

MỞ ĐẦU

Giáo trình Hóa học được biên soạn dùng làm tài liệu giảng dạy cũng như học tập cho sinh viên Khối Kỹ thuật với thời lượng 2 tín chỉ, cụ thể là sinh viên các ngành Kỹ thuật Cơ khí, Kỹ thuật an toàn giao thông, Kỹ thuật môi trường, sinh viên hệ liên thông... được hoàn thành bởi các giảng viên của Bộ môn Hóa học, Khoa KHCB, Trường Đại học GTVT gồm:

- + Chủ biên: Lại Thị Hoan: Biên soạn các chương 1, 3, 4.
- + Vũ Thị Xuân: Biên soạn chương 5 và phụ lục.
- + Bùi Thị Mai Anh: Biên soạn chương 2.

Giáo trình được viết theo yêu cầu đổi mới chương trình giảng dạy đáp ứng việc nâng cao chất lượng đào tạo cho sinh viên Trường Đại học Giao thông Vận tải nói chung và sinh viên ngành Kỹ thuật Cơ khí, ngành Kỹ thuật an toàn giao thông cũng như ngành Kỹ thuật môi trường nói riêng.

Trong lần đầu xuất bản, cuốn giáo trình này không tránh được những thiếu sót, nhóm biên soạn rất mong nhận được ý kiến đóng góp của các đồng nghiệp, sinh viên và bạn đọc để cuốn giáo trình được hoàn thiện hơn trong lần xuất bản sau.

Hà Nội, tháng 6 năm 2019

Các tác giả

Phần 1.
CƠ SỞ LÝ THUYẾT VỀ QUÁ TRÌNH HÓA HỌC

Chương 1.

NHIỆT ĐỘNG HỌC CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HÓA HỌC

Nhiệt động học là khoa học nghiên cứu các quy luật điều khiển sự trao đổi năng lượng, đặc biệt những quy luật có liên quan tới các biến đổi nhiệt năng thành các dạng năng lượng khác và những biến đổi qua lại giữa những dạng năng lượng đó. Nhiệt động học hóa học là khoa học nghiên cứu những ứng dụng của nhiệt động học vào hóa học để tính toán thăng bằng về năng lượng để từ đó rút ra một số đại lượng làm tiêu chuẩn để xét đoán chiều hướng của một quá trình hóa học, hóa lí...

Nhiệt động học chủ yếu dựa vào hai nguyên lí cơ bản là nguyên lí I, II trong số bốn nguyên lí đó là nguyên lí I, II, III và 0. Các nguyên lí đều là kết quả nghiên cứu những hiện tượng xảy ra trong tự nhiên và được loài người đúc rút lại mà không chứng minh bằng lí luận, được coi như những tiên đề. Sự đúng đắn của các nguyên lí là ở chỗ mọi hệ quả suy ra một cách logic từ chúng hoàn toàn phù hợp với lí thuyết cũng như thực tế, chưa có hiện tượng nào được chứng minh là không phù hợp. Vai trò to lớn của nhiệt động hóa học đó là: có nhiều trường hợp không cần tiến hành thí nghiệm vẫn có thể dự đoán được phản ứng có xảy ra hay không, giới hạn của phản ứng qua tính toán dựa vào các dữ kiện nhiệt động. Nếu qua tính toán nhiệt động học mà kết luận phản ứng không thể xảy ra trong điều kiện đã cho thì không nên làm thí nghiệm vì chắc chắn sẽ thất bại.

Tuy nhiên, trong nhiệt động học với phản ứng hóa học, người ta chỉ chú ý đến trạng thái đầu và trạng thái cuối của các chất trước và sau phản ứng, nghĩa là từ những điều kiện nhiệt động cho trước của phản ứng hóa học, dự đoán xem phản ứng có xảy ra hay không và giới hạn của phản ứng nếu xảy ra mà toàn toàn không chú ý tới tốc độ của quá trình.

Phương pháp nhiệt động học chỉ áp dụng cho hệ vĩ mô, tuy nhiên không phải là hệ vĩ trụ (có kích thước vô hạn) đây chính là giới hạn trên của nguyên lí II đồng thời cũng không áp dụng cho hệ vi mô (gồm có số ít các tiểu phân hoặc cho từng tiểu phân riêng lẻ) đó là giới hạn dưới của nguyên lí II.

Dưới đây sẽ trình bày một số khái niệm cơ bản của nhiệt động học áp dụng trong hóa học.

1.1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN

1.1.1. Hệ nhiệt động và phân loại hệ:

1.1.1.1. Khái niệm hệ nhiệt động và môi trường:

Ví dụ: Lấy 50 ml dung dịch H_2SO_4 nồng độ 20% cho vào trong bình tam giác có dung tích 200 ml, thì hệ nhiệt động được xác định là 50 ml dung dịch H_2SO_4 20%, còn bình cũng như khoảng không xung quanh bình sẽ đóng vai trò là môi trường – là phần còn lại ngoài hệ.

Vậy, hệ nhiệt động¹ (gọi tắt là hệ) là một vật hay một nhóm vật thể bao gồm một lượng lớn các phần tử (phân tử, nguyên tử, ion, electron...) được lấy ra để nghiên cứu (phần còn lại xung quanh hệ gọi là môi trường). Ranh giới giữa hệ và môi trường có thể có, cũng có thể chỉ là qui ước hoặc là tưởng tượng. Như ở ví dụ 1, thì ranh giới ở đây chính là bề mặt của dung dịch H_2SO_4 20% nói trên.

1.1.1.2. Phân loại hệ:

Giữa hệ và môi trường có thể có trao đổi chất cũng như trao đổi năng lượng mà hình thành các loại hệ nhiệt động², ở đây xét 3 loại hệ nhiệt động chủ yếu đó là hệ cô lập, hệ mở (còn gọi là hệ hở) và hệ kín.

a. Hệ cô lập:

Hệ cô lập là hệ có thể tích không đổi cũng như không trao đổi cả chất và năng lượng với môi trường. Hệ cô lập là hệ lý tưởng không có trong thực tế.

Ví dụ: Nước đựng trong phích kín (với giả thiết phích kín hoàn toàn) vẫn giữ nguyên thể tích nước và nhiệt độ sôi của nước – điều này không tồn tại trong thực tế.

Tuy nhiên một số tính chất áp dụng với hệ cô lập cũng áp dụng một cách gần đúng với một số hệ nên hệ cô lập vẫn được qui ước sử dụng.

b. Hệ mở

Hệ mở là hệ trao đổi cả chất và năng lượng với môi trường. Ví dụ: Cơ thể một sinh vật, phần nước lỏng trong cốc nước... đều là hệ hở.

¹ Nhiệt động học chỉ nghiên cứu các hệ vĩ mô (gồm một số rất lớn các tiểu phân) – nghĩa là hệ có kích thước không gian và thời gian tồn tại đủ lớn để có thể thực hiện các phép đo thông thường như: một cốc nước đường, một lò vôi... là những hệ nhiệt động.

² Còn có hệ đồng thể (là hệ mà tại mọi điểm trong hệ thành phần cũng như tính chất như nhau) và hệ dị thể.

c. Hệ kín

Hệ kín là hệ chỉ trao đổi năng lượng mà không trao đổi chất với môi trường.

Ví dụ: Phản ứng trung hòa xảy ra trong 1 bình thủy tinh, coi như nước không bay hơi, bình thủy tinh có thể nóng lên (người ta nói hệ tỏa nhiệt) hoặc lạnh đi (người ta nói hệ thu nhiệt); khối khí trong xilanh có pittong trượt không ma sát, đủ kín để khí không ra vào xilanh... đều là hệ kín.

1.1.1.3. Mô tả hệ:

Để mô tả một hệ người ta sử dụng các thông số (tham số) vi mô hoặc vĩ mô.

a. Thông số vi mô:

Một hệ nhiệt động có thể mô tả chi tiết bằng các thông số vi mô – là tập hợp các đại lượng liên quan đến từng cấu tử như phân tử, nguyên tử... trong hệ bao gồm tọa độ và xung lượng của các cấu tử đó. Hệ nhiệt động được mô tả bởi các thông số vi mô thì trạng thái của hệ được gọi là trạng thái vi mô.

Ứng với mỗi trạng thái vi mô của hệ thì giá trị về tọa độ và xung lượng của cấu tử hoàn toàn xác định.

b. Thông số vĩ mô:

Vì các cấu tử trong hệ luôn luôn chuyển động không ngừng nên số trạng thái vi mô của hệ là vô cùng lớn. Để mô tả hệ vĩ mô (chứa lượng lớn các cấu tử) người ta thường dùng những đại lượng trung bình được tính trên tất cả các cấu tử như nhiệt độ (T), áp suất (P), thể tích (V), khối lượng (m), nội năng (U)...

Các đại lượng T, P, V, m, U... được gọi là các thông số vĩ mô của hệ.

Ví dụ: Để mô tả một hệ khí lý tưởng chỉ cần các thông số vĩ mô là T, P, V và số mol khí lý tưởng (nghĩa là lượng chất khí đó).

1.1.2. Pha và sự chuyển pha:

1.1.2.1. Pha:

Pha là tập hợp những phần đồng thể của hệ, có thành phần, tính chất giống hệt nhau và được ngăn cách với các phần khác của hệ bởi bề mặt phân chia (ranh giới).

Các chất trong tự nhiên chủ yếu tồn tại ở: pha rắn (R), pha lỏng (L) và pha khí (K) hoặc hơi (H). Ở trạng thái khí thường coi là khí lý tưởng – là những khí mà phân tử của nó có thể tích vô cùng nhỏ, coi như một chất điểm, các phân tử khí luôn chuyển động hỗn loạn, khi va chạm chúng thay đổi cả về hướng và độ lớn. Phân tử

khí được quy ước có hình cầu, va chạm giữa chúng là va chạm đàn hồi, tuân theo định luật Dalton (1792) : "Áp suất chung của hỗn hợp khí bằng tổng áp suất riêng phần của từng khí có trong hỗn hợp".

Ở trạng thái rắn các phân tử, nguyên tử rất gần nhau, lực tương tác giữa chúng rất lớn do vậy các phân tử chỉ dao động quanh vị trí cân bằng, thể tích khối rắn hầu như không phụ thuộc vào áp suất. Tùy theo trật tự của các phân tử cấu thành mà chất rắn được chia thành : chất kết tinh (có cấu trúc tinh thể) và chất vô định hình. Liên kết hóa học trong tinh thể có thể là liên kết ion, liên kết nguyên tử, liên kết Van der Waals hoặc liên kết kim loại.

Ở trạng thái lỏng chất lỏng được coi là chất trung gian giữa trạng thái rắn và trạng thái khí, với lượng hẹp coi như các phân tử có trật tự như chất rắn, với lượng lớn coi các phân tử chất lỏng chuyển động hỗn loạn như chất khí.

1.1.2.2. Sự chuyển pha:

Là quá trình chuyển vật chất từ pha này sang pha khác.

Ví dụ như: Quá trình nóng chảy (pha rắn thành pha lỏng); quá trình bay hơi hay hóa hơi (pha lỏng thành pha khí hoặc hơi); quá trình thăng hoa (rắn thành hơi).

1.1.3. Hàm trạng thái:

1.1.3.1. Khái niệm và tính chất đặc trưng của hàm trạng thái:

Hàm trạng thái là những hàm mà giá trị của nó biến thiên trong bất kỳ quá trình nào cũng chỉ phụ thuộc vào trạng thái ban đầu và trạng thái cuối của hệ mà không phụ thuộc vào các giai đoạn trung gian (tức là không phụ thuộc vào phương thức biến đổi hệ).

Giá trị của hàm trạng thái (R) không phụ thuộc vào đường đi, chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối của hệ; Với phản ứng hóa học thì R chỉ phụ thuộc vào trạng thái của các chất tham gia phản ứng và trạng thái của các chất sản phẩm mà không phụ thuộc vào cách tiến hành phản ứng đó.

Có tính chất cộng tính (giá trị của R đối với toàn hệ bằng tổng giá trị của R ở từng phần của hệ). Giả sử quá trình biến đổi gồm 2 giai đoạn, ở mỗi giai đoạn hàm R biến đổi một lượng tương ứng là ΔR_1 và ΔR_2 , khi đó hàm R biến đổi một lượng tổng cộng là $\Delta R = \Delta R_1 + \Delta R_2$.

Các hàm trạng thái thường gặp: Hàm nội năng (U), hàm entanpi (H), hàm entanpi tự do (G), hàm entropi (S)...

Những hàm không thỏa mãn tính chất và khái niệm trên được gọi là hàm quá trình, giá trị của hàm quá trình phụ thuộc vào đường đi (cách thực hiện quá trình) và không có tính chất cộng tính. Dưới đây đề cập tới hai hàm quá trình thường gặp là nhiệt (Q) và công (A).

1.1.4. Công (A) và nhiệt (Q)

Công và nhiệt là hai hình thức trao đổi năng lượng giữa hệ với môi trường hoặc giữa hệ với hệ. Khi thực hiện một quá trình, khác so với hàm trạng thái, mặc dù chung trạng thái đầu và chung trạng thái cuối, nhưng giá trị của công và nhiệt phụ thuộc vào cách thực hiện của quá trình (hay còn nói công và nhiệt là hàm quá trình).

1.1.4.1. Công và nhiệt có một số điểm giống nhau như sau:

- Đều là hàm quá trình, giá trị phụ thuộc vào đường đi và không có tính chất cộng tính; Đều được dùng để đo mức độ trao đổi năng lượng giữa các vật thể và các hệ.

- Có thể chuyển hóa lẫn cho nhau: Nhiệt có thể chuyển hóa một phần thành công và công có thể chuyển hóa hoàn toàn thành nhiệt.

$$Q \xrightarrow{>} A \text{ và } A \xrightarrow{=} Q$$

- Đều đạt giá trị cực đại với quá trình biến đổi thuận nghịch³.

1.1.4.2. Khác nhau:

Nhiệt là dạng truyền năng lượng giữa các hạt vi mô chuyển động hỗn loạn, còn công là dạng truyền năng lượng giữa các vật thể và các hệ (vĩ mô). Dưới đây là một số ví dụ về hai dạng truyền năng lượng này.

Ví dụ 1: Dạng truyền năng lượng dưới dạng nhiệt:

- + Khi để một cái thìa bằng nhôm vào cốc nước nóng, ban đầu cán thìa chưa nóng nhưng khi theo dõi thấy cán thìa ấm dần lên – chứng tỏ đã có sự trao đổi năng lượng dưới dạng nhiệt.

- + Ống xả (còn gọi là bô) xe máy khi mới chạy chưa thấy nóng nhưng sẽ nóng dần lên khi xe chạy...

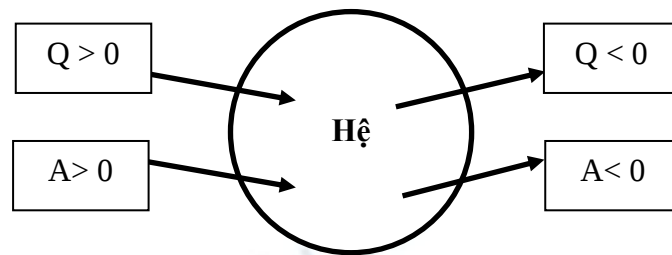
³ Quá trình thuận nghịch là quá trình khi đưa một hệ từ trạng thái này sang trạng thái khác qua hàng loạt các trạng thái cân bằng trung gian một cách vô cùng chậm, không có sự thay đổi về các thông số của hệ như T, P, V... và khi đưa hệ ngược lại cũng có tính chất tương tự. Quá trình thuận nghịch là quá trình lí tưởng. Trong thực tế, các quá trình xảy ra đều là quá trình bất thuận nghịch.

Ví dụ 2: Dạng truyền năng lượng dưới dạng công:

+ Khi đi chuyển từ phía bảng xuống cuối lớp học sẽ thực hiện công và đi thẳng (đường đi ngắn nhất) sẽ sinh công ít nhất.

+ Nữ y tá tiêm thuốc cho bệnh nhân, dùng tay đẩy pittong vào xilanh ta nói nữ y tá đã thực hiện công...

1.1.4.3. Quy ước về dấu của nhiệt và công:



+ Nếu hệ tỏa nhiệt thì Q có dấu âm ($Q < 0$);

+ Nếu hệ thu nhiệt thì Q có dấu dương ($Q > 0$);

+ Nếu hệ sinh công⁴ thì A có dấu âm ($A < 0$);

+ Nếu hệ nhận công thì A có dấu dương ($A > 0$).

1.1.4.4. Công thức tính công, công thức tính công giãn nở trong một số trường hợp⁵:

a. Công thức tính công (khi đưa một hệ từ trạng thái 1 đến trạng thái 2):

$$A = -\int_{x_1}^{x_2} PdV + A^* \quad (1.1)$$

Trong đó:

$-\int_{x_1}^{x_2} PdV$: gọi là công cơ học (xét hệ sinh công giãn nở);

A^* : gọi là công có ích (một số tài liệu gọi là công hữu ích) khác;

x_1 : biến x ở trạng thái 1 (thường được quy về thể tích V hoặc áp suất P);

x_2 : biến x ở trạng thái 2 (thường được quy về thể tích V hoặc áp suất P).

⁴ Trong giáo trình này chỉ đề cập tới hệ sinh công.

⁵ Ở giáo trình chỉ đưa ra công thức tính công dạng tích phân, sinh viên dễ dàng đưa ra công thức tính công dạng vi phân khi cần.

b. Công thức tính công giãn nở trong một số trường hợp:

Trường hợp 1: Với quá trình đẳng tích ($V = \text{const}$)

$$A_{\text{gn}} = -\int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (1.2)$$

Do khi $V = \text{const}$ thì $dV = 0 \Rightarrow A_{\text{gn}} = 0$. Vậy, với quá trình đẳng tích, công giãn nở bằng không, nếu xét với hệ không sinh công hữu ích khác thì công của toàn bộ quá trình bằng 0 (có thể nói trong trường hợp này hệ không trao đổi năng lượng dưới dạng công).

Trường hợp 2: Với quá trình đẳng áp ($P = \text{const}$)

$$A_{\text{gn}} = -\int_{V_1}^{V_2} P dV = -P(V_2 - V_1) = -P\Delta V \quad (1.3)$$

Trong đó: V_2 là thể tích của hệ ở trạng thái 2;

V_1 là thể tích của hệ ở trạng thái 1.

Trường hợp 3: Với quá trình đẳng nhiệt ($T = \text{const}$) xét với quá trình giãn nở n mol khí lý tưởng⁶.

Từ phương trình trạng thái khí lý tưởng, thay: $P = \frac{nRT}{V}$ (1.4)

Công thức 1.4 được suy ra từ phương trình trạng thái⁷ khí lý tưởng vào công thức 1.2 ta được biểu thức tính công giãn nở (do ở điều kiện này V và P tỉ lệ nghịch với nhau):

$$\begin{aligned} A_{\text{gn}} &= -\int_{V_1}^{V_2} P dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV \\ \Rightarrow A_{\text{gn}} &= -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \end{aligned} \quad (1.5)$$

R là hằng số khí lý tưởng, nhận giá trị là 8,314 J/mol.K hoặc 1,987 Cal/mol.K (khi đó đơn vị của A là J hoặc Cal).

⁶ Khí lý tưởng là những khí mà phân tử khí có thể tích vô cùng nhỏ, coi như một chất điểm và có lực tương tác giữa các phân tử khí không đáng kể (coi bằng 0) và nội năng của khí lý tưởng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

⁷ Phương trình trạng thái là phương trình biểu thị mối liên hệ giữa các thông số trạng thái.

1.1.5. Nhiệt của phản ứng hóa học:

Là lượng nhiệt tỏa ra hay thu vào khi thực hiện phản ứng ở điều kiện xác định.

- Nếu phản ứng thực hiện ở áp suất không đổi và hệ chỉ sinh công cơ học, nhiệt của phản ứng kí hiệu là Q_p – gọi là nhiệt đẳng áp – là nhiệt lượng tỏa ra hay thu vào khi thực hiện hệ ở điều kiện áp suất không đổi và coi hệ không sinh công hữu ích khác.

- Nếu phản ứng thực hiện ở thể tích không đổi và coi công có ích khác bằng không, nhiệt của phản ứng kí hiệu là Q_v – gọi là nhiệt đẳng tích.

1.1.6. Điều kiện chuẩn và trạng thái chuẩn của một chất:

1.1.6.1. Điều kiện chuẩn⁸:

Là điều kiện ở đó áp suất nhận một trong các giá trị sau 1 atm; 101,325 kPa; 760mmHg; 760 torr...

Trong tính toán thường gặp các đại lượng mà giá trị của nó được đo ở điều kiện chuẩn (1 atm) và nhiệt độ là 25°C.

1.1.6.2. Trạng thái chuẩn của một chất:

Là trạng thái bền vững nhất của chất xét trong điều kiện chuẩn.

Ví dụ: Trạng thái chuẩn của nước là trạng thái lỏng; của cacbon là than chì (C_{gr}); của iot là rắn; của brom là lỏng...

1.2. HIỆU ỨNG NHIỆT CỦA PHẢN ỨNG HÓA HỌC

1.2.1. Nguyên lý I:

Nguyên lý I thực chất là một trong những cách phát biểu khác nhau của định luật bảo toàn và chuyển hóa năng lượng.

1.2.1.1. Khái niệm nội năng của hệ (U – internal energy):

Là năng lượng nội tại bên trong hệ, bao gồm động năng chuyển động (tịnh tiến, quay...) của các phân tử (phân tử, nguyên tử, ion...), năng lượng dao động của nguyên tử, của hạt nhân nguyên tử, động năng chuyển động của electron...; thế năng tương tác của các phân tử và các dạng năng lượng khác như: năng lượng electron; năng lượng hạt nhân; năng lượng liên kết hóa học...

⁸ Các đại lượng được đo ở điều kiện chuẩn thường viết thêm chữ "o" vào phía trên bên phải của kí hiệu của đại lượng đó, ví dụ: ΔH^o .

1.2.1.2. Các yếu tố ảnh hưởng tới nội năng:

Nội năng phụ thuộc vào nhiệt độ (T), áp suất (P), thể tích (V), bản chất và thành phần (như số mol, lượng chất...) của hệ. Nội năng của khí lí tưởng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

Nội năng là một hàm trạng thái, độ biến thiên nội năng của một quá trình chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối mà không phụ thuộc vào cách thực hiện quá trình (nghĩa là không phụ thuộc vào đường đi). Trong một chu trình kín thì độ biến thiên của nội năng bằng 0.

1.2.1.3. Nội dung và biểu thức toán học của nguyên lý I:

a. Nội dung:

Có nhiều cách phát biểu khác nhau về nội dung nguyên lý I. Giáo trình đưa ra cách phát biểu thường gặp như sau:

Trong một hệ kín, biến thiên nội năng của hệ bằng tổng công và nhiệt do hệ trao đổi với môi trường trong một quá trình nhiệt động xác định.

b. Biểu thức toán học dạng tích phân và dạng vi phân:

$$\begin{aligned}\Delta U &= Q + A \\ dU &= \delta Q + \delta A = \delta Q - PdV + \delta A^*\end{aligned}\quad (1.6)$$

Như đã phân tích ở trên, do nội năng là một hàm trạng thái nên trong một chu trình kín thì $\Delta U = 0$, dễ dàng có: $0 = Q + A$ hay $Q = -A$. Như vậy không thể thu được công nhờ một động cơ hoạt động theo một chu trình mà không tiêu tốn năng lượng của một vật thể nào đó (động cơ vĩnh cửu loại I). Như vậy nguyên lý I còn được phát biểu: "Không thể chế tạo được động cơ vĩnh cửu loại I".

1.2.2. Hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học:

Thông thường, phản ứng hóa học thường được thực hiện ở điều kiện xác định như thực hiện trong bình kín ($V = \text{const}$) hoặc ở điều kiện xác định về áp suất ($P = \text{const}$) và coi phản ứng không sinh công hữu ích khác ($A^* = 0$). Khi đó, từ biểu thức của nguyên lý I dễ dàng thu được biểu thức:

$$\Delta U = Q_v \quad (1.7)$$

$$\Delta H = Q_p \quad (1.8)$$

Trong đó: $H = U + PV$ – gọi là hàm entanpi – là một hàm trạng thái.

Từ 1.7 và 1.8, có thể thấy rằng: nhiệt không phải là hàm trạng thái, nhưng ở

điều kiện này của phản ứng thì Q_p và Q_v lại trở thành biến thiên của một hàm trạng thái, nghĩa là, giá trị của nhiệt trong những trường hợp này chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối, mà không phụ thuộc vào đường đi của quá trình. Các đại lượng trong các công thức 1.7 và 1.8 được gọi là hiệu ứng nhiệt của phản ứng.

Do vậy, khi xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng ở điều kiện đẳng tích, người ta thường dùng biến thiên nội năng: ΔU_T ; khi áp suất không đổi sẽ dùng biến thiên entanpi: ΔH_T .

Ở điều kiện chuẩn thì hiệu ứng nhiệt được gọi là hiệu ứng nhiệt chuẩn và kí hiệu như sau: ΔU_T° (khi $V = \text{const}$) và ΔH_T° (khi $P = 1 \text{ atm}$).

Để thiết lập mối liên hệ giữa nhiệt đẳng áp (Q_p) và nhiệt đẳng tích (Q_v) người ta đi từ biểu thức của nguyên lí I như sau:

Từ biểu thức định nghĩa của entanpi: $H = U + PV$, ta có: $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ (với quá trình đẳng áp) $\Rightarrow Q_p = Q_v + P\Delta V$. Xét hệ khí lý tưởng ở nhiệt độ T và với n mol áp dụng phương trình: $PV = nRT \Rightarrow P\Delta V = \Delta nRT$. Vậy:

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT \quad (1.9)$$

Trong đó:

$$\Delta n = n_2 - n_1$$

n_1 là tổng hệ số mol các chất khí, hơi tham gia phản ứng

n_2 là tổng hệ số mol các chất khí, hơi tạo thành sau phản ứng

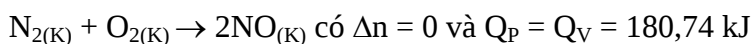
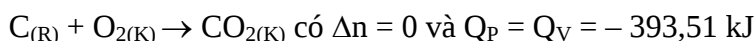
$$R = 8,314 \text{ J/mol.K}$$

Hay:

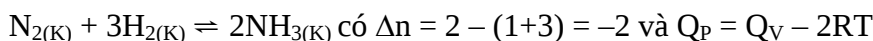
$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad (1.10)$$

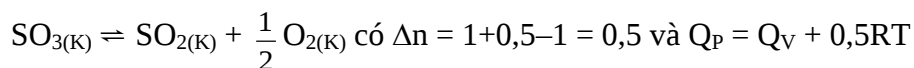
Với phản ứng không có sự thay đổi số mol khí (hoặc với phản ứng chỉ gồm chất rắn và lỏng, sự biến đổi thể tích là vô cùng nhỏ, coi $\Delta V = 0$) sẽ không có sự thay đổi về thể tích hoặc có $\Delta n = 0$ thì $Q_p = Q_v = \Delta H = \Delta U$.

Xét các phản ứng ở 25°C và 1atm :



Với những phản ứng có sự biến đổi thể tích:





Vậy:

- + Đối với các phản ứng mà $\Delta n > 0$ (số phân tử khí tăng) thì $Q_p > Q_v$.
- + Đối với các phản ứng mà $\Delta n = 0$ thì $Q_p = Q_v$.
- + Đối với các phản ứng mà $\Delta n < 0$ thì $Q_p < Q_v$.

1.2.3. Định luật Hess và ba hệ quả:

Năm 1840, từ thực nghiệm nhà bác học Hess - người Đức đã tìm ra định luật cơ bản về nhiệt hóa học.

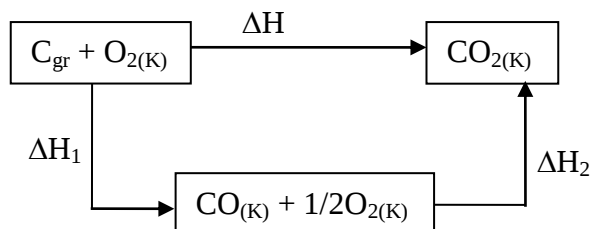
1.2.3.1. Nội dung định luật Hess:

Hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học chỉ phụ thuộc vào trạng thái của các chất tham gia phản ứng cũng như trạng thái của các chất sản phẩm, không phụ thuộc vào các giai đoạn trung gian.

1.2.3.2. Ứng dụng của định luật Hess:

Định luật Hess cho phép tính toán được hiệu ứng nhiệt của một số quá trình mà bằng máy móc không thể xác định được⁹.

Để thuận tiện thay nhiệt đẳng tích Q_v bằng ΔU (với quá trình đẳng tích) và thay nhiệt đẳng áp Q_p bằng ΔH (với quá trình đẳng áp), chẳng hạn có phản ứng đốt cháy $\text{C}_{(\text{gr})}^{(*)}$ bằng khí oxi để tạo $\text{CO}_{2(\text{K})}$ thực hiện theo sơ đồ sau khi T, P không đổi:



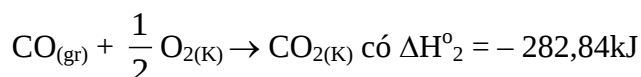
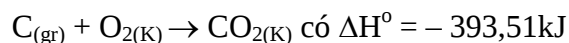
Sử dụng định luật Hess có thể tính toán được hiệu ứng nhiệt của nhiều quá trình, nhiều phản ứng mà không cần làm thí nghiệm hay phản ứng khó có thể xác định được bằng thực nghiệm. Chẳng hạn, để xác định ΔH_1 trong sơ đồ trên của phản

⁹ Ngoài ra định luật Hess còn rất nhiều ứng dụng khác, ví dụ cho phép tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng khi biết nhiệt sinh, nhiệt cháy, năng lượng liên kết...

(*) $\text{C}_{(\text{gr})}$: cacbon grafit hay cacbon ở dạng than chì.

ứng: $C_{(gr)} + \frac{1}{2} O_{2(K)} \rightarrow CO_{(K)}$ bằng thực nghiệm là rất khó, nhưng dựa vào định luật Hess (không cần làm thực nghiệm) dễ dàng xác định được ΔH_1 bằng cách lập sơ đồ và tính toán dựa vào biểu thức: $\Delta H_1 = \Delta H - \Delta H_2$ (với ΔH và ΔH_2 xác định được bằng thực nghiệm).

Ví dụ: Thực nghiệm đã xác định ở $P = 1 \text{ atm}$ và 25°C :



Vậy: $\Delta H^\circ_1 = -393,51 - (-282,84) = -110,67 \text{ (kJ)}$.

Trong sinh học: Định luật Hess giúp xác định năng lượng giải phóng ra khi CO_2 khi oxi hóa các chất dinh dưỡng trong cơ thể, ví dụ khi oxi hóa 1 mol glucôzơ:



Dù quá trình oxi hóa diễn ra trong cơ thể có phức tạp đến đâu chăng nữa thì sản phẩm cuối cùng vẫn là CO_2 , H_2O và giải phóng ra 1 lượng năng lượng là 675,8 kCal. Năng lượng đó giúp cho cơ thể sinh công và phần tạo nên thân nhiệt. Định luật Hess cũng áp dụng cho các quá trình *hòa tan, hấp phụ, nóng chảy, hóa hơi, thăng hoa*.

1.2.3.3. Hệ quả 1 của Hess:

a. Nội dung:

Trong một phản ứng hóa học, hiệu ứng nhiệt của phản ứng thuận bằng hiệu ứng nhiệt của phản ứng nghịch nhưng trái dấu.

b. Biểu thức:

$$\Delta H_t = \Delta H_n \quad (1.11)$$

Công thức 1.11 ứng với quá trình $P = \text{const}$, cũng dễ dàng viết được công thức của hệ quả 1 khi $V = \text{const}$:

$$\Delta U_t = \Delta U_n \quad (1.11a)$$

1.2.3.4. Nhiệt sinh và hệ quả 2 của Hess:

Để đưa ra được nội dung và biểu thức của hệ quả 2 của Hess, trước tiên cần đề cập tới khái niệm sau:

a. Nhiệt sinh¹⁰:

Nhiệt sinh của một chất là lượng nhiệt tỏa ra hay thu vào của phản ứng tạo thành 1 mol chất đó từ (các) đơn chất (bền) xét trong điều kiện đó¹¹.

Khi $P = \text{const}$ nhiệt sinh được kí hiệu là $\Delta H_{T,s}$; $V = \text{const}$ nhiệt sinh được kí hiệu là $\Delta U_{T,s}$; Ở điều kiện chuẩn, nghĩa là ở áp suất $P = 1 \text{ atm}$ và T độ thì có nhiệt sinh chuẩn, kí hiệu: $\Delta H_{T,s}^{\circ}$ và $\Delta U_{T,s}^{\circ}$; Ở điều kiện chuẩn và 25°C , nhiệt sinh được kí hiệu như sau: $\Delta H_{298,s}^{\circ}$ và $\Delta U_{298,s}^{\circ}$.

Nhiệt sinh có đơn vị là Năng lượng/mol thường gặp đơn vị là J/mol hay kJ/mol.

Nhiệt sinh của đơn chất bền¹² bằng 0.

b. Hệ quả 2 của Hess:

+ *Nội dung: Hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học bằng tổng nhiệt sinh của các chất sản phẩm trừ tổng nhiệt sinh của các chất tham gia.*

+ *Biểu thức¹³:*

Với phản ứng hóa học, biểu thức của hệ quả 2 cho phản ứng (khi $P = \text{const}$) có dạng:

$$\Delta H_{T,\text{pu}} = \sum \Delta H_{T,s,s/p} - \sum \Delta H_{T,s,t/\text{gia}} \quad (1.12)$$

Khi phản ứng thực hiện ở điều kiện chuẩn thì biểu thức 1.12 có dạng:

$$\Delta H_{T,\text{pu}}^{\circ} = \sum \Delta H_{T,s,s/p}^{\circ} - \sum \Delta H_{T,s,t/\text{gia}}^{\circ} \quad (1.12a)$$

Khi phản ứng thực hiện ở điều kiện chuẩn và 25°C thì công thức 1.12a có dạng:

$$\Delta H_{298,\text{pu}}^{\circ} = \sum \Delta H_{298,s,s/p}^{\circ} - \sum \Delta H_{298,s,t/\text{gia}}^{\circ} \quad (1.12b)$$

¹⁰ Một số tài liệu gọi là nhiệt tạo thành, nhiệt hình thành hay sinh nhiệt...

¹¹ Nhiệt sinh của các chất thường xác định được sẵn và liệt kê dưới dạng phụ lục (xem phụ lục 1). Trong phản ứng hóa học, khi biết nhiệt sinh của các chất sẽ xác định được hiệu ứng nhiệt của phản ứng (dựa vào hệ quả 2).

¹² Một số đơn chất có nhiệt sinh khác không (không được xét trong giáo trình này).

¹³ Với điều kiện đẳng tích ($V = \text{const}$), sinh viên tự viết công thức.

Công thức 1.12b được áp dụng làm các bài tập ở điều kiện $P = 1 \text{ atm}$ và $T = 298 \text{ K}$.

1.2.3.5. Nhiệt cháy và hệ quả 3 của Hess:

a. Nhiệt cháy¹⁴:

Nhiệt cháy của một chất là lượng nhiệt tỏa ra của phản ứng đốt cháy hoàn toàn 1 mol chất đó trong oxi phân tử tạo ra (các) oxit bền xét trong điều kiện đó.

Khi $P = \text{const}$, nhiệt cháy được kí hiệu là $\Delta H_{T,c}$; khi $V = \text{const}$ nhiệt cháy kí hiệu: $\Delta U_{T,c}$; Ở điều kiện chuẩn: $\Delta H_{T,c}^0$ và $\Delta U_{T,c}^0$; Ở điều kiện chuẩn và 25°C , nhiệt cháy được kí hiệu như sau: $\Delta H_{298,c}^0$ và $\Delta U_{298,c}^0$

Nhiệt cháy có đơn vị: Năng lượng/mol; thường gặp đơn vị là J/mol hay kJ/mol.

Nhiệt cháy của đơn chất cháy được bằng nhiệt sinh của oxit bền vững nhất của đơn chất đó xét trong cùng điều kiện. Ví dụ nhiệt cháy của $\text{CO}_{2(K)}$, của $\text{H}_2\text{O}_{(L)}$... sẽ bằng 0 vì chúng không bị cháy.

b. Hệ quả 3 của Hess:

+ Nội dung: Hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học bằng tổng nhiệt cháy của các chất tham gia trừ tổng nhiệt cháy của các chất sản phẩm.

+ Biểu thức:

Biểu thức của hệ quả 3 đối với phản ứng (khi $P = \text{const}$) có dạng:

$$\Delta H_{T,\text{pu}} = \sum \Delta H_{T,c,t/\text{gia}} - \sum \Delta H_{T,c,s/\text{p}} \quad (1.13)$$

Tương tự cũng suy ra được các công thức:

$$\Delta H_{T,\text{pu}}^0 = \sum \Delta H_{T,c,t/\text{gia}}^0 - \sum \Delta H_{T,c,s/\text{p}}^0 \quad (1.13a)$$

$$\Delta H_{298,\text{pu}}^0 = \sum \Delta H_{298,c,t/\text{gia}}^0 - \sum \Delta H_{298,c,s/\text{p}}^0 \quad (1.13b)$$

(công thức 1.13(b) được áp dụng làm các bài tập¹⁵ ở $P = 1 \text{ atm}$ và $T = 298 \text{ K}$).

1.2.4. Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng dựa vào năng lượng liên kết:

Năng lượng liên kết của một liên kết hóa học là lượng nhiệt tỏa ra hay thu vào khi liên kết hóa học đó được hình thành.

¹⁴ Một số tài liệu còn gọi là nhiệt.

¹⁵ Các giá trị về nhiệt cháy chuẩn của chất tra từ Phụ lục 2.

Kí hiệu: E_{A-B} là năng lượng hình thành liên kết A – B¹⁶; đơn vị thường gặp J/mol.

Quy tắc tính: Hiệu ứng nhiệt của phản ứng bằng tổng năng lượng liên kết của các liên kết mới được hình thành (trong các chất sản phẩm) trừ đi tổng năng lượng liên kết của các liên kết cũ (trong các chất tham gia) bị phá vỡ.

1.2.5. Sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ:

1.2.5.1. Nhiệt dung

Nhiệt dung của một chất là nhiệt lượng cần thiết để nâng nhiệt độ của chất đó lên một độ. Nhiệt dung trung bình $\bar{C}$ trong khoảng nhiệt độ từ T_1 đến T_2 ($T_2 > T_1$) được xác định bằng biểu thức:

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} \quad (1.14)$$

Q là nhiệt lượng cần cung cấp cho vật để tăng nhiệt độ của vật từ T_1 đến T_2 . Trong khoảng nhiệt độ đó không xảy ra phản ứng hóa học hay hiện tượng chuyển pha. Nhiệt dung ứng với biến đổi vô cùng bé của nhiệt độ gọi là nhiệt dung thực:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (1.15)$$

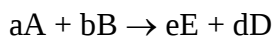
Nhiệt dung ứng với một gam chất gọi là nhiệt dung riêng hay tỉ nhiệt, ứng với một mol chất gọi là nhiệt dung phân tử, ứng với một mol nguyên tử gọi là nhiệt dung nguyên tử... Nhiệt dung phụ thuộc vào quá trình biến đổi hoặc thực hiện một hệ. Người ta chia nhiệt dung thành nhiệt dung đẳng tích (C_V) và nhiệt dung đẳng áp (C_P), có công thức tính như sau:

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1.15a)$$

$$C_P = \frac{\delta Q_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (1.15b)$$

1.2.5.2. Sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ. Định luật Kirchoff

Xét phản ứng hóa học tổng quát:



¹⁶ Các giá trị về năng lượng liên kết tra Phụ lục 3.

trong đó A, B là các chất phản ứng (chất đầu); E, D là các chất sản phẩm (chất tạo thành); a, b, e, d là hệ số phân tử của các chất tương ứng trong phản ứng.

Theo nguyên lý I của nhiệt động học:

$$\Delta H = \Sigma \Delta H_{s,s/p} - \Sigma \Delta H_{s,t/gia} \text{ (để đơn giản, bỏ chữ "s" trong công thức)}$$

$$\Rightarrow \Delta H = e\Delta H_E + d\Delta H_D - (a\Delta H_A + b\Delta H_B)$$

Nếu lấy đạo hàm của ΔH theo T, tức là tìm sự biến thiên ΔH theo nhiệt độ, với chất X nào đó, thay:

$$C_{p(X)} = \left(\frac{\partial \Delta H_{s,(X)}}{\partial T} \right)_p \quad (1.16)$$

nên:
$$\left(\frac{\partial (\Delta H)}{\partial T} \right)_p = eC_{p,E} + dC_{p,D} - aC_{p,A} - bC_{p,B} = \Delta C_p$$

Tích phân biểu thức 1.16, ta có: $\int_{T_1}^{T_2} d\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$ hay:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (1.16a)$$

(là biểu thức toán học của định luật Kirchoff).

Trong khoảng nhiệt độ hẹp, từ T_1 đến T_2 , giả thiết rằng nhiệt dung của các chất không phụ thuộc vào T, coi $\Delta C_p = \text{const}$, biểu thức định luật Kirchoff trở thành:

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \Delta C_p (T_2 - T_1) \quad (1.16b)$$

Kết luận: Nguyên lý I đã khẳng định rằng các dạng năng lượng khác nhau có thể chuyển hóa cho nhau tuân theo định luật bảo toàn năng lượng: "*Khi có một dạng năng lượng này biến mất thì xuất hiện một dạng năng lượng khác với lượng tương đương*". Tuy nhiên, nguyên lý I chưa chỉ ra chiều hướng và giới hạn của các quá trình chuyển hóa năng lượng. Để giải quyết được vấn đề này cần phải dùng tới nguyên lý II.

1.3. CHIỀU VÀ GIỚI HẠN CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HÓA HỌC

Nguyên lý II của nhiệt động học cho phép xác định được chiều hướng và giới hạn của một quá trình trong điều kiện đã cho đồng thời cho phép xác định những điều kiện bên ngoài cần thiết, để một quá trình có thể tiến hành theo hướng mong muốn, điều này có ý nghĩa thực tiễn và lý thuyết to lớn, đặc biệt với hóa học. Nguyên

lý II khẳng định sự tồn tại của một hàm trạng thái mới đó là hàm entropi (kí hiệu là S) đối với trạng thái cân bằng của hệ cô lập.

1.3.1. Nguyên lý II và áp dụng của nguyên lý II:

Tương tự như nguyên lý I, nguyên lý II cũng có nhiều cách phát biểu khác nhau tùy thuộc vào lĩnh vực áp dụng tương ứng, có một số cách phát biểu như sau:

1.3.1.1. Nội dung nguyên lý II:

- + Nhiệt tự truyền từ vật nóng sang vật lạnh hơn nó.
- + Trong hệ cô lập, khí lí tưởng tự giãn nở từ nơi có áp suất cao đến nơi có áp suất thấp.
- + Không thể chế tạo được động cơ vĩnh cửu loại II.

1.3.1.2. Biểu thức toán học

Tồn tại một hàm trạng thái gọi là entropi (kí hiệu là S), có vi phân toàn phần là dS. Trong một quá trình biến đổi thuận nghịch vô cùng nhỏ, ở T độ K, hệ trao đổi với môi trường lượng nhiệt là $\delta Q_{t/n}$ thì ta có:

$$dS = \frac{\delta Q_{t/n}}{T} \quad (1.17)$$

Với quá trình biến đổi bất thuận nghịch vô cùng nhỏ, ở T độ K, hệ trao đổi với môi trường lượng nhiệt là $\delta Q_{b/n}$ ta có: $dS > \frac{\delta Q_{b/n}}{T}$

Từ đó có công thức tổng quát:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (1.17a)$$

Trong đó:

- + Dấu ">" ứng với quá trình bất thuận nghịch (còn gọi là quá trình tự diễn biến, quá trình tự xảy ra)
- + Dấu "=" ứng với quá trình thuận nghịch (quá trình cân bằng).

Lấy tích phân hai vế được:

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T} \quad (1.17b)$$

(1.17a và 1.17b là biểu thức toán học của nguyên lý II).

1.3.1.3. Áp dụng của nguyên lý II: Xét chiều tự diễn biến xảy ra trong hệ cô lập.

Trong hệ cô lập là hệ không trao đổi chất cũng như năng lượng với môi trường nên khi đó $\delta Q = 0$ hay $Q = 0$. Thay vào biểu thức của nguyên lý II ta được:

$$\Delta S \geq 0 \text{ hay } dS \geq 0 \quad (1.18)$$

Trong đó: Dấu ">" ứng với quá trình thuận nghịch

Dấu "=" ứng với quá trình bất thuận nghịch.

Nguyên lý tăng entropi: "Entropi của hệ cô lập không bao giờ giảm, nó luôn tăng với quá trình bất thuận nghịch và không đổi với quá trình thuận nghịch".

Quá trình bất thuận nghịch còn gọi là quá trình tự diễn biến, quá trình thuận nghịch còn gọi là quá trình cân bằng.

Vậy có thể phát biểu nguyên lý tăng entropi như sau: "Entropi của hệ cô lập không bao giờ giảm, nó luôn tăng với quá trình tự diễn biến và không đổi khi hệ đạt trạng thái cân bằng".

1.3.1.4. Công thức tính biến thiên entropi trong một số trường hợp:

a. Tính biến thiên entropi của quá trình giãn nở đẳng nhiệt khí lý tưởng:

Từ biểu thức của nguyên lý I, với quá trình thuận nghịch ta có:

$$\Delta U = Q_{t/n} + A_{t/n}$$

Do nội năng của khí lý tưởng chỉ phụ thuộc vào T, khi $T = \text{const}$ thì $\Delta U = 0$ suy ra: $Q_{t/n} = -A_{t/n}$. Từ biểu thức của nguyên lý II với quá trình thuận nghịch, ta có:

$$\Delta S = \frac{Q_{t/n}}{T} = -\frac{A_{t/n}}{T} = -\frac{-nRT \ln \frac{V_2}{V_1}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.19)$$

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

Trong đó: ΔS là biến thiên entropi, đơn vị (Năng lượng/K: J/K hoặc Cal/K);

$R = 8,314 \text{ J/mol.K}$ hoặc $1,987 \text{ Cal/mol.K}$.

Do ở nhiệt độ không đổi, thể tích tỉ lệ nghịch với áp suất, nên dễ dàng có công thức:

$$\Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (1.19a)$$