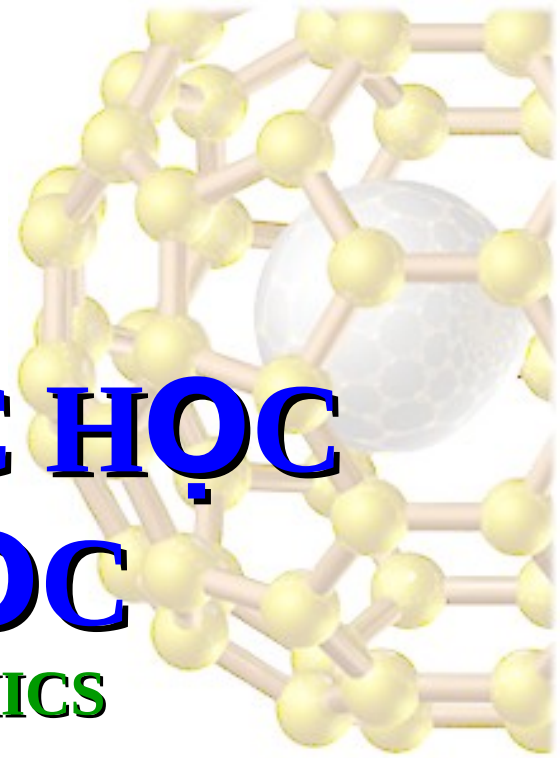


## CHƯƠNG 6

# NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC NHIỆT HÓA HỌC CHEMICAL THERMODYNAMICS

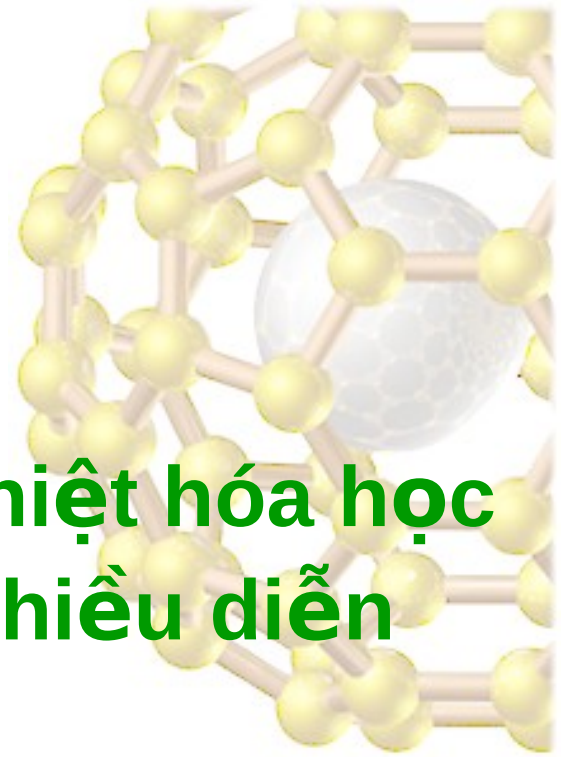


# **Chương 6**

**6.1. Một số Khái niệm**

**6.2. Nguyên lý I của NĐH & Nhiệt hóa học**

**6.3. Nguyên lý II của NĐH & Chiều diễn biến của quá trình hóa học**



# **Chương 6**

## **6.1. Khái niệm**

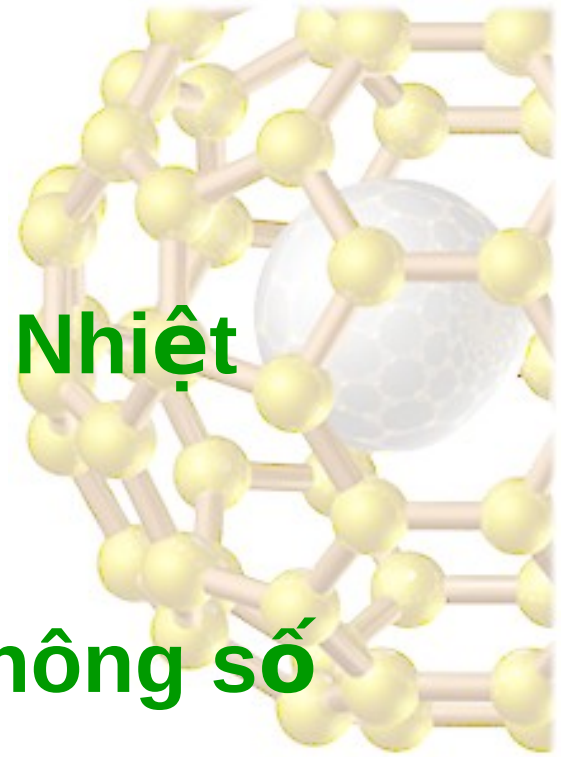
**6.1.1. Nhiệt động lực học & Nhiệt động hoá học**

**6.1.2. Hệ & Môi trường**

**6.1.3. Trạng thái của hệ & thông số trạng thái**

**6.1.4. Quá trình**

**6.1.5. Năng lượng**



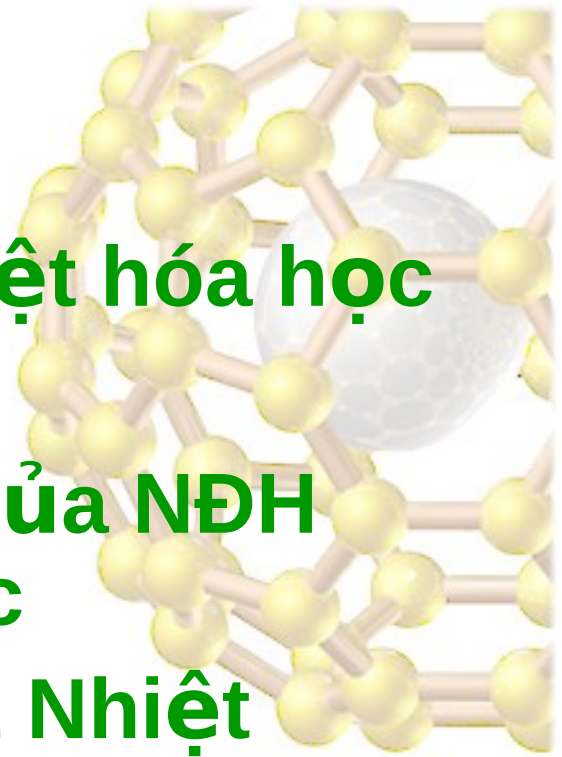
# **Chương 6**

## **6.2. Nguyên lý I của NĐH. Nhiệt hóa học**

### **6.2.1. Nguyên lý I của NĐH**

### **6.2.2. Áp dụng nguyên lý I của NĐH vào hóa học. Nhiệt hóa học**

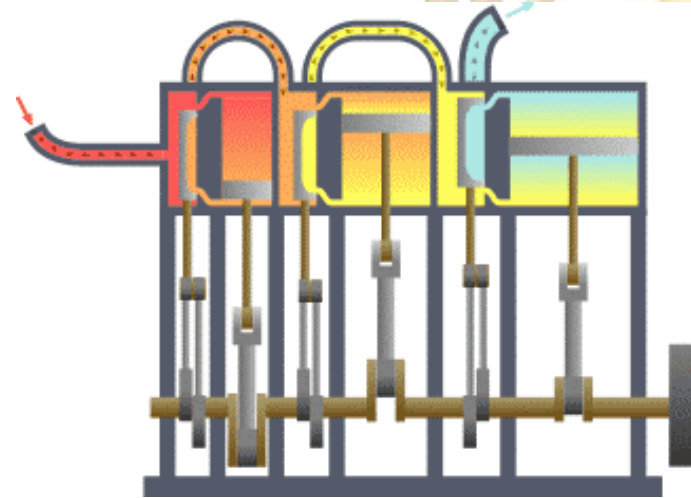
### **6.2.3. Năng lượng liên kết & Nhiệt phản ứng**



# 6.1.1. Nhiệt động học & Nhiệt động hóa học

## ■ Nhiệt động học

- Nhiệt cháy  $Q \rightarrow$  Động cơ nhiệt  $\rightarrow$  Công cơ học  $A$

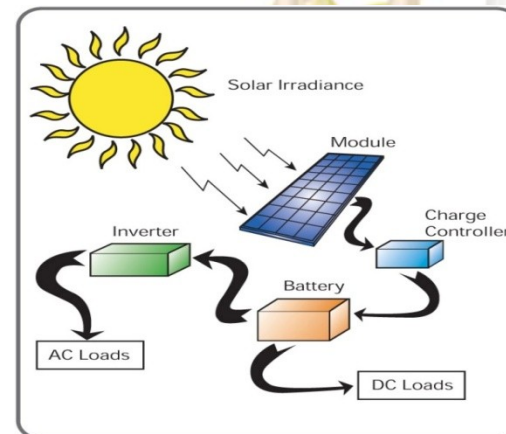
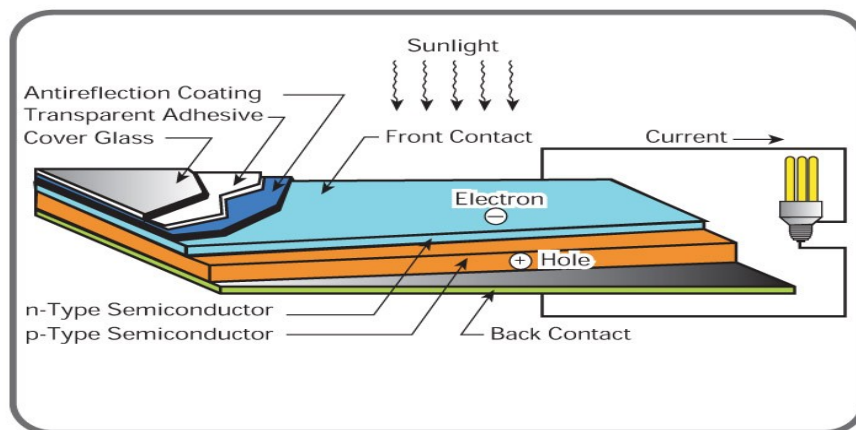


- Nhiệt cháy  $Q \rightarrow$  Động cơ điện  $\rightarrow$  N.lượng điện  $Q$

# 6.1.1. Nhiệt động học & Nhiệt động hóa

học

- Mặt trời  $Q \rightarrow$  Chất bán dẫn  $\rightarrow$  Năng lượng điện  $Q$



- Năng lượng hoá  $Q \rightarrow$  Năng lượng điện  $Q$   
(pin điện hoá )

• Thủy điện

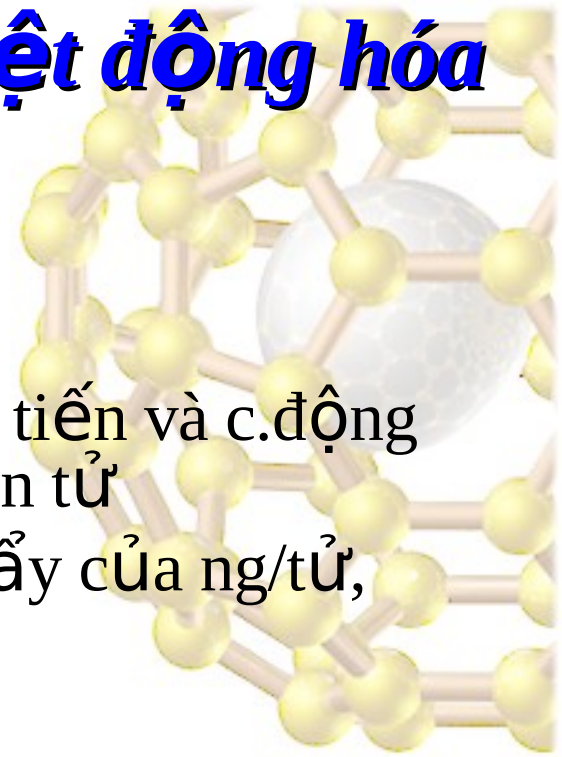
Thế năng của nước  $\rightarrow$  Động năng  $A$   
 $\rightarrow$  Năng lượng điện  $Q$

# 6.1.1. Nhiệt động học & Nhiệt động hóa học

- **Nhiệt động học** là khoa học nghiên cứu các quy luật về sự biến hóa từ dạng năng lượng này sang dạng năng lượng khác và thiết lập các định luật của sự biến đổi đó.
- **Nguyên lý : 2**
  - N.lý 1 : định luật bảo toàn năng lượng
  - N.lý 2 : nhiệt không thể tự chuyển từ vật thể nguội sang vật thể nóng



# 6.1.1. Nhiệt động học & Nhiệt động hóa học



## ■ **Nhiệt động hóa học**

### • **Năng lượng hoá học**

-Năng lượng chuyển động: ch.động tịnh tiến và c.động quay của ng/tử, phân tử, hạt nhân và điện tử

-Năng lượng tương tác: lực hút và lực đẩy của ng/tử, phân tử, hạt nhân và điện tử

### ● **Chuyển hoá năng lượng:**

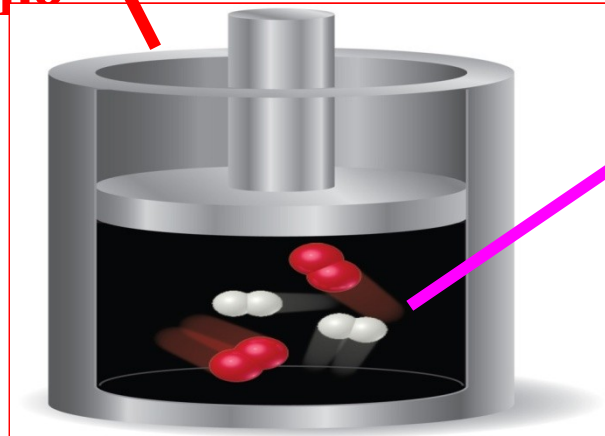
P/u hoá học : phá vỡ liên kết cũ → tạo liên kết mới ⇒  
Sinh nhiệt Q, sinh công A, sinh điện Q

### ● **Áp dụng NDH vào Hoá học → Nhiệt động hoá học**



## 6.1.2. Hệ & Môi trường

Môi trường



Hệ hóa học  
khí H<sub>2</sub> và O<sub>2</sub>

### ■ Hệ hóa học

Một lượng có giới hạn gồm một hay nhiều chất ở điều kiện nhiệt độ, áp suất & nồng độ nhất định

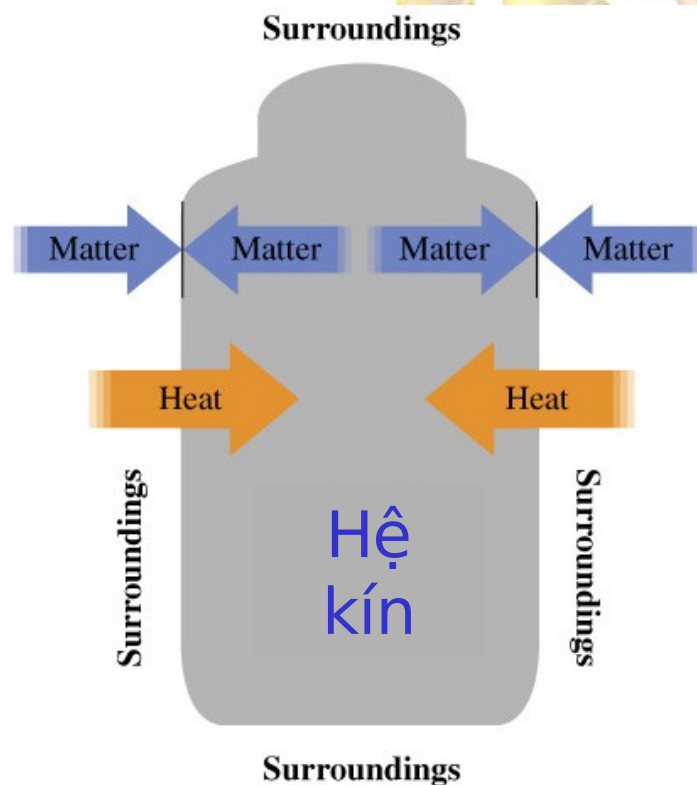
### ■ Môi trường

Phần còn lại xung quanh hệ

## 6.1.2. Hệ & Môi trường



(a)

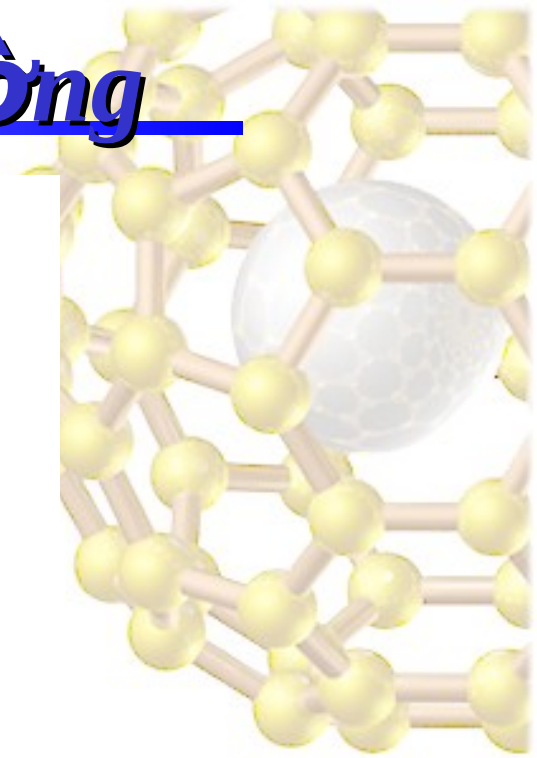
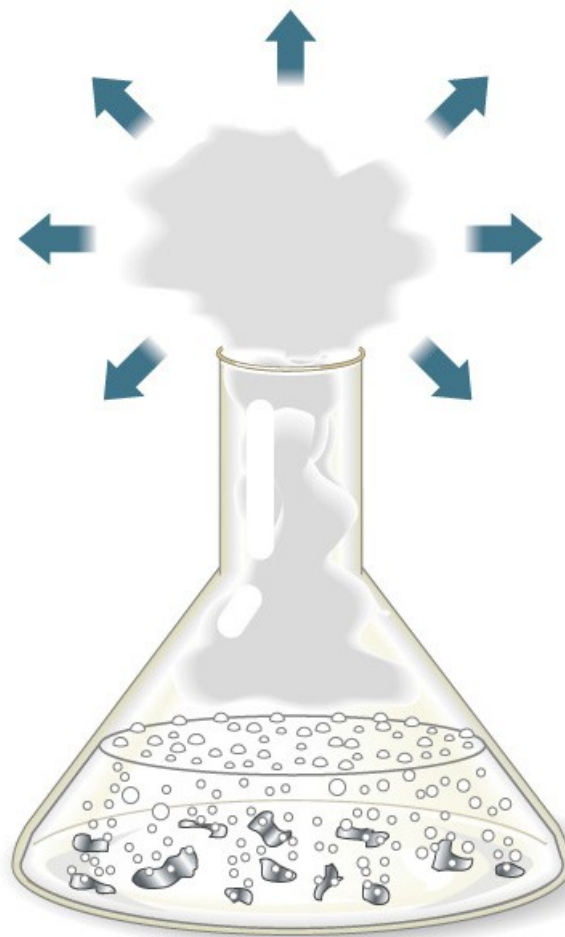


(b)

**Hệ kín : trao đổi năng lượng với môi trường**

General Chemistry:

## 6.1.2. Hệ & Môi trường



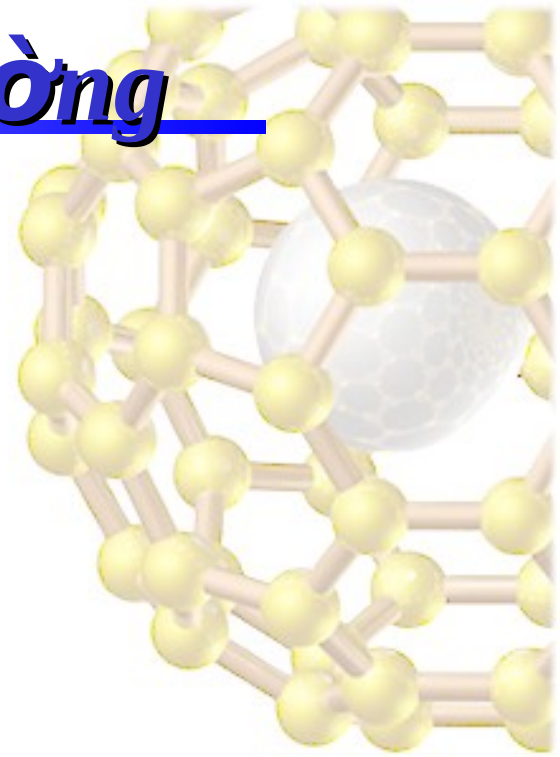
**Hệ mở : trao đổi (chất & năng lượng) với môi trường**

General  
Chemistry:

HUI© 2006

Slide 11  
of 48

## 6.1.2. Hệ & Môi trường



▪ Hệ cô lập

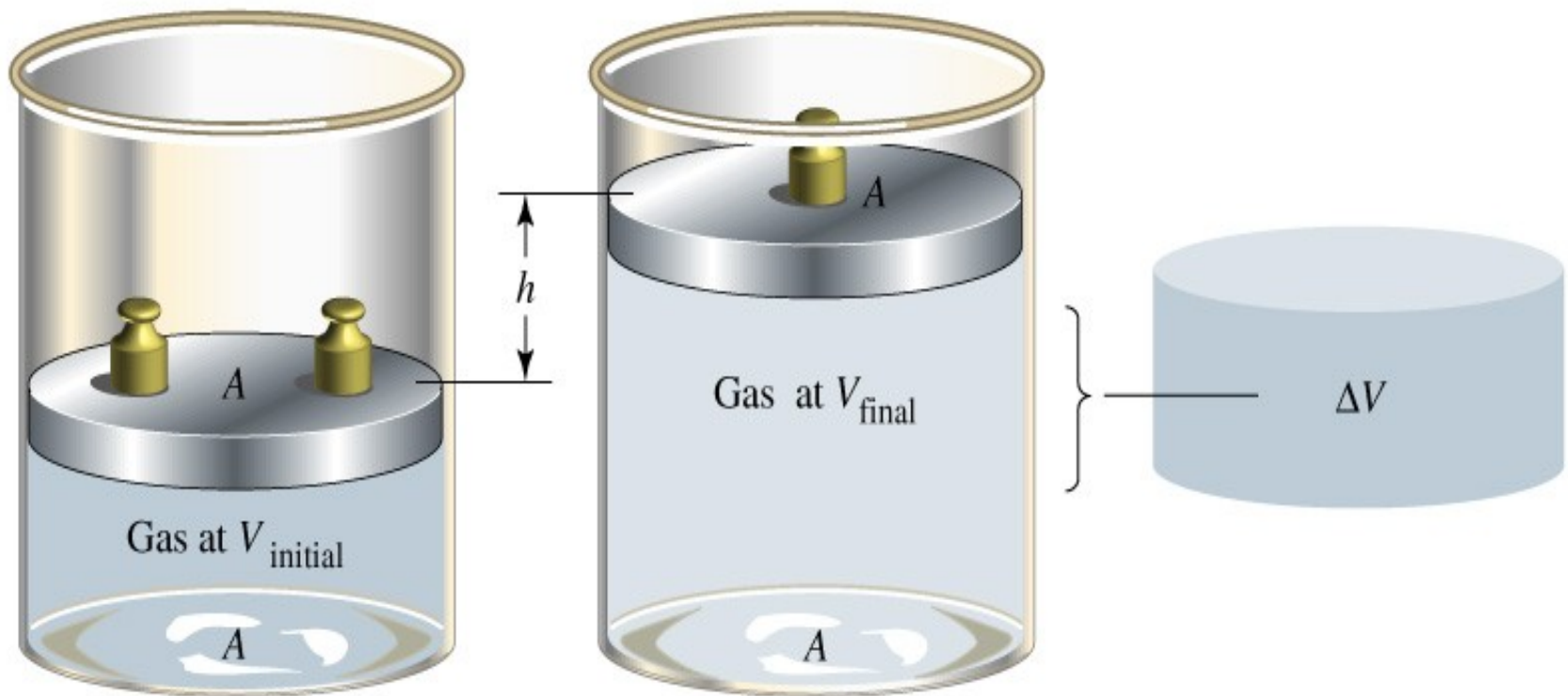
Không trao đổi (chất & năng lượng) với môi trường

General  
Chemistry:

HUI© 2006

Slide 12  
of 48

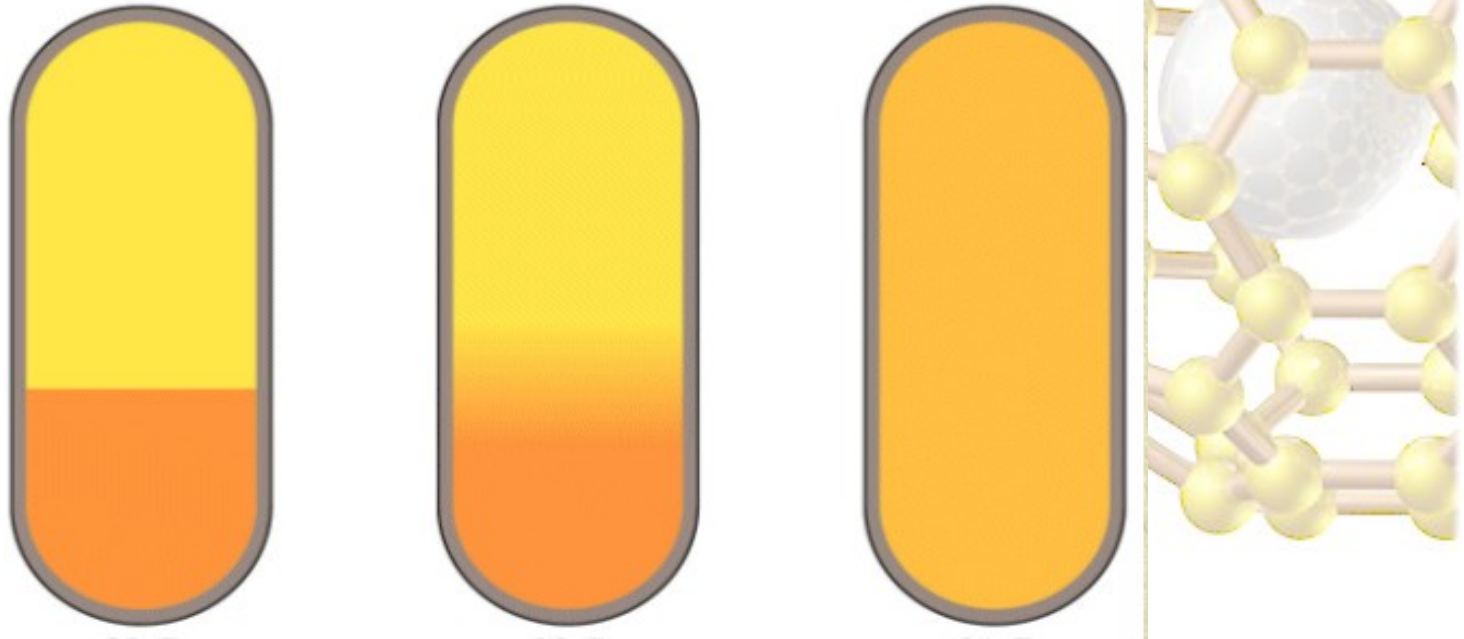
## 6.1.2. Hệ & Môi trường



### ▪ Hệ đoạn nhiệt

- Không trao đổi năng lượng với môi trường
- Có thể trao đổi công với môi trường

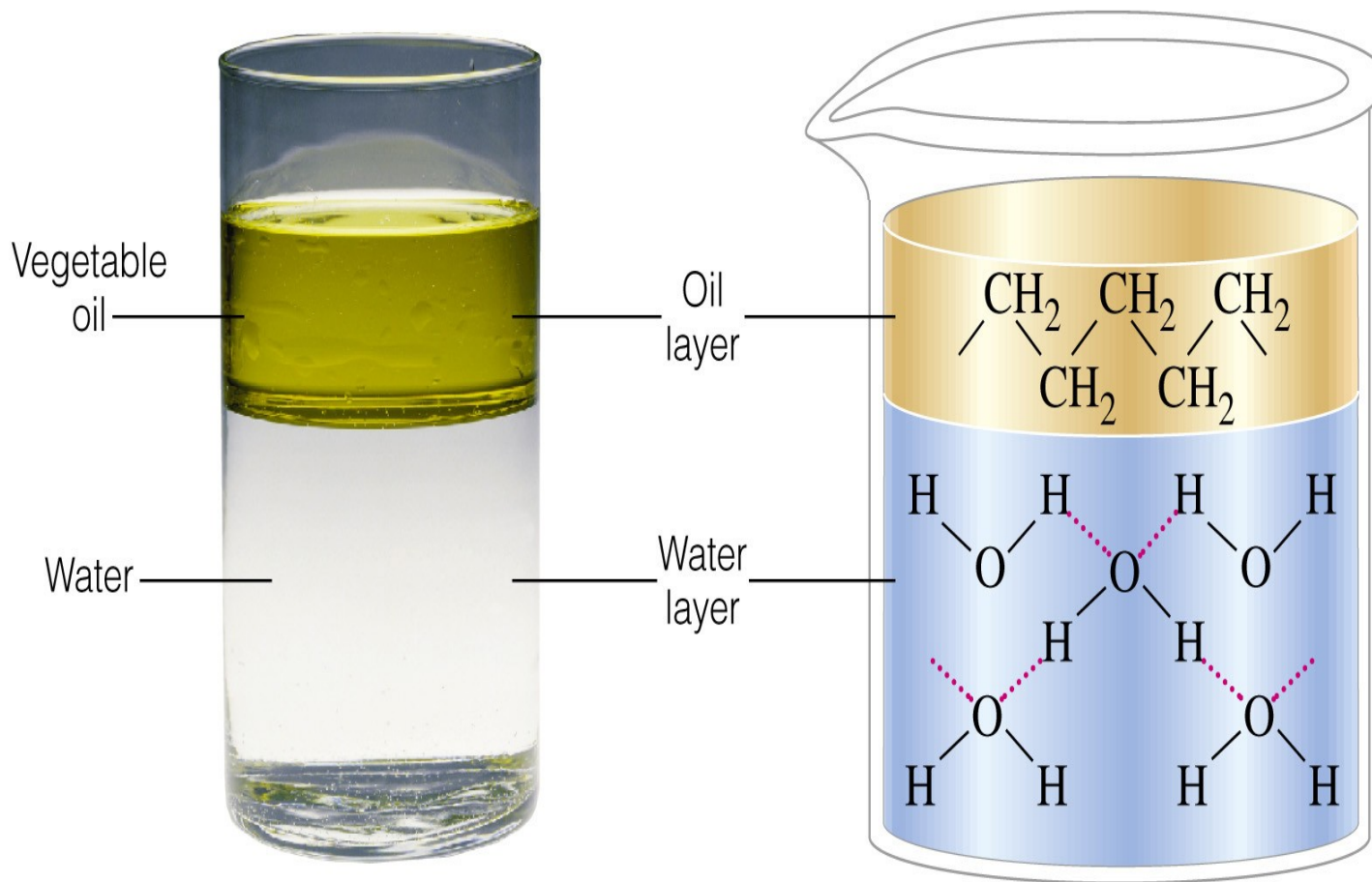
## 6.1.2. Hệ & Môi trường



- **Hệ đồng thể:** thành phần, tổ chức, tính chất giống nhau
- **Hệ dị thể:** thành phần, tổ chức, tính chất  $\neq$  →  
**Bề mặt phân chia**



## 6.1.2. Hệ & Môi trường

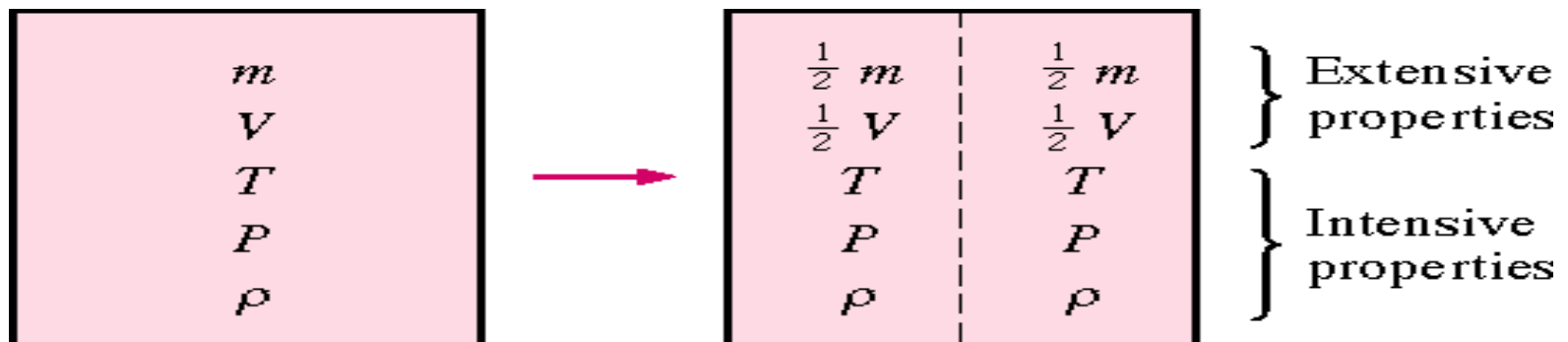
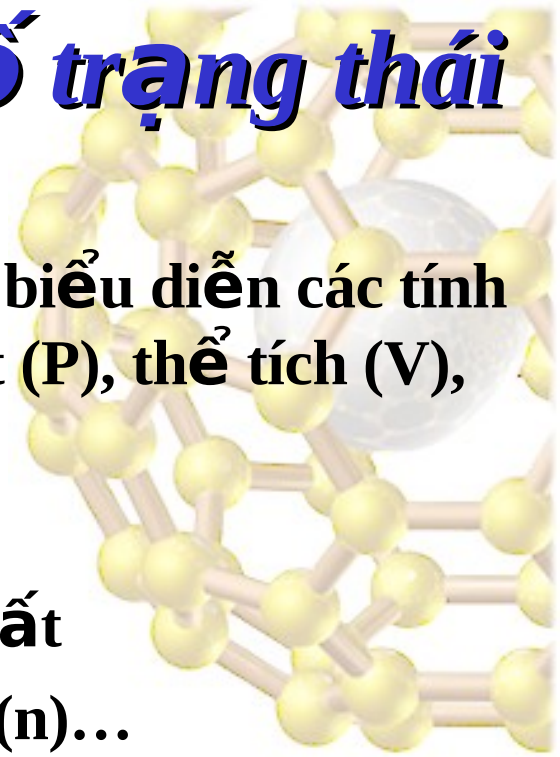


- **Pha:** phần đồng thể giống nhau của hệ



## 6.1.3. Trạng thái & Thông số trạng thái

- Trạng thái (vĩ mô) của hệ được xác định bằng tập hợp các thông số biểu diễn các tính chất lý hoá của hệ : nhiệt độ (T), áp suất (P), thể tích (V), thành phần (n), khối lượng (m)....
- Thông số trạng thái : T, P, V, n, U....
- Thông số khuếch độ : tỷ lệ với lượng chất như thể tích (V), khối lượng (m), số mol (n)...
- Thông số cường độ: không tỷ lệ với l.chất như nhiệt độ (T), áp suất (P), tỷ khối (d)

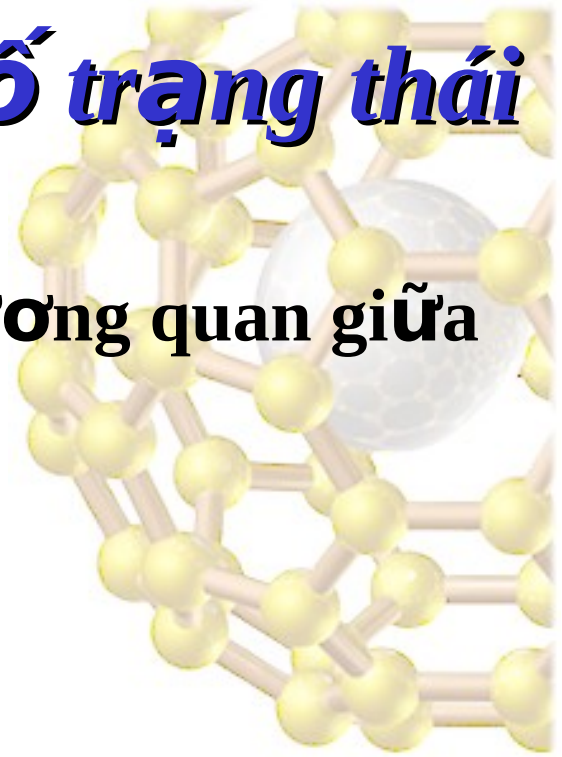


General Chemistry:

## 6.1.3. Trạng thái & Thông số trạng thái

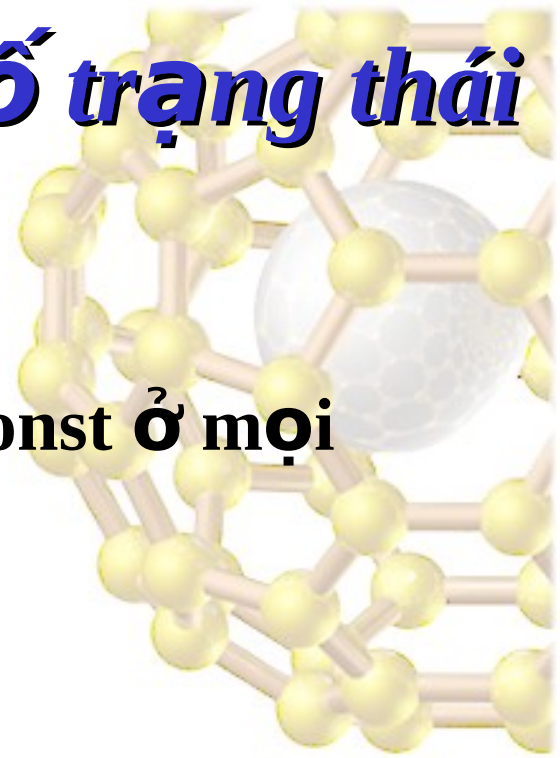
- Phương trình trạng thái: mô tả tương quan giữa các thông số trạng thái
- Ví dụ : khí lý tưởng

$$PV = nRT$$

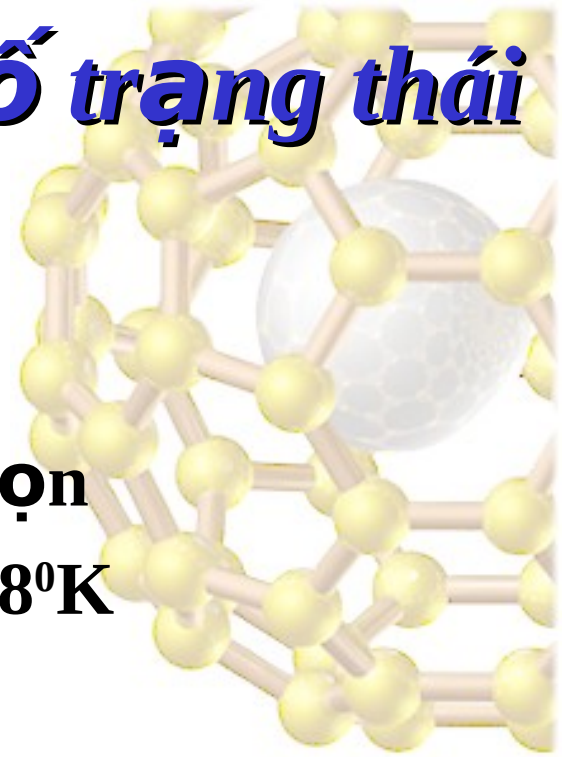


## 6.1.3. Trạng thái & Thông số trạng thái

- Trạng thái cân bằng:  
Giá trị các thông số T, P, %, m...const ở mọi điểm & ở mọi thời gian



## 6.1.3. Trạng thái & Thông số trạng thái



- Trạng thái chuẩn:
  - Áp suất :  $P = 1 \text{ atm.}$
  - Nhiệt độ :  $T$  tùy ý, thường chọn  
 $T = 273 + 25^{\circ}\text{C} = 298^{\circ}\text{K}$
  - Nồng độ :  $C$ 
    - Chất rắn, lỏng - ở dạng nguyên chất
    - Khí – khí lý tưởng,
    - Dung dịch  $C = 1 \text{ mol/l}$

## 6.1.3. Trạng thái & Thông số trạng thái

- Hàm trạng thái:  $F(T, P, V, \dots)$

$F$  : - phụ thuộc vào các thông số  $T, P, V, \dots$

- không phụ thuộc vào cách biến đổi  
(đường đi) của hệ

- Hàm trạng thái khí lý tưởng

$$P = \frac{nRT}{V}$$

-Trạng thái 1:

$$P_1 = \frac{nRT_1}{V_1}$$

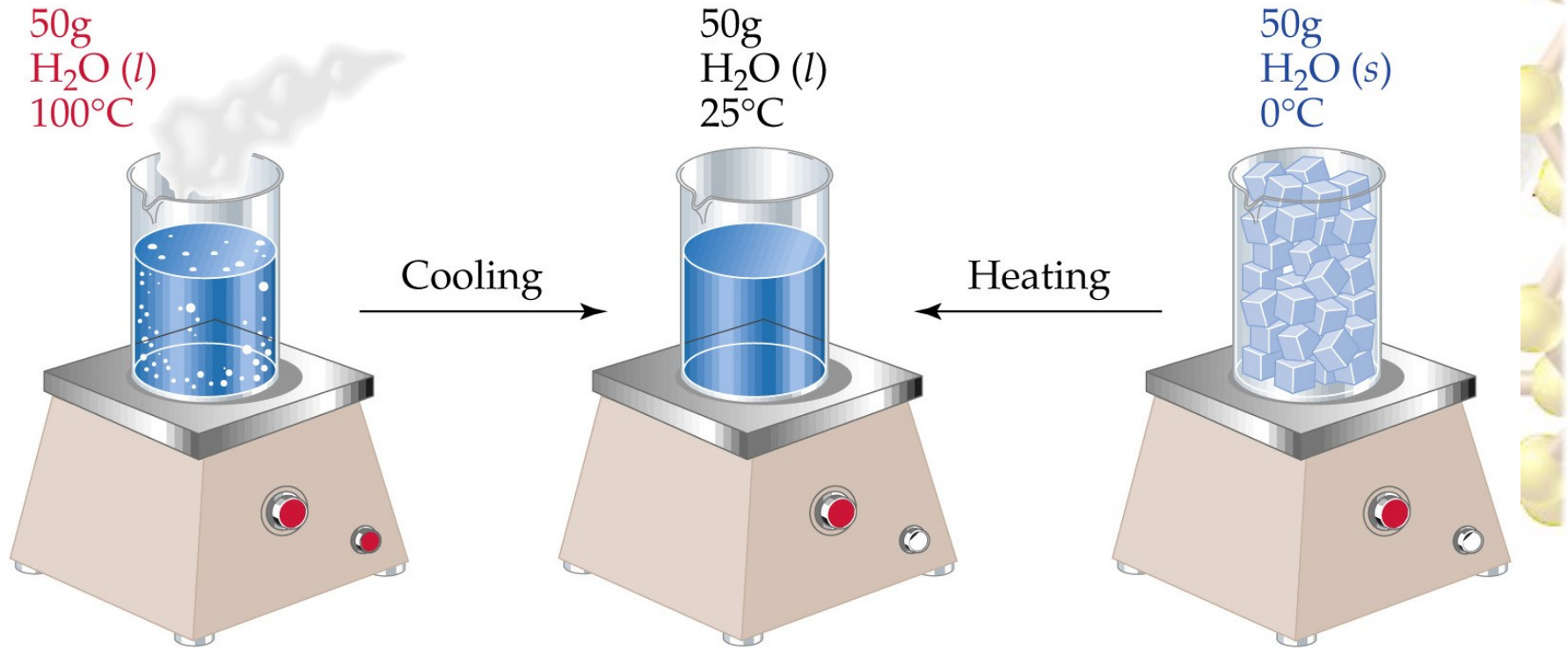
-Trạng thái 2:

$$P_2 = \frac{nRT_2}{V_2}$$

-Biến thiên của hàm

$$\Delta P = P_2 - P_1$$

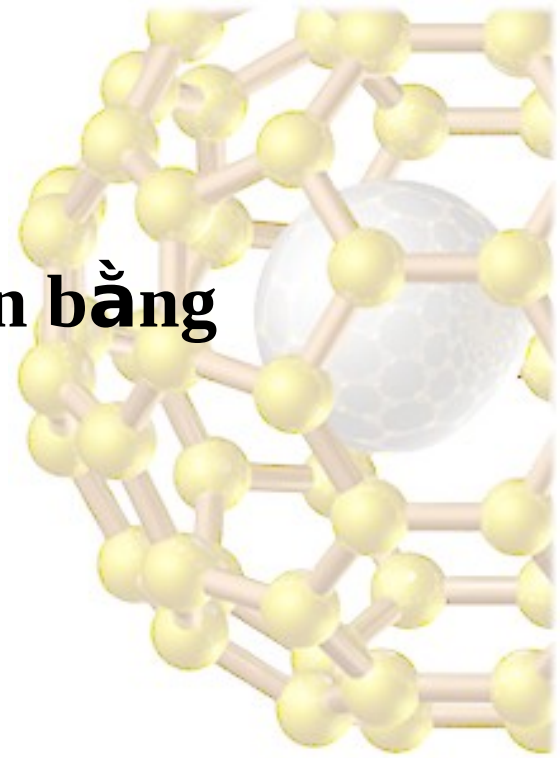
## 6.1.4. Quá trình



**Quá trình**- là con đường mà hệ chuyển từ trạng thái này sang trạng thái khác có sự biến đổi ít nhất một thông số trạng thái

## 6.1.4. Quá trình

- Q.trình thuận nghịch: quá trình cân bằng  
Xảy ra theo 2 chiều ngược nhau

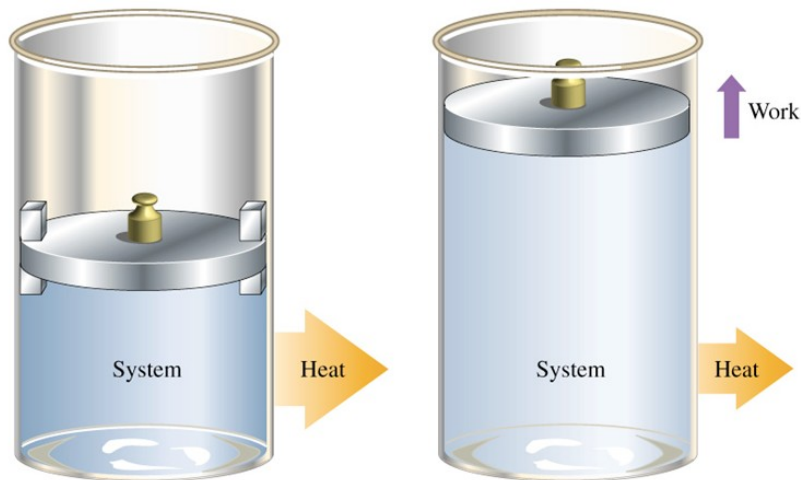


- Q.trình bất thuận nghịch: không cân bằng  
Xảy ra theo 1 chiều

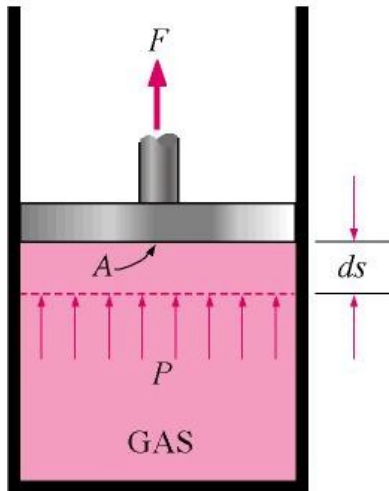
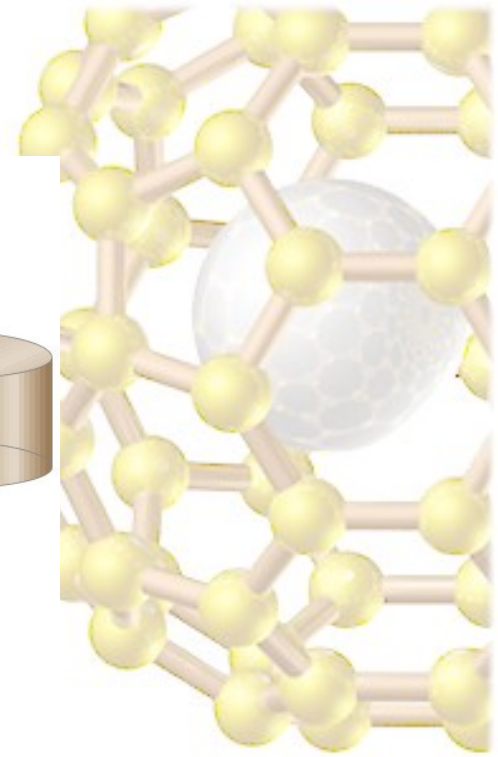
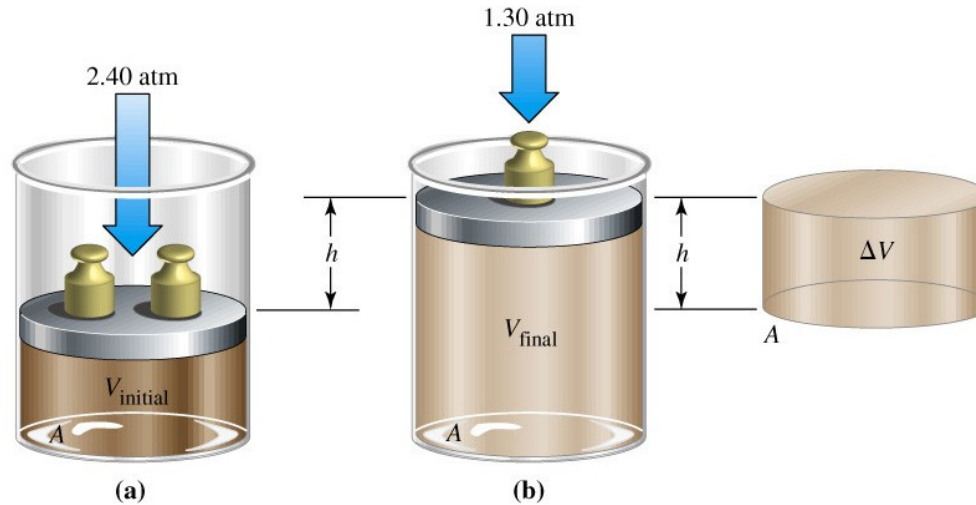


## 6.1.5. Năng lượng

- **Công (A) & Nhiệt (Q)** : 2 hình thức truyền năng lượng giữa hệ & môi trường



# Pressure Volume Work



$$W = F \times ds = (P \times A) \times ds = P(A \times ds)$$

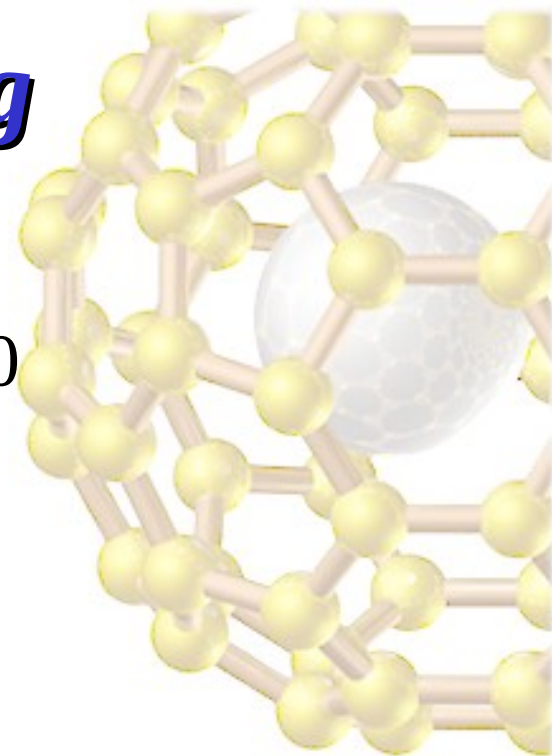
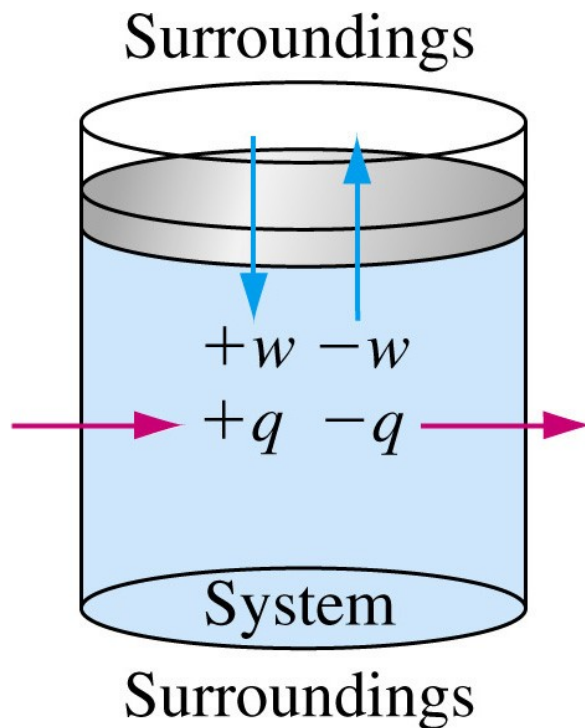
$$W = (P \times A) \times ds = P(A \times ds)$$

$$W = P\Delta V$$

## 6.1.5. Năng lượng

### ■ Dấu của năng lượng

- Hệ nhận năng lượng :  $Q > 0$  &  $A > 0$
- Hệ sinh năng lượng :  $Q < 0$  &  $A < 0$



## 6.1.5. Năng lượng

- **Công (A) & Nhiệt (Q)** : không phải là hàm trạng thái vì giá trị của chúng phụ thuộc vào cách biến đổi
- **Đơn vị đo**

Calo (Cal) hoặc jun (J)

$$1\text{cal} = 4.184\text{ J}$$

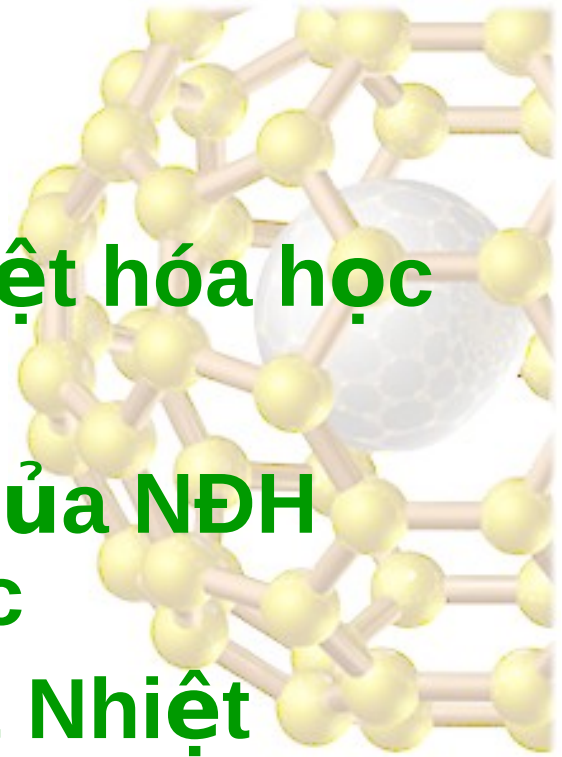
# **Chương 6**

## **6.2. Nguyên lý I của NĐH. Nhiệt hóa học**

### **6.2.1. Nguyên lý I của NĐH**

### **6.2.2. Áp dụng nguyên lý I của NĐH vào hóa học. Nhiệt hóa học**

### **6.2.3. Năng lượng liên kết & Nhiệt phản ứng**



## 6.2.1. Nguyên lý I của NĐH

### 1. Khái niệm nội năng

#### ▪ Năng lượng của hệ (E): 3 phần

- Động năng chuyển động với m.trường ( $E_d$ ):

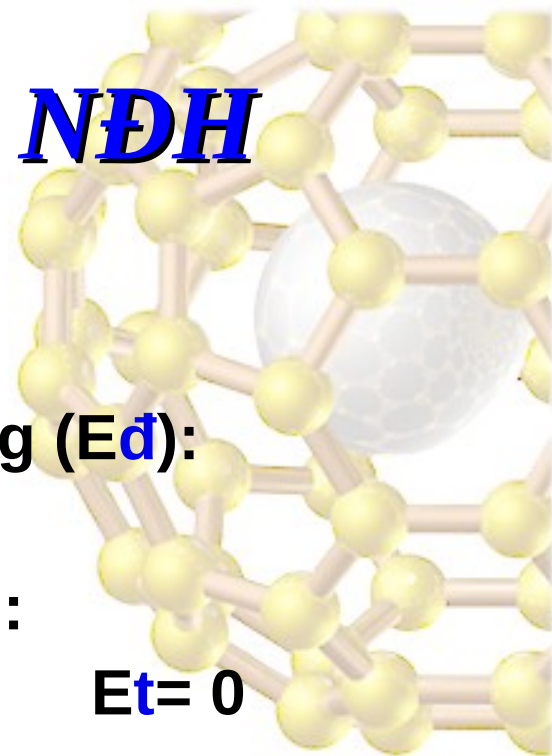
Hệ không chuyển động  $E_d = 0$

- Thế năng tương tác với m.trường ( $E_t$ ):

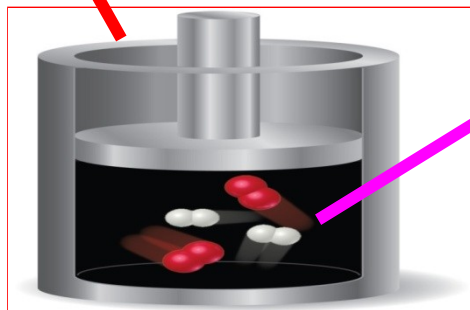
Tác dụng của trường ngoài là không đổi

$E_t = 0$

- Nội năng của hệ (U)



Môi trường



Hệ hóa học  
khí H<sub>2</sub> và O<sub>2</sub>

## 6.2.1. Nguyên lý I của NĐH

### 1. Khái niệm nội năng

#### ▪ Nội năng của hệ: 2 phần

- Động năng chuyển động của các phân tử, nguyên tử, hạt nhân và electron (tịnh tiến, quay, dao động)
- Thế năng tương tác (hút, đẩy) của các phân tử, nguyên tử, hạt nhân và electron





## 6.2.1. Nguyên lý I của NĐH

### 1. Khái niệm nội năng

#### ■ Nội năng

- Phụ thuộc bản chất, P, T , thành phần của hệ  $\rightarrow$  **Hàm trạng thái**

- Nội năng là một đại lượng khuếch độ



# 6.2.1. Nguyên lý I của NĐH

## 2. Nguyên lý I của NĐH

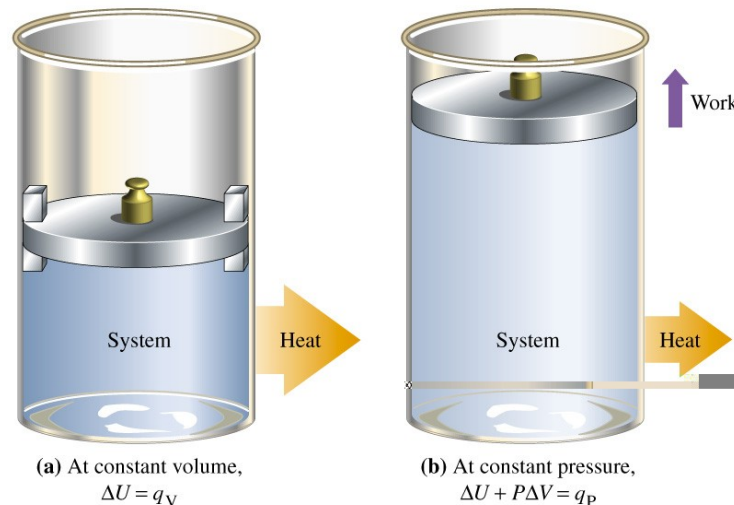
▪ **Hệ kín:** Trạng thái 1:  $U_1$  → Trạng thái 2:  $U_2$

- Trao đổi với môi trường:

Nhiệt năng ( $Q$ ) + Công ( $A$ )

- Định luật bảo toàn năng lượng:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + A = \text{const}$$



## 6.2.1. Nguyên lý I của NĐH

### 2. Nguyên lý I của NĐH

#### ■ Phát biểu

- Tồn tại một hàm trạng thái  $U$  gọi là nội năng.  $dU$  là một vi phân toàn phần
- Sự biến đổi nội năng  $\Delta U$  của hệ khi chuyển từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 bằng

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + A = \text{const}$$



## 6.2.1. Nguyên lý I của NĐH

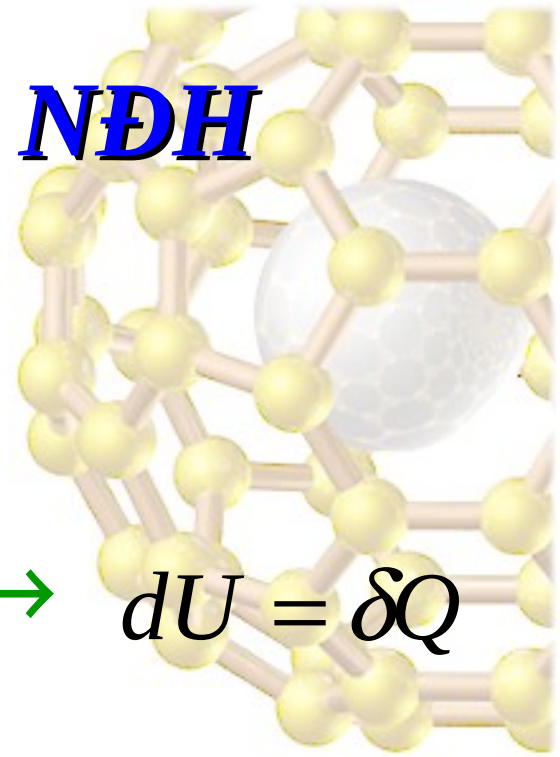
### 3. Nhiệt đẳng tích : $V = \text{const}$

$$dU = \delta Q + \delta A$$

vì  $\delta A = -pdV = 0 \quad \rightarrow \quad dU = \delta Q$

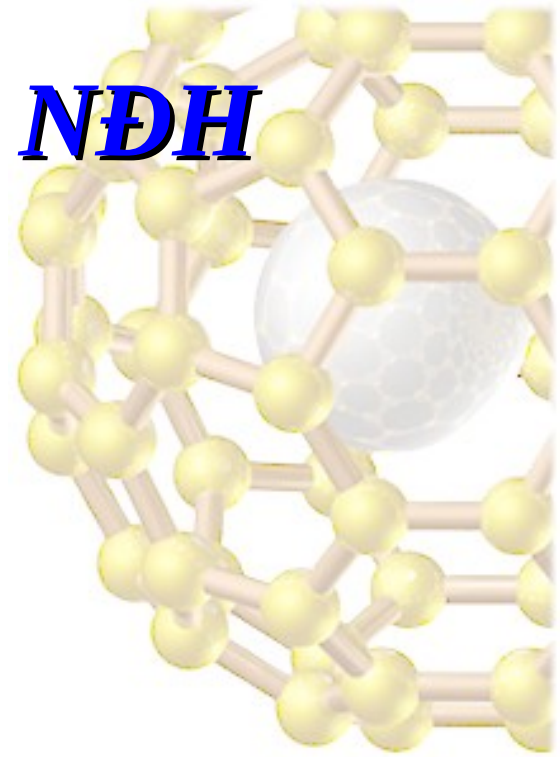
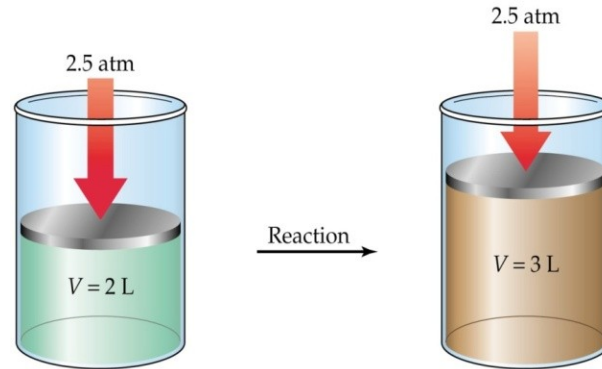
$$\Delta U = \int dU = \int \delta Q = Q_v$$

**Nhiệt lượng  $Q_v$  truyền cho hệ chỉ làm thay đổi nội năng của hệ**



## 6.2.1. Nguyên lý I của NĐH

### 4. Nhiệt đẳng áp : $P = \text{const}$



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

$\hat{V}$

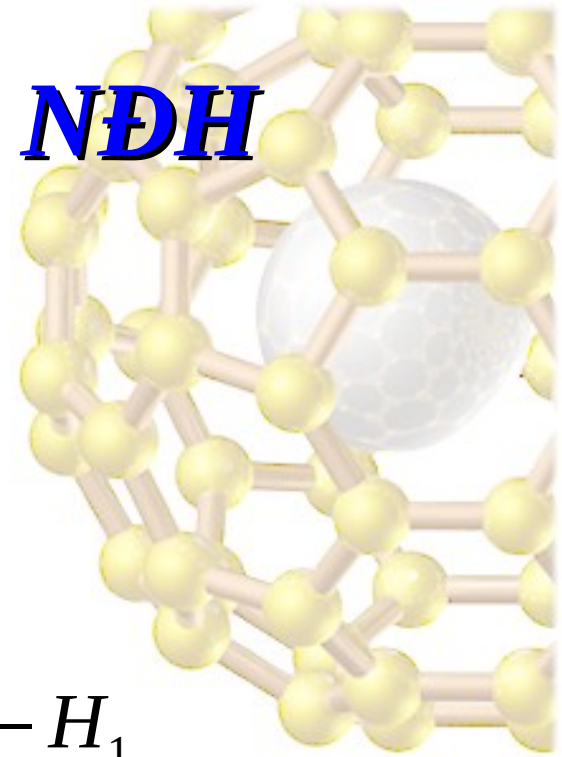
$$A = -\int_1^2 p dV = -p(V_2 - V_1)$$



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

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

## 6.2.1. Nguyên lý I của NĐH



### 5. Entanpi

Đặt

$$H = U + PV$$

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

#### ▪ Entanpi : H

- Là hàm trạng thái

- Biến thiên entanpi

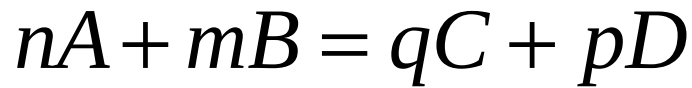
$$\Delta H = H_2 - H_1$$

- Nhiệt lượng  $Q_p$  truyền cho hệ chỉ làm thay đổi entanpi của hệ

- Trường hợp tổng quát :  $\Delta H = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P$

## 6.2.2. Áp dụng nguyên lý I. Nhiệt hóa học

### 1. Nhiệt phản ứng : $P = \text{const}$

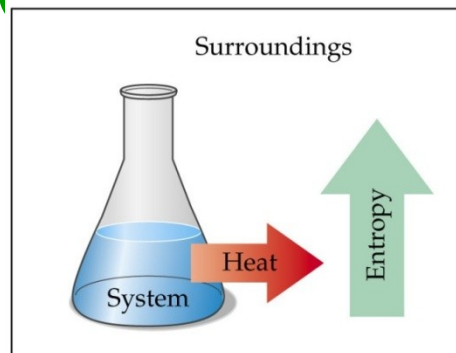


Tr.thái đầu:  $n$  mol A,  $m$  mol B, nội năng  $U_1$

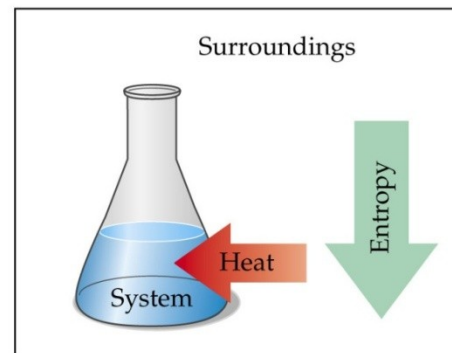
Tr.thái cuối:  $q$  mol C,  $p$  mol D, nội năng  $U_2$



- **Nhiệt p/u** là nhiệt lượng mà hệ thu vào hay phát ra trong quá trình p/u để thay đổi nội năng ( $\Delta U$ ) hay entanpi ( $\Delta H$ ) của hệ



(a)



(b)



## 6.2.2. Áp dụng nguyên lý I. Nhiệt hóa học

### 1. Nhiệt phản ứng

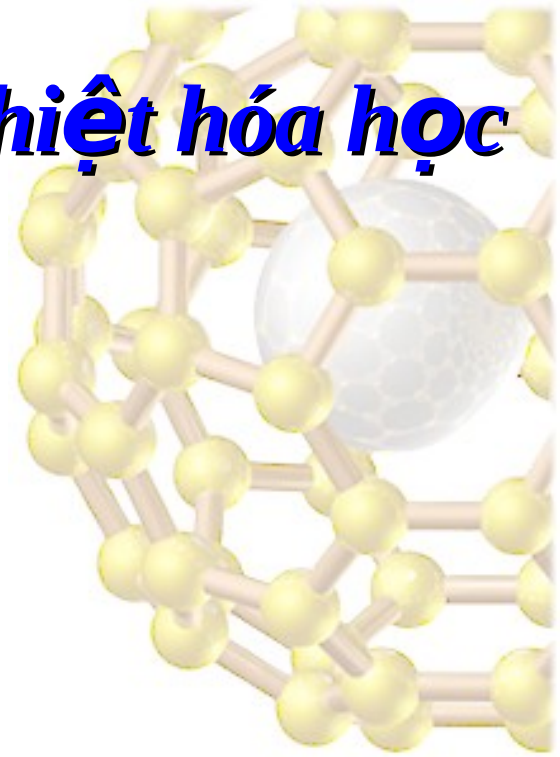
#### ■ Ký hiệu

-P/u ở  $V = \text{const}$  :  $\Delta U = Q_v$

ở  $P = \text{const}$  :  $\Delta H = Q_p$

-P/u thu nhiệt :  $Q_v > 0$ ;       $Q_p > 0$

toả nhiệt :  $Q_v < 0$ ;       $Q_p < 0$



## 6.2.2. Áp dụng nguyên lý I. Nhiệt hóa học

### 1. Nhiệt phản ứng

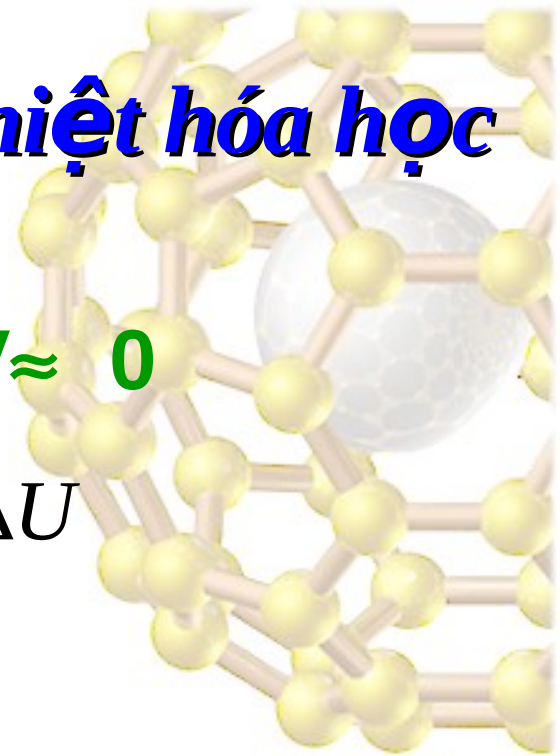
- P/u chất rắn, chất lỏng :  $\Delta V \approx 0$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = \Delta U + 0 = \Delta U$$

- P/u chất khí lý tưởng :

$$PV = nRT \qquad P\Delta V = \Delta nRT$$

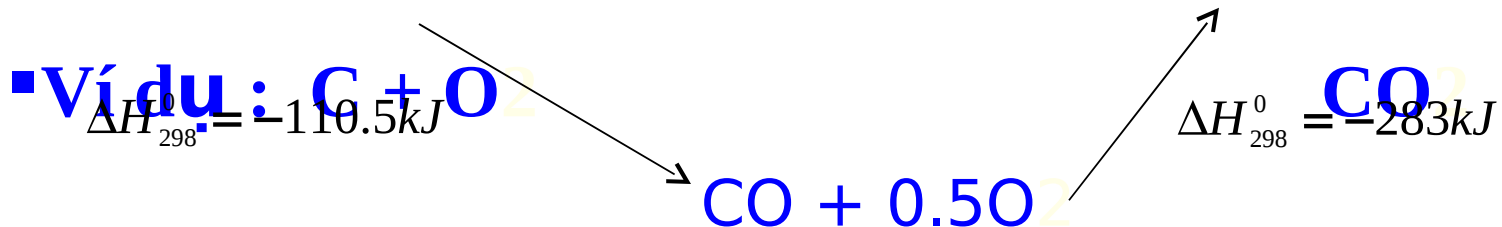
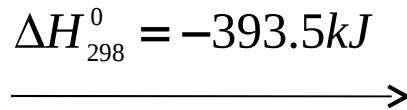
$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = \Delta U + \Delta nRT$$



## 6.2.2.Áp dụng nguyên lý I. Nhiệt hóa học

### 2.Định luật Hess

▪ **Phát biểu:** Hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học chỉ phụ thuộc trạng thái đầu và trạng thái cuối của các chất tham gia và các chất tạo thành chứ không phụ thuộc vào đường đi của quá trình.



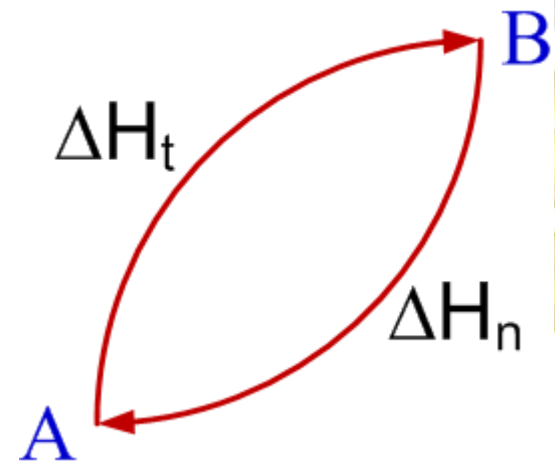
## 6.2.2. Áp dụng nguyên lý I. Nhiệt hóa học

### 2. Định luật Hess

#### ▪ Hệ quả 1

$$\Delta H_t + \Delta H_n = 0$$

$$\Delta H_t = -\Delta H_n$$



**Tổng hiệu ứng nhiệt trong một chu trình kín bằng không**

## 6.2.2. Áp dụng nguyên lý I. Nhiệt hóa học

### 2. Định luật Hess

- Hệ quả 2

- Nhiệt sinh (nhiệt tạo thành)

**Nhiệt lượng thoát ra hay thu vào khi tạo thành 1mol chất đó từ các đơn chất bền vững ở điều kiện đó.**



## 6.2.2. Áp dụng nguyên lý I. Nhiệt hóa học

### 2. Định luật Hess

- Hệ quả 2

- Phát biểu

Hiệu ứng nhiệt của một p/u bằng tổng nhiệt sinh của các chất cuối trừ đi tổng nhiệt sinh của các chất đầu

$$\Delta H = \sum \Delta H_{s,sp} - \sum \Delta H_{s,cđ}$$





## 6.2.2. Áp dụng nguyên lý I. Nhiệt hóa học

### 2. Định luật Hess

- Hệ quả 3

- Nhiệt cháy

Nhiệt cháy của một chất là nhiệt lượng thoát ra khi đốt cháy hoàn toàn 1 mol chất đó thành các oxit cao nhất bền ở điều kiện đó.

**Đốt cháy chất hữu cơ :  $\text{CO}_{2(k)}$  &  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$**



## 6.2.2. Áp dụng nguyên lý I. Nhiệt hóa học

### 2. Định luật Hess

- Hệ quả 3

- Phát biểu

Hiệu ứng nhiệt của một p/u bằng tổng nhiệt cháy của các chất tham gia trừ tổng nhiệt cháy của các chất tạo thành

$$\Delta H = \sum \Delta H_{c,cd} - \sum \Delta H_{c,sp}$$



## 6.2.2. Áp dụng nguyên lý I. Nhiệt hóa học

### 3. Sự phụ thuộc của H<sub>U</sub>N vào nhiệt độ

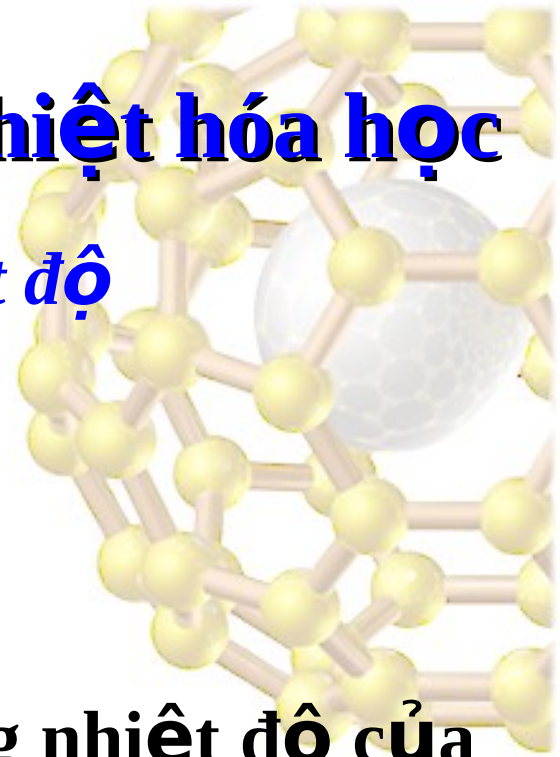
#### ■ Nhiệt dung

#### • Nhiệt dung mol đẳng tích C<sub>v</sub>

Nhiệt lượng cần thiết để nâng nhiệt độ của 1mol chất nguyên chất lên 1°K ở điều kiện thể tích không đổi

$$C_v = \frac{dQ_v}{dT} = \frac{d\Delta U}{dT}$$

$$C_v = \frac{d\Delta U}{dT}$$



## 6.2.2. Áp dụng nguyên lý I. Nhiệt hóa học

### 3. Sự phụ thuộc của H<sub>U</sub>N vào nhiệt độ

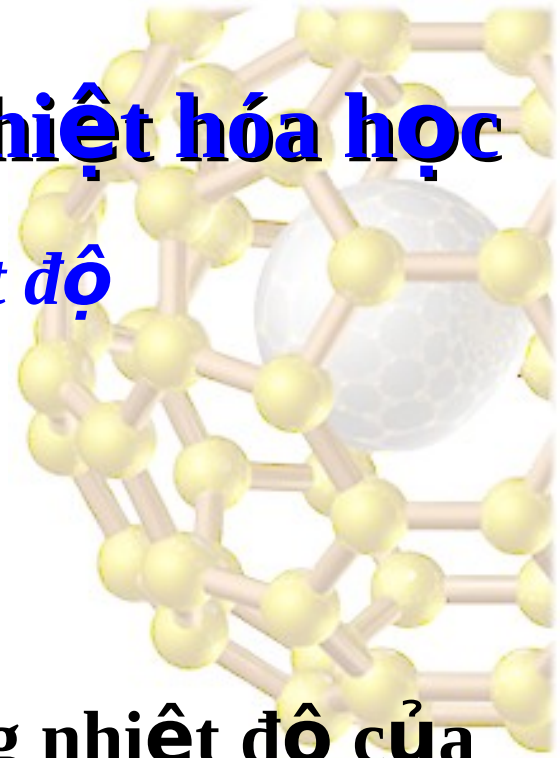
#### ■ Nhiệt dung

#### • Nhiệt dung mol đẳng áp C<sub>p</sub>

Nhiệt lượng cần thiết để nâng nhiệt độ của 1mol chất nguyên chất lên 1°K ở điều kiện áp suất không đổi

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT} = \frac{d\Delta H}{dT}$$

$$C_p = \frac{d\Delta H}{dT}$$



## 6.2.2. Áp dụng nguyên lý I. Nhiệt hóa học

### 3. Sự phụ thuộc của H<sub>U</sub>N vào nhiệt độ

#### ■ Nhiệt dung

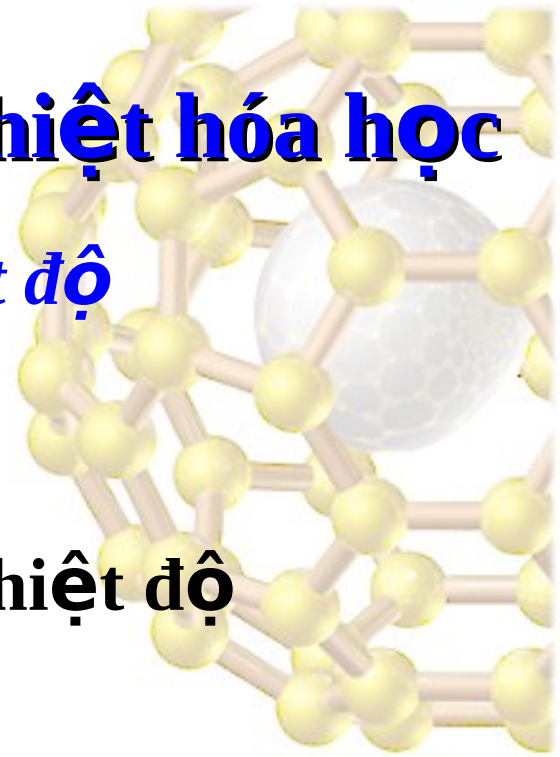
- **Nhiệt dung C<sub>V</sub>, C<sub>p</sub> : hàm của nhiệt độ**

$$C = a_0 + a_1T + a_2T^2 = \sum a_n T^n$$

**(n = 0, 1, 2)**

$$C = a_0 + a_1T + a_2T^{-2} = \sum a_n T^n$$

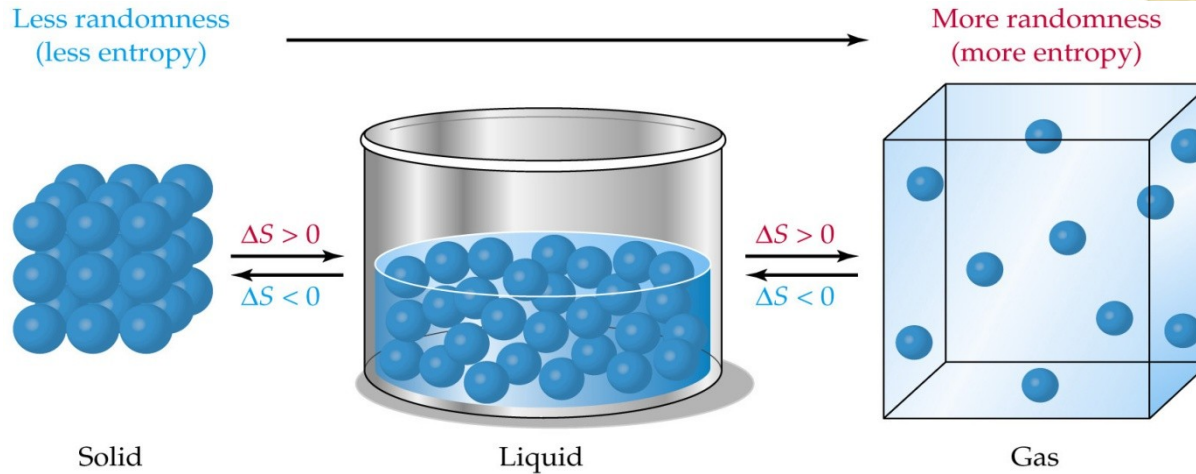
**(n = 0, 1, -2)**



# 6.2.2. Áp dụng nguyên lý I. Nhiệt hóa học

## 3. Sự phụ thuộc của H<sub>U</sub>N vào nhiệt độ

### ■ Nhiệt biến đổi trạng thái (nhiệt chuyển pha)



Chuyển pha : T = const & Trao đổi Q



## 6.2.2.Áp dụng nguyên lý I. Nhiệt hóa học

- Nhiệt chuyển pha là nhiệt lượng cần thiết cần cung cấp cho một đơn vị khối lượng chất thực hiện quá trình chuyển pha
- Quá trình chuyển pha các chất nguyên chất là đẳng nhiệt
  - Nhiệt hóa hơi và nhiệt ngưng tụ:

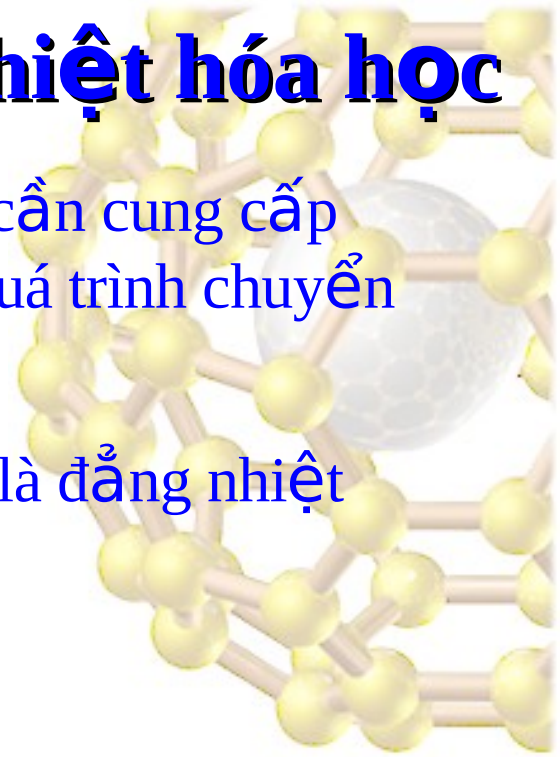
$$\Delta H_{hh}^{\circ} = -\Delta H_{nt}^{\circ}$$

- Nhiệt nóng chảy và nhiệt đông đặc:

$$\Delta H_{nc}^{\circ} = -\Delta H_{đđ}^{\circ}$$

- Nhiệt thăng hoa:

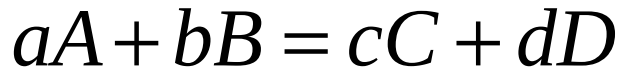
$$\Delta H_{th}^{\circ} = \Delta H_{nc}^{\circ} + \Delta H_{hh}^{\circ}$$



## 6.2.2. Áp dụng nguyên lý I. Nhiệt hóa học

### 3. Sự phụ thuộc của H<sub>U</sub>N vào nhiệt độ

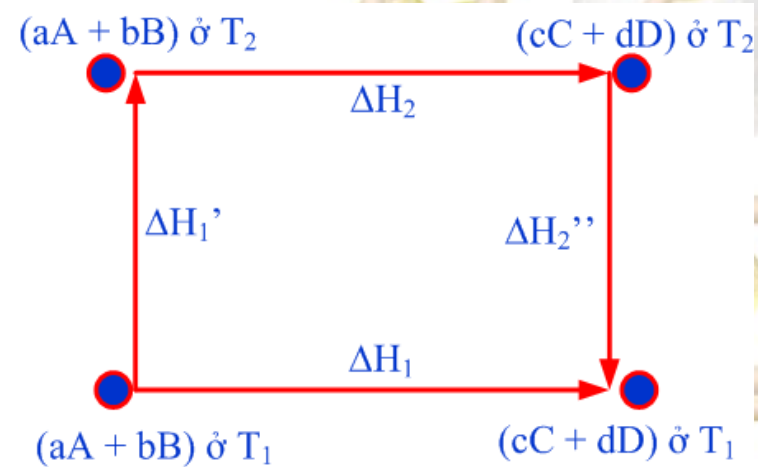
#### ▪ Định luật Kirchhoff



$$\Delta H_1 = \Delta H_1' + \Delta H_2 + \Delta H_2''$$

$$C_{p(c\bar{d})} = aC_{p(A)} + bC_{p(B)}$$

$$C_{p(sp)} = cC_{p(C)} + dC_{p(D)}$$



$$\Delta H_1' = \int_{T_1}^{T_2} C_{p(c\bar{d})} dT$$

$$\Delta H_2'' = \int_{T_2}^{T_1} C_{p(sp)} dT$$

## 6.2.2. Áp dụng nguyên lý I. Nhiệt hóa học

### ▪ Định luật Kirchhoff

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_2'' - \Delta H_1'$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \int_{T_2}^{T_1} C_{p(sp)} dT - \int_{T_1}^{T_2} C_{p(cđ)} dT$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} C_{p(sp)} dT - \int_{T_1}^{T_2} C_{p(cđ)} dT$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} (C_{p(sp)} - C_{p(cđ)}) dT$$



## 6.2.2. Áp dụng nguyên lý I. Nhiệt hóa học

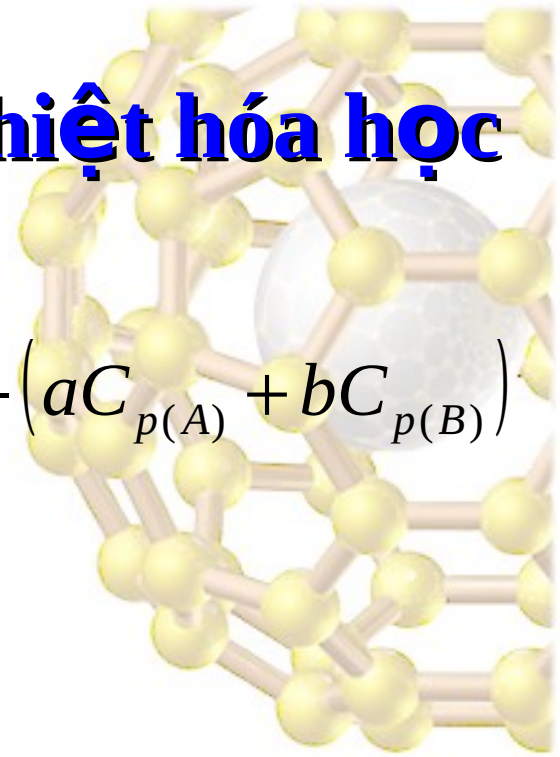
### ▪ Định luật Kirchhoff

$$\Delta C_p = C_{p(sp)} - C_{p(cd)} = (cC_{p(C)} + dC_{p(D)}) - (aC_{p(A)} + bC_{p(B)})$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

**Nếu khoảng hẹp nhiệt độ  $\rightarrow \Delta C_p = \text{const}$**

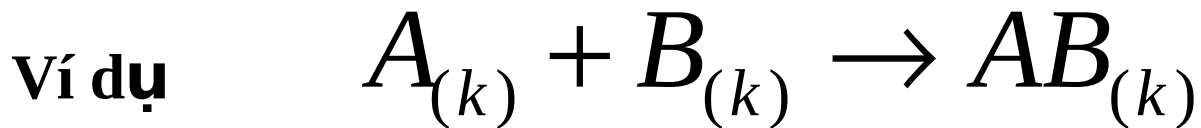
$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$



## 6.2.3. Năng lượng liên kết & Nhiệt p/u

### 1. Năng lượng liên kết ( $E$ )

Là năng lượng thoát ra khi tạo thành một liên kết từ 2 nguyên tử tự do (ở trạng thái hơi)



$$E_{A-B} = \Delta H$$

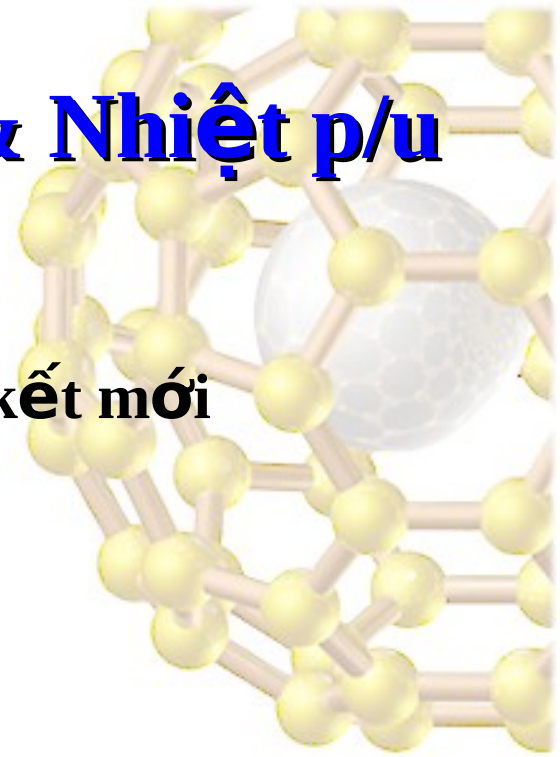


## 6.2.3. Năng lượng liên kết & Nhiệt p/u

### 2. Năng lượng liên kết ( $E$ ) & Nhiệt p/u

**P/u hoá học : Phá liên kết cũ  $\rightarrow$  Tạo liên kết mới**

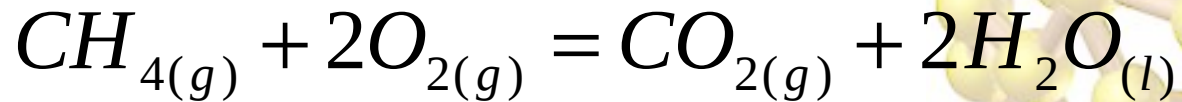
$$\Delta H = \sum E_{sp} - \sum E_{cđ}$$





# Bài tập ứng dụng

**Ví dụ 1** Tính hiệu ứng nhiệt p/u tạo thành



	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
ΔH <sub>o</sub> , kJ/mol	-75	0	-394	-286

$$\Delta H^\circ = (\Delta H^\circ_{tt} \text{CO}_2 + 2 \Delta H^\circ_{tt} \text{H}_2\text{O}) - (\Delta H^\circ_{tt} \text{CH}_4 + 2 \Delta H^\circ_{tt} \text{O}_2)$$

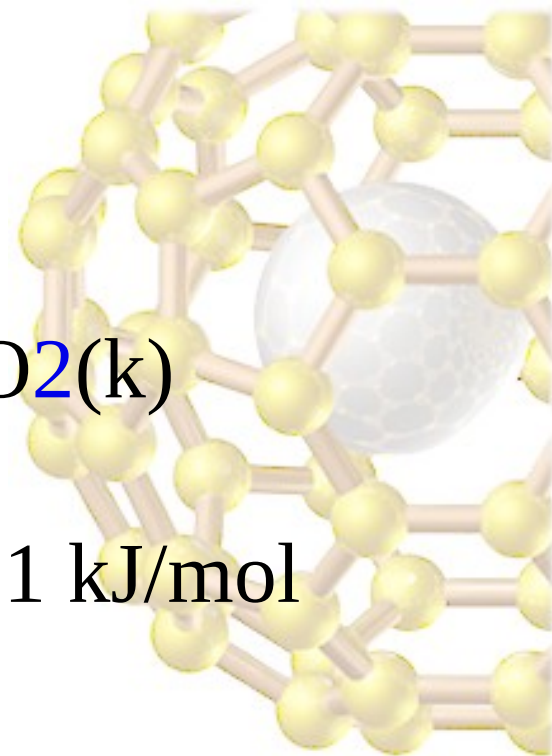
$$= (-394 + 2 \times -286) - (-75 + 0)$$

$$= (-1066) - (-75) = \mathbf{-891 \text{ kJ/mol}}$$

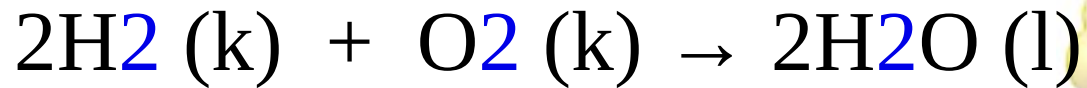
## Ví dụ 2: Tính nhiệt tạo thành



$$\Delta H_{\text{tt}} (\text{CO}_2, \text{k}) = - 393,51 \text{ kJ/mol}$$

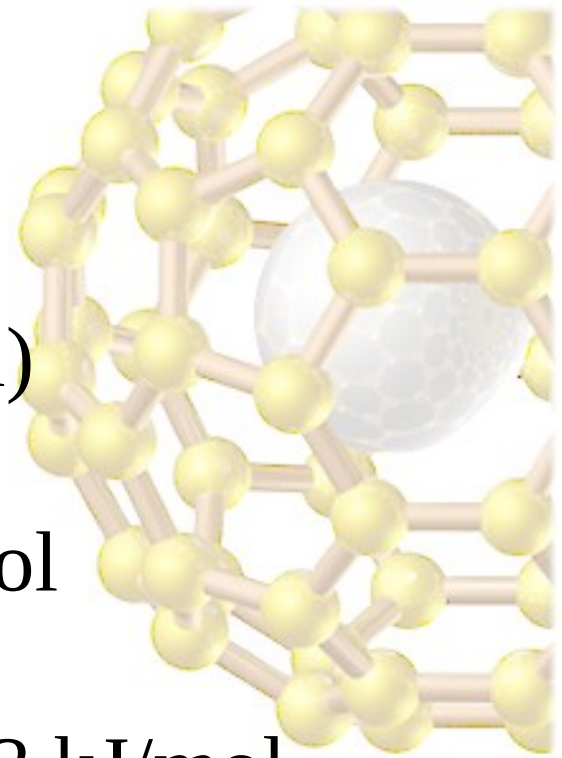


### Ví dụ 3: Tính nhiệt tạo thành

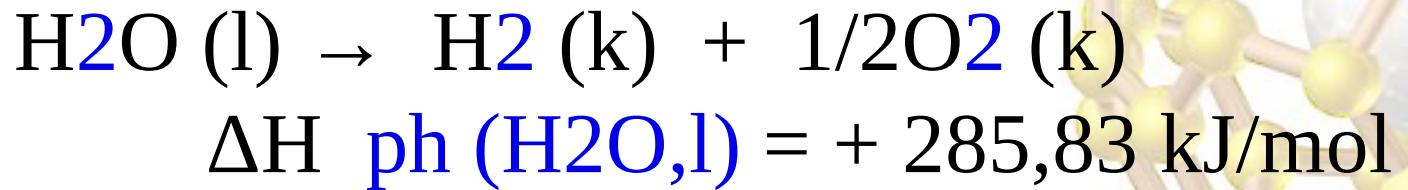


$$\Delta H_{\text{p/u}} = - 571.66 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{tt}} (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = - 285,83 \text{ kJ/mol}$$

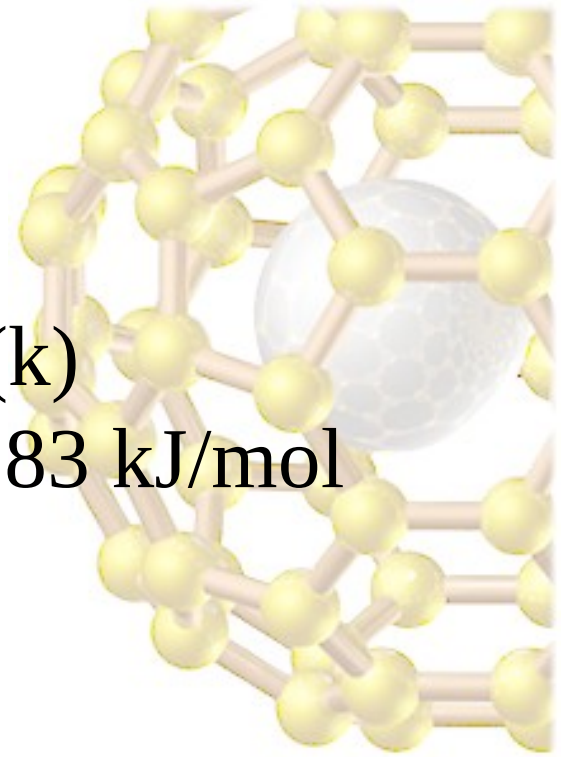


**Ví dụ 4: Tính nhiệt phân huỷ**



**Ghi chú:**

$$\Delta H_{tt} = \left| -\Delta H_{ph} \right|$$

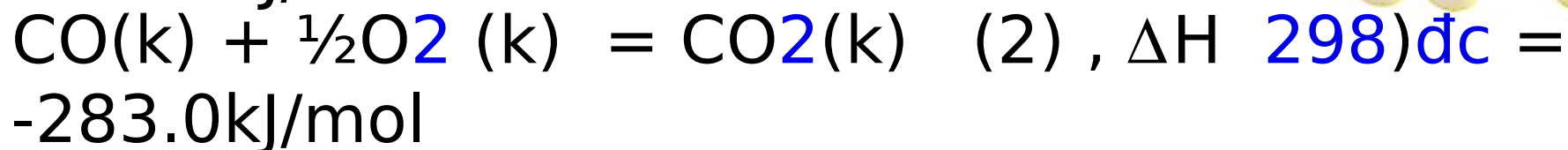
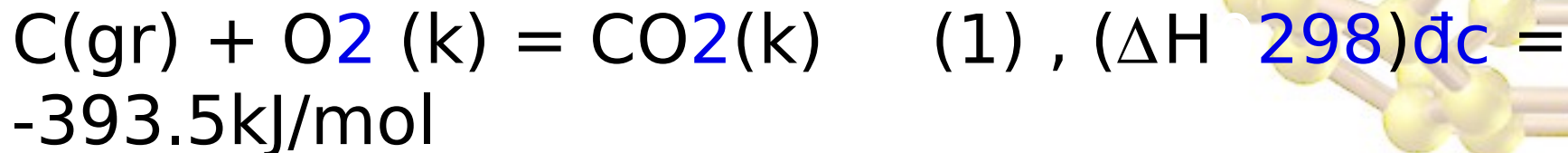


## Ví dụ 5: Tính hiệu ứng nhiệt đốt cháy



= ?

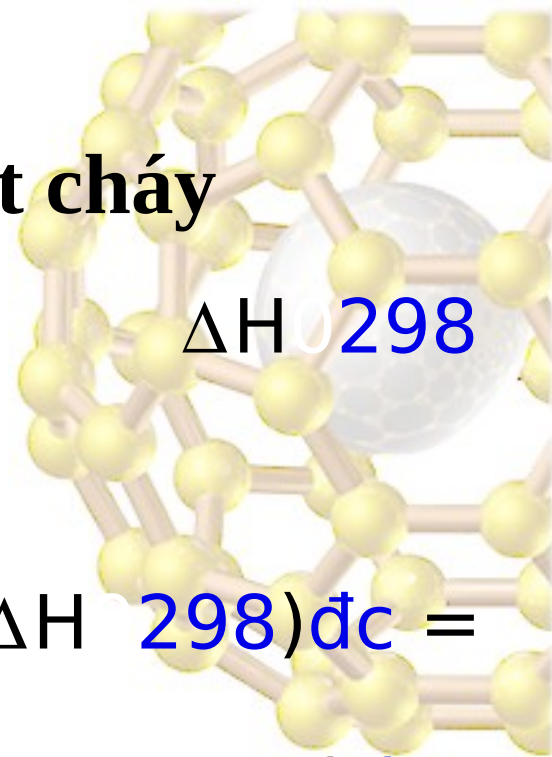
**Biết rằng :**



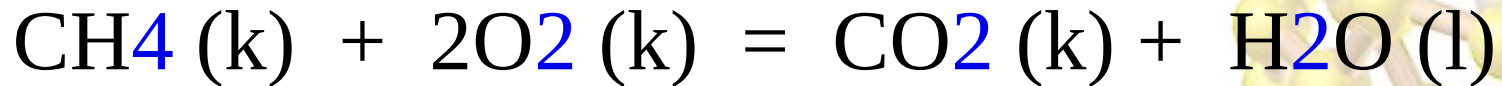
$$\Delta H_{\text{pu}} = \sum \Delta H_{\text{cd}}^{\text{đc}} - \sum \Delta H_{\text{sp}}^{\text{đc}} \quad \Rightarrow \quad (1) - (2) = (3)$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = (\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{đc}} \text{C} - (\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{đc}} \text{CO} = -$$

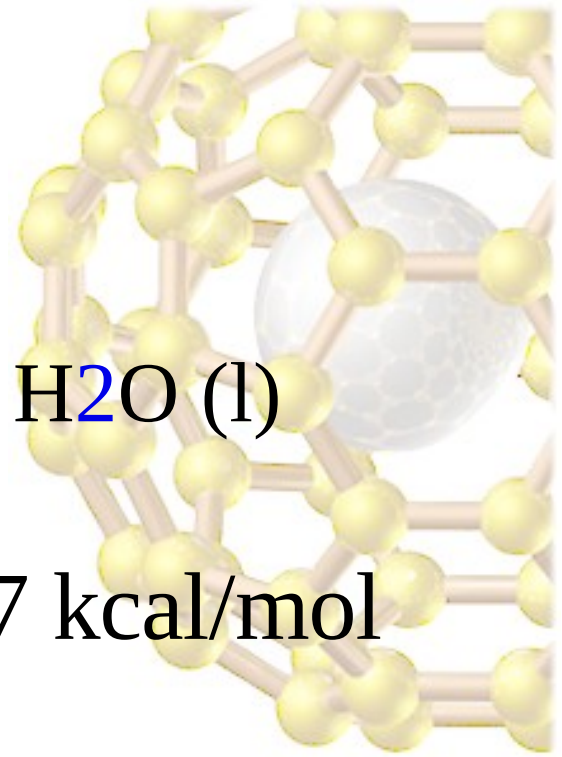
**110, 5 kJ**



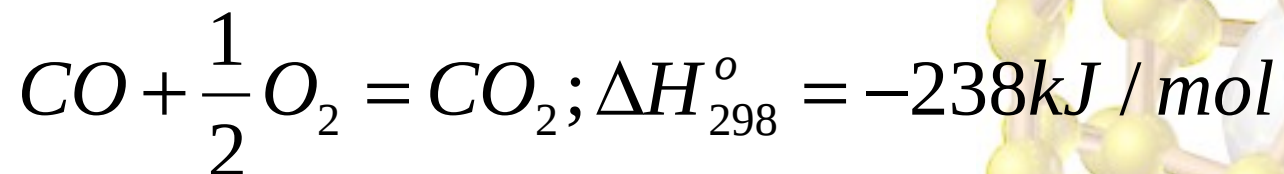
## Ví dụ 6: Tính nhiệt cháy



$$\Delta H_{\text{đc}} (\text{CH}_4, \text{k}) = - 212,7 \text{ kcal/mol}$$



## Ví dụ 7: Tính $\Delta H$ ở $T = 398 \text{ K}$

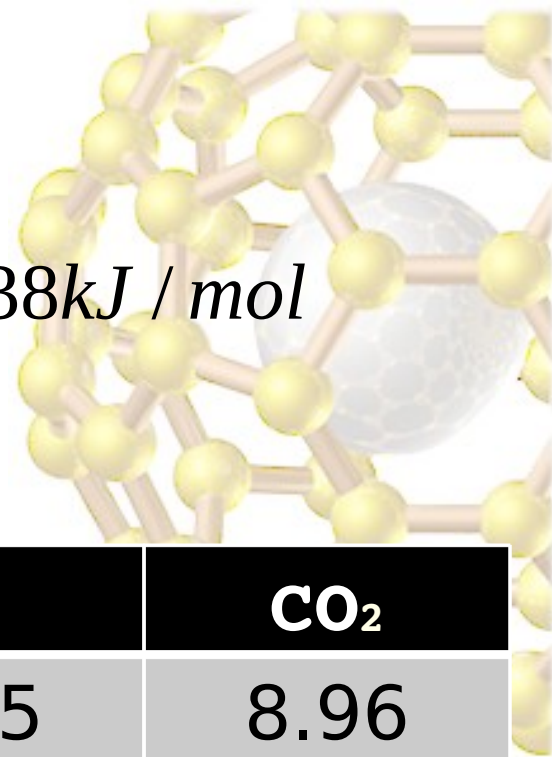


Biết rằng :

	<b>CO</b>	<b>O<sub>2</sub></b>	<b>CO<sub>2</sub></b>
<b>C<sub>p</sub></b> , cal/mol <sup>o</sup> K	6.97	7.05	8.96

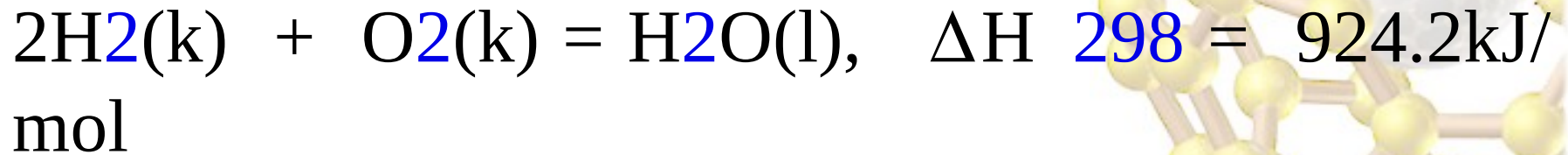
$$\Delta C_p = 8.96 - \left( 6.97 + \frac{1}{2} 7.05 \right) = 1.33 \text{ cal} / \text{mol}^{\circ} \text{k} = 6.48 \text{ J} / \text{mol}^{\circ} \text{k}$$

$$\Delta H_{398} = -238 - 6.48(398 - 298) \cdot 10^{-3} = -283.648 \text{ kJ} / \text{mol}$$





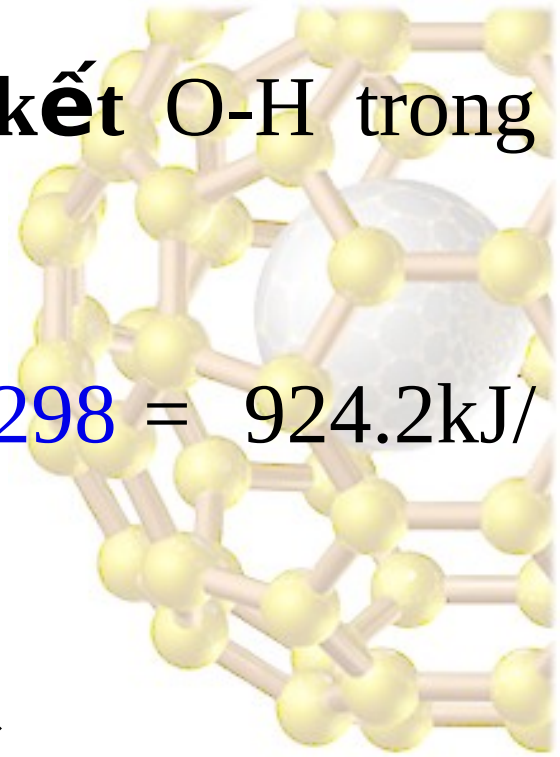
**Ví dụ 8:** Tính năng lượng liên kết O-H trong nước H<sub>2</sub>O



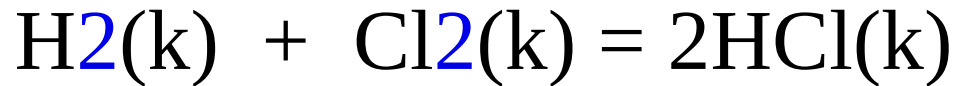
Phân tử H<sub>2</sub>O có 2 liên kết O-H  $\Rightarrow$

Năng lượng liên kết O-H

$$E_{\text{O-H}} = \frac{924.2}{2} = 462.1 \text{kJ}$$



## Ví dụ 9: Tính nhiệt phản ứng

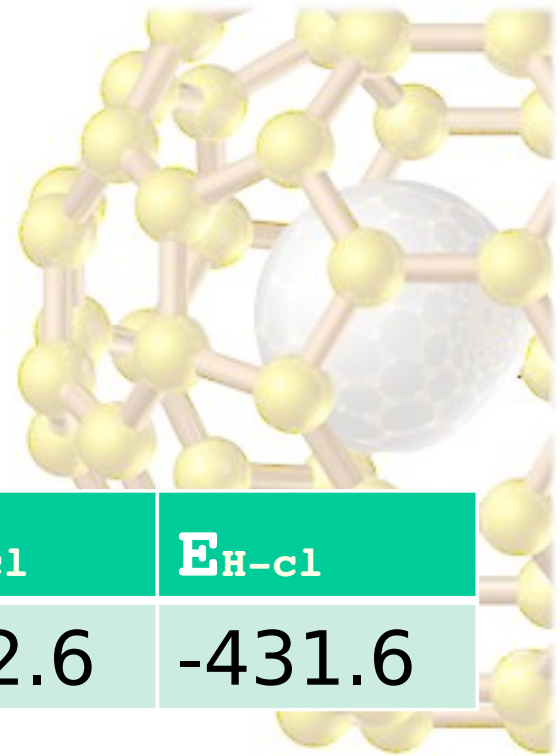


Biết rằng :

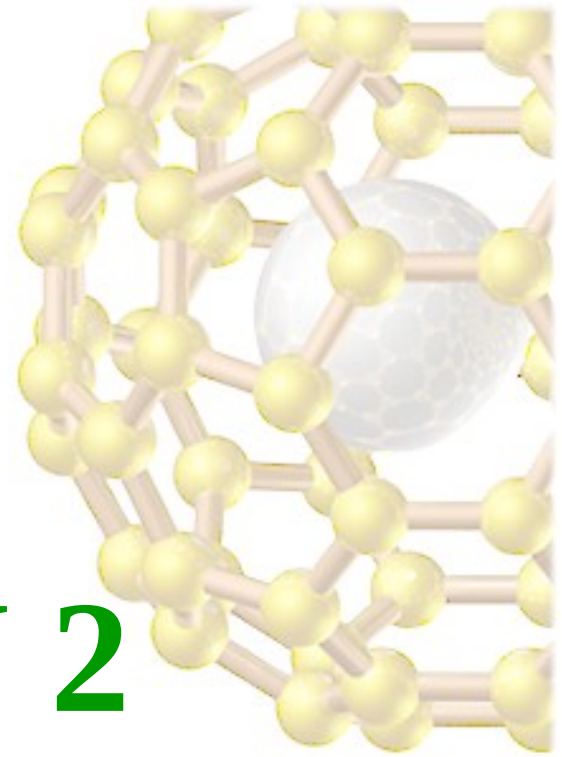
	$E_{\text{H-H}}$	$E_{\text{Cl-Cl}}$	$E_{\text{H-Cl}}$
KJ/mol	-435.88	-242.6	-431.6

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 2E_{\text{H-Cl}} - (E_{\text{H-H}} + E_{\text{Cl-Cl}})$$

$$\begin{aligned}\Delta H_{298} &= 2 \times (-431.6) - (-435.88 - 242.6) \\ &= -184.72 \text{ KJ/mol}\end{aligned}$$



# NGUYÊN LÝ 2



# **6.3. Nguyên lý 2 của NĐH.**

## **Chiều diễn biến của quá trình hóa học**



**6.3.1. Chiều diễn biến của các quá trình trong tự nhiên**

**6.3.2. Nguyên lý 2 & Entropi**

**6.3.3. Nguyên lý 3 của NĐH**

**6.3.4. Biến đổi entropi của phản ứng hóa học**

**6.3.5. Thế nhiệt động & Chiều tự diễn biến của quá trình**

**6.3.6. Biến đổi  $\Delta G$  & Chiều phản ứng hóa học**

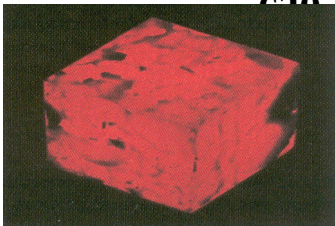
**6.3.7. Các yếu tố ảnh hưởng tới  $\Delta G$**

General Chemistry:

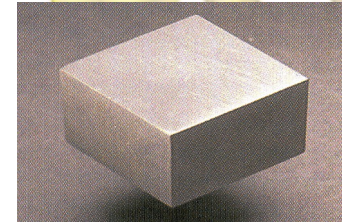
# 6.3.1. Chiều diễn biến của các quá trình

## ▪ Sự tự diễn biến của các quá trình

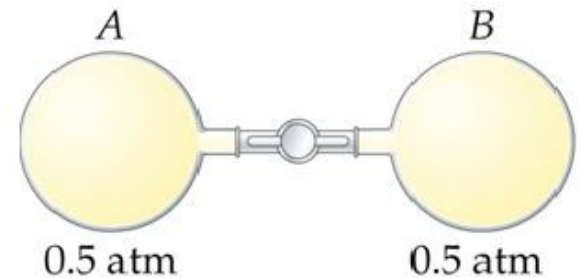
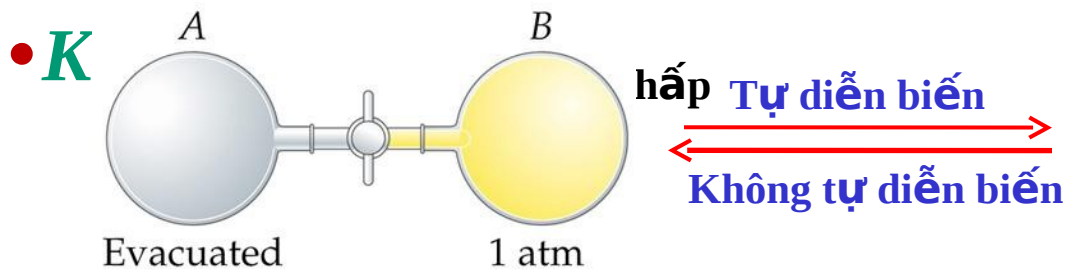
• **Nhiệt** :  $T_{cao} \rightarrow T_{thấp}$



Tự diễn biến  
←→  
Không tự diễn biến



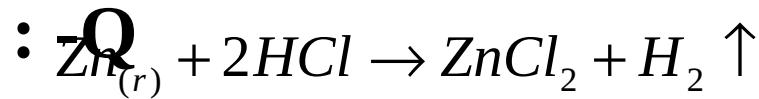
: -Q



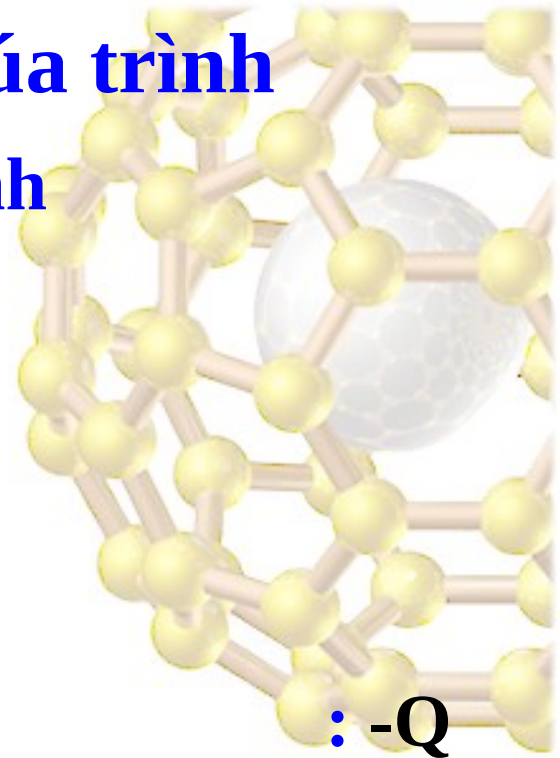
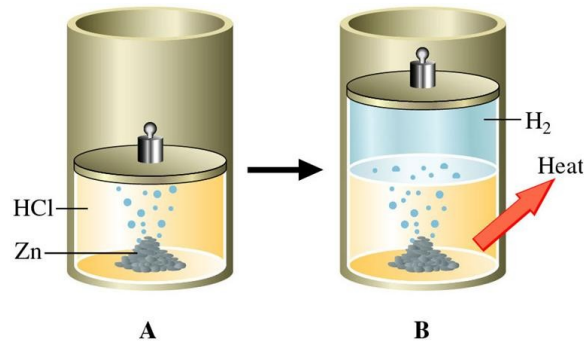
# 6.3.1. Chiều diễn biến của các quá trình

## ▪ Sự tự diễn biến của các quá trình

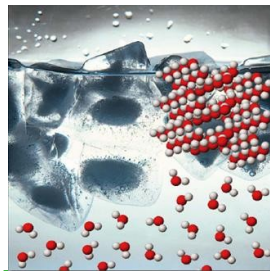
• **Nước** :                      Vị trí<sub>cao</sub> → Vị trí<sub>thấp</sub>



• **P/u** :



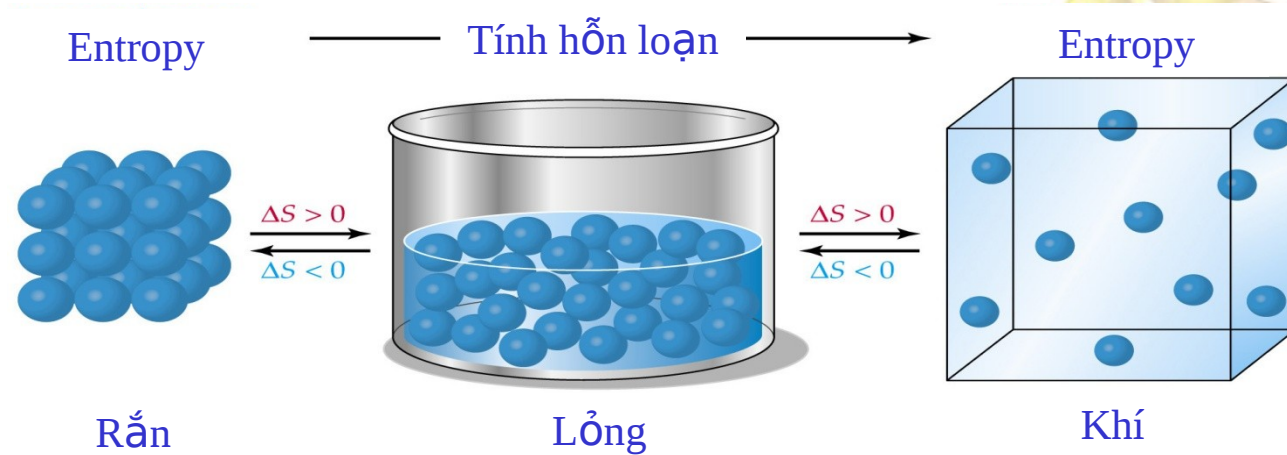
• **-Q**





# 6.3.1. Chiều diễn biến của các quá trình

- Yếu tố quy định sự tự diễn biến : 2



• **Nóng chảy** : Thu nhiệt (+Q)  
độ

• **Bay hơi** : Thu nhiệt (+Q)  
độ

• **Ngưng tụ** : Tỏa nhiệt (-Q)  
tự  
General Chemistry:

Sắp xếp : Trật tự  $\rightarrow$  Hỗn

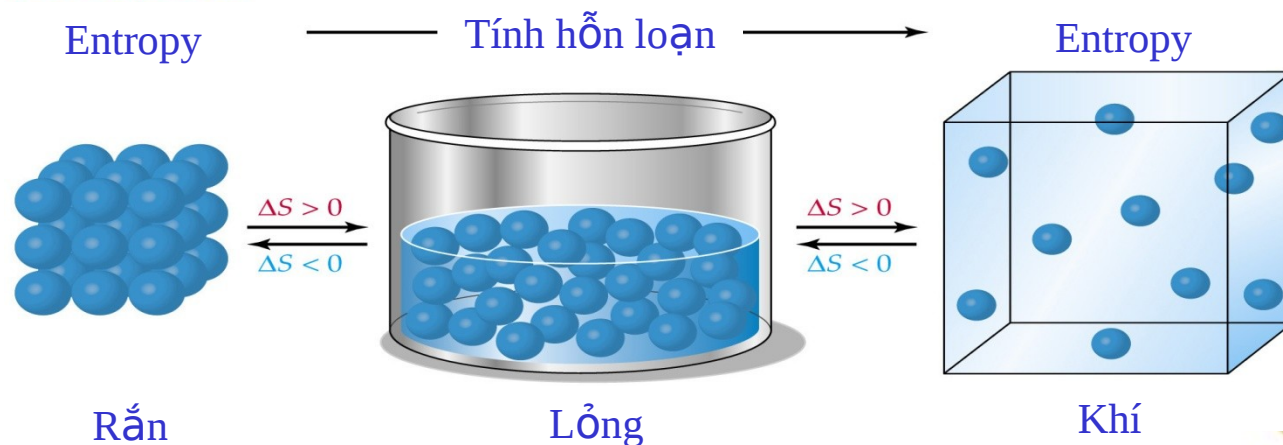
Sắp xếp : Trật tự  $\rightarrow$  Hỗn

Sắp xếp : Hỗn độn  $\rightarrow$  Trật



# 6.3.1. Chiều diễn biến của các quá trình

## Yếu tố quy định sự tự diễn biến : 2



Quá trình	Năng lượng	Sắp xếp
R $\rightarrow$ L : Nóng chảy	Thu nhiệt (+Q)	Trật tự $\rightarrow$ Hỗn loạn
L $\rightarrow$ H : Bay hơi	Thu nhiệt (+Q)	Trật tự $\rightarrow$ Hỗn loạn
H $\rightarrow$ L : Ngưng tụ	Tỏa nhiệt (-Q)	Hỗn loạn $\rightarrow$ Trật tự
L $\rightarrow$ R : Kết tinh	Tỏa nhiệt (-Q)	Hỗn loạn $\rightarrow$ Trật tự

## ★ 6.3.1. Chiều diễn biến của các quá trình

### ▪ Yếu tố quy định sự tự diễn biến : 2

#### • Năng lượng :

Tự diễn biến theo chiều  $\downarrow$  năng lượng  $Q$  ( $\uparrow Q$ )

#### • Trật tự sắp xếp:

Tự nhiên tự diễn biến theo chiều  $\downarrow$  hỗn độn (  $\uparrow$ hỗn độn)

### ▪ Nhiệt động học

#### • Năng lượng : nguyên lý I

Biểu diễn bằng h.trạng thái : **Entanpi**

Ký hiệu :  $H$

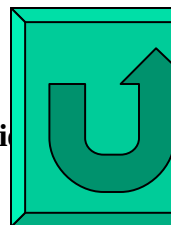
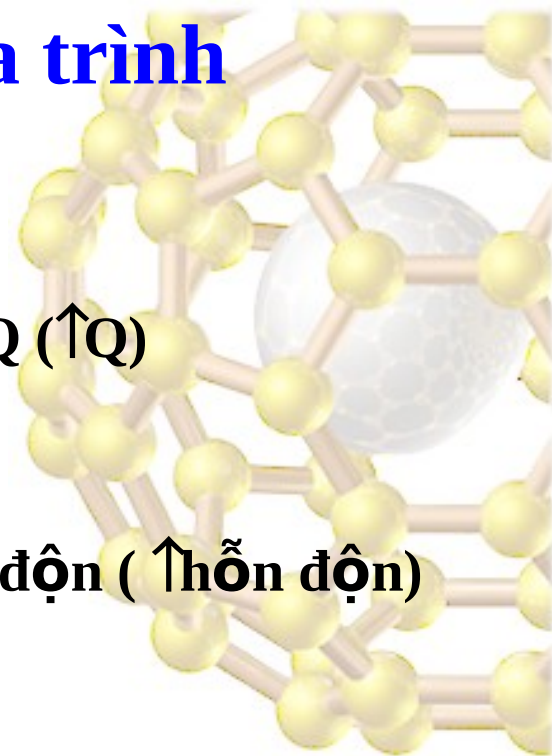
$dH$ -vi phân toàn phần

#### • Trật tự sắp xếp: nguyên lý II

Biểu diễn bằng h.trạng thái : **Entropi**

Ký hiệu :  $S$

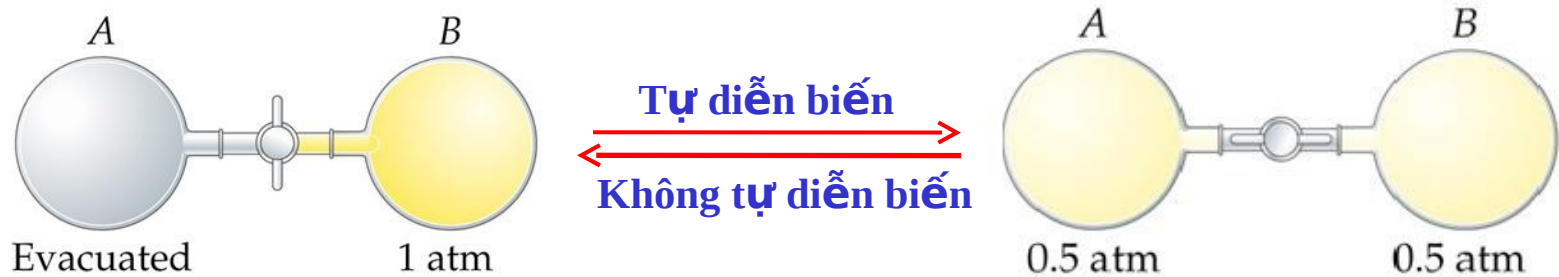
$dS$ -vi phân toàn phần



## 6.3.2. Nguyên lý 2 & Entropi

- Entropi
- Hệ khí lý tưởng : cô lập

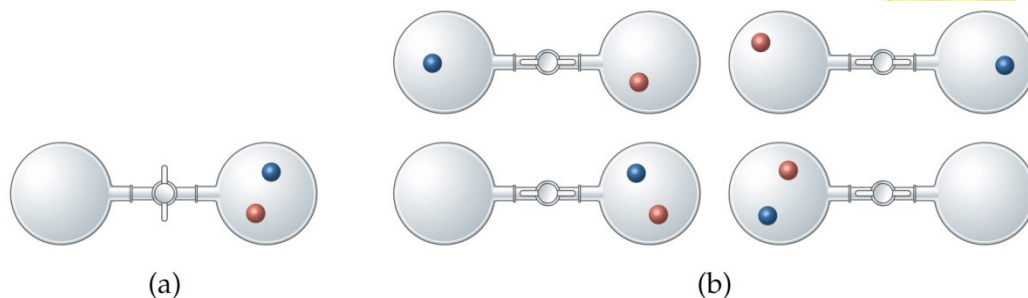
Tự diễn biến : trạng thái trật tự kém → trạng thái hỗn độn



# 6.3.2. Nguyên lý 2 & Entropi

- Entropi
- Hệ : 2 cấu tử

Tự diễn biến : trạng thái trật tự kém → trạng thái hỗn độn



T	P	Cách sắp xếp
0	2	1
1	1	2
2	0	1

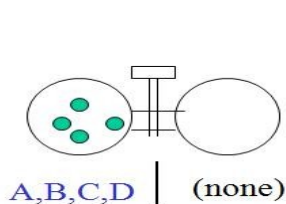
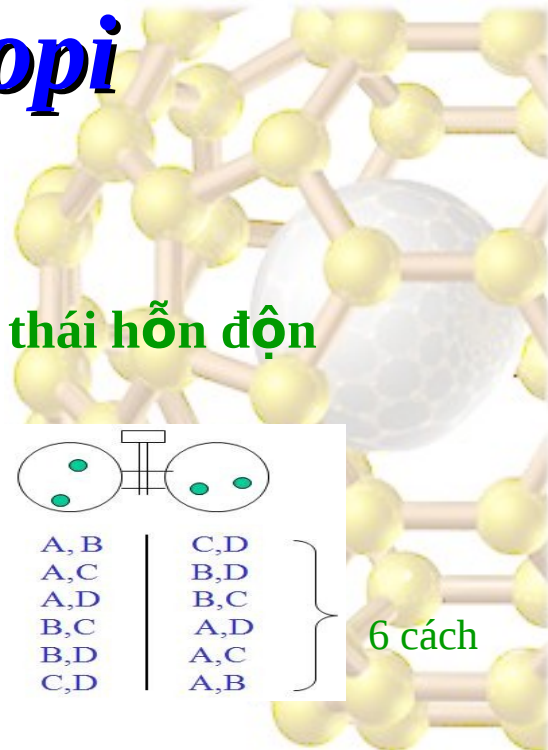
Nhận xét : trạng thái hỗn độn nhất : 2  
General Chemistry:

# 6.3.2. Nguyên lý 2 & Entropi

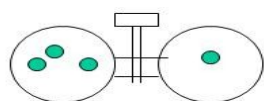
▪ Entropi

• Hệ : 4 cấu tử

Tự diễn biến : trạng thái trật tự kém → trạng thái hỗn độn

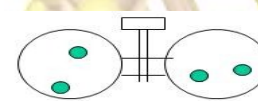


1 cách



- |         |  |   |   |
|---------|--|---|---|
| A, B, C |  | D | } |
| A, B, D |  | C |   |
| A, C, D |  | B |   |
| B, C, D |  | A |   |

4 cách



- |      |  |      |   |
|------|--|------|---|
| A, B |  | C, D | } |
| A, C |  | B, D |   |
| A, D |  | B, C |   |
| B, C |  | A, D |   |
| B, D |  | A, C |   |
| C, D |  | A, B |   |

6 cách

T	P	Cách sắp xếp
4	0	1
3	1	4
2	2	6

Nhận xét : trạng thái hỗn độn nhất : 6

## 6.3.2. Nguyên lý 2 & Entropi

### ▪ Entropi

- Số vi thái ứng với một vĩ thái gọi là xác suất nhiệt động học

Theo Boltzman :

$$S = k \ln W = \frac{R}{N_o} \ln W$$

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/}^\circ\text{K}$$

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

W-số vi thái ứng với một vĩ thái

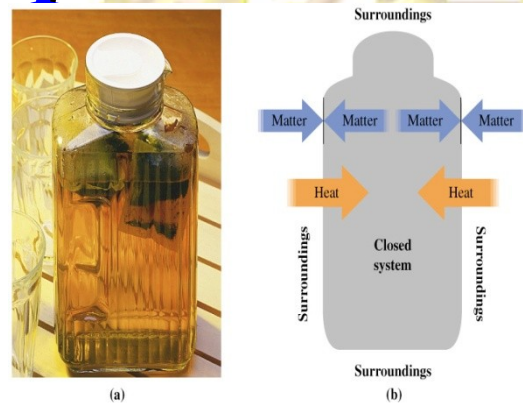
$$N_o = 6,022 \cdot 10^{23}$$

**Kết luận** : Một hệ cô lập tự diễn biến đến trạng thái có xác suất nhiệt động học lớn nhất, nghĩa là đến trạng thái vĩ mô ứng với số trạng thái vi mô lớn nhất.



# 6.3.2. Nguyên lý 2 & Entropi

- Phát biểu nguyên lý II
- Tồn tại một hàm trạng thái gọi là entropi (S).  
dS là một vi phân toàn phần



- Hệ kín: biến đổi thuận nghịch nhỏ

Nhiệt ( $dQ_m$ ) trao đổi với Môi trường tại T

$$dS = \frac{dQ_{tn}}{T}$$

Biến đổi entropi : T.thái  $T_1 \rightarrow$  T.thái  $T_2$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{tn}}{T}$$

- Hệ kín: biến đổi bất thuận nghịch:

$$dS > \frac{dQ_{btn}}{T}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{btn}}{T}$$

Tổng quát :  $dS \geq \frac{dQ}{T}$        $\Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$

S-hàm khuếch độ

Đ.vị đo : J/ Kxmol



## 6.3.2. Nguyên lý 2 & Entropi

### ■ Biến đổi entropi trong hệ cô lập

- Vì hệ cô lập  $\delta Q = 0$

- Quá trình thuận nghịch :  $dS = \frac{dQ_{tn}}{T} = 0$

- Quá trình bất thuận nghịch  
(quá trình tự xảy ra):

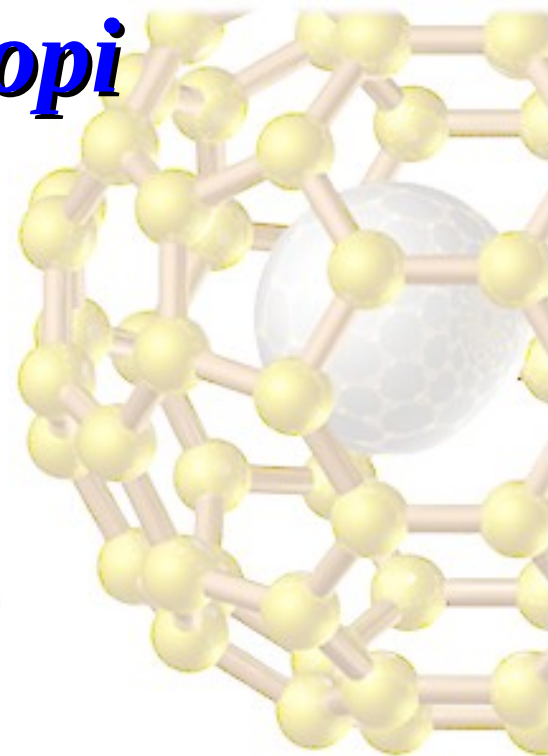
↳ cho đến khi đạt trạng thái cân bằng

$$dS > \frac{dQ_{btt}}{T} > 0$$

- Tiêu chuẩn xác định chiều & giới hạn của quá trình

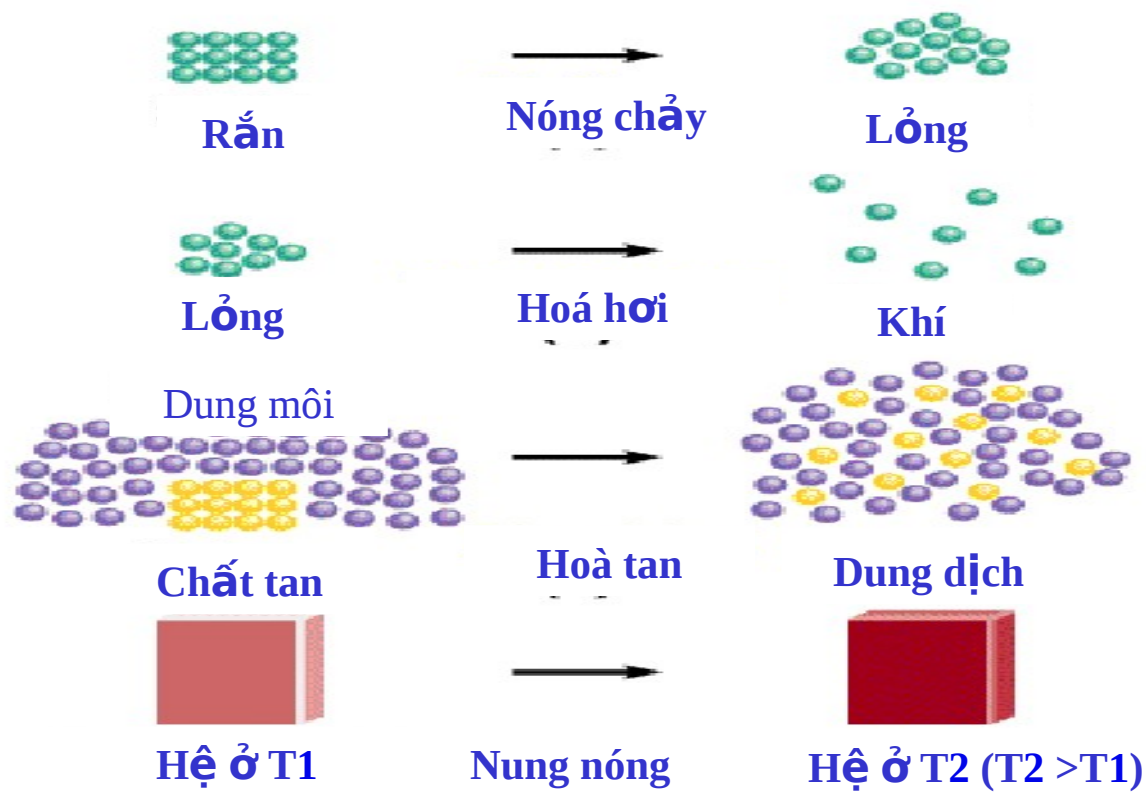
$dS > 0$  (entropi tăng) : hệ tự diễn biến

$dS = 0$   
 $d^2S < 0$  } (entropi cực đại) : hệ ở trạng thái cân bằng



## 6.3.2. Nguyên lý 2 & Entropi

- Tính chất của entropi: thước đo độ hỗn độn của hệ



**Tăng nhiệt độ**

## ★ 6.3.2. Nguyên lý 2 & Entropi

- $\Delta S$  trong q. trình dẫn nở đẳng nhiệt của khí lý tưởng  $T = \text{const}$

$V_1 \xrightarrow{\hspace{2cm}} V_2$

$$Q = \Delta U + A$$

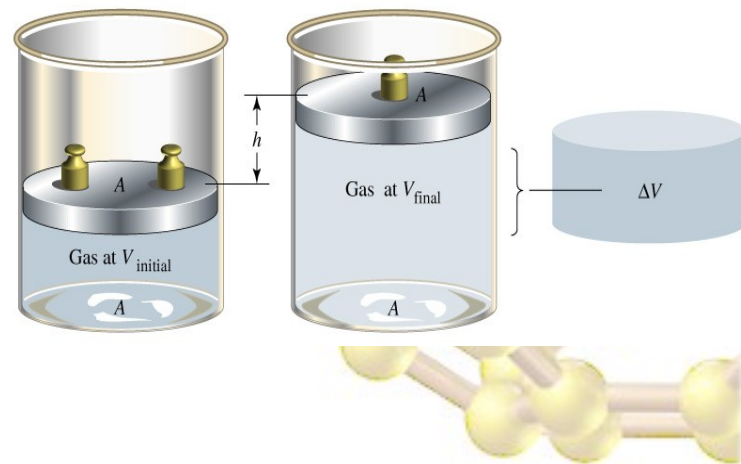
Vì  $T = \text{const} \rightarrow \Delta U = 0$

$$Q = A$$

$$PV = nRT \rightarrow P = \frac{nRT}{V}$$

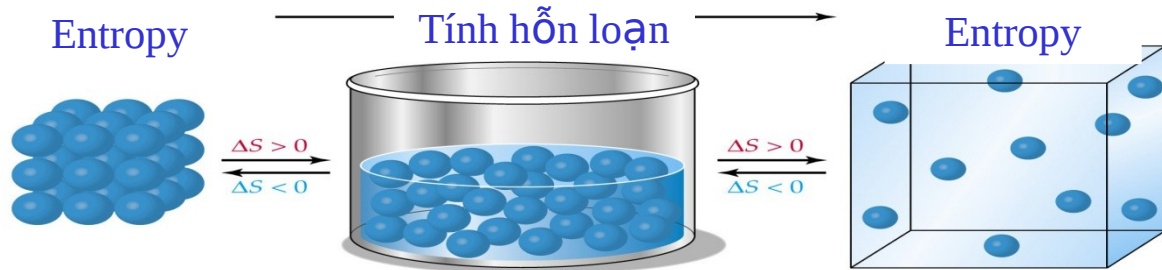
$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$



# 6.3.2. Nguyên lý 2 & Entropi

▪  $\Delta S$  quá trình chuyển pha của chất nguyên chất



Rắ  
n

**R**

**T<sub>kt</sub>**

**P<sub>kt</sub>**

LỎng

**L**

**T<sub>nc</sub>**

**P<sub>nc</sub>**

Khí

**H**

**T<sub>s</sub>**

**P<sub>s</sub>**

$$\Delta S = \frac{Q_{cp}}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

General Chemistry:

## 6.3.3. Áp dụng nguyên lý 2

- $\Delta S$  của chất nguyên chất phụ thuộc vào nhiệt độ
  - Quá trình đẳng áp :  $P = \text{const}$

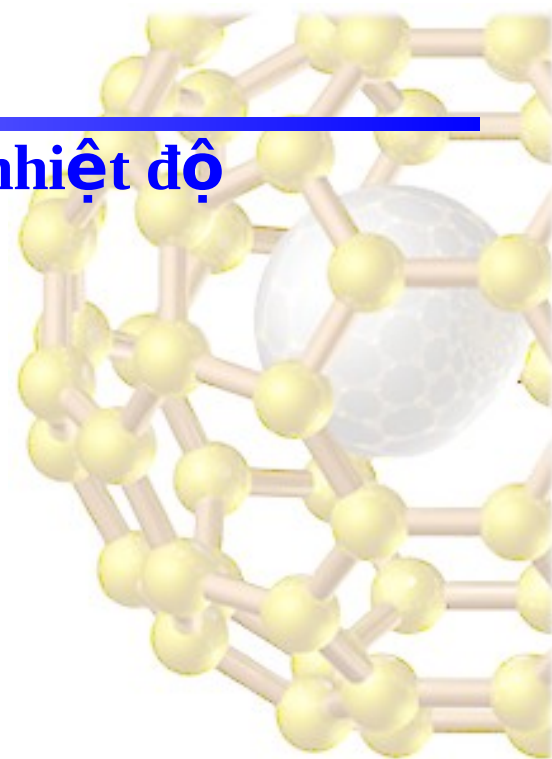
$$\delta Q = dH = C_p dT$$

$$\Delta S_p = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{Q_p}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T}$$

Nếu  $T_2 - T_1 = \text{nhỏ}$        $\Delta S_p = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$

- Quá trình đẳng tích :  $V = \text{const}$

Nếu  $T_2 - T_1 = \text{nhỏ}$        $\Delta S_v = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$



## ★ 6.3.3. Nguyên lý 3 của NĐH

### 1. Nguyên lý 3 (Định luật Nernst)

- **Chất kết tinh:** ở nhiệt độ  $T = 273 + t = 0^\circ K$

Các cấu tử sắp xếp chặt khít theo quy luật: số  $W = 1$  trạng thái vi mô ứng với một trạng thái vĩ mô bằng 1 ( )

$$S_o = k \ln W = k \ln 1 = 0$$

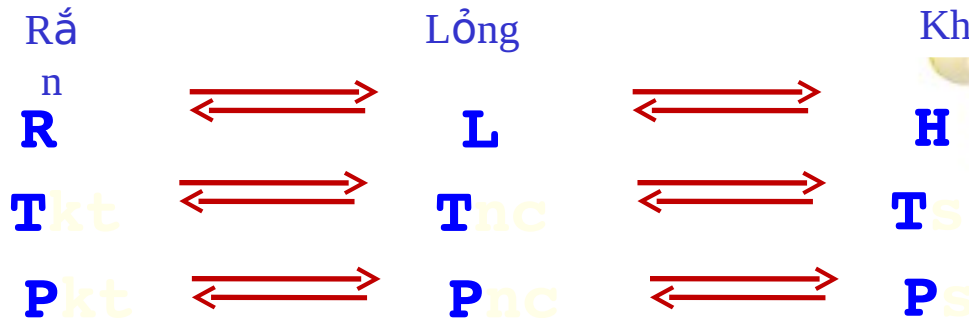
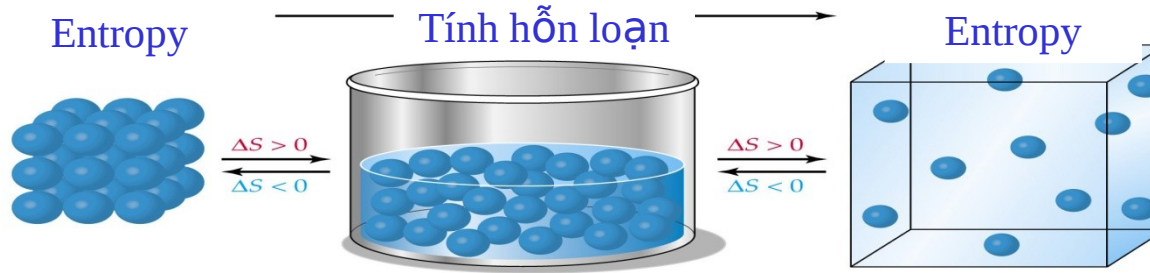
- **Theo Boltzman :**

- ***Entropi của các chất nguyên chất dạng tinh thể ở nhiệt độ không tuyệt đối bằng không***



# 6.3.3. Nguyên lý 3 của NĐH

## 2. Entropi tuyệt đối



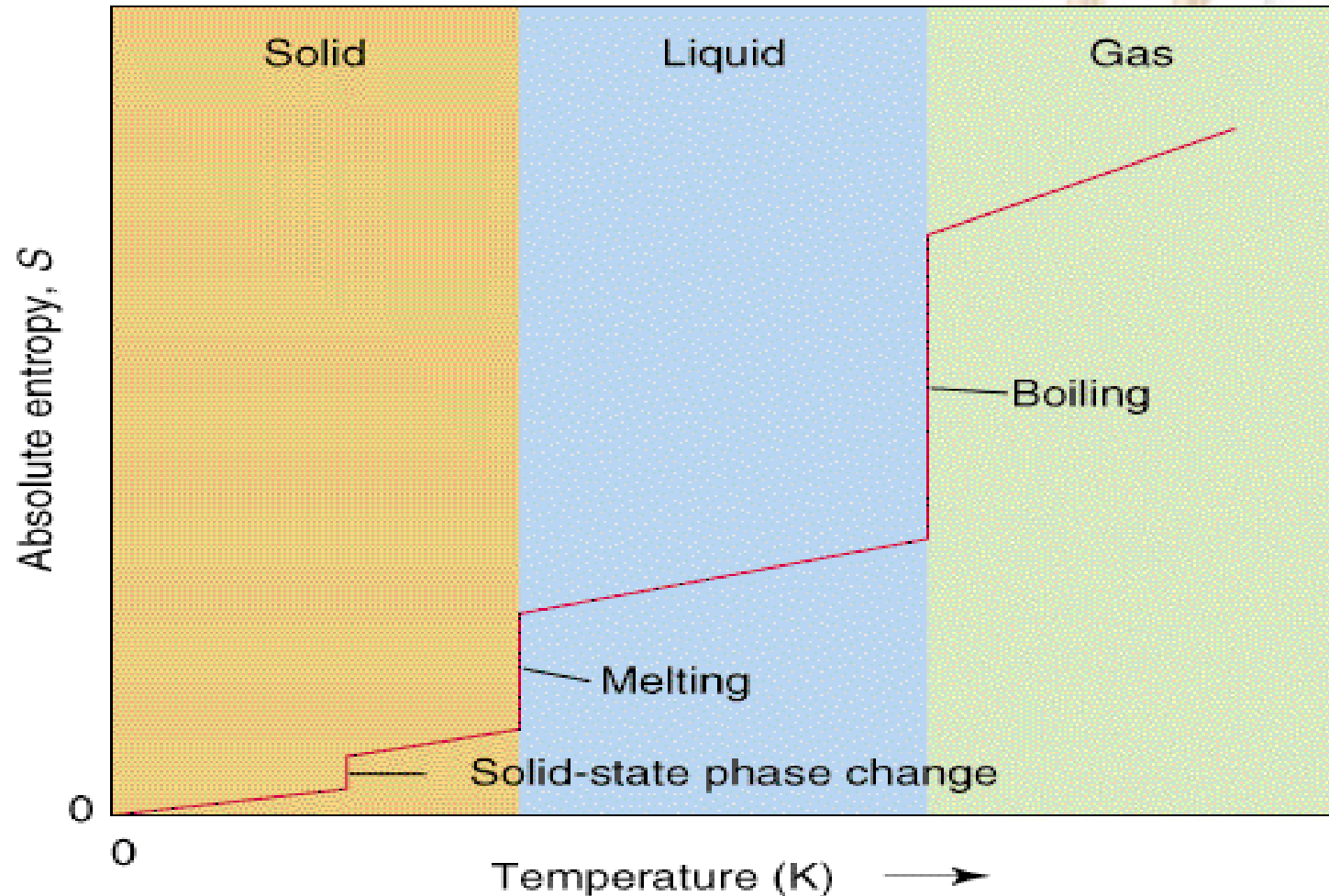
$$\Delta S = S_T - S_o = \int_0^{T_{nc}} \frac{C_p^R}{T} dT + \frac{\Delta H_{nc}}{T_{nc}} + \int_{T_{nc}}^{T_s} \frac{C_p^L}{T} dT + \frac{\Delta H_s}{T_s} + \int_{T_s}^T \frac{C_p^H}{T} dT$$

Vì  $S_o = 0$

$$S_T = \int_0^{T_{nc}} \frac{C_p^R}{T} dT + \frac{\Delta H_{nc}}{T_{nc}} + \int_{T_{nc}}^{T_s} \frac{C_p^L}{T} dT + \frac{\Delta H_s}{T_s} + \int_{T_s}^T \frac{C_p^H}{T} dT$$



# Sự biến đổi Entropi của quá trình chuyển pha



## 6.3.3. Nguyên lý 3 của NĐH

### 3. Entropi chuẩn

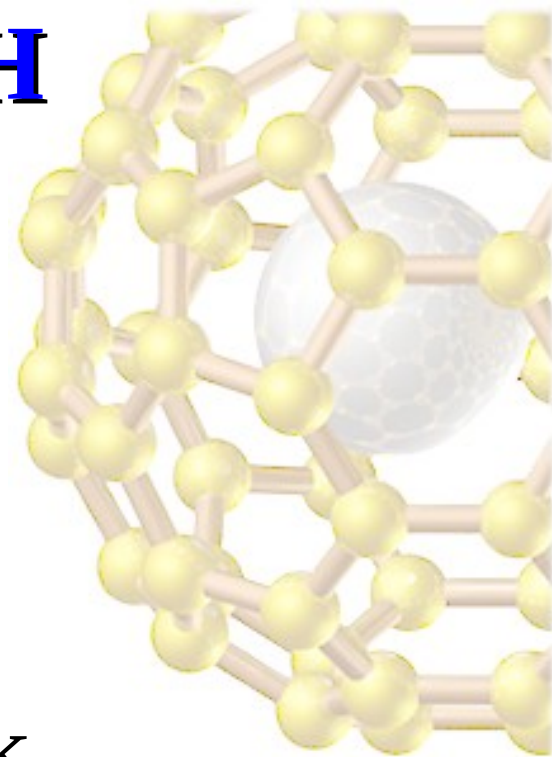
- Điều kiện chuẩn

Chất lỏng, rắn : nguyên chất

Khí lý tưởng ở  $P = 1\text{atm}$

Dung dịch :  $1\text{mol/lit}$

Nhiệt độ :  $T = 25 + 273 = 298^\circ\text{K}$

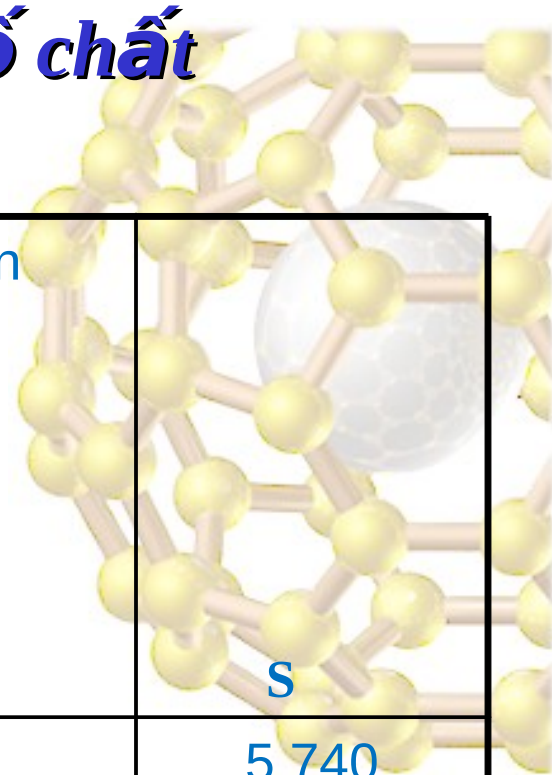


- Ký hiệu :  $S_{298}^{\circ}$  (xem bảng 6.2, tr.214)

- Đơn vị đo :  $\text{J/mol}\cdot^\circ\text{K}$

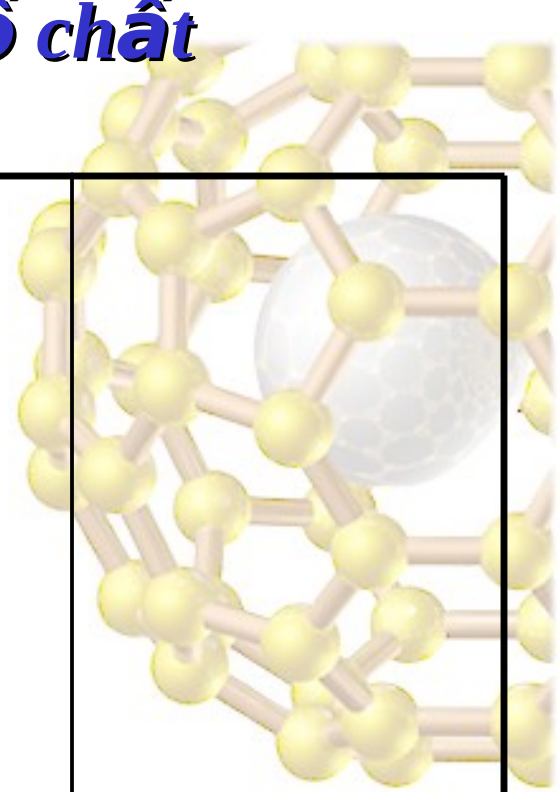
# Giá trị entropi tiêu chuẩn $S^0_{298}$ một số chất (J/mol.độ)

Khí	S	Đơn chất rắn	S
H	114.604	C(grafit)	5.740
	130.575	C(kim cương)	2.377
H			
C	157.987		51.21

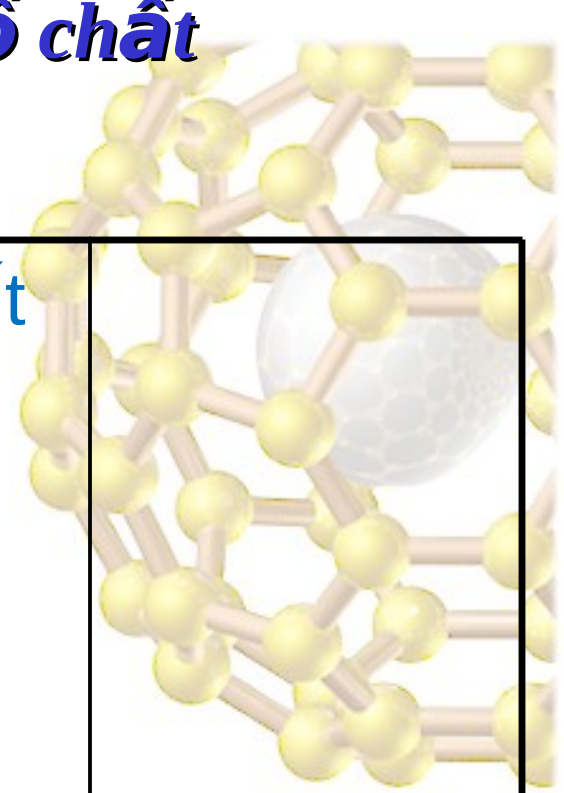


**Giá trị entropi tiêu chuẩn  $S^0_{298}$  một số chất  
(J/mol.độ)**

Hợp chất		Hợp chất



# Giá trị entropi tiêu chuẩn $S^0_{298}$ một số chất (J/mol.độ)



Hợp chất		Hợp chất	
2 6k		3 1	

## 6.3.4. Biến đổi entropi của phản ứng hóa học



▪ **Biến đổi entropi**

Vì S là hàm trạng thái & đại lượng khuếch độ

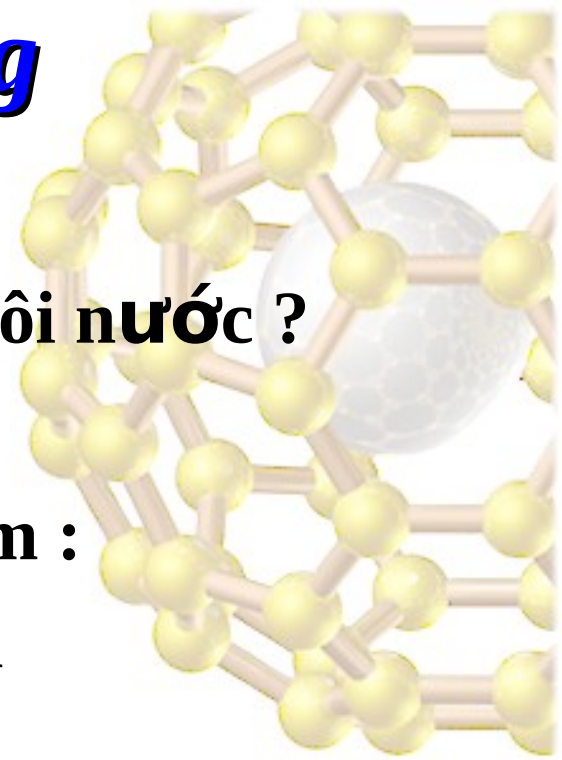
$$\Delta S = (cS_c + dS_d) - (aS_a + bS_b)$$

$$\Delta S = \sum S_{sp} - \sum S_{cđ}$$

Ở điều kiện chuẩn & nhiệt độ  $T = 298^\circ\text{K}$

$$\Delta S = \sum S_{298(sp)}^o - \sum S_{298(cđ)}^o$$

# Bài tập ứng dụng



Ví dụ 1: Tính  $\Delta S$  của quá trình đun sôi nước ?

Nhiệt hoá hơi của nước ở  $P = 1\text{atm}$  :

$$\Delta H = 9700 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta H}{T} = \frac{9700}{273+100} = 25.70 \text{ cal / mol}^\circ K$$



# Bài tập ứng dụng

Ví dụ 2: Tính  $\Delta S$  của quá trình nóng chảy nước đá ở  $t = 0^\circ\text{C}$  ?

$\Delta H = 6008.22\text{J/mol}$  ở  $P = 1\text{atm}$  &  
 $T = 273 + 0 = 273^\circ\text{K}$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta H_{nc}}{T} = \frac{6008.22}{273} = 22\text{J/mol}^\circ\text{K}$$

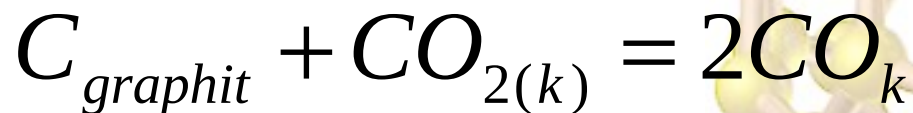
# Bài tập ứng dụng

- Ví dụ 3:** Tính  $\Delta S$  của quá trình dẫn nở thuận nghịch 5mol khí Ar ở  $t = 25^\circ\text{C}$  từ  $P = 10$  đến  $P = 1\text{atm}$

$$\Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2} = 5 \times 8.314 \times \ln 10 = 95.72 \text{ J}/^\circ\text{K}$$

# Bài tập ứng dụng

- Ví dụ 4

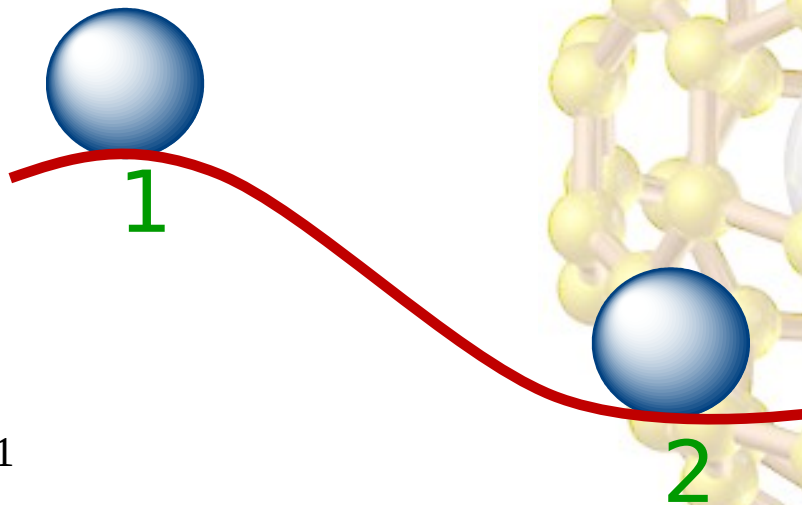


	C	CO <sub>2</sub>	CO
S <sub>o</sub> , J/mol <sub>o</sub> K	5.74	213.68	197.54

$$\Delta S_{298}^{\circ} = (2 \times 197.54) - (5.74 + 213.68) = 175.56$$

# 6.3.5. Thế nhiệt động & Chiều quá trình

## 1. Thế năng



Thế năng  $E_1 = mgh_1$

$$E_2 = mgh_2$$

Công

$$A = E_1 - E_2 = \Delta E = mg(h_1 - h_2)$$

Tự diễn biến : • Thế năng : giảm  
• Sinh công :  $A > 0$

# 6.3.5. Thế nhiệt động & Chiều quá trình

## 2. Thế nhiệt động

Theo ng.lý 1  $Q = \Delta U + A$

Theo ng.lý 2  $\Delta S \geq \frac{Q}{T} \rightarrow T\Delta S \geq Q$

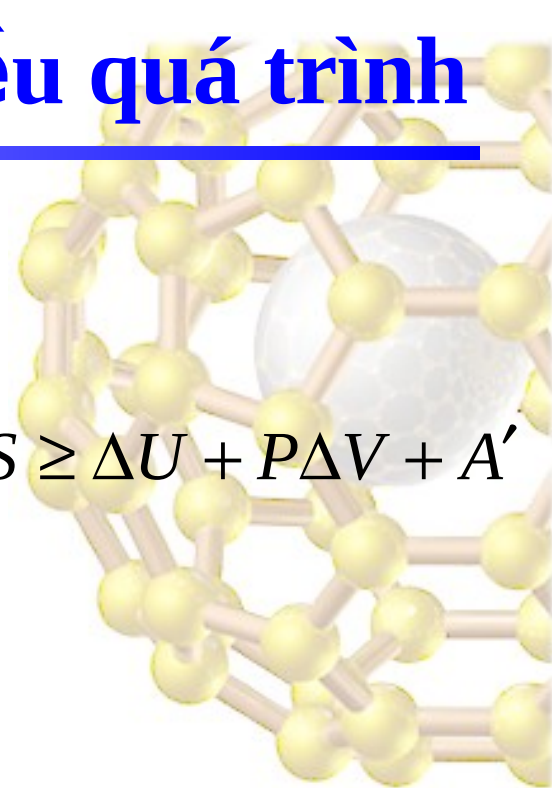
$A = P\Delta V + A'$

**Công**

$P\Delta V$  - Công dẫn nở thể tích

$A'$  - Công có ích: công điện trong pin,  
công chống lại điện trường,  
từ trường ngoài

$T\Delta S \geq \Delta U + P\Delta V + A'$



## 6.3.5. Thế nhiệt động & Chiều quá trình

$$-A' \geq \Delta U + P\Delta V - T\Delta S$$

$$-A' \geq (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) - T(S_2 - S_1)$$

$$-A' \geq (U_2 + PV_2 - TS_2) - (U_1 + PV_1 - TS_1)$$

$$-A' \geq (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1)$$

**Đặt  $G = H - TS$  gọi là Năng lượng Gibbs**

$$\left. \begin{aligned} G_2 - G_1 &= (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1) \\ G_2 - G_1 &= (H_2 - H_1) - (TS_2 - TS_1) \end{aligned} \right\} \longrightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$-A' \geq G_2 - G_1 = \Delta G \longrightarrow \Delta G \leq -A'$$

$T = \text{const}$  &  $P = \text{const}$   $\longrightarrow$  **G-Thế đẳng nhiệt, đẳng áp**  
(hay Thế đẳng áp)

## 6.3.5. Thế nhiệt động & Chiều quá trình

### ▪ Điều kiện chuẩn

Chất lỏng, rắn : nguyên chất

Khí lý tưởng ở  $P = 1\text{atm}$

D. dịch :  $1\text{mol/lit}$

Nhiệt độ :  $T = 273 + 25 = 298^\circ\text{K}$

**Ký hiệu :**  $\Delta G_{298}^0$

**Đơn vị đo :**  $\text{KJ/mol}$  (bảng 6.3, tr.220)



## 6.3.5. Thế nhiệt động & Chiều quá trình

### 3. Chiều (điều kiện) tự diễn biến của quá trình

$$\Delta G \leq -A'$$

$$A' > 0 \rightarrow \Delta G < 0$$

- $A' = 0 \rightarrow \Delta G = 0$

- $A' < 0 \rightarrow \Delta G > 0$

- 

: quá trình tự xảy ra

: quá trình đạt cân bằng

: quá trình không tự xảy ra

$$\Delta G = -A'_{\max}$$

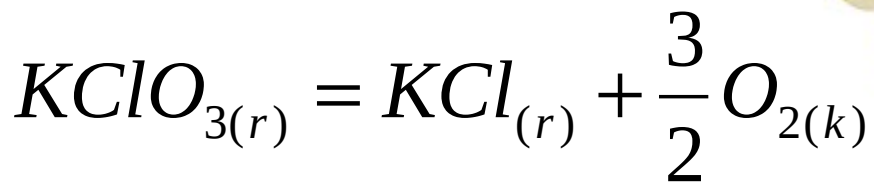
Quá trình thuận nghịch:

## 6.3.6. Biến đổi $\Delta G$ & Chiều P/u hóa học

1. Tính  $\Delta G$  dựa vào  $G$  của sản phẩm &  $G$  của chất tham gia p/u

$$\Delta G = \sum \Delta G_{sp} - \sum \Delta G_{cđ}$$

Ví dụ



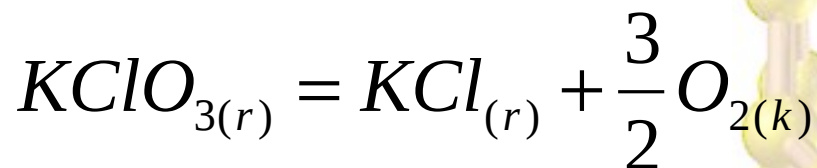
	KClO <sub>3</sub>	KCl	O <sub>2</sub>
G <sub>o</sub> , kJ/mol	-289.9	-408.0	0

$$\Delta G^{\circ} = (-408 + 0) - (-289.9) = -118 \text{ kJ / mol}$$

## 6.3.6. Biến đổi $\Delta G$ & Chiều P/u hóa học

### 2. Tính $\Delta G$ dựa vào nhiệt tạo thành H & Entropi S

Ví dụ



	KClO <sub>3</sub>	KCl	O <sub>2</sub>
$\Delta H^\circ$ , kJ/mol	-391.2	-435.9	0
$S^\circ$ , kJ/mol·K	142.96	82.56	205.04

$$\Delta H^\circ = (-435.9 + 0) - (-391.2) = -44.7 \text{ kJ / mol}$$

$$\Delta S^\circ = \left( 82.56 + \frac{3}{2} \times 205.04 \right) - (142.96) = 247.15 \text{ J / mol}^\circ \text{K}$$

$$\Delta G^\circ = -44.7 - (298 \times 0.247) = -118.1 \text{ kJ / mol}$$

## 6.3.6. Biến đổi $\Delta G$ & Chiều P/u hóa học

Ví dụ :  $\Delta G$  ở  $t = 25\text{ C}$  ?  $\text{CaCO}_{3(r)} = \text{CaO}_{(r)} + \text{CO}_{2(k)}$

	$\text{CaCO}_3$	$\text{CaO}$	$\text{CO}_2$
$\Delta H^\circ$ , kJ/mol	-1206.9	-635.5	-393.5
$S^\circ$ , kJ/mol $^\circ\text{K}$	92.9	39.7	213.68

$$\Delta H^\circ = (635.5 - 393.5) - (-1206) = 177.9 \text{ kJ / mol}$$

$$\Delta S^\circ = (39.7 + 213.68) - (92.9) = 160.48 \text{ J / mol}^\circ\text{K}$$

$$\Delta G^\circ = (177.9) - (298 \times 0.160) = 130.22 \text{ kJ / mol}$$

## 6.3.6. Biến đổi $\Delta G$ & Chiều P/u hóa học

Tính  $\Delta G$  ở  $t = 1227\text{ C}$  ?

$$T = 273 + 1227 = 1500^\circ K$$

$$\Delta G^\circ = (177.9) - (1500 \times 0.160) = -62.1 \text{ kJ} / \text{mol}$$

# 6.3.7. Các yếu tố ảnh hưởng tới $\Delta G$

## Ảnh hưởng của nhiệt độ

$$G = H - TS \quad \rightarrow \quad dG = dH - d(ST)$$

$$\left. \begin{aligned} dH &= d(U + PV) = dU + d(PV) \\ dU &= dQ - PdV = TdS - PdV \end{aligned} \right\} dH = (TdS - PdV) + (PdV + VdP) = TdS + VdP$$

$$\rightarrow dG = (TdS + VdP) - SdT - TdS \quad \rightarrow \quad dG = VdP - SdT$$

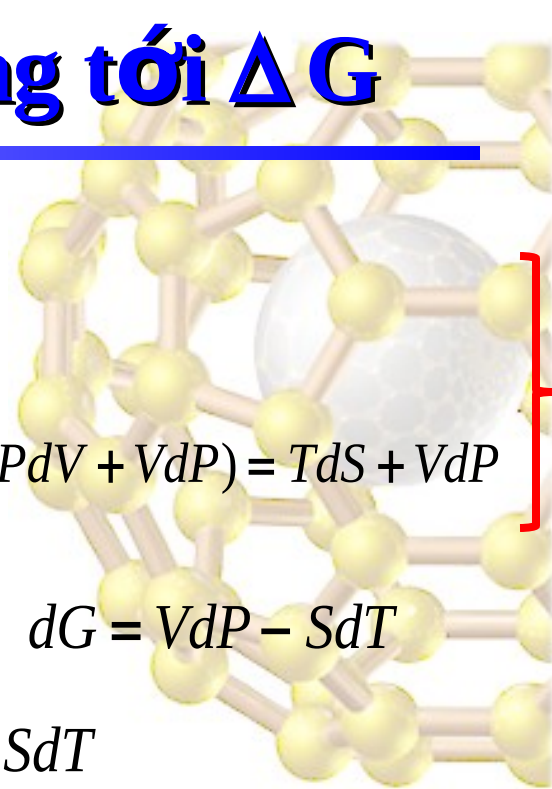
$$\text{Khi } P = \text{const} \Rightarrow dP = 0 \quad \rightarrow \quad dG = -SdT$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad \& \quad \left( \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_P = -\Delta S$$

$$\rightarrow \Delta G = \Delta H + T \left( \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_P \quad \rightarrow \quad T \left( \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_P - \Delta G = -\Delta H \quad \text{Chia 2 vế } T$$

$$\frac{T \left( \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_P - \Delta G}{T^2} = \frac{-\Delta H}{T^2} \quad \rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta G}{T} \right)_P = \frac{-\Delta H}{T^2}$$

**Phương trình Gibbs-Helmholtz**



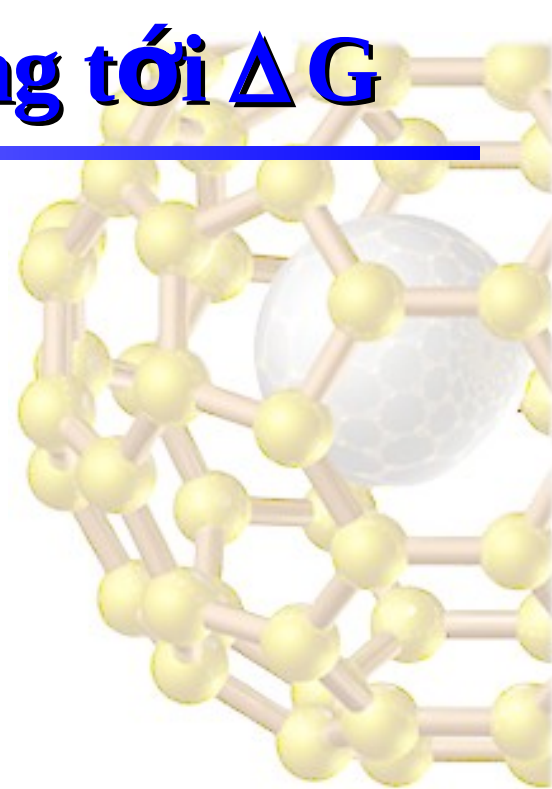
## 6.3.7. Các yếu tố ảnh hưởng tới $\Delta G$

### ■ Ảnh hưởng của nhiệt độ

$$\int_{298}^T d\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right) = - \int_{298}^T \frac{\Delta H^\circ}{T^2} dT$$

Tích phân từ nhiệt độ 298 K đến T  $\rightarrow$

$$\frac{\Delta G_T^\circ}{T} - \frac{\Delta G_{298}^\circ}{298} = - \int_{298}^T \frac{\Delta H_T^\circ}{T^2} dT$$





## 6.3.7. Các yếu tố ảnh hưởng tới $\Delta G$

### ■ Ảnh hưởng của áp suất

$$dG = VdP - SdT$$

$$\text{Khi } T = \text{const} \quad \longrightarrow \quad dG = VdP$$

$$\int_1^2 dG = \int_1^2 VdP \quad \longrightarrow \quad G_{T,P_2} - G_{T,P_1} = \int_1^2 VdP$$

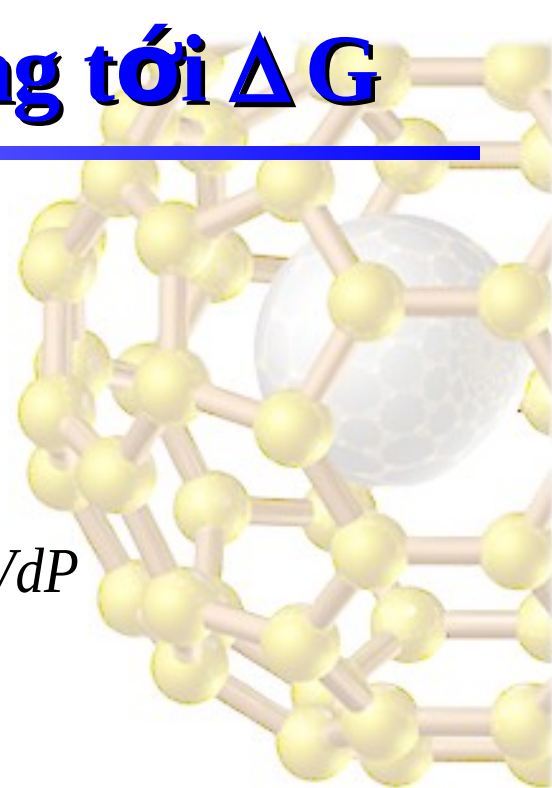
### • Chất rắn & Chất lỏng

$$V = \text{const} \quad \longrightarrow$$

$$G_{T,P_2} - G_{T,P_1} = V(P_2 - P_1)$$

### • Khí lý tưởng

$$V = \frac{RT}{P} \quad \longrightarrow \quad G_{T,P_2} - G_{T,P_1} = \int_1^2 \frac{RT}{P} dP \quad \longrightarrow \quad G_{T,P_2} - G_{T,P_1} = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$



## 6.3.7. Các yếu tố ảnh hưởng tới $\Delta G$

### ■ Ảnh hưởng của thành phần

Hệ gồm  $i$  cấu tử :  $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$  mol

Thế nhiệt động  $G = G(T, P, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i)$

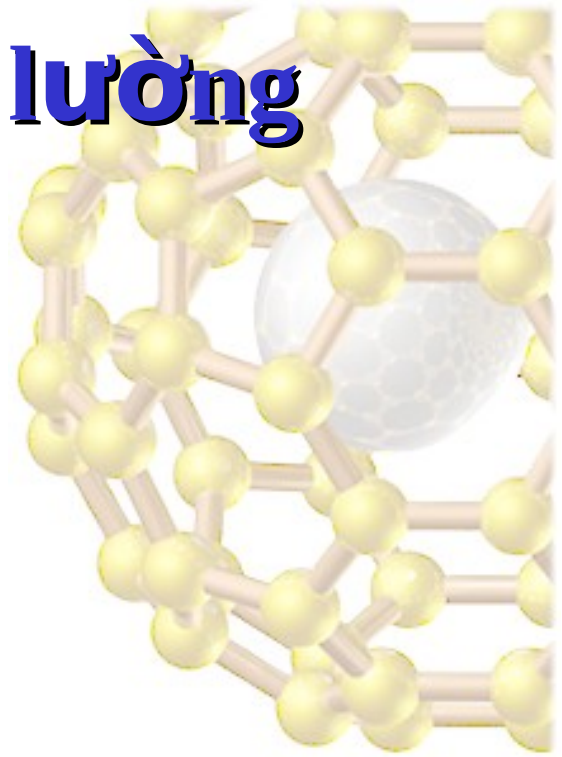
$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,N} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_{j \neq 1}} dn_1 + \left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_{j \neq 2}} dn_2 + \dots + \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i$$

Đặt  $\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i = \mu_i$  **Thế hóa**  $\rightarrow \Sigma \mu_i dn_i = \delta A'$

**Thế hóa của một cấu tử là độ tăng (tính cho 1mol cấu tử) khả năng sinh công hữu ích của hệ khi thêm một lượng vô cùng bé cấu tử đó vào hệ ở nhiệt độ, áp suất và số mol của các cấu tử khác không đổi.**

$\mu_i$  là đại lượng cường độ

# Chuyển đổi đơn vị đo lường



$$1 \text{ J} = 1 \text{ N.m} = 1 \text{ Pa.m}^3 = 1 \text{ kg. m}^2. \text{ s}^{-2}$$

$$1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$$

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

$$1 \text{ eV} = 1,6021892 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\text{L.atm} = 101,325 \text{ J}$$

$$\text{cm}^{-1} = 1,986477 \times 10^{-23} \text{ J}$$

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N.m}^{-2} = 1 \text{ kg. m}^{-1}. \text{ s}^{-1}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 101,325 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$$

$$1 \text{ psi} = 6897, 7572 \text{ Pa}$$

$$R = 8,31441 \text{ J.K mol}$$

$$= 1,987 \text{ cal. K mol}$$

$$= 0,0831441 \text{ L.bar. K}$$

$$\text{.mol}$$

$$= 0,0820568 \text{ L.atm.K}$$

$$\text{.mol}$$