

## CHƯƠNG 3: NHIỆT ĐỘNG HOÁ HỌC

### MỞ ĐẦU

#### MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN

- **Hệ và môi trường**
- Các thông số nhiệt động
- *Hàm trạng thái. Hàm quá trình. Quá trình nhiệt động*
- *Nội năng- Công - Nhiệt*

#### NGUYÊN LÝ I NHIỆT ĐỘNG HỌC (NĐH).

##### > NỘI DUNG CƠ BẢN-BIỂU THỨC TOÁN-PHÁT BIỂU NGLI I NĐH

##### > ÁP DỤNG NGUYÊN LÝ I NĐH VÀO HÓA HỌC

- Hiệu ứng nhiệt phản ứng.
- Hiệu ứng nhiệt đẳng áp, hiệu ứng nhiệt đẳng tích
- Định luật Hess và những hệ quả
- Sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ

#### NGUYÊN LÝ II NHIỆT ĐỘNG HỌC

- Nội dung cơ bản- Biểu thức toán- Cách phát biểu nglí II theo hàm entropi- Chiều hướng giới hạn xảy ra trong hệ cô lập
- Hàm năng lượng tự do- Chiều hướng và giới hạn xảy ra trong hệ kín
- Chiều hướng, giới hạn xảy ra trong hệ mở

biên soạn: Nguyễn Kiên

## MỞ ĐẦU

- Nhiệt động học là một môn khoa học nghiên cứu các quy luật điều khiển sự trao đổi năng lượng, đặc biệt là những quy luật có liên quan tới các biến đổi nhiệt năng thành các dạng năng lượng khác và những biến đổi qua lại giữa những dạng năng lượng đó.

- Nhiệt động học hoá học là khoa học nghiên cứu những ứng dụng của nhiệt động học vào hoá học để tính toán thẳng băng về năng lượng và rút ra một số đại lượng làm tiêu chuẩn để xét đoán chiều hướng của một quá trình hóa học, hóa lí.

biên soạn: Nguyễn Kiên

## I-Một số khái niệm cơ bản về nhiệt động học

### 1.1 Hệ nhiệt động

**Hệ thống Nhiệt động** (gọi tắt là Hệ): là một vật hay một nhóm vật gồm số lớn nguyên tử phân tử (một phần của vũ trụ) lấy ra để nghiên cứu. Phần còn lại gọi là môi trường.

Ranh giới giữa hệ và môi trường có thể là thực và cũng có thể là tưởng tượng.

**Hệ cô lập:** là hệ không trao đổi chất và năng lượng với môi trường ngoài.

Thí dụ: Nước đựng trong phích kín (với giả thiết phích kín hoàn toàn).

**Hệ đóng (hệ kín):** là hệ không trao đổi chất nhưng có trao đổi năng lượng với môi trường ngoài.

Thí dụ: Phản ứng trung hoà xảy ra trong 1 bình thủy tinh, coi như nước không bay hơi.

**Hệ mở (hệ hở) :** là hệ có trao đổi cả chất và năng lượng với môi trường ngoài qua ranh giới.

Thí dụ : Cơ thể sinh vật là một hệ hở.

biên soạn: Nguyễn Kiên

### 1.2-Các thông số nhiệt động

Các yếu tố như áp suất (P), nhiệt độ (T), thể tích (V), số mol (n) xác định 1 trạng thái nhiệt động được gọi là các thông số nhiệt động (Thông số nhiệt động là các đại lượng vĩ mô).

Có 2 loại thông số nhiệt động: **thông số cường độ** và **thông số khuếch độ**

biên soạn: Nguyễn Kiên

### **a. Thông số cường độ**

Thông số nhiệt động không phụ thuộc vào khối lượng, kích thước của hệ, đặc trưng cho một trạng thái chuyển động nào đó của các phân tử trong hệ được gọi là thông số cường độ. Nó không có tính cộng tính.

Thí dụ: P, To, điện thế... ( $P_{\text{hệ}} = P_1 = P_2 = \dots = P_i$ ).

**Chú ý:** Riêng đối với hệ khí lý tưởng thì  $P_{\text{hệ}} = \sum_i P_i$ . Khi đó P trở thành thông số khuếch độ. (Theo ĐAN TƠN).

### **b. Thông số khuếch độ**

Thông số phụ thuộc vào khối lượng, kích thước của hệ được gọi là thông số khuếch độ. Nó có tính chất cộng tính.

Thí dụ: Khối lượng (m), thể tích (v), số mol, diện tích .

$$m_{\text{hệ}} = \sum_i m_i$$

biên soạn: Nguyễn Kiên

### **1.3. Hàm trạng thái. Hàm quá trình. Quá trình nhiệt động**

**Hàm trạng thái:** Một hàm số nhiệt động mà sự biến đổi của nó chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối mà không phụ thuộc vào các diễn biến trung gian được gọi là hàm trạng thái.

Về mặt toán học, hàm trạng thái X có biến thiên vô cùng nhỏ là một vi phân toàn phần, kí hiệu là dX. Trong quá trình từ trạng thái 1 đến trạng thái 2, biến thiên của hàm được tính theo công thức:

$$\int dX = X_2 - X_1 = \Delta X \quad (3.1)$$

Trong một chu trình, biến thiên đó bằng không.

**Hàm quá trình:** là đại lượng xuất hiện trong quá trình. Vì vậy, nó phụ thuộc vào quá trình. Cùng đi từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 nhưng theo những quá trình khác nhau thì hàm quá trình có các giá trị khác nhau.

Trong nhiệt động học hai hàm quá trình quan trọng là công (W, A) và nhiệt (Q).

biên soạn: Nguyễn Kiên

### Quá trình nhiệt động.

Quá trình chuyển hệ từ trạng thái này đến trạng thái khác ta nói hệ đã thực hiện một quá trình.

- Quá trình đẳng tích: là quá trình xảy ra ở thể tích không đổi.
- Quá trình đẳng áp: là quá trình xảy ra ở áp suất không đổi.
- Quá trình đẳng nhiệt: là quá trình xảy ra ở nhiệt độ không đổi.
- Quá trình đoạn nhiệt: là quá trình xảy ra không có sự trao đổi nhiệt với môi trường.

biên soạn: Nguyễn Kiên

## 1.4 -Nội năng- Công - Nhiệt

### a-Nội năng (E hay U):

Năng lượng của hệ gồm 3 phần:

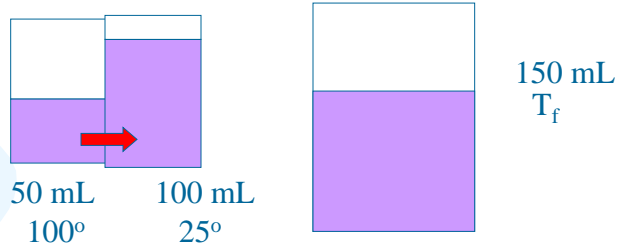
- + Động năng: có được nếu hệ đang chuyển động
- + Thế năng: có được nếu hệ nằm trong trường trọng lực
- + Nội năng: Là **đại lượng bao gồm toàn bộ năng lượng của các dạng chuyển động có trong hệ**. Đó là năng lượng của các dạng chuyển động tịnh tiến, chuyển động quay, chuyển động dao động của các phân tử, nguyên tử, e và hạt nhân nguyên tử.

**Không thể đo được giá trị tuyệt đối** của nội năng. Người ta **chỉ có thể xác định biến thiên** của nội năng ( $\Delta U = U_{\text{cuối}} - U_{\text{đầu}}$  hay  $\Delta E = E_{\text{cuối}} - E_{\text{đầu}}$ ) trong các quá trình thông qua các đại lượng nhiệt động khác (nhiệt  $q$  và công  $A$  (W)).

biên soạn: Nguyễn Kiên

**b-Nhiệt (q)**

$$q = C \times \Delta T \times m$$

**Ví dụ**

$$q_1 = (4.184 \text{ J/}^\circ\text{C g}) \times (T_f - 100) \times (50 \text{ g})$$

$$q_2 = (4.184 \text{ J/}^\circ\text{C g}) \times (T_f - 25) \times (100 \text{ g})$$

$$q_1 = -q_2$$

$$(T_f - 100) \times (50) = - (T_f - 25) \times (100)$$

$$T_f = 50^\circ\text{C}$$

biên soạn: Nguyễn Kiên

**C - Công (A hay W)****Công giãn nở khí trong xilanh:**

$$A = -\int_1^2 p_n \cdot dV$$

$P_n$  - Áp suất ngoài tác dụng lên pittông

Nếu sự biến đổi **không thuận nghịch** thì  $p_n = \text{const}$

$$A_{\text{btn}} = -p_n \int_1^2 dV = -p_n \Delta V$$

Nếu sự biến đổi **thuận nghịch** thì  $p_n \cong P_k$  khí trong xilanh

$$P_n \cong P_k = \frac{nRT}{V}$$

$$A_{\text{btn}} < A_{\text{tn}}$$



$$A_{\text{tn}} = -\int_1^2 nRT \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Đvị:  $P(\text{Pa}); V(\text{m}^3); A(\text{J}); R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}; T(\text{K})$

Chú ý:  $1 \text{ Pa} = 0,01 \text{ mmHg}$

biên soạn: Nguyễn Kiên

### Ví dụ 1: Tính công giãn nở của pittông?

$$P_1 = 6.0 \text{ atm} \quad V_1 = 0.4 \text{ L} \quad T = 298 \text{ K}$$

$$P_2 = 1.5 \text{ atm}, \quad V_2 = ?$$

$$PV = nRT \quad P_1 V_1 = P_2 V_2$$

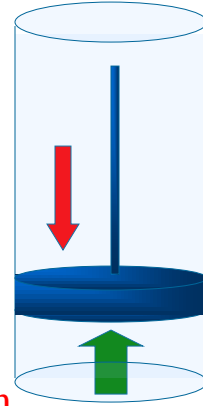
$$(6.0 \text{ atm})(0.4 \text{ L}) = (1.5 \text{ atm})(V_2)$$

$$V_2 = 1.6 \text{ L}$$

$$A = -P_{\text{giãn nở}} \Delta V$$

$$-(1.5 \text{ atm})(1.6 - 0.4)\text{L} = -1.8 \text{ L atm}$$

$$(-1.8 \text{ L atm})(101.3 \text{ J/L atm}) = -182 \text{ J}$$



biên soạn: Nguyễn Kiên

### Ví dụ 2: Tính công giãn nở khí vào chân không?

$$P_1 = 6 \text{ atm} \quad P_2 = ?$$

$$V_1 = 0.4 \text{ L} \quad V_2 = 1.2 + 0.4 \text{ L} = 1.6 \text{ L}$$

$$T_1 = 298 \text{ K} = T_2$$

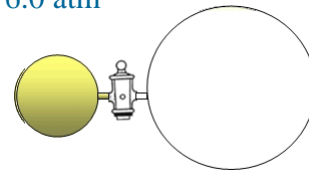
$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad P_2 = 1.5 \text{ atm}$$

$$A = -P_{\text{giãn nở}} \Delta V = -(0 \text{ atm})(1.6 \text{ L} - 0.4 \text{ L})$$

$$A = 0$$

0.4 L  
ideal gas  
6.0 atm

1.2 L  
vacuum



biên soạn: Nguyễn Kiên

### Ví dụ 1

$P_1 = 6.0 \text{ atm}$      $P_2 = 1.5 \text{ atm}$   
 $V_1 = 0.4 \text{ L}$      $V_2 = 1.6 \text{ L}$   
 $T_1 = T_2 = 298 \text{ K}$

**$A = -182 \text{ J}$**

### Ví dụ 2

$P_1 = 6.0 \text{ atm}$      $P_2 = 1.5 \text{ atm}$   
 $V_1 = 0.4 \text{ L}$      $V_2 = 1.6 \text{ L}$   
 $T_1 = T_2 = 298 \text{ K}$

**$A = 0$**

biên soạn: Nguyễn Kiên

Đơn vị của nhiệt và công là Jun (J) và nhiều khi vẫn quen dùng là calo ( $1\text{cal}=4,184\text{J}$ ).

Trong Nhiệt động học **quy ước**:

- Công và nhiệt do hệ sinh ra làm giảm năng lượng của hệ nên đều được coi là âm ( $A, W < 0$ ),  $q < 0$ ).
- Công và nhiệt do hệ nhận vào làm tăng năng lượng của hệ nên đều được coi là dương ( $A, W > 0$ ),  $q > 0$ ).

biên soạn: Nguyễn Kiên

## II- NGUYÊN LÝ I NHIỆT ĐỘNG HỌC (NĐH).

### 1- NỘI DUNG CƠ BẢN-BIỂU THỨC TOÁN-PHÁT BIỂU NGUYÊN LÝ I NĐH

**1.1- Nội dung cơ bản:** là định luật bảo toàn và chuyển hoá năng lượng

*“Năng lượng luôn luôn được bảo toàn. Trong 1 quá trình nếu như năng lượng ở dạng này mất đi bao nhiêu thì năng lượng ở dạng kia được sinh ra bấy nhiêu”.*

**1.2- Biểu thức toán học:**

Giả sử có một hệ kín ở trạng thái 1 (có nội năng  $U_1$ ) chuyển sang trạng thái 2 (có nội năng  $U_2$ )



Khi đó hệ trao đổi với môi trường nhiệt năng  $q$  và công  $A$ .

Theo nguyên lý I NĐH, tổng lượng nhiệt trao đổi với môi trường xung quanh bằng biến thiên nội năng.

biên soạn: Nguyễn Kiên

$$\Delta U = q + A \quad \text{hay} \quad \Delta E = q + w \quad (3.2)$$

Công  $A$  bao gồm 2 loại công:

- Công giãn nở (chống lại áp suất bên ngoài):  $A_{\text{dn}} = -p_{\text{giãn nở}} \Delta V$
- Công có ích  $A'$  gồm tất cả các loại công khác mà hệ trao đổi với môi trường như công điện, công hóa học, công cơ học... Khi đó biểu thức của nguyên lý I NĐH có dạng:

$$\Delta U = q + A' - p \Delta V \quad (3.3)$$

Biểu thức (3.2), (3.3) là biểu thức toán học của nguyên lý I NĐH.

### 1.3- Phát biểu nguyên lý I NĐH

*Biến thiên nội năng khi chuyển hệ từ một trạng thái này sang trạng thái khác ( $\Delta U$ ) bằng tổng đại số năng lượng đã trao đổi với môi trường trong quá trình biến đổi này.*

*Nội năng của một hệ cô lập luôn luôn được bảo toàn*

(trong 1 hệ cô lập  $q = w = 0$  thì  $\Delta U = 0 \Rightarrow U = \text{const}$ )

biên soạn: Nguyễn Kiên



## 2 – ÁP DỤNG NGUYÊN LÝ I NĐH VÀO HÓA HỌC

### 2.1- Hiệu ứng nhiệt phản ứng hóa học

Hiệu ứng nhiệt của phản ứng hoá học là lượng nhiệt toả ra hay thu vào trong một phản ứng hóa học khi có 1 mol chất ban đầu tham gia hoặc 1 mol chất sản phẩm được tạo thành.

Đơn vị hiệu ứng nhiệt thường được tính bằng Jun/mol, Calo/mol (hay KCal/mol).  $1 \text{ cal} = 4,1835 \text{ J} \approx 4,184 \text{ J}$

Các quá trình hoá học thường được xét là các phản ứng hoá học, các quá trình hoá lý như: Quá trình chuyển tướng, quá trình hấp phụ...

Thông thường, các quá trình hoá học diễn ra trong 2 trường hợp: **Hoặc đẳng tích (V=const), hoặc đẳng áp (P=const).**

biên soạn: Nguyễn Kiên

### 2.2- Hiệu ứng nhiệt đẳng tích ( $q_v$ ) – Hiệu ứng nhiệt đẳng áp ( $q_p$ )

#### a. Hiệu ứng nhiệt đẳng tích ( $q_v$ )

Theo nguyên I ta có:

$$\Delta U = q + A' - p\Delta V \Rightarrow q = \Delta U - A' + p\Delta V$$

Trong quá trình đẳng tích thì  $\Delta V=0$ . Nếu hệ không thực hiện công có ích ( $A'=0$ ), khi đó:

$$\boxed{q_v = \Delta U} \quad (3.4)$$

Như vậy, **hiệu ứng nhiệt đẳng tích bằng biến thiên nội năng của hệ**

#### b. Hiệu ứng nhiệt đẳng áp – Hàm enthalpy

Trong một quá trình đẳng áp, nếu hệ không sinh công có ích ( $A'=0$ ) ta có:

$$q_p = \Delta U + p\Delta V.$$

Thay  $\Delta U = U_2 - U_1$ ;  $\Delta V = V_2 - V_1$  ta có:

$$q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) \Leftrightarrow q_p = U_2 + pV_2 - (U_1 + pV_1).$$

Đặt  $U + pV = H$  gọi là **Enthalpy**. Khi đó:

$$\boxed{q_p = H_2 - H_1 = \Delta H} \quad (3.5)$$

Như vậy, **hiệu ứng nhiệt đẳng áp bằng biến thiên enthalpy của hệ**

Các pưhh thường được thực hiện trong đk áp suất kq không đổi nên đk đẳng áp được sử dụng rất phổ biến

## Hàm enthalpy

Từ biểu thức  $H = U + pV$  ta thấy: Enthalpy chính là năng lượng dự trữ của hệ gồm nội năng và phần năng lượng sinh công chống lại áp suất bên ngoài. Năng lượng dự trữ  $pV$  trao đổi với môi trường trong quá trình đẳng áp dưới dạng công biến thiên thể tích.

Vì  $U$ ,  $p$ ,  $V$  là hàm trạng thái nên  $H$  cũng là hàm trạng thái và mang tính cộng tính.

Biến thiên enthalpy của hệ được tính theo công thức:

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V \quad (3.6)$$

biên soạn: Nguyễn Kiên

### c. Sự liên hệ giữa $q_v$ và $q_p$

Ta có  $q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \Leftrightarrow q_p = \Delta U + p\Delta V$ .  
 Mặt khác,  $\Delta U = q_v$ . }  $\rightarrow q_p = q_v + p\Delta V \quad (3.7)$

- Với những pư xảy ra giữa các chất ở trạng thái lỏng hoặc rắn thì  $\Delta V = 0$ .  
 Khi đó:

$$q_p = q_v \quad (3.8)$$

- Với các pư có chất khí tham gia. Từ pt trạng thái khí ta có:

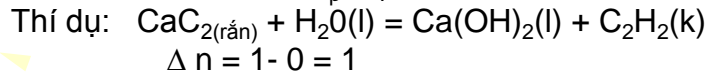
$p \Delta V = \Delta nRT$ , thay vào biểu thức (3.7) ta có:

$$q_p = q_v + \Delta nRT \quad (3.9)$$

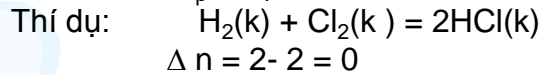
- + Đối với các pư mà  $\Delta n > 0$  ( số phân tử khí tăng trong pư) thì  $q_p > q_v$ .
- + Đối với các pư mà  $\Delta n = 0$  ( số phân tử khí không thay đổi) thì  $q_p = q_v$ .
- + Đối với các pư mà  $\Delta n < 0$  ( số phân tử khí giảm trong pư) thì  $q_p < q_v$ .

biên soạn: Nguyễn Kiên

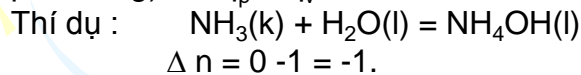
- Đối với các phản ứng mà  $\Delta n > 0$  ( số phân tử khí tăng trong phản ứng ) thì  $q_p > q_v$



- Đối với phản ứng khi  $\Delta n = 0$  (số phân tử khí không thay đổi) thì  $q_p = q_v$



- Đối với phản ứng khi  $\Delta n < 0$  (số phân tử khí giảm trong phản ứng) thì  $q_p < q_v$ .



biên soạn: Nguyễn Kiên

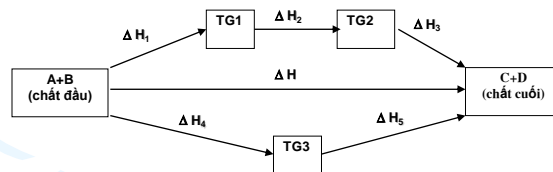
## 2.3- Định luật Hess

### 2.3.1. Điều kiện áp dụng định luật Hess

- Để áp dụng định luật Hess thì hệ thực hiện ở một trong 2 trường hợp sau:
- Hệ thực hiện ở đk đẳng áp và chỉ thực hiện công giãn nở ( $A = -p\Delta V$ ).
  - Hệ thực hiện ở đk đẳng tích và chỉ thực hiện công giãn nở ( $A = -p\Delta V$ ).

### 2.3.2. Phát biểu định luật Hess (Gext -Nga) , 1836

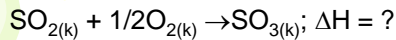
*"Hiệu ứng nhiệt của phản ứng hoá học chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối của các chất tham gia và các chất tạo thành sau phản ứng mà không phụ thuộc vào cách tiến hành phản ứng".*



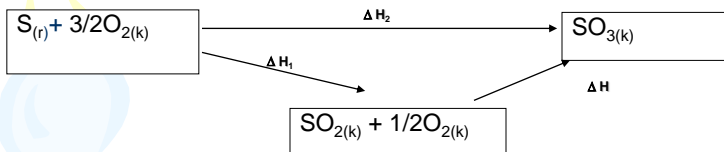
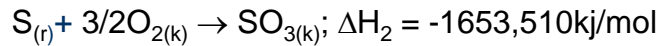
Theo định luật Hess ta có:

biên soạn: Nguyễn Kiên

Ví dụ: tính hiệu ứng nhiệt phản ứng



Biết:  $\text{S}_{(r)} + \text{O}_{2(k)} \rightarrow \text{SO}_{2(k)}; \Delta H_1 = -1242,648\text{kJ/mol}$



$$\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1 = -1653,510 - (-1242,648) = -410,862\text{kJ/mol}$$

biên soạn: Nguyễn Kiên

### 2.3.3. Tính hiệu ứng nhiệt dựa vào sinh nhiệt của chất

*“Sinh nhiệt hay nhiệt tạo thành của một chất là hiệu ứng nhiệt của phản ứng tạo thành 1 mol chất đó từ các đơn chất ở dạng bền vững nhất của các nguyên tố tương ứng, trong điều kiện đã cho về nhiệt độ và áp suất”*

Sinh nhiệt tiêu chuẩn,  $\Delta H_s^0$  hay  $\Delta H_f^0$

Thí dụ: sinh nhiệt tiêu chuẩn của  $\text{CaCO}_3$  là hiệu ứng nhiệt của phản ứng hình thành  $\text{CaCO}_3$



$$\Delta H_{\text{phản ứng}} = \sum \Delta H_{s, \text{cuối}} - \sum \Delta H_{s, \text{đầu}}$$

biên soạn: Nguyễn Kiên



$$\Delta H = n\Sigma\Delta H_s^\circ \text{ sản phẩm} - n\Sigma\Delta H_s^\circ \text{ tham gia}$$

$$\Delta H = [\Delta H_s^\circ \text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)} + 2 \Delta H_s^\circ \text{Fe(l)}]$$

$$- [\Delta H_s^\circ \text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)} + 2 \Delta H_s^\circ \text{Al(s)}]$$

$$\Delta H = [(-1676) + 2(15)] - [(-822) + 0] \text{kJ} = -824 \text{ kJ}$$

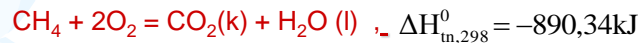
biên soạn: Nguyễn Kiên

### 2.3.4. Tính hiệu ứng nhiệt dựa vào nhiệt (nhiệt đốt cháy) của chất

“*Thiêu nhiệt (hay nhiệt đốt cháy) của một chất là hiệu ứng nhiệt của phản ứng đốt cháy 1 mol chất đó bằng ôxi phân tử để tạo thành các dạng oxit cao nhất bền ở điều kiện đó*”

Thiêu nhiệt tiêu chuẩn,  $\Delta H_{\text{tn}}^\circ$

Thí dụ: thiêu nhiệt tiêu chuẩn của metan là hiệu ứng nhiệt của phản ứng:



$$\Delta H_{\text{phản ứng}} = \Sigma \Delta H_{\text{tn, đầu}} - \Sigma \Delta H_{\text{tn, cuối}}$$

biên soạn: Nguyễn Kiên

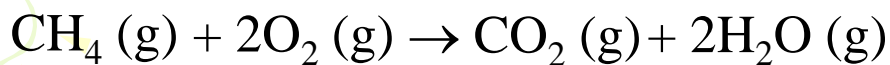
### 2.3.5. Tính hiệu ứng nhiệt phản ứng dựa vào năng lượng liên kết và nhiệt ngử hóa

- + Năng lượng liên kết là năng lượng cần thiết để phá vỡ 1 mol lk thành các ngử ở thể khí
- + Nhiệt ngử hóa của một chất là nhiệt lượng cần thiết để phân hủy 1mol chất ở thể khí thành các ngử ở thể khí.

***“ Hiệu ứng nhiệt của phản ứng bằng tổng năng lượng liên kết trong các chất tham gia trừ đi tổng năng lượng liên kết trong các chất sản phẩm của phản ứng”***

biên soạn: Nguyễn Kiên

#### Ví dụ:



C-H 413 kJ

O=O 495 kJ

C=O 799 kJ

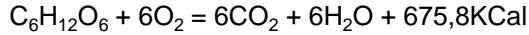
O-H 467 kJ

$$\begin{aligned} \Delta H &= [4(\text{C-H}) + 2(\text{O=O})] \\ &\quad - [2(\text{C=O}) + 4(\text{O-H})] \\ &= -824 \text{ kJ} \end{aligned}$$

biên soạn: Nguyễn Kiên

- **Trong sinh học:** Định luật Hess giúp ta tính được năng lượng giải phóng ra khí CO<sub>2</sub> khi ôxy hoá các chất dinh dưỡng trong cơ thể.

Chẳng hạn khi ôxy hoá 1 mol glucôza:



Dù quá trình ôxy hoá diễn ra trong cơ thể có phức tạp đến đâu đi chăng nữa thì sản phẩm cuối cùng vẫn là CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O và giải phóng ra 1 lượng năng lượng là 675,8 Kcal. Năng lượng đó giúp cho cơ thể sinh công, và 1 phần tạo nên thân nhiệt.

- Định luật Hess cũng áp dụng cho cả các quá trình **hoà tan, hấp phụ, nóng chảy, hoá hơi, thăng hoa...**
- Định luật Hess và các hệ quả của nó có một ứng dụng rất lớn trong hoá học, nó cho phép tính hiệu ứng nhiệt của nhiều phản ứng trong thực tế không thể đo được. ( ví dụ pư tạo CO từ C<sub>gr</sub> và O<sub>2</sub>...)

biên soạn: Nguyễn Kiên

## 2.4.Nhiệt dung mol

**“Là nhiệt lượng cần thiết để nâng nhiệt độ của 1 mol chất nguyên chất lên 1 K trong khoảng nhiệt độ đó không có sự chuyển pha”**

$$q = C \Delta T \quad C_p = \frac{q_p}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{\Delta T} \quad C_v = \frac{q_v}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

Ta có

$$\frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} + \frac{\Delta PV}{\Delta T} \quad \Rightarrow \quad C_p = C_v + \frac{\Delta PV}{\Delta T}$$

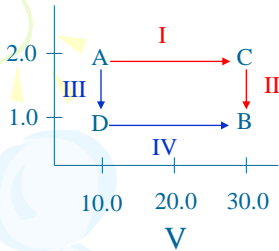
Đối với chất khí  $\Rightarrow C_p = C_v + \frac{R\Delta T}{\Delta T} = C_v + R$

Theo tính toán gần đúng cho chất khí thì:

$$C_v = 3/2 R$$

$$C_p = 5/2 R$$

biên soạn: Nguyễn Kiên

**Chu trình canot 1 mol khí**

$$\text{I } q_p = 5/2R(T_C - T_A) = 10.1 \text{ kJ} = \Delta H$$

$$w = -P_{\text{ext}} \Delta V = -4.05 \text{ kJ}$$

$$\text{II } q_v = 3/2R(T_B - T_C) = -4.55 \text{ kJ} = \Delta E$$

$$w = -P_{\text{ext}} \Delta V = 0 \text{ kJ}$$

$$\text{III } q_v = 3/2R(T_D - T_A) = -1.52 \text{ kJ} = \Delta E$$

$$w = -P_{\text{ext}} \Delta V = 0 \text{ kJ}$$

$$\text{IV } q_p = 5/2R(T_B - T_D) = 5.07 \text{ kJ} = \Delta H$$

$$w = -P_{\text{ext}} \Delta V = -2.03 \text{ kJ}$$

biên soạn: Nguyễn Kiên

**III- NGUYÊN LÝ II NHIỆT ĐỘNG HỌC (NĐH).****1- NỘI DUNG CƠ BẢN**

Xác định chiều hướng và giới hạn của quá trình

Để xác định chiều hướng và giới hạn của quá trình, nguyên lý

II NĐH cần trả lời ba câu hỏi:

- + Quá trình đó có khả năng tự xảy ra không ?
- + Quá trình đó xảy ra theo chiều nào ?
- + Quá trình đó diễn ra đến đâu và khi nào thì dừng lại ?

Trong hoá học việc biết những tiêu chuẩn cho phép tiên đoán được chiều của phản ứng hoá học và giới hạn tự diễn biến của chúng (do đó xác định được hiệu suất của phản ứng) là điều rất quan trọng.

*Trong hoá học, biểu diễn nguyên lý II NĐH dưới dạng hàm trạng thái entropy là thuận lợi nhất.*

biên soạn: Nguyễn Kiên



## 2 - HÀM ENTROPY - BIỂU THỨC TOÁN – CÁCH PHÁT BIỂU NGUYÊN LÝ II NHĐH THEO HÀM ENTROPY

Entropi là thừa số khuếch độ của chuyển động nhiệt, kí hiệu là S.

Entropi là một hàm trạng thái, nghĩa là biến thiên entropi  $\Delta S$  của phản ứng bằng tổng entropi của các sản phẩm trừ đi tổng entropi của các chất tham gia ( $\Delta S = S_{\text{sản phẩm}} - S_{\text{tham gia}}$ ).

Nhiệt trong quá trình thuận nghịch được biểu diễn bằng biểu thức:

$$q_{\text{tn}} = T\Delta S$$

Trong đó  $\Delta S$  là biến thiên hàm entropi,

Từ đó suy ra:

$$\Delta S = \frac{q_{\text{tn}}}{T}$$

Đối với quá trình bất thuận nghịch ta có:

$$\Delta S > \frac{q_{\text{bth}}}{T}$$

Như vậy, đối với quá trình bất kì ta có:

$$\Delta S \geq \frac{q}{T}$$

biên soạn: Nguyễn Kiên

## Phát biểu nguyên lý II NHĐH theo hàm entropi

Đối với hệ cô lập  $q = 0$  nên từ (3.22) ta có:

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq 0 \Leftrightarrow S_2 \geq S_1 \quad (3.16)$$

Từ biểu thức (3.16) ta phát biểu nguyên lý II theo hàm entropi như sau:

*“Trong hệ cô lập, quá trình tự diễn theo chiều từ trạng thái có entropi nhỏ sang trạng thái có entropi lớn và dừng lại khi Entropi của hệ đạt giá trị cực đại”.*

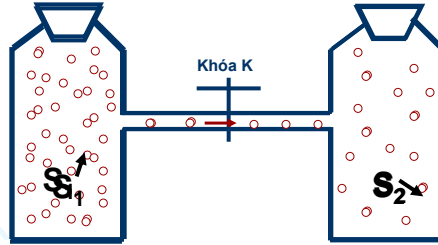
Như vậy, dựa vào nguyên lý II đã tìm được 1 tiêu chuẩn để xét chiều hướng và quá trình xảy ra trong hệ cô lập, đó là hàm entropi

biên soạn: Nguyễn Kiên

### Ý nghĩa hàm entropi

Có thể nhận thấy trong một hệ cô lập các quá trình đều tự xảy ra theo chiều tăng mức độ hỗn loạn của hệ. Entropi là thước đo mức độ hỗn loạn của hệ.

Thí dụ: Khi một chất khí tự động giãn nở vào chân không, các phân tử khí trước đây chỉ được chuyển động trong một thể tích nhỏ, nay được chuyển động tự do trong một thể tích rộng hơn, với nhiều trạng thái chuyển động hơn, nghĩa là chúng hỗn loạn hơn.

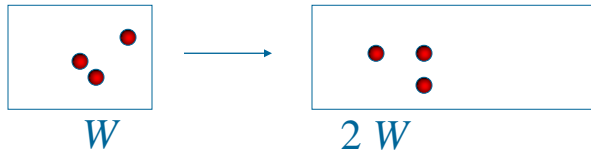


Như vậy,  $S_{\text{rắn}} < S_{\text{lỏng}} < S_{\text{khí}}$

biên soạn: Nguyễn Kiên

$$S = k_B \ln W$$

$$k_B = R/N_A$$



$$\begin{aligned} \Delta S &= S_2 - S_1 = k_B \ln W_2/W_1 \\ &= k_B \ln 2 \times 2 \times 2 \end{aligned}$$

for 1 mole gas

$$\begin{aligned} \Delta S &= k_B \ln 2^{6.02 \times 10^{23}} = 6.02 \times 10^{23} k_B \ln 2 \\ &= R \ln 2 \end{aligned}$$

$$\Delta S_{V_1 \rightarrow V_2} = R \ln (V_2/V_1)$$

biên soạn: Nguyễn Kiên

### 3- HÀM NĂNG LƯỢNG TỰ DO - CHIỀU HƯỚNG VÀ GIỚI HẠN CỦA MỘT QUÁ TRÌNH TRONG HỆ KÍN

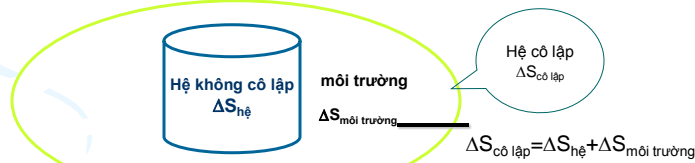
#### 3.1- Khái niệm về hàm năng lượng tự do.

Sự biến đổi entropi cho phép xác **định tiêu chuẩn tự diễn biến và giới hạn** của các quá trình xảy ra trong **hệ cô lập**:

- Nếu  $\Delta S > 0 \Rightarrow S \uparrow \Rightarrow$  hệ tự diễn biến.
- Nếu  $\Delta S = 0 \Rightarrow S_{\max} \Rightarrow$  hệ ở trạng thái cân bằng

Đối với một hệ kín (không cô lập), trong đó xảy ra các quá trình đẳng nhiệt-đẳng áp hoặc đẳng nhiệt-đẳng tích.

Trong trường hợp này có thể dùng tiêu chuẩn entropi để khảo sát các quá trình bằng cách gộp hệ với thể tích đủ lớn của môi trường để có thể coi như một hệ cô lập (khi đó  $\Delta S_{\text{cô lập}} = \Delta S_{\text{hệ}} + \Delta S_{\text{môi trường}}$ ), cũng từ đó người ta tìm ra một tiêu chuẩn mới để xét cho những hệ không cô lập. Đó là các hàm **năng lượng tự do**.



Hàm năng lượng tự do ra đời là sự kết hợp của hai nguyên lí I và II của NĐH.

#### 3.2-Năng lượng tự do đẳng nhiệt, đẳng áp (thế đẳng nhiệt, đẳng áp hoặc năng lượng Gibbs).

Giả sử ở điều kiện  $p = \text{const}$  và  $T = \text{const}$  hệ trao đổi với môi trường một lượng nhiệt  $Q_p = \Delta H$ . Như vậy môi trường sẽ nhận một lượng nhiệt là  $Q_p = -\Delta H$ .

Khi đó theo nguyên lí hai:

$$\Delta S_{\text{môi trường}} = \frac{Q_p}{T} = -\frac{\Delta H}{T}$$

Như vậy:

$$\Delta S_{\text{cô lập}} = \Delta S_{\text{hệ}} + \Delta S_{\text{môi trường}} = \Delta S_{\text{hệ}} - \frac{\Delta H}{T}$$

+ Khi  $\Delta S_{\text{cô lập}} > 0 \Leftrightarrow \Delta S_{\text{hệ}} - \frac{\Delta H}{T} > 0$  hay  $\Delta H - T\Delta S_{\text{hệ}} < 0$  quá trình tự xảy ra.

+ Khi  $\Delta S_{\text{cô lập}} = 0 \Leftrightarrow \Delta S_{\text{hệ}} - \frac{\Delta H}{T} = 0$  hay  $\Delta H - T\Delta S_{\text{hệ}} = 0$  hệ ở trạng thái cân bằng

Vì  $T = \text{const}$  nên ta có:  $\Delta H - T\Delta S = \Delta(H - TS)$ .

Người ta đặt:  $G = H - TS$  (3.17)

$G$  được gọi là năng lượng tự do đẳng nhiệt đẳng áp (thế đẳng nhiệt đẳng áp hoặc năng lượng Gibbs).

Vì các đại lượng  $H$ ,  $T$ ,  $S$  đều là những hàm trạng thái nên  $G$  cũng là hàm trạng thái.

biên soạn: Nguyễn Kiên

Như vậy ở điều kiện P và T không đổi ta có:

$$\Delta G \leq 0 \quad (3.18)$$

+ Khi  $\Delta G < 0$  quá trình tự xảy ra.

+ Khi  $\Delta G = 0$  hệ ở trạng thái cân bằng.

Ta có thể phát biểu nguyên lý II theo năng lượng tự do đẳng nhiệt, đẳng áp (G) như sau:

**“ trong hệ kín, ở nhiệt độ và áp suất không đổi, chỉ có những quá trình có kèm theo sự giảm năng lượng tự do đẳng nhiệt, đẳng áp mới có khả năng tự diễn. Quá trình dừng lại khi năng lượng tự do đẳng nhiệt, đẳng áp đạt giá trị cực tiểu”.**

biên soạn: Nguyễn Kiên

### - Ý nghĩa của hàm G.

Từ biểu thức (3.23) ta có:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T$  (\*)

Mặt khác:  $H = U + PV \Rightarrow \Delta H = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P$  (\*\*).

Từ (\*) và (\*\*) ta có:  $\Delta G = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P - T\Delta S - S\Delta T$

Theo ngII I và II NĐH, đối với quá trình thuận nghịch ta có  $T\Delta S = Q = \Delta U + P\Delta V - A'$

$$\Rightarrow \Delta G = V\Delta P - S\Delta T + A' \quad (***)$$

$$\text{Từ biểu thức (***)} \Rightarrow \begin{cases} - P = \text{const} \Rightarrow \Delta G = -S\Delta T + A' \\ - T = \text{const} \Rightarrow \Delta G = V\Delta P + A' \end{cases}$$

Nếu T, P=const, khi đó:

$$\Delta G = A' \quad (3.19)$$

Từ biểu thức  $G = H - TS$  và biểu thức (3.25) ta thấy: Năng lượng tự do là một phần năng lượng toàn phần của hệ, phần đó trong biến đổi có thể sinh công có ích ( $A' = \Delta G$ ), phần còn lại ( $T\Delta S = Q$ ) không thể sinh công, tồn tại dưới dạng nhiệt, làm tăng độ hỗn loạn của hệ

Ở đktc (298K, 1atm) ta có:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (3.20)$$

biên soạn: Nguyễn Kiên

**-Vai trò của  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  đối với dấu của  $\Delta G$  và chiều của quá trình (đọc sách).**

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$\Delta H^\circ$

$\Delta S^\circ$

$\Delta G^\circ$

+

-

always positive

-

+

always negative

+

+

negative a) high T

positive low T

-

-

negative b) low T

positive high T

biên soạn: Nguyễn Kiên

**4-CÁC PHƯƠNG PHÁP TÍNH NĂNG LƯỢNG TỰ DO CỦA PHẢN ỨNG**

**4.1 TÍNH THEO ENTHALPY VÀ ENTROPI**

Sử dụng công thức (3.26)  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

Các thí dụ trang 64

**4.2 TÍNH THEO BIẾN THIÊN NĂNG LƯỢNG TỰ DO SINH RA CỦA CÁC CHẤT**

$$\Delta G^\circ_{\text{pư}} = \sum \Delta G^\circ_{\text{S}}(\text{sản phẩm}) - \sum \Delta G^\circ_{\text{S}}(\text{tham gia}) \quad (3.27)$$

Thí dụ trang 64

**4.3 TÍNH THEO THẾ OXI-HÓA KHỬ CHUẨN**

$$\Delta G^\circ = -n.F.\Delta E^\circ \quad (3.28)$$

$n$ : số e trao đổi trong pư  
 $\Delta E^\circ$ : suất điện động tiêu chuẩn.  $\Delta E^\circ = E^\circ_+ - E^\circ_-$   
 $F$ : hằng số Faraday;  $F = 96\,500\text{C} = 23\,061\text{calo}$

Thí dụ trang 65

**4.4 TÍNH THEO HẰNG SỐ CÂN BẰNG**

$$\Delta G^\circ = -2,303RT \lg K$$

Hoặc

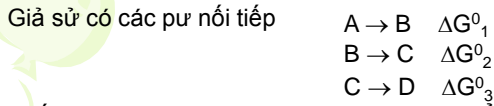
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (3.29)$$

$K$ : hằng số cân bằng  
 $T$ : nhiệt độ kelvin  
 $R$ : hằng số khí lí tưởng  $R = 1,987\text{cal/mol.K} = 8,314\text{ J/mol.K}$

Thí dụ trang 65

biên soạn: Nguyễn Kiên

#### 4.5 TÍNH THEO BIẾN THIÊN NĂNG LƯỢNG TỰ DO CỦA CÁC PƯ NỐI TIẾP



Biến thiên năng lượng tự do của phản ứng tổng cộng  $A \rightarrow D$  sẽ là:

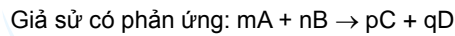
$$\Delta G_{\text{pư}}^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 + \Delta G_3^0 \quad (3.30)$$

Thí dụ trang 65

#### 5- SỰ PHỤ THUỘC CỦA $\Delta G$ VÀO NỒNG ĐỘ

Các giá trị  $\Delta G^0$  tương ứng với nồng độ chuẩn 1M.

Biến thiên  $\Delta G$  trong các điều kiện khác với nồng độ chuẩn được tính bằng biểu thức:



Khi đó: 
$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}$$

Ở điều kiện cân bằng:  $\Delta G = 0$ . Khi đó: 
$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} = -RT \ln K_c \quad (3.31)$$

Khi đó: 
$$\Delta G = -RT \ln K_c + RT \ln \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} \quad (3.32)$$

Thí dụ trang 66

biên soạn: Nguyễn Kiên

#### -Vai trò của $\Delta H$ , $\Delta S$ đối với dấu của $\Delta G$ và chiều của quá trình (đọc tài liệu).

#### 3.3-Năng lượng tự do đẳng nhiệt, đẳng tích( tự tìm hiểu)

#### 4-CHIỀU HƯỚNG VÀ QUÁ TRÌNH XẢY RA TRONG HỆ MỞ

Đối với các hệ hở (mở) các hàm trạng thái U, H, S, G, A không những phụ thuộc vào nhiệt độ, áp suất, mà còn phụ thuộc vào thành phần của hệ

Giả sử trong hệ có  $n_1$  mol chất  $A_1$ ,  $n_2$  mol chất  $A_2$ , ...,  $n_i$  mol chất  $A_i$ .

Khi đó  $G = G(p, T, n_1, n_2, \dots, n_i)$

biên soạn: Nguyễn Kiên