

ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

Lê Tự Hải (Chủ biên)
Mai Văn Bảy, Vũ Thị Duyên

Giáo trình
NHIỆT VÀ ĐỘNG HÓA HỌC



NHÀ XUẤT BẢN ĐÀ NẴNG

MỤC LỤC

Lời nói đầu.....	7
BẢNG KÝ HIỆU CÁC ĐẠI LƯỢNG HOÁ LÝ THEO IUPAC	8
Chương 1. CÁC ĐỊNH LUẬT CƠ SỞ CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC	9
1.1. Một số khái niệm và đại lượng cơ bản	9
1.2. Định luật thứ 0 của nhiệt động học.....	23
1.3. Định luật thứ 1 của nhiệt động học.....	24
1.4. Nhiệt động hóa học	26
1.5. Định luật thứ 2 của nhiệt động học.....	39
1.6. Định luật thứ 3 của nhiệt động học.....	55
1.7. Tiêu chuẩn của quá trình tự phát	57
Các nội dung chính	76
Câu hỏi và bài tập	77
Tài liệu tham khảo chương 1	80
Chương 2. CÂN BẰNG HÓA HỌC.....	81
2.1. Cân bằng hóa học.....	81
2.2. Điều kiện cân bằng hóa học.....	83
2.3. Hằng số cân bằng.....	84
2.4. Sự phụ thuộc của hằng số cân bằng vào nhiệt độ - Phương trình Van't Hoff.....	92
2.5. Thương số phản ứng và chiều tự phát của phản ứng.....	93
2.6. Sự dịch chuyển cân bằng - Nguyên lí Le Châtelier	95
Các nội dung chính	102
Câu hỏi và bài tập	103
Tài liệu tham khảo chương 2	103

Chương 3. CÂN BẰNG PHA	107
3.1. Các khái niệm cơ sở	107
3.2. Giảm đồ pha hệ một cấu tử.....	112
3.3. Giảm đồ pha hệ hai cấu tử.....	121
3.4. Giảm đồ pha hệ 3 cấu tử.....	132
Các nội dung chính.....	135
Câu hỏi và bài tập.....	136
Tài liệu tham khảo chương 3.....	138
Chương 4. DUNG DỊCH.....	139
4.1. Khái niệm về dung dịch.....	139
4.2. Thành phần của dung dịch.....	142
4.3. Đại lượng mol riêng phần.....	145
4.4. Dung dịch lý tưởng.....	150
4.5. Dung dịch thực, khái niệm hoạt độ	153
4.6. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ tan	157
4.7. Dung dịch chứa chất tan không điện li, không bay hơi.....	164
4.8. Dung dịch chất lỏng trong chất lỏng	180
Các nội dung chính.....	198
Câu hỏi và bài tập.....	199
Tài liệu tham khảo chương 4.....	202
Chương 5. ĐỘNG HỌC CÁC PHẢN ỨNG BẬC ĐƠN GIẢN.203	
5.1. Các điều kiện cần thiết xảy ra phản ứng hoá học	203
5.2. Tốc độ của phản ứng và định luật tác dụng khối lượng	205
5.3. Phản ứng một chiều bậc nhất	211
5.4. Phản ứng một chiều bậc hai	214
5.5. Phản ứng một chiều bậc ba.....	221
5.6. Phản ứng một chiều bậc không	223
5.7. Các phương pháp xác định bậc phản ứng	225

Các nội dung chính	233
Câu hỏi và bài tập	234
Tài liệu tham khảo chương 5	239
Chương 6. ĐỘNG HỌC CỦA PHẢN ỨNG PHỨC TẠP	240
6.1. Phản ứng thuận nghịch	240
6.2. Phản ứng song song	251
6.3. Phản ứng nối tiếp hai giai đoạn một chiều bậc nhất	254
6.4. Cơ chế và tốc độ phản ứng	259
Các nội dung chính	264
Câu hỏi và bài tập	265
Tài liệu tham khảo chương 6	268
Chương 7. ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ ĐẾN TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG	269
7.1. Quy tắc kinh nghiệm Van't Hoff	270
7.2. Phương trình Arrhenius	271
7.3. Thuyết hoạt hóa của Arrhenius	281
7.4. Năng lượng hoạt hóa thực và năng lượng hoạt hóa biểu kiến .	284
7.5. Hiệu ứng bù trừ	285
Các nội dung chính	287
Câu hỏi và bài tập	288
Tài liệu tham khảo chương 7	291
Chương 8. CÁC THUYẾT ĐỘNG HỌC VỀ PHẢN ỨNG ĐỒNG THỂ	292
8.1. Thuyết va chạm hoạt động	292
8.2. Thuyết phức chất hoạt động	303
8.3. Phản ứng chuyển electron trong các hệ đồng thể	318
Các nội dung chính	325
Câu hỏi và bài tập	326
Tài liệu tham khảo chương 8	328

Chương 9. PHẢN ỨNG DÂY CHUYỀN VÀ PHẢN ỨNG QUANG HÓA	329
9.1. Phản ứng dây chuyền.....	329
9.2. Phản ứng quang hóa	349
Các nội dung chính	364
Câu hỏi và bài tập.....	365
Tài liệu tham khảo chương 9.....	368
Chương 10. XÚC TÁC	369
10.1. Các khái niệm cơ bản về xúc tác	369
10.2. Xúc tác đồng thể.....	378
10.3. Xúc tác axit-bazơ.....	383
10.4. Phản ứng tự xúc tác	391
10.5. Xúc tác enzyme	394
10.6. Xúc tác dị thể.....	402
10.7. Các thuyết về xúc tác.....	406
10.8. Vai trò của xúc tác trong công nghiệp và đời sống	418
Các nội dung chính.....	433
Câu hỏi và bài tập.....	434
Tài liệu tham khảo chương 10.....	436
TÀI LIỆU THAM KHẢO	437

Lời nói đầu

Nhiệt và Động hoá học là các học phần cơ bản và quan trọng của Hoá học. Nhiệt hoá học giúp chúng ta tính toán hiệu ứng nhiệt của phản ứng hoá học, xác định điều kiện để một phản ứng hoá học xảy ra được hay không được, xác định điều kiện cân bằng của phản ứng; cũng như các cân bằng trong quá trình chuyển pha. Tuy nhiên, Nhiệt hoá học không cho chúng ta biết được tốc độ của phản ứng là nhanh hay chậm. Tốc độ của phản ứng; cũng như các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng được khảo sát trong phần Động hoá học. Ngoài ra, Động hoá học còn xác định được con đường tiến triển của một phản ứng hay còn gọi là cơ chế phản ứng; để từ đó giúp chúng ta hiểu sâu hơn về bản chất của phản ứng hoá học và có thể thay đổi các điều kiện để cho phản ứng xảy ra theo hướng thuận lợi hơn.

Với tầm quan trọng như vậy, Nhiệt và Động hoá học là học phần bắt buộc đối với sinh viên ngành Hóa (Cử nhân Sư phạm và Cử nhân Khoa học). Do vậy, chúng tôi biên soạn giáo trình này để giúp cho sinh viên tham khảo trong quá trình học tập.

Giáo trình Nhiệt và Động hoá học bao gồm 10 chương, với sự tham gia của các tác giả: TS. Mai Văn Bảy (từ chương 1 đến chương 3), TS. Vũ Thị Duyên (từ chương 4 đến chương 6), PGS.TS. Lê Tự Hải (từ chương 7 đến chương 10). Mỗi chương của giáo trình được trình bày theo kết cấu: các nội dung lý thuyết, các ví dụ mẫu, tóm tắt các nội dung chính, câu hỏi và bài tập để sinh viên ôn tập.

Để biên soạn giáo trình Nhiệt và Động hoá học phục vụ cho công tác giảng dạy, chúng tôi đã tham khảo từ nhiều tài liệu của các tác giả trong và ngoài nước. Chúng tôi gửi lời cảm ơn đến các tác giả của các tài liệu tham khảo mà chúng tôi chưa có dịp trao đổi.

Mặc dù đã có nhiều cố gắng trong biên soạn, nhưng giáo trình chắc chắn không tránh khỏi những thiếu sót, các tác giả rất mong nhận được những ý kiến đóng góp của các bạn sinh viên, các thầy cô giáo để giáo trình được hoàn thiện hơn.

Mọi ý kiến đóng góp xin gửi về địa chỉ mail: letuhai@yahoo.com.

BẢNG KÝ HIỆU CÁC ĐẠI LƯỢNG HOÁ LÝ THEO IUPAC

T	Nhiệt độ
p	Áp suất
V	Thể tích
n	Số mol
R	Hằng số khí
w	Công
q	Nhiệt
C	Nhiệt dung
U	Nội năng
H	Enthalpy
S	Entropy
G	Năng lượng Gibbs
F	Năng lượng Helmholtz
$\Delta_r H$	Thay đổi enthalpy của phản ứng
$\Delta_f H$	Enthalpy tạo thành
$\Delta_{fus} H$	Enthalpy tan chảy
$\Delta_{vap} H$	Enthalpy hóa hơi
$\Delta_{sub} H$	Enthalpy thăng hoa
$\Delta_{sol} H$	Enthalpy solvat hóa
K_{eq}	Hằng số cân bằng
K_C	Hằng số cân bằng theo nồng độ
K_p	Hằng số cân bằng theo áp suất
Q	Thương số phản ứng
μ	Hóa thế
a	Hoạt độ

Chương 1

CÁC ĐỊNH LUẬT CƠ SỞ CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC

Nhiệt động học là ngành khoa học nghiên cứu về các quy luật chuyển hóa năng lượng đi kèm với những quá trình biến đổi về vật lý và hóa học. Nó tập trung vào giải quyết hai vấn đề chính:

- Xác định năng lượng trao đổi của hệ (nơi diễn ra các quá trình biến đổi về vật lý và hóa học) với môi trường xung quanh
- Xác định khả năng, chiều hướng của các quá biến đổi vật lý và hóa học.

Nhiệt động học được xây dựng dựa trên bốn định luật cơ bản: định luật thứ không, thứ nhất, thứ hai và thứ ba. Nó là một trong những trụ cột của khoa học trong hành trình khám phá các quy luật của tự nhiên.

“Đó là một lý thuyết vật lý duy nhất về các quy luật phổ quát, mà tôi tin chắc rằng, trong khuôn khổ khả năng áp dụng các khái niệm cơ bản của nó, sẽ không bao giờ bị lật đổ”

Albert Einstein

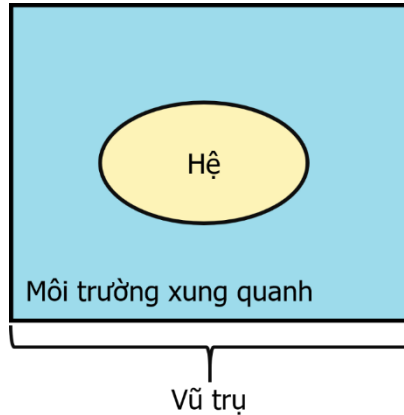
1.1. Một số khái niệm và đại lượng cơ bản

1.1.1. Hệ và môi trường xung quanh

Một trong các mục tiêu chính của nhiệt động học là xác định năng lượng trao đổi giữa hệ và môi trường xung quanh. Hệ là một phần vũ trụ được nghiên cứu, trong khi môi trường xung quanh là những phần còn lại của vũ trụ tương tác với hệ (Hình 1.1). Một hệ có thể lớn như bầu khí quyển hoặc nhỏ như một chiếc cốc trong phòng thí nghiệm. Xác định chính xác một hệ là rất quan trọng, bởi vì sẽ biết được các điều kiện (như nhiệt độ và áp suất) bên trong hệ và chỉ ra được môi trường xung quanh, đối tượng mà hệ sẽ trao đổi vật chất và năng lượng.

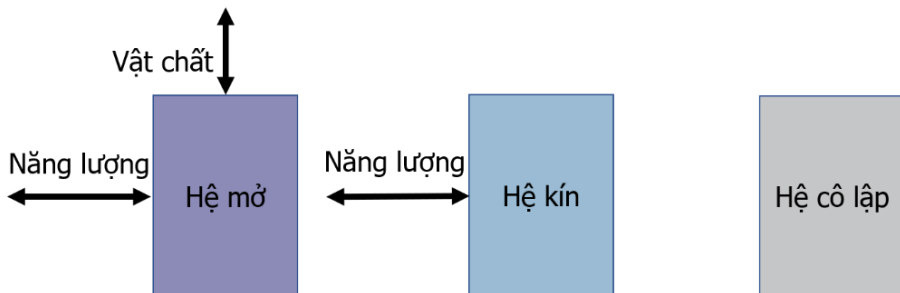
Hệ mở là hệ tự do trao đổi năng lượng và vật chất với môi trường xung quanh. Ví dụ, một cốc cà phê nóng, năng lượng và vật

chất được chuyển cho môi trường xung quanh thông qua truyền nhiệt và hơi nước thoát ra từ cốc. Hay một ống nghiệm chứa nước được đun nóng trên ngọn lửa đèn cồn, ống nghiệm chứa nước là một hệ mở, nó nhận năng lượng từ môi trường xung quanh dưới dạng nhiệt và chuyển vật chất cho môi trường xung quanh thông qua hơi nước thoát ra từ ống nghiệm.



Hình 1.1. Hệ và môi trường xung quanh.

Hệ kín là hệ chỉ trao đổi năng lượng với môi trường xung quanh. Ví dụ, nồi nước đậy kín nắp được đun nóng trên bếp, hệ sẽ không trao đổi vật chất với môi trường xung quanh, do hơi nước không thể thoát ra được. Trong trường hợp này hệ chỉ trao đổi năng lượng với môi trường thông qua quá trình nhận nhiệt. Một phản ứng hóa học được thực hiện trong bình đậy nắp cũng là một hệ kín, hệ chỉ trao đổi năng lượng bằng cách nhận hoặc nhường nhiệt với môi trường xung quanh.



Hình 1.2. Hệ mở, kín và cô lập.