

**CHƯƠNG III**  
**NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC**  
**CỦA CÁC QUÁ TRÌNH**  
**HÓA HỌC**

## **NỘI DUNG**

**KHÁI NIỆM VỀ NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC**

**NGUYÊN LÝ I VÀ HIỆU ỨNG NHIỆT**

**NGUYÊN LÝ II VÀ ENTROPI (S**

**THẾ ĐẲNG ÁP VÀ CHIỀU XẢY RA CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HÓA HỌC**

**CÂN BẰNG HÓA HỌC**

### **3.1. KHÁI NIỆM VỀ NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC**

**Tự đọc, để hiểu được các khái niệm sau:**

- **Định nghĩa về môn khoa học chung nhất của tự nhiên là *nhiệt động lực học*.**
- **Nội dung nghiên cứu của nhiệt động lực học.**
- **Các nguyên lý I và II – là 2 trong 3 nguyên lý quan trọng của nhiệt động lực học, được dùng làm cơ sở để nghiên cứu các vấn đề đặt ra.**
- **Hiệu ứng nhiệt, nhiệt hóa học và nội dung nghiên cứu.**

**- Hệ nhiệt động (định nghĩa, các hệ: hở, kín, cô lập, đồng thể, dị thể, cân bằng).**

**-Trạng thái nhiệt động (định nghĩa, thông số trạng thái, thông số dung độ và cường độ).**

**-Quá trình nhiệt động (định nghĩa, các quá trình: đẳng áp, đẳng nhiệt, đẳng tích, thuận nghịch và bất thuận nghịch).**

## **3.2. NGUYÊN LÝ I VÀ HIỆU ỨNG NHIỆT**

**3.2.1. Nguyên lý I và nội năng, công, hiệu ứng nhiệt :**

**a- Nội dung:** Khi cung cấp cho hệ 1 lượng nhiệt là  $Q$  thì lượng nhiệt này được dùng để tăng nội năng  $U$  của hệ và để thực hiện 1 công  $A$  chống lại các lực bên ngoài tác dụng lên hệ :

$$Q = \Delta U + A$$

**b- Nội năng U:**

- Năng lượng toàn phần  $E$  của hệ bao gồm động năng của toàn hệ ( $E_d$ ), thế năng của toàn hệ ( $E_t$ ), nội năng ( $U$ ) của hệ:  $E = E_d + E_t + U$

Nếu hệ không chuyển động, tương tác của môi trường đối với hệ nhỏ và không đổi thì  $E_d = 0$ ,  $E_t = 0$  và  $E = U$ . Như vậy:

- Nội năng của hệ: động năng của các tiểu phân và thế năng tương tác giữa các tiểu phân trong hệ.

- Nội năng là tính chất, là đại lượng năng lượng xác định trạng thái của hệ, là thông số dung độ (tỉ lệ với lượng chất), là đại lượng có giá trị không phụ thuộc vào cách biến đổi hệ (không phụ thuộc vào đường đi của quá trình).

- Độ biến đổi nội năng khi hệ chuyển từ trạng thái 1 sang trạng thái 2:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

**c- Công chống lại các lực bên ngoài:**

**- Lực bên ngoài tác dụng lên hệ: áp suất, điện trường, từ trường, sức căng bề mặt ...**

**- Đối với phản ứng hóa học chủ yếu là công chống lại áp suất :  $A =$**



### 3.2.2. Các quá trình đẳng tích, đẳng áp và nội năng, entanpi, hiệu ứng nhiệt:

Áp dụng nguyên lý I xét các quá trình đẳng tích, đẳng áp:

a- Quá trình đẳng tích, nội năng, nhiệt đẳng tích:

$$\text{Vì } V = \text{const} \rightarrow dV = 0 \rightarrow$$

$$A = 0 \rightarrow Q_V = \Delta U \text{ (} Q_V \text{: nhiệt đẳng tích).}$$

**Quá trình đẳng tích: nhiệt năng thu vào dùng để tăng nội năng U của hệ.**

**b- Quá trình đẳng áp, entanpi, nhiệt đẳng áp:**

$$\text{Vì } P = \text{const} \rightarrow A = P\Delta V = P(V_2 - V_1)$$

$$\rightarrow Q_P = \Delta U + P\Delta V = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

$$\text{Đặt : } U + PV = H \rightarrow Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

**$Q_P$ : nhiệt đẳng áp;**

**H: entanpi;**

**$\Delta H$ : độ biến đổi entanpi.**

**Entanpi là tính chất, đại lượng năng lượng xác định trạng thái của hệ, là thông số dung độ, không phụ thuộc vào đường đi của quá trình.**

**Trong quá trình đẳng áp: nhiệt năng thu vào dùng để tăng entanpi H của hệ.**

**c- Nội năng, entanpi và hiệu ứng nhiệt:**

**Lượng nhiệt mà hệ trao đổi (thu vào hay phát ra) trong các quá trình được dùng để biến đổi nội năng và entanpi của hệ.**

**Lượng nhiệt này chính là hiệu ứng nhiệt của các quá trình.**

**Vậy hiệu ứng nhiệt được xác định bằng độ biến đổi nội năng ( $\Delta U$ ), độ biến đổi entanpi ( $\Delta H$ ).**

***3.2.3. Hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học:***

**- Đối với quá trình phản ứng hóa học thì lượng nhiệt trao đổi đó là *hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học* xác định bằng  $\Delta H$  vì các phản ứng hóa học thường xảy ra ở áp suất không đổi.**

**Liên hệ giữa  $\Delta H$  và  $\Delta U$ :**

- **Phản ứng chỉ có chất lỏng và rắn tham gia:**

$$\Delta H = \Delta U \text{ do } \Delta V \approx 0.$$

- **Phản ứng có chất khí tham gia:**

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

**Khi  $\Delta n = 0 \rightarrow \Delta H = \Delta U$ ;**

**Khi  $\Delta n \neq 0 \rightarrow \Delta H \neq \Delta U$ .**

**- Hiệu ứng nhiệt:**

**Là đại lượng dung độ,**

**Không phụ thuộc vào đường đi của phản ứng,**

**Trong khoảng nhiệt độ không quá lớn có thể xem không thay đổi theo nhiệt độ.**

**- *Hiệu ứng nhiệt tiêu chuẩn*: điều kiện áp suất 1 atm, nhiệt độ 25°C và đối với 1mol chất; ký hiệu:**

**$\Delta H_{298}^0$  hay  $\Delta H^0$ .**

- *Các đại lượng nhiệt tạo thành và nhiệt đốt cháy:*

• **Nhiệt tạo thành là hiệu ứng nhiệt của phản ứng tạo thành 1 mol chất từ các đơn chất ở trạng thái tự do bền vững nhất.**

**Nhiệt tạo thành tiêu chuẩn (ký hiệu  $\Delta H_{298\text{tt}}^0$ ) của các đơn chất bền được quy ước bằng không.**

**Ví dụ: Al(r), C(graphit), Cl<sub>2</sub>(k) ... có  $\Delta H_{298\text{tt}}^0 = 0$ .**



- **Nhiệt đốt cháy (chất hữu cơ) là hiệu ứng nhiệt của phản ứng đốt cháy bằng oxy 1 mol chất hữu cơ để tạo thành khí CO<sub>2</sub>, nước lỏng và 1 số sản phẩm khác.**

$$\Delta H_{298dc}^{\circ}$$

**Nhiệt đốt cháy tiêu chuẩn ký hiệu:**

### ***3.2.4. Phương trình nhiệt hóa học:***

**-Là phương trình phản ứng hóa học có ghi kèm theo hiệu ứng nhiệt:**

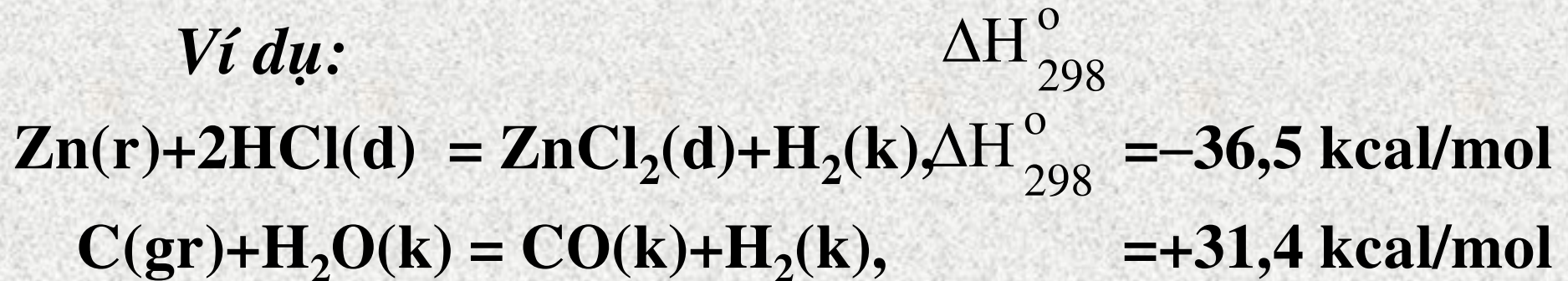
**Dấu – : phản ứng phát nhiệt (giảm entanpi),**

**Dấu + : ứng thu nhiệt (tăng entanpi ).**

**Ký hiệu trạng thái chất phản ứng và sản phẩm:**

r (rắn), l (lỏng), k (khí), d (dung dịch), gr (graphit) ...

*Ví dụ:*



*- Điều kiện xảy ra phản ứng dựa trên hiệu ứng nhiệt:*

**Ở nhiệt độ thường phản ứng phát nhiệt có khả năng tự xảy ra, còn phản ứng thu nhiệt thì không.**

### ***3.2.5. Các định luật nhiệt hóa học và hệ quả:***

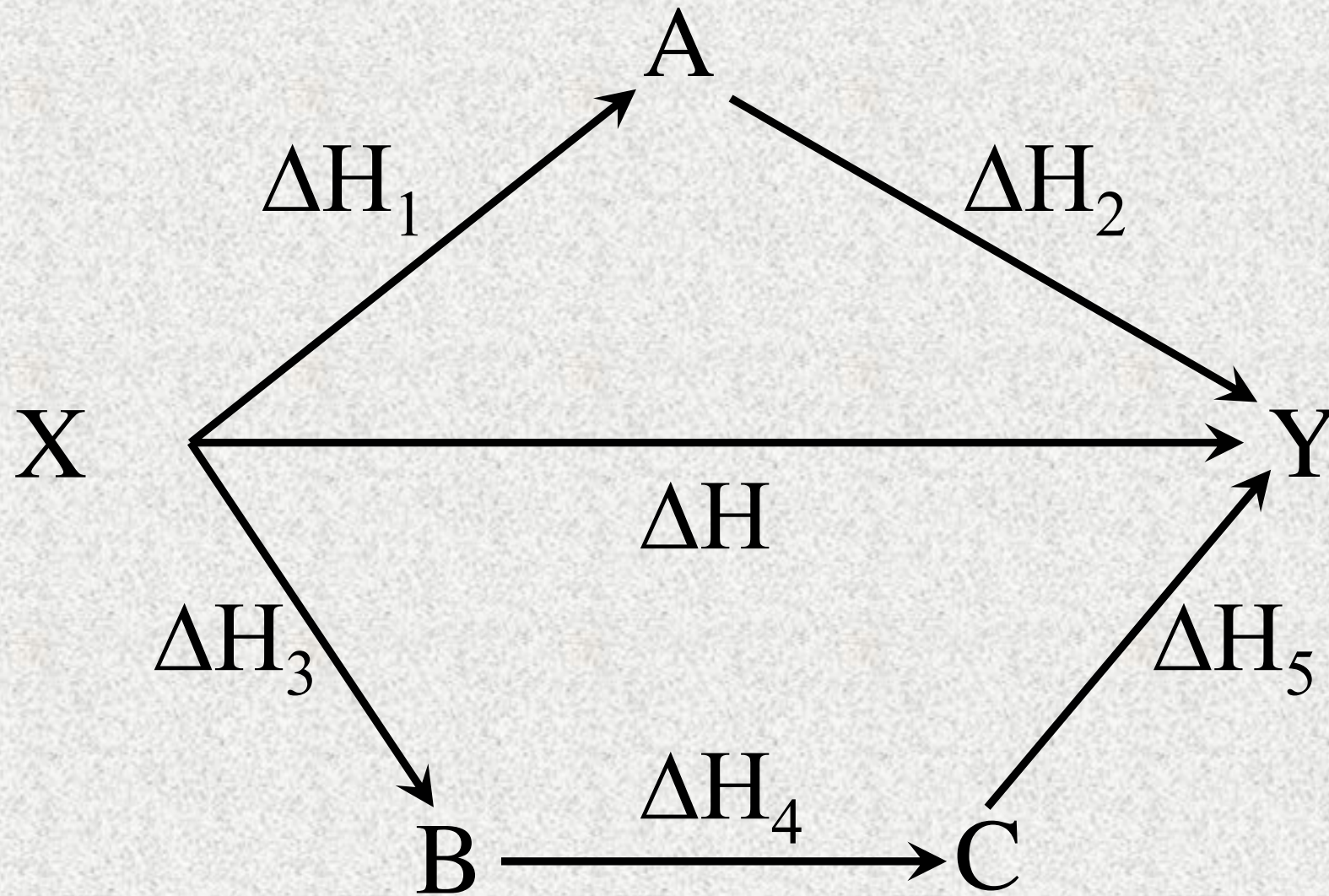
**\* Định luật Gess: Hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học chỉ phụ thuộc vào bản chất và trạng thái của các chất đầu và sản phẩm cuối chứ không phụ thuộc vào đường đi của phản ứng, nghĩa là không phụ thuộc vào số, đặc điểm của các giai đoạn trung gian.**

**Ví dụ: phản ứng chuyển chất X thành chất Y được thực hiện theo 3 cách :**

- **Qua 1 giai đoạn:  $X \rightarrow Y$**
- **Qua 2 giai đoạn:  $X \rightarrow A \rightarrow Y$**
- **Qua 3 giai đoạn:  $X \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow Y$**

**Theo định luật Gess ta có:**

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5.$$

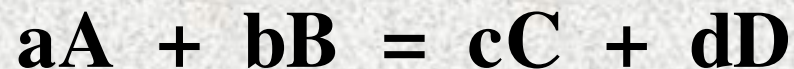


**\* Hệ quả:**

• **Hệ quả I: Hiệu ứng nhiệt của phản ứng bằng tổng nhiệt tạo thành của các sản phẩm phản ứng trừ đi tổng nhiệt tạo thành của các chất đầu.**

• **Hệ quả II: Hiệu ứng nhiệt của phản ứng bằng tổng nhiệt đốt cháy của các chất đầu trừ đi tổng nhiệt đốt cháy của các sản phẩm phản ứng.**

*Ví dụ* : Đối với phản ứng tổng quát



$$\begin{aligned}\Delta H &= \sum \Delta H_{\text{ttsp}} - \sum \Delta H_{\text{ttcd}} \\ &= [c\Delta H_{\text{ttC}} + d\Delta H_{\text{ttD}}] - [a\Delta H_{\text{ttA}} + b\Delta H_{\text{ttB}}]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H &= \sum \Delta H_{\text{đccđ}} - \sum \Delta H_{\text{đcsp}} \\ &= [a\Delta H_{\text{đcA}} + b\Delta H_{\text{đcB}}] - [c\Delta H_{\text{đcC}} + d\Delta H_{\text{đcD}}]\end{aligned}$$

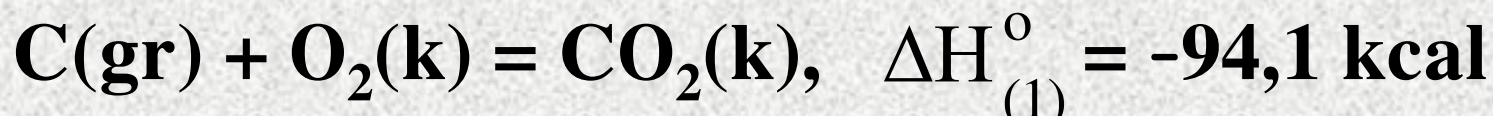
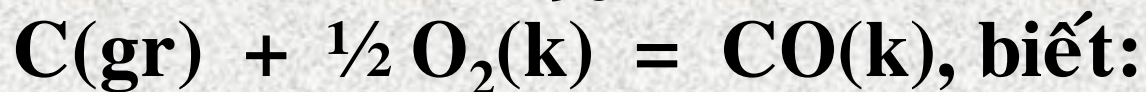
### *3.2.6. Tính hiệu ứng nhiệt phản ứng hóa học:*

Cơ sở tính toán là định luật Gess, các hệ quả, nhiệt tạo thành, nhiệt đốt cháy ...

\* *Tính hiệu ứng nhiệt ở điều kiện chuẩn:*

Trong trường hợp này sử dụng nhiệt tạo thành, nhiệt đốt cháy... tiêu chuẩn.

- Ví dụ 1: Xác định  $\Delta H_{298}^{\circ}$  của phản ứng

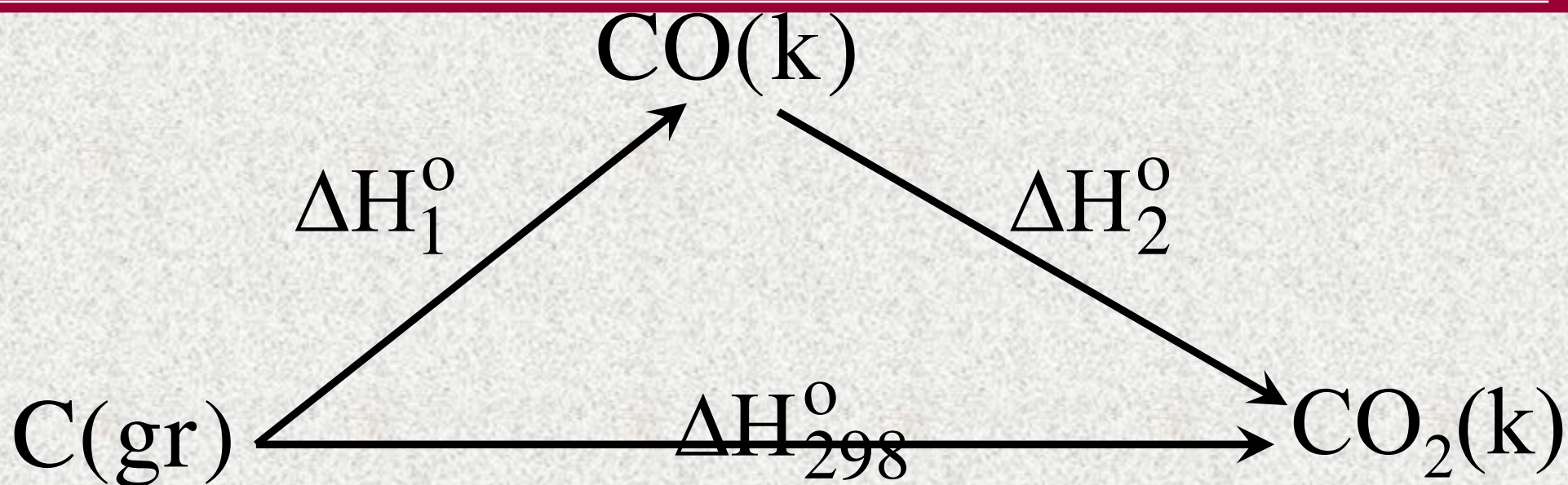


Từ sơ đồ chuyển hóa, theo định luật Gess:

$$\Delta H_{(1)}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta H_{(2)}^{\circ}$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \Delta H_{(1)}^{\circ} - \Delta H_{(2)}^{\circ} = -94,1 + 67,74 = -26,46 \text{ kcal}$$





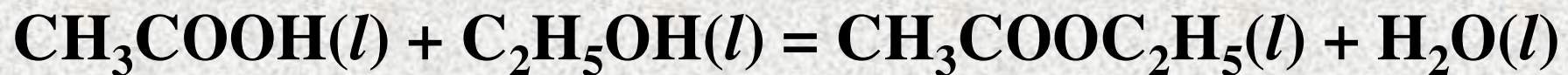
- Ví dụ 2: Xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng:



Theo hệ quả I:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= \Delta H_{298\text{ttCaO}}^0 + \Delta H_{298\text{ttCO}_2}^0 - \Delta H_{298\text{ttCaCO}_3}^0 \\ &= -151,9 - 94,1 + 288,5 = 42,5 \text{ kcal} \end{aligned}$$

- *Ví dụ 3: Xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng:*



Theo hệ quả II:

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^0 &= \Delta H_{298\text{dcA}}^0 + \Delta H_{298\text{dcR}}^0 - \Delta H_{298\text{dcE}}^0 \\ &= -208,2 - 326,7 + 545,9 = 11,0 \text{ kcal}\end{aligned}$$

\* *Tính ở điều kiện khác chuẩn:*

- **Tính gần đúng:**

- **Tính chính xác (theo nhiệt độ): dựa trên phương trình Kirchoff:**

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT = \Delta H_1 + \Delta C_p (T_2 - T_1);$$

$$\Delta C_p = \sum C_p(\text{sp}) - \sum C_p(\text{cđ}).$$

$C_p$  là nhiệt dung mol đẳng áp. Khi  $(T_2 - T_1)$  không quá lớn có thể xem  $\Delta C_p$  không phụ thuộc vào  $T$

*Ví dụ:* Tính  $\Delta H_{398}$  của phản ứng:

	<b>CO(k)</b>	+	<b>1/2 O<sub>2</sub>(k)</b>	=	<b>CO<sub>2</sub>(k)</b>
$C_p$ (cal/mol.độ)	6,97		7,0		8,88
$\Delta H_{298tt}^{\ominus}$ (kcal/mol)	-26,42				-94,10

- Gần đúng:

$$\begin{aligned}\Delta H_{398} &= \Delta H_{298}^{\circ} = -94,10 - (-26,42) \\ &= -67,68 \text{ kcal/mol}\end{aligned}$$

- Chính xác:

$$\begin{aligned}\Delta H_{398} &= \Delta H_{298}^{\circ} + [(8,88 - 6,97 - 7,02/2)(398 - 298)] \times 10^{-3} \\ &= -67,84 \text{ kcal/mol.}\end{aligned}$$

### 3.3. NGUYÊN LÝ II VÀ ENTROPI (S)

#### *3.3.1. Khái niệm về entropi:*

Lượng nhiệt  $Q$  mà hệ trao đổi liên quan với sự biến đổi entropi của hệ với nhiệt độ tại đó xảy ra sự trao đổi nhiệt:

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq Q/T$$

(= : khi quá trình thuận nghịch ; > : khi quá trình bất thuận nghịch).

*-Các đặc điểm của entropi:*

- Là tính chất của hệ như  $t^0$ ,  $p$ ,  $U$ ,  $H$  ..., là đại lượng xác định trạng thái của hệ, là đại lượng dung độ, không phụ thuộc vào đường đi của quá trình.

- Bản thân  $S$  phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ, nhưng  $\Delta S$  lại ít phụ thuộc vào nhiệt độ.

**Entropi tiêu chuẩn S: điều kiện 25°C, 1 atm, khí lý tưởng, dung dịch nồng độ 1 đơn vị (1 mol/lit).**

- **Đơn vị tính entropi: j/mol.độ hay cal/mol.độ (1 cal/mol.độ = 1 đve).**

- **Dựa trên entropi có thể xác định chiều xảy ra của quá trình trong hệ cô lập: *trong hệ cô lập quá trình tự xảy ra là quá trình có  $\Delta S > 0$ .***

**\* Công thức Boltzmann:**

**Đối với 1 phân tử:**

$$S = k \ln W = (R/N) \ln W;$$

**Đối với 1 mol:  $S = R \ln W$ .**

***k*: hằng số Boltzmann;**

***W* : xác suất trạng thái của hệ;**

***R*: hằng số khí,  $R=1,987 \text{ cal/mol.độ}$**

***hay  $8,31 \text{ j/mol.độ}$ .***



### ***3.3.3. Tính độ biến đổi entropi của một số quá trình:***

***\* Quá trình đẳng nhiệt, đẳng áp:***

**Thường áp dụng cho quá trình chuyển pha:**

$$\Delta S = QP/T = \Delta H/T.$$

***Ví dụ:*** Tính  $\Delta S$  của quá trình chuyển 1 mol nước đá thành nước lỏng ở  $0^\circ\text{C}$  và tính  $S$  của 1 mol nước lỏng ở nhiệt độ trên, biết nhiệt nóng chảy của nước đá là  $1436,3 \text{ cal/mol}$  và  $S$  của nước đá ở  $0^\circ\text{C}$  là  $12,4 \text{ cal/mol}\cdot\text{độ}$ .

**- Phương trình nhiệt hóa biểu diễn quá trình nóng chảy nước đá:**



**Đây là quá trình đẳng nhiệt, đẳng áp nên:**

$$\begin{aligned}\Delta S &= S_l - S_r = R \ln(W_l/W_r) = \Delta H_{cp}/T \\ &= 1436,3/273 = 5,26 \text{ cal/mol.độ.}\end{aligned}$$

**- Entropi của nước lỏng ở 0°C:**

$$S_{nl} = S_{nd} + \Delta S = 12,4 + 5,26 = 17,66 \text{ cal/mol.độ.}$$

*\* Quá trình giãn nở đẳng nhiệt của khí lý tưởng:*

Đối với khí lý tưởng  $U$  chỉ phụ thuộc nhiệt độ nên khi  $T_0 = \text{const}$  thì  $\Delta U = 0$  và  $Q = A$ . Từ đây:

$$\Delta S = Q/T = A/T = nR \ln(V_2/V_1) = nR \ln(P_1/P_2).$$

*Ví dụ :* Tính  $\Delta S$  của quá trình nén đẳng nhiệt 1 mol oxy từ  $P_1 = 0,001$  đến  $P_2 = 0,01 \text{ atm}$ .

$$\Delta S = 1 \times R \ln(P_1/P_2) = 1,987 \ln(0,001/0,01) = -4,576 \text{ đve.}$$

*\* Quá trình biến đổi nhiệt độ đẳng áp:*

- Tính chính xác:  $\Delta S = nC_p \ln(T_2/T_1)$ .
- Tính gần đúng: dùng entropi tiêu chuẩn để tính  $\Delta S$ .

**Ví dụ : Tính  $\Delta S$  của quá trình đốt nóng 1 mol nước lỏng từ  $0^\circ\text{C}$  lên  $25^\circ\text{C}$  và tính  $S$  của 1 mol nước lỏng ở nhiệt độ này, biết nhiệt nóng chảy của nước đá là  $1436,3 \text{ cal/mol}$ ,  $S_{\text{nước đá}}$  ở  $0^\circ\text{C}$  là  $12,4 \text{ đve}$ .**

**- Tính  $\Delta S$  quá trình đốt nóng nước lỏng:**

$$\Delta S = 1 \times 18 \times \ln(298/273) = 1,58 \text{ đve.}$$

**- Tính  $S$  nước lỏng ở  $25^\circ\text{C}$ :**

$$\begin{aligned} S_{nl} &= S_{nd} + \Delta S_{nd \rightarrow nl} + \Delta S_{0 \rightarrow 25} \\ &= 12,4 + (1436,3/273) + 1,58 = 19,24 \text{ đve.} \end{aligned}$$

\* *Quá trình phản ứng hóa học:*

• **Định tính: dựa vào sự biến đổi thể tích phản ứng:**

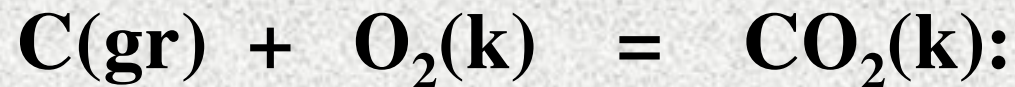
**( $\Delta V > 0 \rightarrow \Delta S > 0$ ;  $\Delta V < 0 \rightarrow \Delta S < 0$ ;  $\Delta V = 0 \rightarrow \Delta S = 0$ ).**

*Ví dụ:*  **$C(\text{gr}) + CO_2(\text{k}) = 2CO(\text{k})$ :**

$$\Delta V = 2V - 1V > 0 \rightarrow \Delta S > 0.$$



$$\Delta V = 2V - 4V < 0 \rightarrow \Delta S < 0.$$



$$\Delta V = 1V - 1V = 0 \rightarrow \Delta S = 0.$$

• Định lượng:

$$\Delta S = \sum S_{sp} - \sum S_{cd} = (cSC + dSD) - (aSA + bSB)$$

Ví dụ: Tính  $\Delta S$  của phản ứng sau ở  $298^\circ\text{K}$  và  $1500^\circ\text{K}$ :

	<b>C(gr)</b>	+	<b>CO<sub>2</sub>(k)</b>	=	<b>2CO(k)</b>
<b>S<sub>298</sub><sup>0</sup> (cal/mol.độ)</b>	<b>1,37</b>		<b>51,06</b>		<b>47,22</b>
<b>S<sub>1500</sub> (cal/mol.độ)</b>	<b>8,0</b>		<b>69,80</b>		<b>59,50</b>

- Ở  $298^\circ\text{K}$ :  $\Delta S_{298} = 2 \times 47,22 - (1,37 + 51,06) = 42,01 \text{ đve}$

- Ở  $1500^\circ\text{K}$ :  $\Delta S_{1500} = 2 \times 59,50 - (8,0 + 69,80) = 41,20 \text{ đve}$

## **3.4. THẾ ĐẲNG ÁP VÀ CHIỀU XẢY RA CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HÓA HỌC**

### ***3.4.1. Khái niệm về thế đẳng áp:***

**O nhiệt độ và áp suất không đổi, dựa vào các nguyên lý I và II rút ra:**

$$G = H - TS$$

**G gọi là *thế đẳng áp đẳng nhiệt* hay đơn giản *thế đẳng áp (năng lượng tự do Gibbs)*.**

**- Các đặc điểm của thế đẳng áp:**

- Là tính chất của hệ như U, H ..., là đại lượng năng lượng xác định trạng thái của hệ, là đại lượng dung độ, không phụ thuộc vào đường đi của hệ .

- G và  $\Delta G$  phụ thuộc vào áp suất và nhiệt độ.

- Để xét chiều xảy ra của quá trình dựa vào  $\Delta G$ . Trong quá trình đẳng nhiệt đẳng áp:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (t, p = \text{const}).$$



- **Thể đẳng áp tiêu chuẩn:**  $\Delta G_{298}^{\circ}$  hay  $\Delta G^{\circ}$ .

Nồng độ hoặc áp suất riêng phần của mỗi chất bằng 1 đơn vị (1 mol / lit hoặc 1 atm), khí lý tưởng, chất rắn và lỏng phải ở dạng đa hình bền.

- **Thể đẳng áp tạo thành tiêu chuẩn:** (chất tinh khiết)

$\Delta G^{\circ}$  của một chất (tinh khiết) là  $\Delta G$  của pư tạo thành 1 mol chất từ các đơn chất tự do bền vững ở áp suất 1 atm, nhiệt độ 298°K và được ký hiệu  $\Delta G^{\circ}$  của các đơn chất bền quy ước bằng 0.

$$\Delta G_{298tt}^{\circ}$$

**3.4.2. Độ biến đổi thế đẳng áp và điều kiện xảy ra của các quá trình hóa học:**

$A'_{\max} = -\Delta G$  là công có ích cực đại hệ thực hiện được trong quá trình thuận nghịch.

- Từ đây suy ra:

- Quá trình (tự) xảy ra khi  $A'_{\max} > 0$  , khi  $\Delta G < 0$
- Quá trình không xảy ra khi  $A'_{\max} < 0$  , khi  $\Delta G > 0$
- Khi  $\Delta G = 0$  hệ đạt trạng thái cân bằng bền vững.
- Ở nhiệt độ thấp ( $\approx 0^\circ\text{K}$ ):  $T\Delta S \approx 0 \rightarrow \Delta G = \Delta H$

- Ở nhiệt độ cao: dấu  $T\Delta S$  phụ thuộc vào  $\Delta S$ :
  - $\Delta S > 0$ : khi  $T$  càng cao –  $T\Delta S$  càng âm, quá trình càng có khả năng xảy ra.
  - $\Delta S < 0$ : khi  $T$  càng cao –  $T\Delta S$  càng dương, quá trình càng ít có khả năng xảy ra.
- Ở điều kiện này  $\Delta S$  chiếm ưu thế nên có thể dựa vào nó xét chiều quá trình.
- Ở nhiệt độ không cao không thấp: dựa vào cả  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  để xét chiều xảy ra.

### 3.4.3. Tính $\Delta G$ của các phản ứng hóa học:

Phương trình  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

Khi khoảng nhiệt độ khảo sát không quá lớn, có thể sử dụng trực tiếp  $\Delta H_{298}^{\circ}$ ,  $\Delta S_{298}^{\circ}$  để tính  $\Delta G$ .

Ngoài ra, có:  $\Delta G = \sum \Delta G_{ttsp} - \sum \Delta G_{ttcd}$ .

Ví dụ : Tính  $\Delta G^{\circ}$  ở 298 và 1000°K của pư:

	C(gr)	+	H <sub>2</sub> O(k)	=	2CO(k)	+	H <sub>2</sub> (k)
$\Delta H_{298tt}^{\circ}$ (kj/mol)	0		- 241,8		- 110,5		0
$S_{298tt}^{\circ}$ (kj/mol.độ)	5,7		188,7		197,9		130,6
$\Delta G_{298tt}^{\circ}$ (kj/mol)	0		- 228,6		- 137,3		0

• **Tính ở 298°K:**

$$\begin{aligned}\Delta G_{298}^{\circ} &= \Delta H_{298}^{\circ} - 298.S_{298}^{\circ} \\ &= (-110,5+241,8)-298 (197,9 +130,6 -5,7-188,7)\times 10^{-3} \\ &= \mathbf{91,3 \text{ kJ/mol.}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G_{298}^{\circ} &= \Delta G_{298\text{CO}}^{\circ} - \Delta G_{298\text{ttH}_2\text{O}}^{\circ} \\ &= -137,3 + 228,6 = \mathbf{91,3 \text{ kJ/mol.}}\end{aligned}$$

• **Tính ở 1000°K:**

$$\begin{aligned}\Delta G_{1000}^{\circ} &= \Delta H_{298}^{\circ} - 1000.S_{298}^{\circ} \\ &= \mathbf{131,3 - 1000 \times 134,1 \times 10^{-3} = -2,8 \text{ kJ/mol.}}\end{aligned}$$

## 3.5. CÂN BẰNG HÓA HỌC

### 3.5.1. *Khái niệm về cân bằng hóa học:*

*\* Khái niệm về phản ứng 1 chiều và 2 chiều:*

- Phản ứng 1 chiều:

- Phản ứng 2 chiều hay phản ứng thuận-nghịch:

Phản ứng thuận-nghịch chỉ xảy ra cho đến khi đạt được trạng thái cân bằng.

*Ví dụ: Phản ứng thuận-nghịch*



**\* *Trạng thái cân bằng hóa học:***

**- Định nghĩa: Trạng thái cân bằng hóa học là trạng thái của phản ứng hóa học có  $v_t = v_n$  và tỉ lệ lượng chất giữa các chất phản ứng với sản phẩm phản ứng không thay đổi ở những điều kiện bên ngoài nhất định.**

- Các đặc điểm của trạng thái cân bằng hóa học:
  - Tốc độ pư thuận bằng tốc độ pư ứng nghịch.
  - Tỷ lệ lượng chất giữa các chất tham gia pư không thay đổi ở những điều kiện bên ngoài nhất định.
  - Cân bằng hóa học là cân bằng (cb) động.
  - Tương ứng độ thay đổi thế đẳng áp  $\Delta G = 0$ .
  - Không thay đổi nếu những điều kiện bên ngoài quyết định trạng thái cb không thay đổi
    - Không phụ thuộc vào chiều đi đến cb nếu điều kiện bên ngoài quyết định trạng thái cb như nhau.



**3.5.2. Hằng số cân bằng và mức độ diễn ra của phản ứng hóa học:**

**- Thiết lập biểu thức hằng số cân bằng:**



**Ở trạng thái cân bằng:**

$$v_t = k_t [A]^a [B]^b = v_n = k_n [C]^c [D]^d.$$

**Suy ra:**

$$K_C = \frac{k_t}{k_n} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

*$k_t$  ,  $k_n$ : hằng số tốc độ phản ứng thuận và phản ứng nghịch; [ ] : nồng độ cân bằng.*

*$K_C$  : hằng số cân bằng biểu diễn qua nồng độ.*

**Các chất A, B, C, D là những chất khí ta có:**

$$K_P = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

*P: áp suất riêng phần lúc cân bằng của các chất A, B, C, D.*

*\* Lưu ý:*

- **Nếu tham gia vào phản ứng có cả chất khí, lỏng và rắn thì khi viết biểu thức hằng số cân bằng chỉ chú ý đến chất khí.**

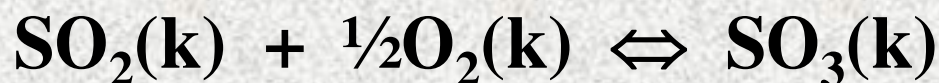
**Ví dụ : phản ứng  $aA(k)+ bB(l) = cC(r) + dD (k)$ :**

$$K_P = \frac{P_D^d}{P_A^a}$$

- **Mối liên hệ giữa  $K_C$  và  $K_P$ :  $K_P = K_C R T^{\Delta n}$ , với:**

$$\Delta n = (c + d) - (a + b).$$

- **Giá trị  $K$  phụ thuộc vào cách viết phản ứng:**



$$K_P = \frac{P_{SO_3}^2}{P_{SO_2}^2 P_{O_2}} \quad K_P' = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} P_{O_2}^{1/2}} \rightarrow K_P = (K_P')^2$$

- **K không có đơn vị.**
  - Ý nghĩa của hằng số cân bằng:*
- **K là hằng số với  $T = \text{const}$ , K chỉ phụ thuộc nhiệt độ, không phụ thuộc vào nồng độ và áp suất.**
- **K cho biết mức độ xảy ra của phản ứng về định tính (nông, sâu) và định lượng (hiệu suất).**
- **Dựa vào K có thể tính toán các đại lượng liên quan với trạng thái cân bằng: nồng độ, lượng các chất tham gia vào cân bằng, hiệu suất phản ứng.**

**Ví dụ :** Cho phản ứng:



**1- Tính nồng độ CO, CO<sub>2</sub> lúc cân bằng ở 1000°C, biết hằng số cân bằng  $K_C = 0,5$  và nồng độ ban đầu của CO là 0,06 mol/lit.**

**2- Sau khi cân bằng phản ứng trên được thiết lập (ở điều kiện đã cho) thêm vào lượng CO:1 mol/lit. Tính nồng độ CO, CO<sub>2</sub> lúc cân bằng mới được thiết lập.**

**3- Tính hiệu suất tổng cộng của phản ứng.**

**Giải:** Hằng số cân bằng 
$$K_C = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]} = 0,5$$

**1- Gọi x là nồng độ CO<sub>2</sub> lúc cân bằng thì nồng độ các chất lúc cân bằng sẽ là: [CO<sub>2</sub>] = x mol/lit và [CO] = (0,06 - x) mol/lit. Từ đây:**

$$K_C = \frac{x}{0,06 - x} = 0,5 \rightarrow x = 0,02 \text{ mol / lit}$$

**Vậy: [CO] = 0,06 - 0,02 = 0,04 mol/l và [CO<sub>2</sub>] = 0,02 mol/l.**

**2- Vì nhiệt độ không thay đổi nên K<sub>C</sub> = 0,5. Gọi y là nồng độ CO<sub>2</sub> tăng thêm sau khi cho thêm CO vào hệ phản ứng thì nồng độ lúc cân bằng mới được thiết lập sẽ là: [CO<sub>2</sub>]' = (0,02 + y) mol/lit và [CO]' = (1 + 0,04 - y) mol/lit. Từ đây:**

$$K_C = \frac{0,02 + y}{1,04 - y} = 0,5 \rightarrow y = 0,35 \text{ mol / lit}$$

Vậy:  $[CO]' = 1,04 - 0,35 = 0,69 \text{ mol/l}$  và

$$[CO_2]' = 0,02 + 0,35 = 0,37 \text{ mol/l}$$

3- Hiệu suất tổng cộng:  $H\% = \frac{0,37}{1 + 0,06} \times 100\% = 34,9\%$

### 3.5.3. Hằng số cân bằng và thế đẳng áp:

- Mối liên hệ giữa  $K$  và các đại lượng nhiệt động:

• Ở điều kiện chuẩn:  $\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot S_{298}^0$

$$= -RT \ln K_p = -2,3 RT \lg K_p = -4,576 T \lg K_p.$$

• Ở điều kiện bất kỳ:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$



*p*: áp suất riêng phần các khí ở điều kiện bất kỳ. Lưu ý:

- Trong biểu thức  $\Delta G$ : chính xác là  $K_p$ , còn chỉ áp dụng được  $K_C$  khi  $K_C = K_p$  (tức là khi  $\Delta n = 0$ ) hoặc khi phản ứng diễn ra trong dung dịch. Tuy nhiên cũng có thể áp dụng cách gần đúng  $K_C$  cho những trường hợp khác.
- Từ trên: khi biết chiều xảy ra của phản ứng cũng có thể biết mức độ diễn ra của nó. Ví dụ :

Cho phản ứng:	$2\text{NO}_2(\text{gr})$	$\Leftrightarrow$	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{k})$
$\Delta H_{298\text{tt}}^{\circ}$ (kcal/mol)	8019		2309
$S_{298}$ (cal/mol.độ)	57,46		72,73

- 1- Ở  $25^{\circ}\text{C}$  và áp suất riêng phần mỗi khí là 1 atm phản ứng có xảy ra không? Nếu có thì hiệu suất là bao nhiêu?
- 2- Xác định chiều xảy ra của phản ứng ở các điều kiện  $25^{\circ}\text{C}$  và áp suất riêng phần các khí  $\text{NO}_2$  và  $\text{N}_2\text{O}_4$  tương ứng là: a) 0,9 và 0,1 ; b) 0,72 và 0,28; c) 0,1 và 0,9 atm.

*Giải :*

- 1- Xác định chiều xảy ra của phản ứng ở điều kiện chuẩn (điều kiện đã cho)
- Tính độ biến đổi thế đẳng áp của phản ứng ở điều kiện chuẩn:

$$\begin{aligned}\Delta G_{298}^{\circ} &= (2309 - 2 \times 8019) - 298 (72,73 - 2 \times 57,46) \\ &= -1300 \text{ cal/mol} < 0.\end{aligned}$$

Vì  $\Delta G_{298}^{\circ} < 0$  nên phản ứng xảy ra được (theo chiều thuận)

• **Tính hiệu suất:**  $\Delta G_{298}^{\circ} = -1,987 \times 298 \ln K_P = -1300$

$$\rightarrow \ln K_P = \frac{1300}{1,987 \times 298} = 2,1955 \rightarrow K_P = 8,98$$

Đặt  $x$  là áp suất tăng thêm của  $N_2O_4$  thì áp suất riêng phần lúc cân bằng của các khí sẽ là:

$$P_{N_2O_4} = (1 + x) \text{ atm} \quad \text{và} \quad P_{NO_2} = (1 - 2x) \text{ atm}$$

**Từ đây:**

$$K_P = \frac{1+x}{(1-2x)^2} = 8,98 \rightarrow 35,92x^2 - 36,92x + 7,98 = 0$$

$$\rightarrow x_1 = 0,72; \quad x_2 = 0,31.$$

$$P_{N_2O_4} = 1 + 0,31 = 1,31; \quad P_{NO_2} = (1 - 2 \times 0,31) = 0,38 \text{ atm}$$

$$\text{và } H\% = \frac{2x}{1} \times 100 = \frac{0,62}{1} \times 100 = 62\%$$

**2- Xác định chiều xảy ra của phản ứng ở điều kiện đã cho:**

$$a) \Delta G = -RT \ln K_P + RT \ln \frac{P_{N_2O_4}}{P_{NO_2}^2} = RT \left( \ln \frac{P_{N_2O_4}}{P_{NO_2}^2} - \ln K_P \right)$$

$$\Delta G = 1,987 \times 298 \{ \ln[0,9/(0,1)^2] - \ln 8,98 \} = 1365 \text{ cal} > 0:$$

**Xảy ra theo chiều nghịch.**

$$\text{b) } \Delta G = 1,987 \times 298 \{ \ln [0,72/(0,28)^2] - \ln 8,98 \} = 0 \text{ cal:}$$

**Phản ứng đạt trạng thái cân bằng.**

$$\text{c) } \Delta G = 1,987 \times 298 \{ \ln[0,1/(0,9)^2] - \ln 8,98 \} = -2538 \text{ cal} < 0:$$

**Xảy ra theo chiều thuận.**

### ***3.5.4. Sự chuyển dịch cân bằng:***

- ***Khái niệm:*** Là sự biến đổi trạng thái cân bằng khi thay đổi một trong các điều kiện bên ngoài (nồng độ, nhiệt độ, áp suất) quyết định trạng thái cân bằng của hệ.

- ***Nguyên nhân:***

Do tốc độ phản ứng thuận và phản ứng nghịch biến đổi khác nhau.

- ***Các yếu tố ảnh hưởng:***

**Nồng độ, nhiệt độ, áp suất.**

**- Nguyên lý chuyển dịch cân bằng (Le Chatelier):**

**Khi thay đổi một điều kiện nào đó quyết định vị trí cân bằng, thì vị trí cân bằng của hệ sẽ dịch chuyển về phía làm giảm hiệu quả tác dụng đó.**

**\* Áp dụng:**

- ✓ **Ảnh hưởng của nồng độ:**
- ✓ **Ảnh hưởng của nhiệt độ:**
- ✓ **Ảnh hưởng của áp suất:**

- *Ví dụ*: Đối với phản ứng :



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -110 \text{ kcal/mol}$$

**Cân bằng chuyển dịch:**

- **Khi tăng nồng độ hydro: theo chiều thuận.**
- **Khi tăng nhiệt độ của hệ: theo chiều nghịch.**
- **Khi tăng áp suất của hệ: theo chiều thuận.**