thiên thể tích của hệ. Trong các phép tính ta cần chú ý là: so với thể tích mol của các chất khí thì thể tích mol của các chất rắn và lỏng (pha ngưng tụ) rất nhỏ không đáng kể và do đó thể tích của

các chất rắn và lỏng cũng như biến thiên thể tích của chúng trong các phản ứng hóa học được coi bằng không. Vì vậy, khi xét công cơ học ta chỉ cần chú ý đến biến thiên thể tích của các chất khí tham gia phản ứng.



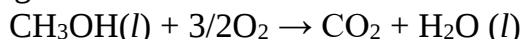
Thể tích của cacbon rắn được coi bằng không. Như vậy, đối với phản ứng này ta có:

$$\Delta V = V_2 - V_1 = (2 - 1)V_0$$

Từ biểu thức (2.2), (2.3) và phương trình $PV = nRT$ ta có thể tìm ra mối quan hệ giữa ΔU và ΔH như sau:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \text{ hay } Q_p = Q_v + \Delta nRT \quad (1.4)$$

Bài tập áp dụng: Ở 298 K và ở thể tích không đổi khi đốt cháy 1 mol rượu metylic theo phản ứng:



sẽ giải phóng ra một lượng nhiệt là 726,25 kJ. Tính ΔH của phản ứng.

Lời giải: Áp dụng công thức: $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$ cho phản ứng trên ta có:

$$\Delta H = - 726,25 + (1 - 3/2) \cdot 298,15 \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} = - 727,79 \text{ kJ/mol}$$

1.1.4 Nhiệt hóa học

1.1.4.1. Nhiệt phản ứng

Ta biết rằng nhiệt phản ứng là nhiệt trao đổi giữa hệ và môi trường xung quanh. Trong một phản ứng hóa học người ta thường nói:

“*Nhiệt lượng tỏa ra hay hấp thụ của một phản ứng hóa học được gọi là nhiệt phản ứng*”. Theo quy ước chung:

- Nếu phản ứng là thu nhiệt ta ghi dấu +;
- Nếu phản ứng là phát nhiệt (tỏa nhiệt) ta ghi dấu -.

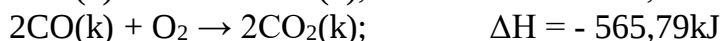
Để xác định nhiệt phản ứng người ta dùng nhiệt lượng kế. Nhiệt lượng kế được thiết kế sao cho không có sự trao đổi nhiệt với môi trường. Nó gồm một thùng lớn đựng nước, trong đó có nhúng ngập 1 bom nhiệt lượng kế, nơi thực hiện phản ứng hóa học. Trong thùng còn có nhệt kế đo sự thay đổi nhiệt độ của nước, que khuấy duy trì cân bằng nhiệt trong hệ.

Thực nghiệm cho biết với mỗi phản ứng, giá trị nhiệt lượng đo được phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác nhau như cách tiến hành đo ở trong điều kiện đẳng tích hay đẳng áp, tại nhiệt độ nào, trạng thái tập hợp của các chất là trạng thái gì...

Nếu nhiệt phản ứng đo ở điều kiện đẳng áp thì ta có *biến thiên entanpi* ΔH của hệ.

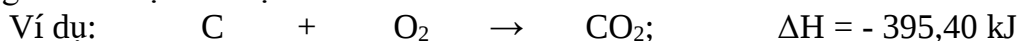
Nếu nhiệt phản ứng đo ở điều kiện đẳng tích thì ta có *biến thiên nội năng* ΔU của hệ.

Như vậy ΔH và ΔU gọi là hiệu ứng nhiệt của phản ứng.

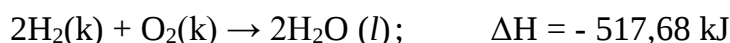
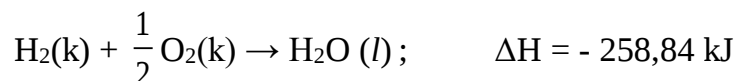


Mối liên hệ giữa ΔH và ΔU đã được chứng minh ở biểu thức (1.4).

Phương trình phản ứng có kèm theo hiệu ứng nhiệt của phản ứng được gọi là phương trình nhiệt hóa học.



Khi viết phương trình nhiệt hóa học người ta cần lưu ý tới hệ số của phương trình, ví dụ:

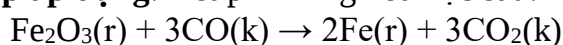


Các phản ứng hóa học thường tiến hành trong phòng thí nghiệm dưới áp suất khí quyển không đổi nên hiệu ứng nhiệt thường dùng là ΔH .

Theo quy ước quốc tế hiệu ứng nhiệt của một quá trình hóa học được đo ở trạng thái chuẩn. Trạng thái đó được giữ ở áp suất $P = 1 \text{ atm}$; $t^\circ = 25^\circ\text{C}$ hay 298 K . Hiệu ứng nhiệt ΔH trong trường hợp này được ghi là: ΔH_{298}^0 hay đơn giản hơn là ΔH° , ví dụ:



Bài tập áp dụng: Xét phản ứng hóa học sau:

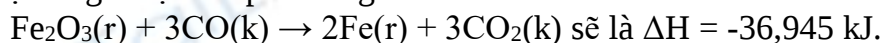


Biết rằng khi khử 53 gam Fe_2O_3 bằng CO có thoát ra 9,414 kJ nhiệt lượng trong kiện đẳng áp. Hãy tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng. Cho $\text{O} = 16$; $\text{Fe} = 56$.

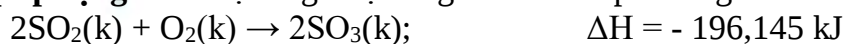
Lời giải: Khi khử 1 mol Fe_2O_3 thì nhiệt lượng phát ra là:

$$\frac{160}{53} \times 9,414 = 36,945 \text{ kJ}$$

Vậy hiệu ứng nhiệt của phản ứng:



Bài tập áp dụng: Tính hiệu ứng nhiệt đẳng tích ΔU của phản ứng sau ở 25°C .



Lời giải: Áp dụng công thức: $\Delta U = \Delta H - \Delta n \times RT$

$$\text{Giá trị } \Delta n = 2 - 3 = -1$$

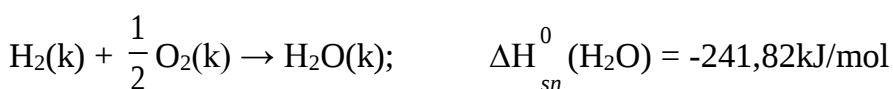
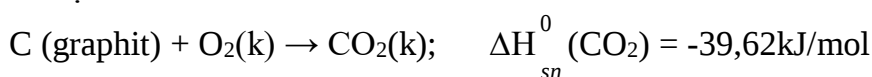
$$\text{Do đó } \Delta U = -196,145 + 1,8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = -18367 \text{ kJ}$$

1.1.4.2. Sinh nhiệt - Nhiệt phân hủy - Thiêu nhiệt

a) Sinh nhiệt

Sinh nhiệt (còn gọi là nhiệt tạo thành) của một chất là hiệu ứng của phản ứng tạo thành 1 mol chất đó từ các đơn chất. Nếu là nhiệt chuẩn thì phản ứng phải tương ứng với trạng thái chuẩn (25°C ; 1 atm).

Ví dụ:



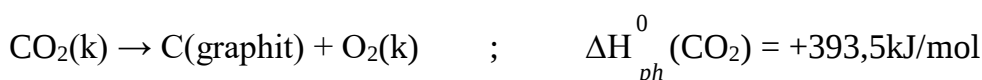
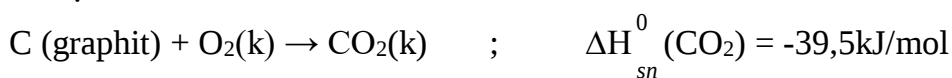
Sinh nhiệt của một số hợp chất ở điều kiện chuẩn.

Theo định nghĩa trên thì sinh nhiệt của tất cả đơn chất ở trạng thái chuẩn đều bằng không.

b) Nhiệt phân hủy.

Chúng ta điều biết phản ứng nghịch của phản ứng tạo thành được gọi là phản ứng phân hủy. Vì vậy, ta có thể hiểu hiệu ứng nhiệt của phản ứng tạo thành và phản ứng phân hủy có trị số tuyệt đối như nhau nhưng trái dấu.

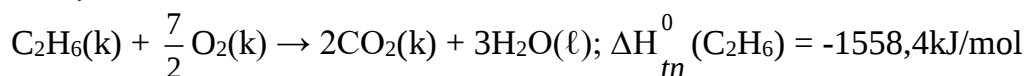
Ví dụ:



c) Thiêu nhiệt

Thiêu nhiệt (còn gọi là nhiệt đốt cháy) là hiệu ứng nhiệt của phản ứng đốt cháy 1 mol chất bằng oxi phản ứng (O₂) để tạo thành các oxit bền với hóa trị cao nhất của sản phẩm cháy bền nhất. Nếu là thiêu nhiệt chuẩn thì phản ứng tương ứng với trạng thái chuẩn (25⁰C; 1atm).

Ví dụ:



Bảng 1.1. Thiêu nhiệt (nhiệt đốt cháy) của một số chất hữu cơ (25⁰C, 1atm)

Chất	Công thức	ΔH_{tn}^0 kJ/mol
Metan (k)	CH ₄	-890,355
Etan (k)	C ₂ H ₆	-1558,400
Propan (k)	C ₃ H ₈	-2220,03
n-Butan (k)	C ₄ H ₁₀	-2878,510
Etylen (k)	C ₂ H ₄	-1410,970
Axetilen (k)	C ₂ H ₂	-1299,630
Benzen (l)	C ₆ H ₆	-3293,640
Saccarozơ (r)	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	-5643,788
Etanol (l)	C ₂ H ₅ OH	-1366,910
Axit axetic (l)	CH ₃ COOH	-871,690

1.1.4.3. Định luật Hess

Dựa vào lý thuyết nhiệt động lực học và các số liệu thực nghiệm thu được G.I.Hess đã phát minh ra định luật cơ bản của nhiệt hóa học vào năm 1840.

Định luật phát biểu như sau:

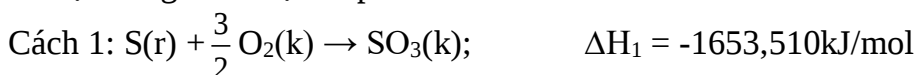
Hiệu ứng nhiệt của quá trình hóa học xảy ra ở áp suất hay thể tích không đổi phụ thuộc vào bản chất và trạng thái của các chất ban đầu và sản phẩm thu được chứ không phụ thuộc vào các giai đoạn trung gian.

Điều này cũng có thể diễn giải một cách đơn giản:

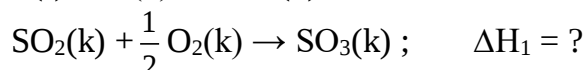
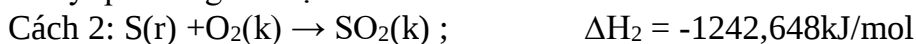
Nếu có nhiều cách để chuyển các chất ban đầu như nhau thành các sản phẩm cuối cùng giống nhau thì hiệu ứng nhiệt tổng cộng theo cách nào cũng như nhau.

Bài tập áp dụng: Phân tử SO₃ tạo thành từ S và O₂ có thể tiến hành theo hai cách khác nhau:

- Hoặc bằng cách trực tiếp



- Hay qua hai giai đoạn



Xuất phát từ các dữ kiện trên hãy tính giá trị ΔH_3 .

Lời giải:

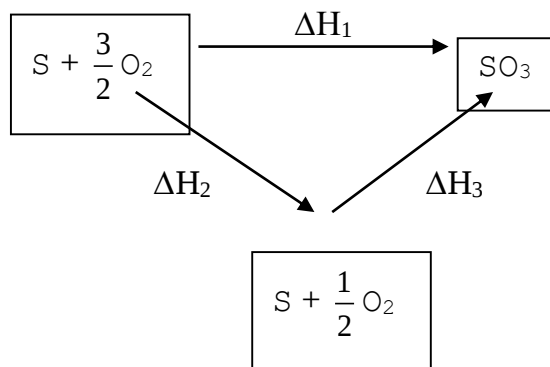
Vì 2 cách nêu trên đều xuất phát từ trạng thái đầu để đi đến trạng thái cuối như nhau nên theo định luật Hess ta có thể viết:

$$\text{Tổng cộng: } \Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\text{Từ đó suy ra: } \Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

$$\Delta H_3 = -1653,510 - (-1242,648) = -410,862\text{kJ/mol}$$

Điều này có thể minh họa theo sơ đồ sau



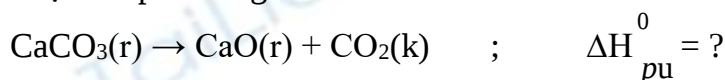
1.1.4.4. Hệ quả của định luật Hess

Từ định luật Hess chúng ta có thể rút ra các hệ quả sau:

Hệ quả 1: Hiệu ứng nhiệt một phản ứng bằng tổng sinh nhiệt (nhiệt tạo thành) của các sản phẩm trừ đi tổng sinh nhiệt của các chất đầu (có kèm theo các hệ số).

$$\Delta H = \sum \Delta H_{sn}(\text{sản phẩm}) - \sum \Delta H_{sn}(\text{chất đầu}) \quad (1.5)$$

Bài tập áp dụng. Căn cứ vào giá trị nhiệt tạo thành của CaCO_3 , CaO , CO_2 hãy tìm hiệu ứng nhiệt của phản ứng.



$$\Delta H^0(\text{kJ/mol}) - 288,5 - 151,9 - 94,1$$

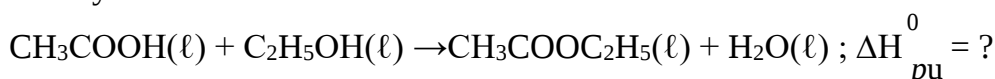
Lời giải:

$$\begin{aligned} \Delta H_{pu}^0 &= \Delta H_{sp}^0(\text{CaO}) + \Delta H_{sp}^0(\text{CO}_2) - \Delta H_{cd}^0(\text{CaCO}_3) \\ &= -151,9 - 94,1 + 288,5 \\ &= + 42,5 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Hệ quả 2: Hiệu ứng nhiệt một phản ứng bằng tổng tiêu nhiệt (nhiệt đốt cháy) của các chất đầu trừ đi tổng tiêu nhiệt của các sản phẩm (có kèm các hệ số).

$$\Delta H = \sum \Delta H_m(\text{chất đầu}) - \sum \Delta H_m(\text{sản phẩm}) \quad (1.6)$$

Bài tập áp dụng: Tìm hiệu ứng nhiệt của phản ứng este hóa sau đây khi biết nhiệt đốt cháy của các chất đã cho:



$$\Delta H_{tn}^0 \text{ (kJ/mol)} \quad -871 \quad -1367 \quad -2284$$

Lời giải: Theo hệ quả 2 của định luật Hess ta có thể tính ΔH của phản ứng trên:

$$\Delta H_{pu}^0 = -871 - 1367 + 2284 = + 46 \text{ kJ/mol}$$

1.1.4.5. Một số ứng dụng của định luật Hess

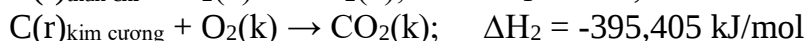
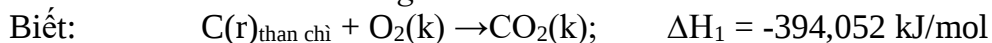
a) Xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng

Đối với những phản ứng khó hoặc không thể xác định được bằng thực nghiệm người ta thường vận dụng các hệ quả của định luật Hess.

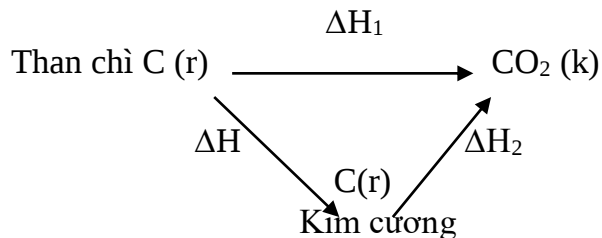
Bài tập áp dụng: Xác định hiệu ứng nhiệt của quá trình:



Than chì Kim cương



Lời giải: Các quá trình được biểu diễn như sau:

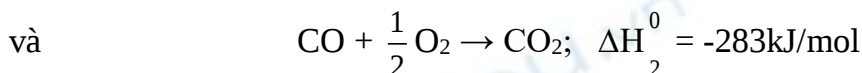
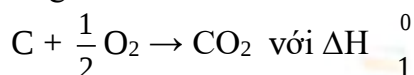


Theo định luật Hess ta có: $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$
 $= -394,052 + 395,405$
 $= 1,353 \text{ kJ/mol}$

Bài tập áp dụng:

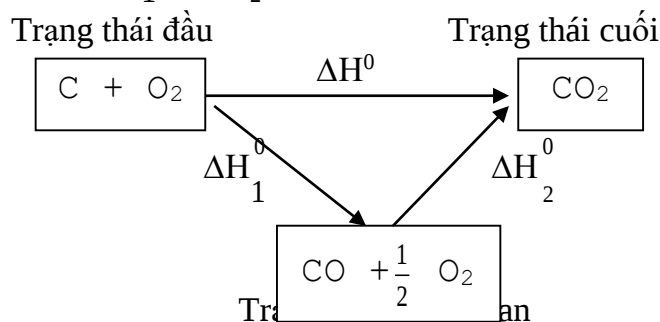
Phản ứng tạo thành CO_2 từ C và O_2 có thể tiến hành theo hai cách khác nhau:

- Hoặc là tiến hành trực tiếp: $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ với hiệu ứng nhiệt đẳng áp là $\Delta H^0 = -393 \text{ kJ/mol}$
- Hay là qua hai giai đoạn.



Tính giá trị ΔH_1^0

Lời giải: Vì hai cách đó cùng xuất phát từ trạng thái đầu và cùng đi đến trạng thái cuối giống nhau nên theo định luật Hess, hiệu ứng nhiệt trong hai con đường đó đều như nhau, nghĩa là: $\Delta H^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0$.

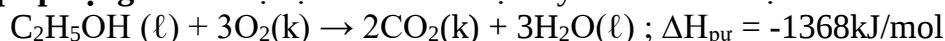


Trong ví dụ này nếu biết $\Delta H^0 = -393 \text{ kJ/mol}$ và $\Delta H_2^0 = -283 \text{ kJ/mol}$ ta dễ dàng tính được ΔH_1^0 (phản ứng này khó xác định hiệu ứng nhiệt phản ứng bằng thực nghiệm).

Vậy ta có: $\Delta H_1^0 = \Delta H^0 - \Delta H_2^0 = -393 - (-283) = -110 \text{ kJ/mol}$

b) *Xác định nhiệt tạo thành một chất*

Bài tập áp dụng: Tìm nhiệt tạo thành của rượu etylic từ các dữ kiện sau:



ΔH^0 (kJ/mol)	?	0	-394	-286
-----------------------	---	---	------	------

Lời giải: Áp dụng hệ quả 1 của định luật Hess ta có:

$$\Delta H_{\text{pur}} = 2(-394) + 3(-286) - \Delta H^0 (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -1368$$

Rút ra: $\Delta H^0 (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 2(-394) + 3(-286) - (-1368) = -278 \text{ kJ/mol}$

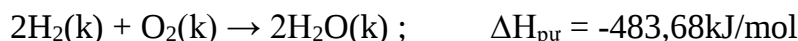
c) *Xác định năng lượng liên kết*

Hiệu ứng nhiệt phản ứng tính theo năng lượng liên kết là:

$$\Delta H_{\text{pur}} = \sum \Delta H_{\text{lk}} (\text{chất đầu}) - \sum \Delta H_{\text{lk}} (\text{sản phẩm}) \quad (1.7)$$

Bài tập áp dụng: Xác định năng lượng trung bình của các liên kết O - H trong phân tử nước, biết rằng năng lượng liên kết H - H và O = O tương ứng là -435,9 và -498,7kJ/mol, khi đốt cháy 2mol H₂ tỏa ra 483,68kJ/mol.

Lời giải:



Có thể tính hiệu ứng nhiệt phản ứng theo năng lượng liên kết:

$$\Delta H_{\text{pr}} = \sum \Delta H_{\text{lk}} (\text{chất đầu}) - \sum \Delta H_{\text{lk}} (\text{sản phẩm})$$

Vậy: $-483,68 = 2(-435,9) - 498,7 - 4\Delta H_{\text{lk}} (\text{O} - \text{H})$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{lk}} (\text{O} - \text{H}) &= \frac{1}{4} [(2 \cdot (-435,9) - 498,7 + 483,68)] \\ &= -463,545\text{kJ/mol} \end{aligned}$$

1.2. Nguyên lý II nhiệt động lực học hóa học. Chiều diễn biến của quá trình hóa học.

Từ nguyên lý I của nhiệt động lực học đã xác định được hiệu ứng của các quá trình hóa học nhưng chưa đoán nhận được chiều diễn biến của quá trình tự nhiên cũng như của các phản ứng hóa học.

1.2.1. Khái quát về nguyên lý II nhiệt động lực học

1.2.1.1. Nội dung nguyên lý II.

- Đối với mọi hệ nhiệt động đều tồn tại một hàm trạng thái được gọi là entropi S mà:

- Trong quá trình biến đổi thuận nghịch và biến đổi không thuận nghịch biến thiên entropi của hệ được xác định bằng hệ thức:

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

Nếu xét toàn bộ quá trình biến đổi của hệ từ trạng thái (1) sang trạng thái (2) thì:

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (1.8)$$

Dấu = dành cho quá trình thuận nghịch.

Dấu > dành cho quá trình không thuận nghịch.

Đối với trường hợp mà trong suốt quá trình xảy ra, nhiệt độ không đổi thì hệ thức (1.8) có dạng đơn giản sau:

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}$$

Đối với hệ cô lập vì nhiệt trao đổi bằng không nên từ các hệ thức trên ta có thể viết:

$$dS \geq 0 \text{ hay } \Delta S \geq 0 \quad (1.9)$$

Điều đó có nghĩa là đối với hệ cô lập, entropi của hệ chỉ có thể là không thay đổi hay là tăng chứ không hề giảm. Đó cũng là cách phát biểu của nguyên lý II.

Vì các quá trình tự phát, đều là các quá trình không thuận nghịch nên trong hệ cô lập này chỉ xảy ra theo chiều tăng của entropi. Khi entropi của hệ đạt giá trị cực đại nghĩa là đến khi biến thiên của entropi bằng không ($dS = 0$) thì hệ đạt trạng thái cân bằng. Trong quá trình biến đổi trạng thái của hệ, nếu có sự trao đổi nhiệt với môi trường bên ngoài thì cùng với sự biến thiên entropi của hệ có sự biến thiên entropi của môi trường bên ngoài.

Nếu gọi ΔS_T là tổng biến thiên entropi của hệ và môi trường bên ngoài thì ta có thể viết:

$$\Delta S_T = \Delta S_{\text{hệ}} + \Delta S_{\text{mtr}}$$

Nếu trong bình phản ứng hóa học, chẳng hạn được đặt trong một nhiệt lượng kế thì nhiệt lượng kế tạo thành môi trường bên ngoài của hệ hóa học. Hệ hóa học và nhiệt lượng kế tạo thành một hệ cô lập và như ta đã biết.

- Đối với quá trình thuận nghịch:

$$\Delta S_{\text{hệ}} + \Delta S_{\text{mtr}} = 0$$

- Đối với quá trình không thuận nghịch:

$$\Delta S_{\text{hệ}} + \Delta S_{\text{mtr}} > 0$$

1.2.1.2. Biến thiên entropi trong quá trình thay đổi trạng thái vật lý của một chất nguyên chất

Trong quá trình thay đổi trạng thái vật lý (rắn - lỏng; lỏng - hơi, biến đổi qua lại giữa các dạng thù hình) của các chất nguyên chất tại nhiệt độ không thay đổi, nhiệt động lực học đã chỉ rằng:

Nếu quá trình thuận nghịch xảy ra ở áp suất không đổi thì nhiệt trao đổi $Q_p = \Delta H$.

$$\text{Từ đó ta có: } \Delta H = \frac{\Delta H}{T} \quad (1.10)$$

Bài tập áp dụng: Xác định biến thiên entropi ΔS trong quá trình hóa hơi một mol nước ở 373K (nhiệt hóa hơi của một mol nước ở 373 K tại áp suất $P_0 = 1\text{atm}$, là $Q_p = \Delta H = 40,7\text{kJ/mol}$).

Lời giải: Từ hệ thức (1.10) ta có:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{40,7 \cdot 10^3}{373} = 109 \text{ J / mol.K}$$

1.2.1.3. Biến thiên entropi của một chất khi nhiệt độ thay đổi

Quá trình này thường xảy ra ở điều kiện áp suất không đổi nên ta có thể viết:

$$\delta Q = dH = nC_p dT$$

(n = số mol chất, C_p là nhiệt dung mol của một chất cần xét)

$$dS = \frac{dH}{T} = \frac{nC_p dT}{T} \rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_p dT}{T} \quad (1.11)$$

Nếu áp suất được coi là không đổi thì ΔS được tính theo công thức đơn giản hơn.

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (1.12)$$

Nếu quá trình xảy ra ở điều kiện đẳng tích thì ta cũng có các công thức tương tự. Trường hợp C_v thay đổi theo nhiệt độ.

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} nC_v \frac{dT}{T} \quad (1.13)$$

Trường hợp C_v được xem là không đổi thì ΔS sẽ xác định theo công thức sau:

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (1.14)$$

Bài tập áp dụng: Xác định biến thiên entropi của 1 mol nước khi đun nóng từ 273 K (0°C) lên 373 K (100°C). Chi nhiệt dung của nước không đổi $C_p = 75,3\text{J/mol.K}$.

Lời giải: Áp dụng biểu thức (1.14) ta có:

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 75,3 \ln \frac{373}{273} = 23,5 \text{ J / mol.K}$$

1.2.1.4. Ý nghĩa của entropi

Như nguyên lý II đã chỉ rõ các quá trình tự phát (không thuận nghịch) trong một hệ cô lập chỉ xảy ra theo chiều tăng của entropi. Như thế rõ ràng khi entropi tăng sẽ kéo theo sự chuyển động hỗn độn của các phân tử trong hệ. Nói cách khác: Entropi là thước đo mức độ hỗn độn của các phân tử trong hệ. Đó chính là ý nghĩa của entropi.

Ta thử lấy ví dụ minh họa cho điều khẳng định trên. Đối với cùng một chất khi hệ ở trạng thái lỏng thì các phân tử chuyển động hỗn độn hơn khi nó trở nên ở thể rắn ($S_{\text{lỏng}} > S_{\text{rắn}}$). Đối với quá trình nóng chảy, đun nóng $\Delta S > 0$, nghĩa là sẽ làm tăng sự chuyển động của các phân tử trong hệ. Trái lại, khi thực hiện quá trình kết tinh, hạ nhiệt độ, nghĩa là làm giảm mức độ chuyển động hỗn độn của hệ, $\Delta S < 0$.

1.2.2. Định luật Nernst (hay nguyên lý III nhiệt động lực học)

1.2.2.1. Khái quát chung

Khi một trạng thái hoàn toàn trật tự thì entropi đạt được giá trị cực tiểu. Đây là trạng thái của một tinh thể hoàn hảo ở 0 độ tuyệt đối (0K). Trong tinh thể hoàn hảo, mỗi nguyên tử, phân tử hay ion chiếm một vị trí xác định trong mạng tinh thể và có một năng lượng cực tiểu như nhau.

Điều này có nghĩa là tinh thể có một mức độ hỗn độn cực tiểu về vị trí cũng như về năng lượng các hạt.

Luận điểm này trong nhiệt động lực học còn được gọi là định luật Nernst hay nguyên lý thứ III của nhiệt động lực học và được phát triển như sau:

Ở nhiệt độ tuyệt đối (0K), mọi đơn chất cũng như mọi hợp chất ở dạng tinh thể hoàn hảo đều có entropi bằng không ($S_{T=0} = 0$).

Vì entropi của các đơn chất (C_{graphit} , $C_{\text{kim cương}}$, O_2) cũng như hợp chất (CO_2 ...) ở 0 K đều bằng 0 nên định luật Nernst cũng có nghĩa là, ở không độ tuyệt đối, biến thiên entropi $\Delta S_{T=0}$ trong quá trình biến đổi tinh thể ở dạng tinh thể hoàn hảo đều bằng không, chẳng hạn:



1.2.2.2. Biến thiên entropi trong các phản ứng hóa học

Vì entropi là một hàm trạng thái nên người ta sử dụng tính chất này để xác định biến thiên entropi trong các phản ứng hóa học (giống như việc sử dụng định luật Hess trong việc xác định hiệu ứng nhiệt phản ứng):

$$\Delta S(\text{phản ứng}) = \sum S(\text{sản phẩm}) - \sum S(\text{chất đầu})$$

Biến thiên entropi chuẩn S_{298}^0 (đơn giản là ΔS^0) của phản ứng bằng tổng entropi chuẩn của các sản phẩm trừ đi tổng entropi chuẩn của chất phản ứng.

$$\Delta S_{pu}^0 = \sum_{sp}^0 - \sum_{cd}^0 \quad (1.15)$$

Với phản ứng: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

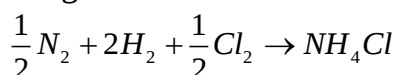
$$\text{Ta có: } \Delta S_{pu}^0 = (cS_C^0 + dS_D^0) - (aS_A^0 + bS_B^0)$$

Bài tập áp dụng: Xác định entropi chuẩn tạo thành của NH_4Cl . Cho biết:

$$S^0(N_2) = 191,5 \text{ J/mol.K}; \quad S^0(H_2) = 130,6 \text{ J/mol.K}$$

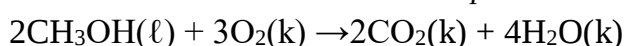
$$S^0(Cl_2) = 223,7 \text{ J/mol.K}; \quad S^0(NH_4Cl) = 94,6 \text{ J/mol.K}$$

Lời giải: Phản ứng:



$$\begin{aligned} \Delta S_{pu}^0(NH_4Cl) &= S^0(NH_4Cl) - \left[\frac{1}{2}S^0(N_2) + 2S^0(H_2) + \frac{1}{2}S^0(Cl_2) \right] \\ &= 94,6 - (95,75 + 261,2 + 118,5) = -1380,85 \text{ J/mol.K} \end{aligned}$$

Bài tập áp dụng: Xác định biến thiên entropi ΔS_{pu}^0 của phản ứng sau:



Cho biết:

$$S^0(H_2O, k) = 188,6 \text{ J/mol.K}; \quad S^0(CO_2, k) = 213,6 \text{ J/mol.K}$$

$$S^0(\text{CH}_3\text{OH}, \ell) = 126,8\text{J/mol.K}; \quad S^0(\text{O}_2, \text{k}) = 205,0\text{J/mol.K}$$

Lời giải:

$$\Delta S_{pu}^0 = \{4S^0(\text{H}_2\text{O}, \text{k}) + 2S^0(\text{CO}_2, \text{k})\} - \{2S^0(\text{CH}_3\text{OH}, \ell) + 3S^0(\text{O}_2, \text{k})\}$$

$$= (4.188,6 + 2.213,6) - (2.126,8 + 3.205,0) = 313\text{J/mol.K}$$

1.3. Entropi tự do và chiều diễn biến của các phản ứng hóa học

1.3.1. Entropi tự do và chiều diễn biến của các quá trình tự phát

Ta đã biết, trong một hệ cô lập, các quá trình tự phát xảy ra theo chiều tăng của entropi $\Delta S > 0$.

Các quá trình hóa lý thường xảy ra trong các hệ kín, có sự trao đổi nhiệt và công với môi trường bên ngoài.

Trong tự nhiên ta cũng còn gặp nhiều quá trình tự phát, chuyển hệ từ trạng thái có năng lượng cao về trạng thái có năng lượng thấp kèm theo sự giảm entropi ($\Delta S_{\text{hệ}} < 0$).

Ví dụ thường gặp nhất là các quá trình hình thành các phân tử, các tinh thể từ các nguyên tử hay các ion riêng rẽ.

Vì vậy, người ta cần kết hợp hiệu ứng năng lượng và hiệu ứng entropi để tìm điều kiện duy nhất, xác định chiều diễn biến của các quá trình tự phát.

Ở đây, ta xét các quá trình xảy ra tại một nhiệt độ và tại một áp suất không đổi, được gọi là các quá trình đẳng nhiệt, đẳng áp.

Đối với một hệ kín ta cần xét tổng biến thiên entropi của hệ và của môi trường bên ngoài:

$$\Delta S_{\text{tổng}} = \Delta S_{\text{mtr}} + \Delta S_{\text{hệ}} \quad (1.16)$$

Vì môi trường bao gồm một không gian lớn nên sự trao đổi nhiệt giữa hệ và môi trường bên ngoài không ảnh hưởng đến trạng thái cân bằng của môi trường bên ngoài và do đó quá trình biến đổi của môi trường bên ngoài luôn luôn được coi là quá trình thuận nghịch và như vậy, đối với các quá trình đẳng nhiệt đẳng áp, biến thiên entropi của môi trường bên ngoài đều được tính theo hệ thức:

$$\Delta S_{\text{mtr}} = \frac{\Delta H_{\text{mtr}}}{T} \quad (1.17)$$

Đối với nhiệt trao đổi giữa hệ và môi trường bên ngoài ta luôn có:

$$\Delta S_{\text{mtr}} = \Delta S_{\text{hệ}} \text{ (một bên thu, một bên phát)}$$

Từ đó ta có thể viết:

$$\Delta S_{\text{tổng}} = \Delta S_{\text{hệ}} + \Delta S_{\text{mtr}} = \Delta S_{\text{hệ}} - \frac{\Delta H_{\text{hệ}}}{T} \quad (1.18)$$

Nhân cả hai vế với - T ta có:

$$-T\Delta S_{\text{tổng}} = \Delta S_{\text{hệ}} - T\Delta S_{\text{hệ}} \quad (a)$$

Với T - const, ta có:

$$\Delta H - T\Delta S = H_2 - H_1 - T(S_2 - S_1) = (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1) \quad (b)$$

Vì S, H đều là các hàm trạng thái nên tổ hợp của chúng (H - TS) cũng là một hàm trạng thái. Từ đó người ta định nghĩa một hàm trạng thái mới, ký hiệu là G với

$G = H - TS$ được gọi là entannpi tự do, thế đẳng nhiệt đẳng áp, hay năng lượng tự do Gibbs.

Sở dĩ năng lượng này được gọi là năng lượng tự do vì phần năng lượng này có thể “liên kết”, chỉ có thể chuyển thành nhiệt.

Với định nghĩa đó, hệ thức (b) có thể viết:

$$\Delta H - T\Delta S = G_2 - G_1 = \Delta G$$

$$\text{hay} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.19)$$

Trong hệ thức này ΔG , ΔH và ΔS đều chỉ liên quan đến hệ cần xét.

So sánh hệ thức này với (a) ta có:

$$\Delta G_{\text{hệ}} = -T\Delta S_{\text{tổng}}$$

Theo nguyên lý II, đối với một quá trình không thuận nghịch hay tự phát:

$$\Delta S_{\text{tổng}} > 0 \text{ hay } -T\Delta S_{\text{tổng}} < 0, \text{ do đó } \Delta G_{\text{hệ}} < 0 \quad (1.20)$$

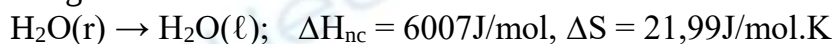
Đó là điều kiện duy nhất cho quá trình tự phát xảy ra khi áp suất và nhiệt độ không đổi. Nói cách khác, đối với một quá trình đẳng nhiệt, đẳng áp, chiều diễn biến của quá trình tự phát là chiều diễn biến mà năng lượng tự do của hệ giảm.

Khi $\Delta G = 0$ hay $\Delta H - T\Delta S = 0$, ta có $\Delta G_{\text{hệ}} = \frac{\Delta H_{\text{he}}}{T}$ nên chưa đạt trạng thái cân bằng. Như vậy, từ những điều trình bày trên đây ta có thể tóm tắt kết quả trong bảng sau đây:

Điều kiện tự phát cho một quá trình đẳng nhiệt đẳng áp:

ΔG	Quá trình diễn biến
< 0	Tự phát, diễn biến theo chiều thuận.
$= 0$	Hệ đạt đến trạng thái cân bằng.
> 0	Không tự phát, quá trình diễn biến theo chiều nghịch

Bài tập áp dụng: Một cách cụ thể, ta xét quá trình chảy dòng của nước đá tại 3 nhiệt độ khác nhau: $t = 1^\circ\text{C}$, 0°C và -1°C . Hãy tính ΔG tại 3 nhiệt độ này và cho biết nhận xét. Biết rằng:



Lời giải: Kết quả tính toán được ghi trong bảng dưới đây:

Nhiệt độ $^\circ\text{C}$	Độ K	ΔH J/mol	ΔS J/mol	$-T\Delta S$ J/mol	ΔG J/mol	Chảy lỏng
1,0	274,15	6007	21,99	-6029	-22	Tự phát
00	273,15	6007	21,99	-6029	0	Cân bằng
-1,0	272,15	6007	21,99	-6029	+22	Không tự phát

Khi $t > 0^\circ\text{C}$, $\Delta G < 0$ quá trình chảy lỏng nước đá diễn ra tự phát;

Khi $t = 0^\circ\text{C}$, $\Delta G = 0$ ta có hệ cân bằng: nước đá nước;

Khi $t < 0^\circ\text{C}$, $\Delta G > 0$ quá trình chảy lỏng không tự phát; quá trình ngược lại là quá trình kết tinh nước đá ($\Delta G < 0$) xảy ra tự phát.

Vì $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ nên khi ΔH và ΔS cùng dấu có thể có hai khả năng:

- Hệ chuyển sang trạng thái có năng lượng thấp cùng với sự giảm độ hỗn độn của hệ;

- Hệ chuyển sang trạng thái có độ hỗn độn cao.

Khi đó, yếu tố thứ 3 là nhiệt độ sẽ quyết định chiều biến thiên của quá trình. Dấu của ΔG sẽ phụ thuộc vào dấu của ΔH và ΔS . Điều này cũng có thể thấy rõ trong bảng sau:

ΔH	ΔS	$\Delta G (= \Delta H - T\Delta S)$	Biến đổi
-	+	-	Tự phát
+	-	+	Không tự phát
-	-	- Ở T thấp + Ở T cao	Tự phát Không tự phát
+	+	+ Ở T thấp + Ở T cao	Không tự phát Tự phát

1.3.2. Biến thiên entanpi tự do trong các phản ứng hóa học

1.3.2.1. Entanpi tự do chuẩn của phản ứng

Entanpi tự do tạo thành ΔG_f của một hợp chất là biến thiên entanpi tự do trong phản ứng tạo thành hợp chất đó từ các đơn chất. Nếu là entanpi tự do chuẩn thì phản ứng phải tương ứng với trạng thái chuẩn (25°C ; 1atm) và được ký hiệu là ΔG_f^0 (đơn

giản là ΔG^0). Cần lưu ý rằng, với định nghĩa trên, ΔG_f^0 của các đơn chất ở trạng thái chuẩn (giống như ΔH_f^0) đều bằng không:

$$\begin{aligned} \text{Ví dụ: } \Delta G_f^0(\text{graphit}) &= 0; & \Delta G_f^0(\text{Cu, r}) &= 0 \\ \Delta G_f^0(\text{I}_2, \text{r}) &= 0; & \Delta G_f^0(\text{O}_2, \text{k}) &= 0 \end{aligned}$$

Phương pháp thường sử dụng để xác định ΔG_f^0 là dựa vào công thức:

$$\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T\Delta G_f^0 \quad (1.30)$$

Bằng cách đó người ta xác định ΔG_f^0 của hợp chất và tập hợp lại thành bảng tra cứu

Bài tập áp dụng: Cho phản ứng:



Biết ΔH_{298}^0 của phản ứng là 178,24 kJ/mol

ΔS_{298}^0 phản ứng bằng 160,60.10⁻³ kJ/mol

Hãy tính biến thiên entanpi tự do chuẩn của phản ứng và cho biết chiều của phản ứng này ở 25°C.

Lời giải: Áp dụng biểu thức (4.28) ta có:

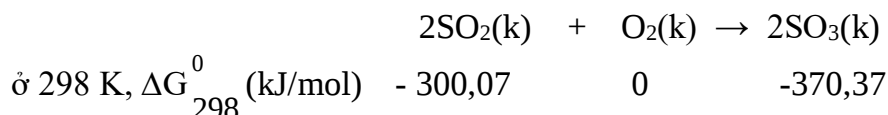
$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^0(\text{pr}) &= \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 \\ &= 178,24 - 298 \times 160,60 \cdot 10^{-3} \\ &= 130,38 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$\Delta G_{298}^0(\text{pr}) > 0$ nên phản ứng phân huỷ $\text{CaCO}_3(\text{r})$ không xảy ra.

Cũng như nhiệt phản ứng ΔH_{pr} biến thiên entanpi tự do của phản ứng bằng tổng entanpi do tạo thành các sản phẩm trừ đi tổng entanpi tự do tạo thành của các chất phản ứng (có kèm theo các hệ số).

$$\Delta G(\text{phản ứng}) = \sum \Delta G(\text{sản phẩm}) - \sum \Delta G(\text{chất đầu}) \quad (1.31)$$

Bài tập áp dụng: Xác định ΔG_{298}^0 của phản ứng sau:



Lời giải: ΔG_{298}^0 của phản ứng dễ dàng được tính như sau:

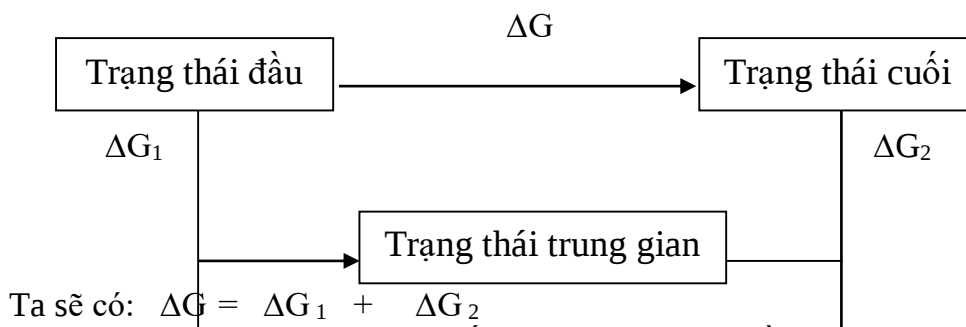
$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^0 &= 2\Delta G_{298}^0(\text{SO}_3, \text{k}) - 2\Delta G_{298}^0(\text{SO}_2, \text{k}) \\ &= 2(-370,37) - 2(-300,37) = -140 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

1.3.2.2. Chu trình nhiệt động học

Vì entanpi tự do là một hàm trạng thái nên cũng như các hàm trạng thái khác, biến thiên entanpi tự do ΔG chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối.

$$\Delta G(\text{quá trình}) = \Delta G(\text{cuối}) - \Delta G(\text{đầu})$$

mà không phụ thuộc vào các trạng thái trung gian. Vì vậy, nếu có hai cách đi từ trạng thái đầu đến trạng thái cuối thì ta có thể biểu diễn chúng theo sơ đồ sau:



Ta sẽ có: $\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2$

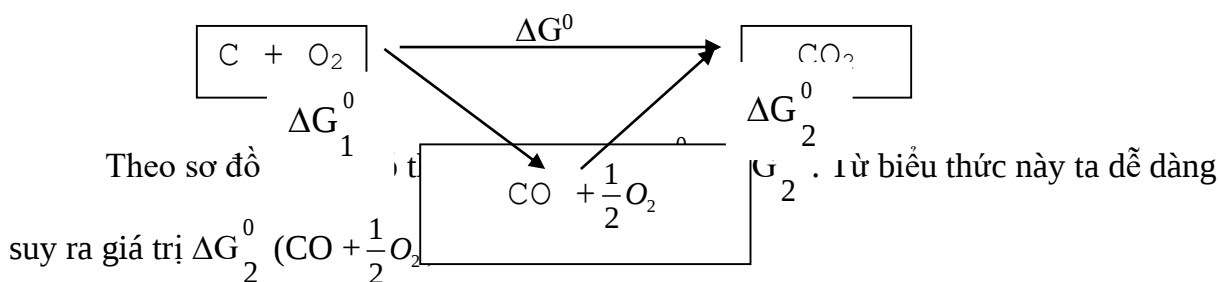
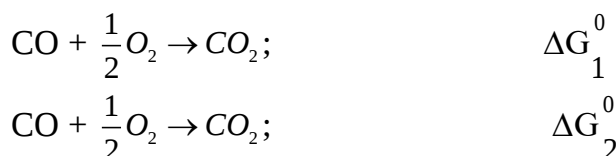
Chú ý: Các mũi tên phải cùng xuất phát từ trạng thái đầu và cùng hướng, đi theo hướng về trạng thái cuối. Trong trường hợp phải đổi hướng của một quá trình thì phải đổi dấu của ΔG

Bài tập áp dụng: Biết $\Delta G^0(\text{CO}_2) = -394,4 \text{ kJ/mol}$;

$$\Delta G_1^0(\text{CO}) = -137,2 \text{ kJ/mol}$$

Xác định ΔG_2^0 của phản ứng: $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$

Lời giải:



$$\Delta G_2^0 = \Delta G^0 - \Delta G_1^0 = -394,4 - (-137,2) = -257,2 \text{ kJ/mol}$$

LƯỢNG GIÁ

1. Hãy trình bày nguyên lý thứ nhất của nhiệt động lực học và áp dụng của nó?
2. Hãy trình bày nhiệt hóa học?
3. Hãy trình bày ứng dụng nguyên lý II nhiệt động lực học vào hóa học, chiều diễn biến của quá trình hóa học?
4. Hãy trình bày Entropi tự do và chiều diễn biến của các phản ứng hóa học?

CHƯƠNG 2

CÂN BẰNG HÓA HỌC

MỤC TIÊU

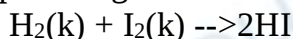
1. Trình bày được phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff và ý nghĩa phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff.
2. Trình bày được các dạng hằng số cân bằng K_C , K_p , K_x và phương pháp xác định hằng số cân bằng.
3. Trình bày được các yếu tố ảnh hưởng đến sự chuyển dịch cân bằng.

NỘI DUNG

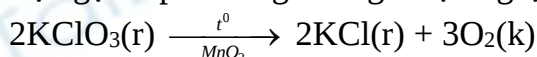
2.1. Phản ứng thuận nghịch

Đó là phản ứng xảy ra theo hai chiều ngược nhau trong cùng một điều kiện.

Ví dụ: ta xét phản ứng sau:



Bên cạnh phản ứng trên, trong hóa học còn tồn tại loại phản ứng chỉ xảy ra theo một chiều xác định được gọi là phản ứng không thuận nghịch. Ví dụ:



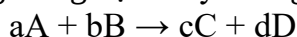
Trong phản ứng thuận nghịch, các chất tham gia phản ứng tác dụng với nhau tạo thành các sản phẩm phản ứng, đồng thời các sản phẩm cũng tác dụng với nhau tạo thành các chất đầu. Khi nào lượng các chất phản ứng mất đi theo phản ứng thuận bằng lượng của chúng được tạo thành theo phản ứng nghịch thì ta nói rằng phản ứng đã đạt tới trạng thái cân bằng.

Như vậy, ở trạng thái cân bằng hóa học, hàm lượng các chất phản ứng cũng như hàm lượng các sản phẩm tồn tại không đổi.

Đây là cân bằng động vì phản ứng thuận và phản ứng nghịch vẫn xảy ra nhưng với tốc độ bằng nhau.

2.2. Phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff. Hằng số cân bằng K_p

Xét phản ứng trong hệ khí lý tưởng:



được thực hiện ở nhiệt độ không đổi.

Từ phương trình phản ứng trên ta thấy khi a mol chất A tác dụng với b mol chất B sẽ cho c mol chất C và d mol chất D.

Vì entanpi tự do của hệ phụ thuộc vào lượng chất của các cấu tử nên trong quá trình này biến thiên entanpi tự do của hệ được tính theo hệ thức:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P'_C \cdot P'_D}{P'_A \cdot P'_B}$$

$P'_A, P'_B, \dots, P'_C, P'_D$ là áp suất riêng phần của từng chất khí tương ứng khi phản ứng chưa đạt tới trạng thái cân bằng tại nhiệt độ T.

Nếu các chất khí A, B, ... C, D được lấy ở điều kiện chuẩn:

$$P'_A = P'_B = P'_C = P'_D = \dots 1\text{atm}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 = (c\Delta G^0_C + d\Delta G^0_D + \dots) - (a\Delta G^0_A + b\Delta G^0_B + \dots)$$

ΔG^0 là biến thiên thế đẳng áp đẳng nhiệt (entanpi tự do) của phản ứng ở điều kiện chuẩn.

Từ đó ta có:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (2.1)$$

Khi phản ứng đạt trạng thái cân bằng thì $\Delta G = 0$, do đó ta có:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (2.2)$$

Trong hệ thức trên P_A, P_B, P_C, P_D là áp suất riêng phần của các khí A, B, C, D khi hệ đạt trạng thái cân bằng nên được gọi là áp suất cân bằng.

Đối với một phản ứng cần xét tại một nhiệt độ T xác định, $\Delta G^0 = \text{const}$.

Do đó, từ hệ thức (2.2) ta có:

$$\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = K_p = \text{const} \quad (2.3)$$

K_p được gọi là hằng số cân bằng, chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

Tại một nhiệt độ xác định, khi một phản ứng xác định đạt trạng thái cân bằng thì K_p có một giá trị xác định không đổi.

Đó là nội dung của định luật quen thuộc trong hóa học và được gọi là định luật tác dụng khối lượng hay định luật Guldberg - Waage (1867).

Thay (2.3) vào (2.2) ta có:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (2.4)$$

Thay (2.4) vào (2.2) ta được:

$$\Delta G = RT \left(-\ln K_p + \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right) \quad (2.5)$$

Hệ thức này được gọi là phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff.

Bài tập áp dụng: Trong phản ứng $\text{H}_2(\text{k}) + \text{I}_2(\text{k}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{k})$ được nêu ở trên, lúc đầu có 1 mol H_2 và 1 mol I_2 , ở 1000 K chỉ có 0,735 mol H_2 tác dụng với 0,735 mol I_2 tạo ra 1,47 mol HI. Hãy tính hằng số cân bằng K_p ở điều kiện nói trên.

Lời giải: Ở trạng thái cân bằng ta có 1,47 mol HI, $(1 - 0,735) = 0,265$ mol H_2 và

0,265 mol I_2 . Tổng lượng chất $n = 2\text{mol}$. Gọi x là phân số mol: $x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$

$$x_{\text{H}_2} = \frac{0,265}{2} = 0,1325; x_{\text{I}_2} = 0,1325;$$

Ta có:

$$x_{\text{HI}} = \frac{1,47}{2} = 0,735$$

Theo định luật Dalton $p_i = x_i \cdot P$, vì áp suất chung $P = 1 \text{ atm}$ nên ta có:

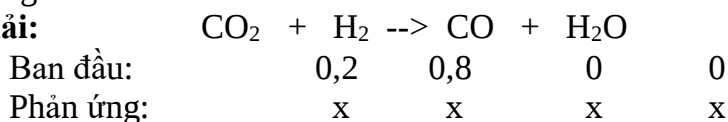
$$p_{\text{HI}} = 0,735 \cdot 1 = 0,735 \text{ atm}; p_{\text{H}_2} = p_{\text{I}_2} = 0,1325 \cdot 1 = 0,1325 \text{ atm}$$

$$\text{Từ đó ta có: } K_p = \frac{p_{\text{HI}}^2}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{I}_2}} = \frac{(0,735)^2}{0,1325 \cdot 0,1325} = 30,7$$

Bài tập áp dụng: Hằng số cân bằng của phản ứng: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ở 850°C bằng 1.

Nồng độ đầu của khí CO_2 và H_2 là 0,2 và 0,8M. Tìm nồng độ 4 chất ở thời điểm cân bằng.

Lời giải:



Cân bằng: $(0,2-x) \quad (0,8-x) \quad x \quad x$

Ta có: $\frac{x^2}{(0,2-x)(0,8-x)} = 1$ Từ đây rút ra: $x = 0,16$

Do đó: $[CO] = [H_2O] = 0,16M$
 $[CO_2] = 0,2 - 0,16 = 0,04M$
 $[H_2] = 0,8 - 0,16 = 0,64M$

2.3. Các hằng số cân bằng K_p , K_c , K_x

Xét phản ứng: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$
 ta nhận thấy, trong biểu thức của hằng số cân bằng (2.3), thành phần của các chất tham gia phản ứng ở trạng thái cân bằng được biểu thị qua các áp suất riêng phần P_i của chúng, vì vậy hằng số cân bằng được ký hiệu là K_p .

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (2.6)$$

Nồng độ của một chất được biểu thị bằng hệ thức: $C_i = \frac{n_i}{V} (mol / L)$, trong đó n_i là số mol chất của i và V là thể tích chung của hỗn hợp.

Mặt khác ta cũng đã biết, đối với khí lý tưởng: $p_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT$, chẳng hạn, đối với chất A: $P_A = C_A \cdot RT$ đối với các chất khác ta cũng có các hệ thức tương ứng. Thay các giá trị này vào (2.6) ta có:

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \cdot \frac{(RT)^c \cdot (RT)^d}{(RT)^a \cdot (RT)^b} \quad (2.7)$$

Nếu thành phần của các chất tham gia phản ứng được biểu thị bằng nồng độ C thì hằng số trên được ký hiệu là K_c .

$$K_c = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \cdot \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2.8)$$

Như vậy hệ thức (2.7) có thể viết:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

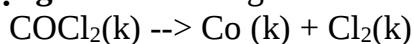
hay $K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad (2.9)$

với $\Delta n = (c+d)-(a+b)$. Đó là hệ thức liên hệ giữa K_p và K_c

Ta cần lưu ý rằng, vì ở đây P thường tính ra atm, V tính ra lít nên:

$$R = \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{1,22,4}{273,15} = 0,082 L \cdot atm / mol \cdot K$$

Bài tập áp dụng: Cho cân bằng:



ở $550^\circ C$, $P = 1 atm$ có độ phân huỷ của $COCl_2$ là $\alpha = 77\%$. Tính K_p và K_c ?

Lời giải:

	$COCl_2(k)$	$\rightleftharpoons$	$CO(k)$	+	$Cl_2(k)$
Ban đầu:	1		0		0
Phản ứng:	α		α		α
Cân bằng:	$1-\alpha$		α		α

Tổng số mol ở trạng thái cân bằng là: $1 + \alpha$

$$p_{CO} = p_{Cl_2} = P \frac{\alpha}{1+\alpha}; p_{COCl_2} = P \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$$

ta có
$$K_p = \frac{P_{CO} \cdot P_{Cl_2}}{P_{COCl_2}} = P \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

Thay số vào ta thu được:

$$K_p = 1 \frac{(0,77)^2}{1 - (0,77)^2} = 1,456$$

$$K_c = K_p (RT)^{-1} = 1,456 \left(\frac{22,4}{273} \cdot 823 \right)^{-1} \approx 0,0215$$

Trong quá trình tính toán thường thành phần các chất trong hỗn hợp còn được

biểu diễn qua phân số mol x_i của chúng $\left(x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \right)$ nên ta sẽ tìm mối liên hệ giữa

K_p và K_x .

Theo định luật Dalton: $p_i = x_i P$, trong đó P là áp suất chung của hỗn hợp khí. Thay $P_A = x_A P$; $p_B = x_B P$; $p_C = x_C P$... vào hệ thức của K_p ta được:

$$K_p = \frac{P_C \cdot P_D}{P_A \cdot P_B} = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} \cdot \frac{P^c \cdot P^d}{P^a \cdot P^b} \quad (2.10)$$

Khi thành phần của các chất được biểu thị bằng phân số x_i thì hằng số cân bằng nói trên được ký hiệu là K_x .

$$K_p = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} \quad (2.11)$$

Như vậy hệ thức (2.10) có thể viết:

$$K_p = K_x P^{(c+d)-(a+b)} \text{ hay } K_p = K_x \cdot P^{\Delta n} \quad (2.12)$$

với $\Delta n = (c+d) - (a+b)$. Đó là hệ thức liên hệ giữa K_p và K_x

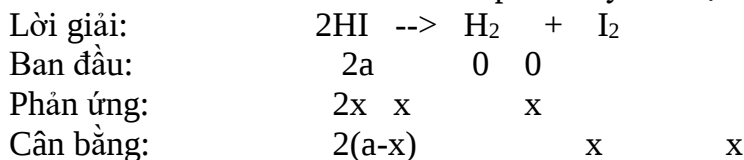
Từ (2.9) và (2.12) ta thấy rằng khi $\Delta n = 0$, nghĩa là nếu tổng các hệ số tỷ lệ ứng với các chất khí tham gia và hình thành ở hai vế của phương trình phản ứng bằng nhau: $(a + b) = (c + d)$ thì $K_p = K_c = K_x$

Từ (2.12) ta thấy rằng nếu áp suất chung P của hỗn hợp khí bằng đơn vị ($P = 1 \text{ atm}$) thì $K_p = K_x$.

Vì K_p chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ nên K_c cũng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

Từ hệ thức (2.12) cho thấy, ngoài nhiệt độ T , K_x còn phụ thuộc vào áp suất chung P khi $\Delta n \neq 0$.

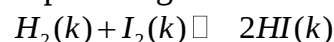
Bài tập áp dụng: HI đun nóng phân huỷ thành H_2 và I_2 . Tại một nhiệt độ xác định có $K = 1/64$. Hỏi có bao nhiêu % HI phân huỷ ở nhiệt độ này?



ta có:
$$\frac{x^2}{[2(a-x)]^2} = \frac{1}{64} \Rightarrow x = 0,2a$$

Lúc đầu nồng độ HI là $2a$ (mol/lít), khi đạt cân bằng có $2x = 0,4a$ mol phân huỷ. Vậy HI bị phân huỷ là 20%.

Bài tập áp dụng: Cho phản ứng:



ở $T = 1000K$ và $P = 1 \text{ atm}$ có $K_p = 30,7$. Hãy tính K_c và K_x ?

Lời giải: