

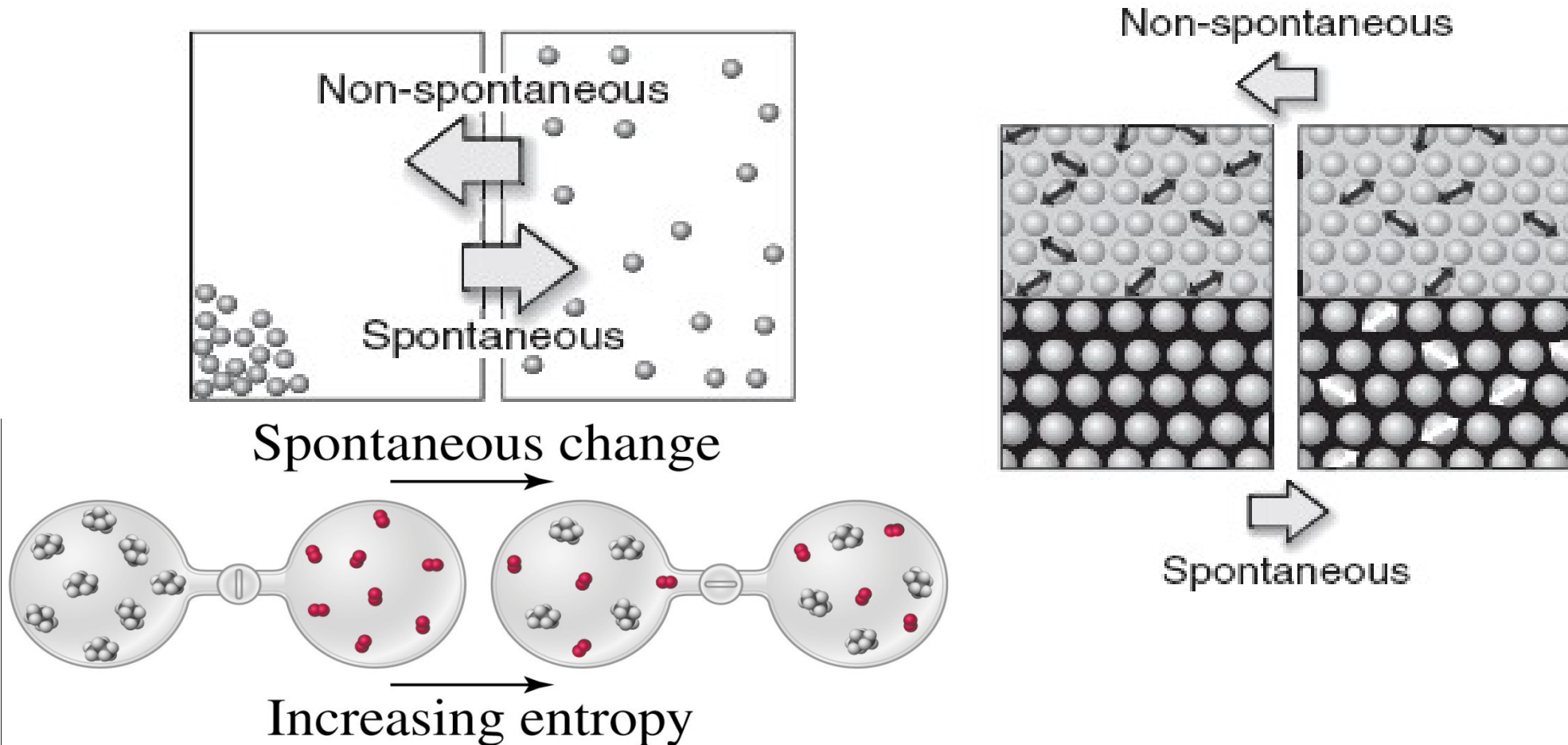
Chương 2

CHIỀU HƯỚNG VÀ GIỚI HẠN CỦA QUÁ TRÌNH

- I. Quá trình thuận nghịch và không thuận nghịch
- II. Nguyên lý 2 của nhiệt động lực học
- III. Định đề Planck và entropy tuyệt đối
- IV. Các hàm nhiệt động đặc trưng và phương trình cơ bản
- V. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến thế nhiệt động
- VI. Ảnh hưởng của áp suất đến hàm G
- VII. Thế hoá học và đại lượng mol riêng phần

I. QUÁ TRÌNH THUẬN NGHỊCH & KHÔNG THUẬN NGHỊCH

Quá trình tự xảy ra & Quá trình không tự xảy ra

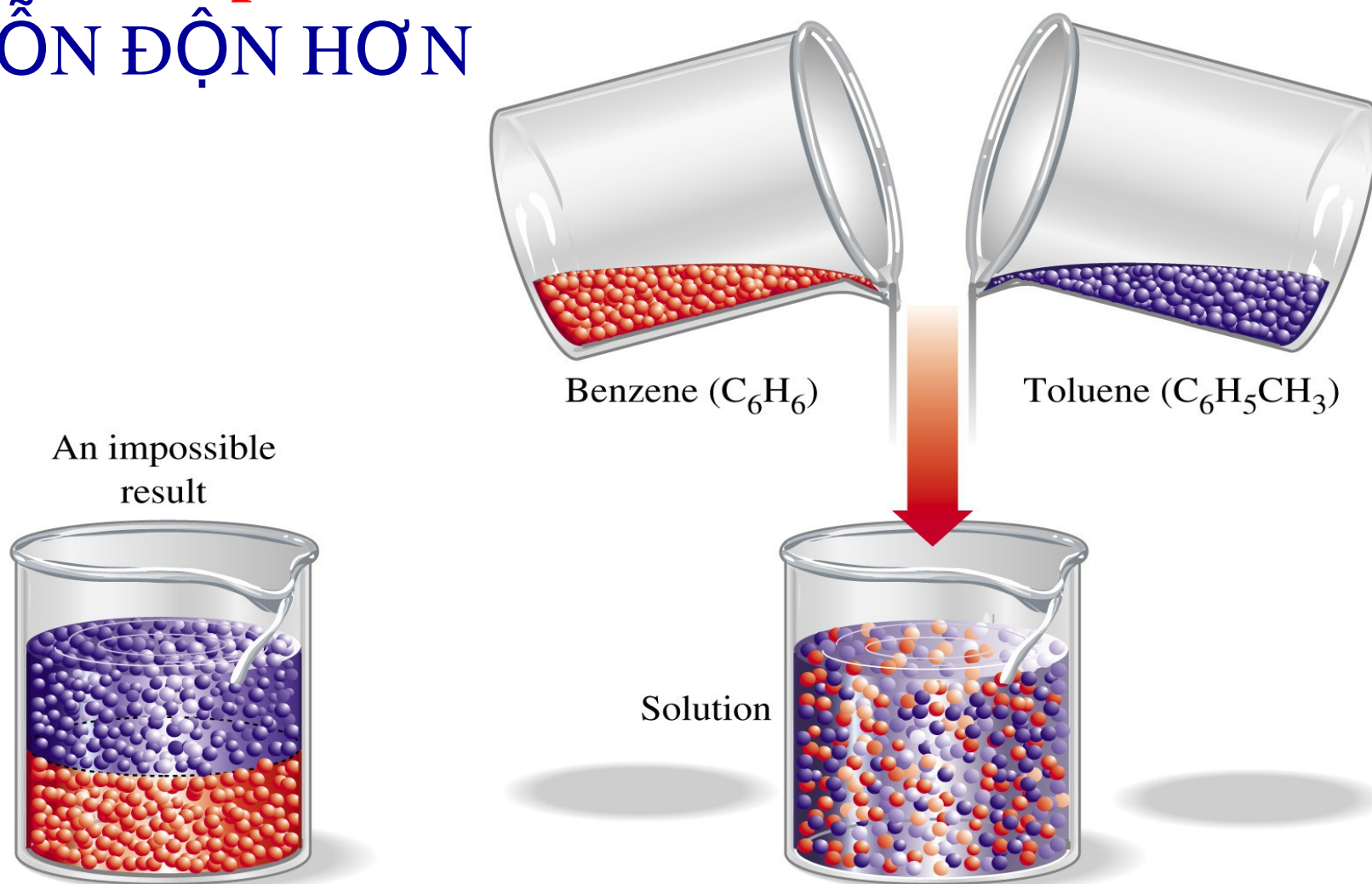


Chiều hướng tự xảy ra của quá trình :

- Năng lượng **phân bố** đều hơn

- Vật chất **phân bố** đều hơn

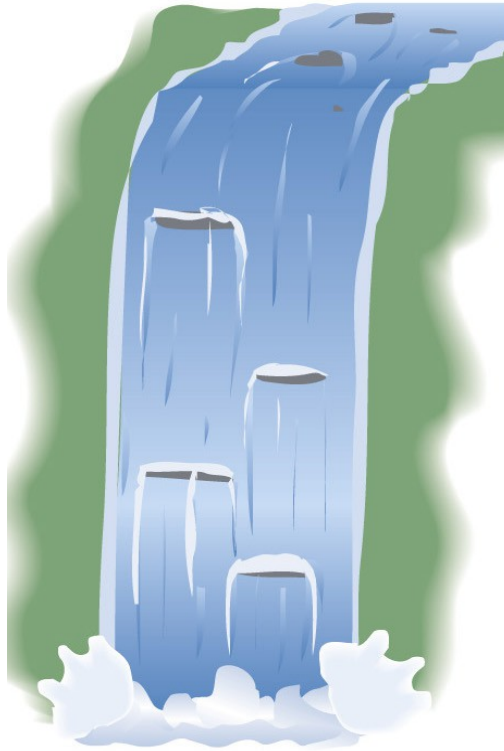
→ **HỖN ĐỘN HƠN**



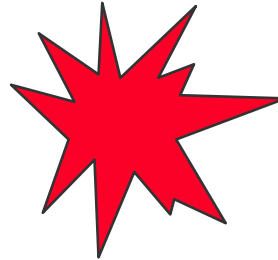
Quá trình cân bằng: là quá trình bao gồm một dãy liên tục những trạng thái cân bằng.

Quá trình thuận nghịch (TN) là quá trình khi đi từ trạng thái (TT) cuối trở về TT thái đầu, hệ lại trải qua đúng các TT trung gian như khi nó đi từ TT đầu đến TT cuối và không gây ra một biến đổi nào trong hệ cũng như môi trường.

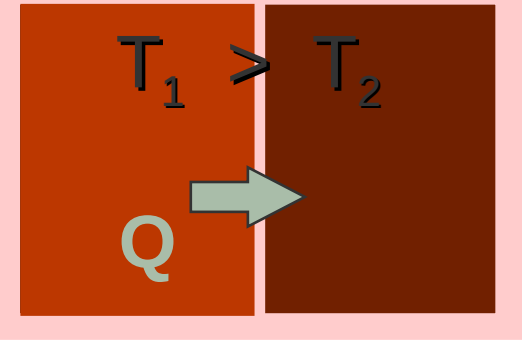
Quá trình bất thuận nghịch (BTN) là quá trình không có đầy đủ các đặc tính trên.



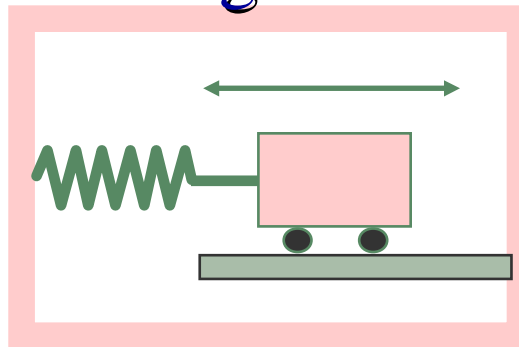
Phản ứng tự xảy ra



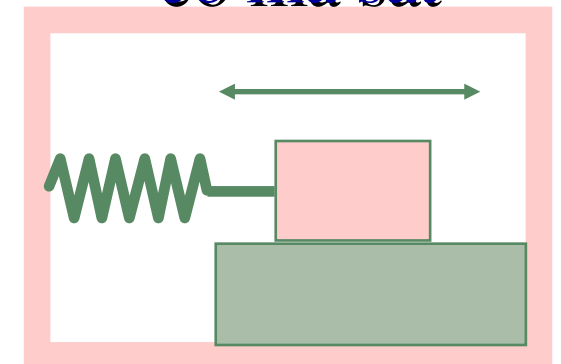
Truyền nhiệt



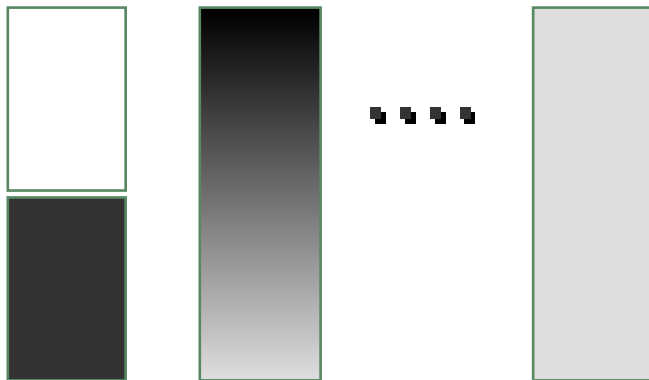
Chuyển động không ma sát



Chuyển động có ma sát



Khuếch tán



Đặc điểm của quá trình TN:

Là một dãy liên tục các trạng thái cân bằng nối tiếp nhau (*nghĩa là: quá trình TN là quá trình cân bằng*)

Công hệ sinh **cực đại**, công hệ nhận **cực tiểu**.

Trong thực tế, các quá trình gần với TN cũng được xem là TN để xây dựng các hệ thức nhiệt động lực học.

Các **QUÁ TRÌNH CHUYỂN PHA** xảy ra ở T và p chuyển pha

Các **QUÁ TRÌNH TĂNG/GIẢM NHIỆT ĐỘ** vô cùng chậm bằng cách cho tiếp xúc lần lượt với các nguồn nhiệt có nhiệt độ chênh lệch không đáng kể

...

Các **PHẢN ỨNG HÓA HỌC** xảy ra ở điều kiện rất gần với điều kiện cân bằng

II. NGUYÊN LÝ 2 CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

Nguyên lý 2 tổng kết các kinh nghiệm về chiều hướng xảy ra của các quá trình, sẽ được áp dụng vào hóa học để XÉT CHIỀU VÀ GIỚI HẠN CỦA QUÁ TRÌNH.

Nguyên lý 1 tổng kết các vấn đề về NĂNG LƯỢNG trong quá trình.

1. Định nghĩa entropy:

Thông số nhiệt động học đặc trưng cho độ hỗn độn là
ENTROPY, S

Biến thiên entropy $S =$ Nhiệt rút gọn của quá trình
thuận nghịch:

$$\Delta S = \frac{Q_{TN}}{T} \quad (2.1)$$

Quá trình vô cùng nhỏ: $dS = \frac{\delta Q_{TN}}{T}$

$$\diamond \Delta S = \frac{\delta Q_{TN}}{T} \quad (2.2)$$

Đơn vị: **Cal/mol.K = đơn vị entropy** (ký hiệu: đv.e), hay
J/ mol.K.

So sánh với quá trình bất kỳ:

$$dS = \frac{\delta Q_{TN}}{T} > \frac{\delta Q_{BTN}}{T} \text{ (vì } A_{TN} = A_{\max} > A_{BTN}\text{)}$$

hay viết gọn lại: $dS = \frac{\delta Q}{T}$ hay $\Delta S = \frac{\delta Q}{T}$ (2.3)

Trong đó:

dấu “=” ứng với quá trình **thuận nghịch**

dấu “>” ứng với quá trình **bất thuận nghịch**

2. Tiêu chuẩn xét chiều trong hệ cô lập

Nếu hệ cô lập tức là $Q = 0$, ta có:

$$S = 0 \quad \text{hay} \quad dS = 0 \quad (2.4)$$

→ Nếu quá trình là **thuận nghịch**:

$$dS = 0 \quad \text{hay} \quad S = \text{const}$$

→ Nếu quá trình là **bất thuận nghịch**:

$$dS > 0 \quad \text{hay} \quad S \text{ tăng}$$

Quá trình BTN trong chừng mực nào đó đều là tự xảy ra và S tăng đến cực đại

(hay $dS = 0$ và $d^2S < 0$).

Dùng S để XÉT CHIỀU TRONG HỆ CÔ LẬP:

- Nếu $dS > 0$ (S tăng):

Quá trình **tự xảy ra**
(*không thuận nghịch*)

- Nếu $dS = 0$ và $d^2S < 0$
(S_{max}):

Quá trình **ở cân bằng**
(*thuận nghịch*)

Nguyên lý 2:

Các quá trình tự xảy ra trong hệ cô lập luôn theo chiều hướng làm **tăng entropy**.

Lưu ý:

Tiêu chuẩn xét chiều trên được áp dụng với **hệ cô lập**.

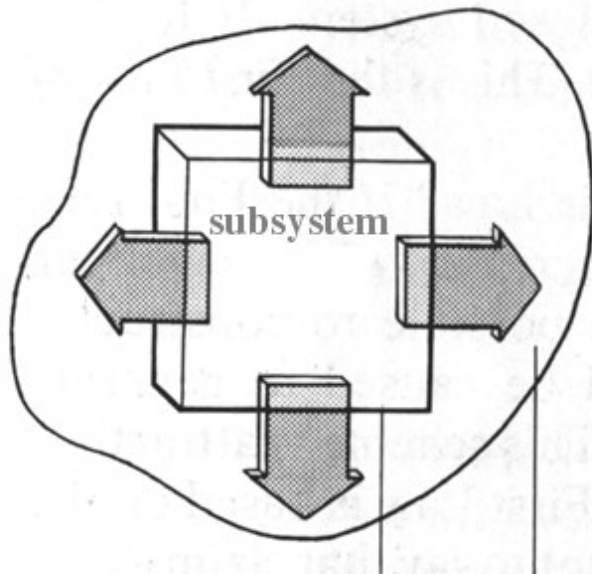
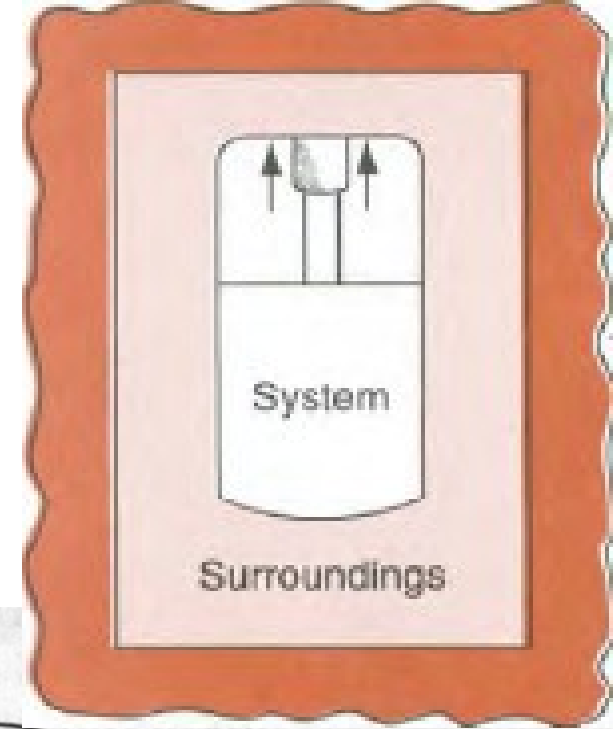
Ta có thể dùng **S thay cho dS** để xét chiều của quá trình.

Với **hệ không cô lập** có thể ghép môi trường vào lập thành hệ cô lập lớn:

$$\Delta S_{\text{cô lập}} = \Delta S_{\text{he}} + \Delta S_{\text{môi trường}} = \Delta S_{\text{he}} - \frac{Q_{\text{he}}}{T} \quad (2.5)$$

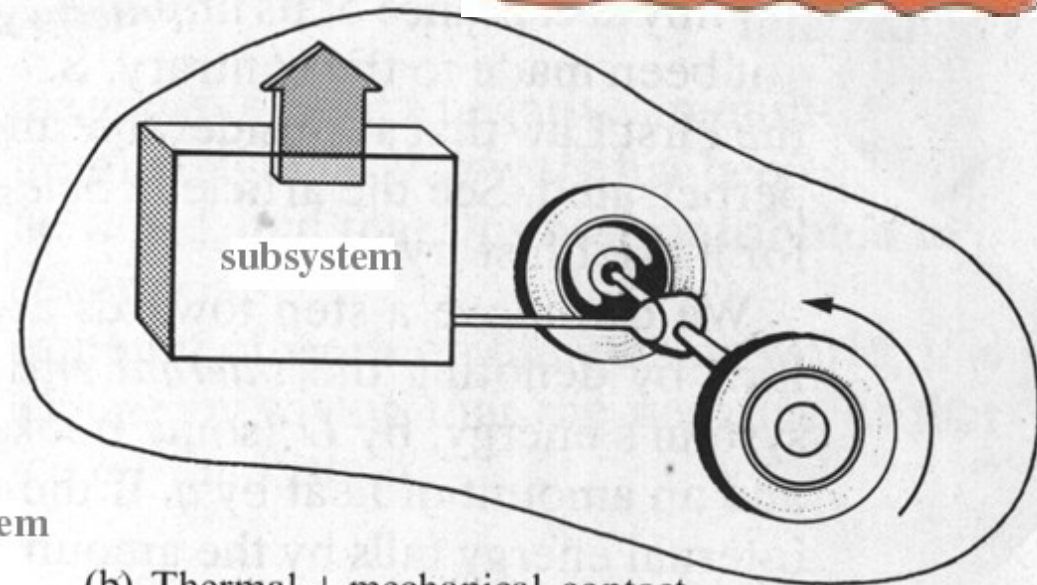
(Môi trường là một hệ vô cùng lớn luôn có $T = \text{const}$, $C = \infty$, quá trình đối với nó luôn là thuận nghịch).

→ **Hệ cô lập** bao gồm:
hệ con & môi trường xung quanh

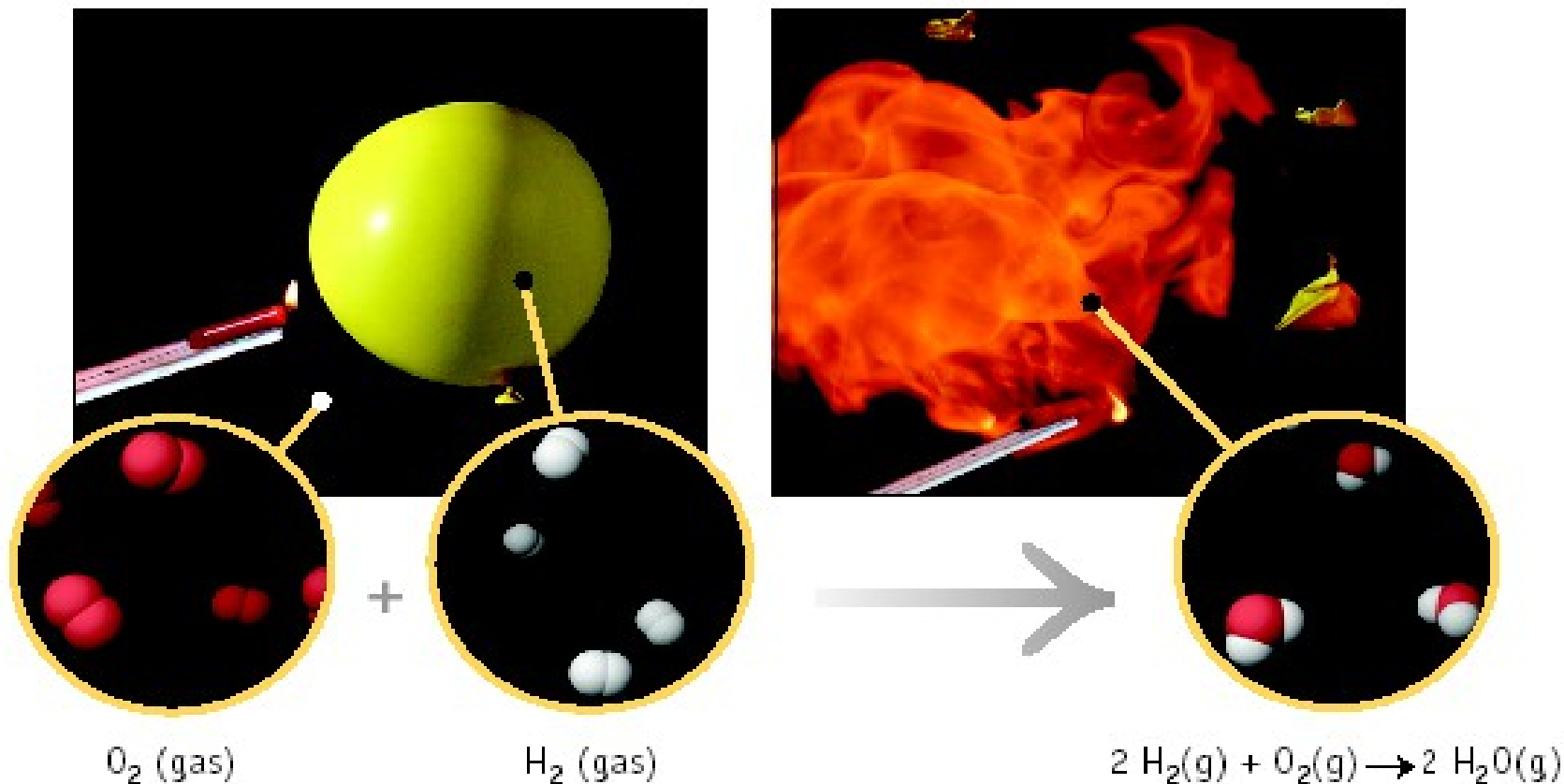


subsystem + surrounding = isolated system

(a) Thermal contact



(b) Thermal + mechanical contact



$$\Delta S^\circ_{\text{hệ}} = -326.9 \text{ J/K}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{môi trường}} = +1917 \text{ J/K}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{cô lập}} = +1590. \text{ J/K}$$

3. Tính chất thống kê của entropy:

S là hàm trạng thái, có tính chất cộng tính:

$$S = S_1 + S_2 + \dots + S_n = S_i$$

S là hàm của xác suất nhiệt động W: $S = f(W)$

Xác suất nhiệt động là tổng số trạng thái vi mô ứng với mỗi trạng thái vĩ mô của hệ.

Nếu hệ gồm N tiểu phân được phân bố ở n mức năng lượng khác nhau thì:

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_n!} = \frac{N!}{\prod_{i=1}^n N_i} \quad (W \text{ thường rất lớn } (W \gg 1)).$$

Nếu hệ gồm n hệ nhỏ, thì xác suất nhiệt động của toàn hệ là tích của các W_i :

$$W = W_1 \cdot W_2 \cdot W_3 \dots W_n = \prod_{i=1}^n W_i$$

$$S = \sum S_i = f(W_i) \quad \text{hay} \quad S = f \left(\prod_{i=1}^n W_i \right) = f(W_i)$$

Hàm có tính chất như trên phải là hàm logarit.

⇒ Ta được **hệ thức Boltzmann: $S = k \ln W$**

($k = R/N_0$: hằng số Boltzmann - N_0 : số Avogadro)

⇒ Biến thiên entropy:
$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1}$$

Ý nghĩa thống kê của nguyên lý 2:

Xác suất nhiệt động là đại lượng đặc trưng cho độ hỗn độn, nên S được dùng làm thước đo độ hỗn độn của hệ.

 **Một quá trình sẽ tự xảy ra theo chiều :**

Từ trật tự đến hỗn độn.

Từ không đồng nhất đến đồng nhất.

Từ XS nhiệt động nhỏ đến XS nhiệt động lớn.

Từ entropy nhỏ đến entropy lớn.

Table 19.1 • Some Standard Molar Entropy Values at 298 K

Element	Entropy, S° (J/K · mol)	Compound	Entropy, S° (J/K · mol)
C(graphite)	5.6	CH ₄ (g)	186.3
C(diamond)	2.377	C ₂ H ₆ (g)	229.2
C(vapor)	158.1	C ₃ H ₈ (g)	270.3
Ca(s)	41.59	CH ₃ OH(<i>ℓ</i>)	127.2
Ar(g)	154.9	CO(g)	197.7
H ₂ (g)	130.7	CO ₂ (g)	213.7
O ₂ (g)	205.1	H ₂ O(g)	188.84
N ₂ (g)	191.6	H ₂ O(<i>ℓ</i>)	69.95
F ₂ (g)	202.8	HCl(g)	186.2
Cl ₂ (g)	223.1	NaCl(s)	72.11
Br ₂ (<i>ℓ</i>)	152.2	MgO(s)	26.85
I ₂ (s)	116.1	CaCO ₃ (s)	91.7

