

## Chương IV.

# HIỆU ỨNG NHIỆT CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HÓA HỌC

cuu duong than cong . com

cuu duong than cong . com

**Giảng viên: ThS. Nguyễn Minh Kha**

I. NHIỆT PHẢN ỨNG

II. PHƯƠNG TRÌNH NHIỆT HÓA  
HỌC

cuu duong than cong . com

# I. NHIỆT PHẢN ỨNG

1. Các khái niệm cơ bản
2. Các đại lượng nhiệt động

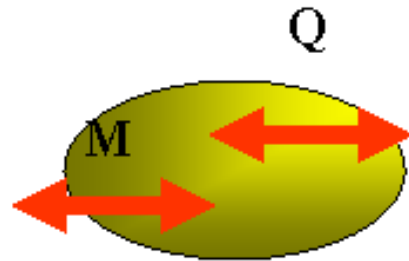
# 1. Các khái niệm cơ bản

- a. Khái niệm về nhiệt động lực học và nhiệt động hóa học
- b. Hệ nhiệt động
- c. Trạng thái và các thông số của hệ
- d. Quá trình

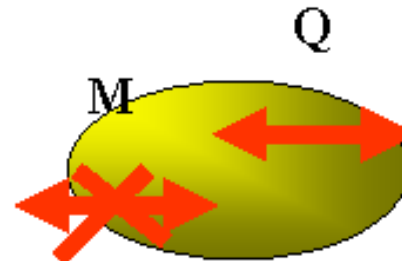
## b. Hệ nhiệt động

➤ Hệ + Môi trường xung quanh = Vũ trụ

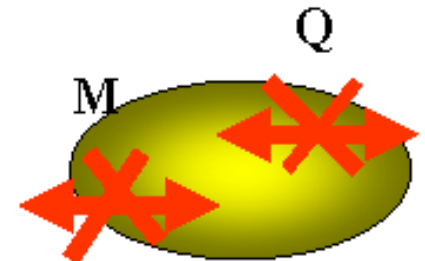
➤ Phân loại hệ:



Hệ mở



Hệ kín



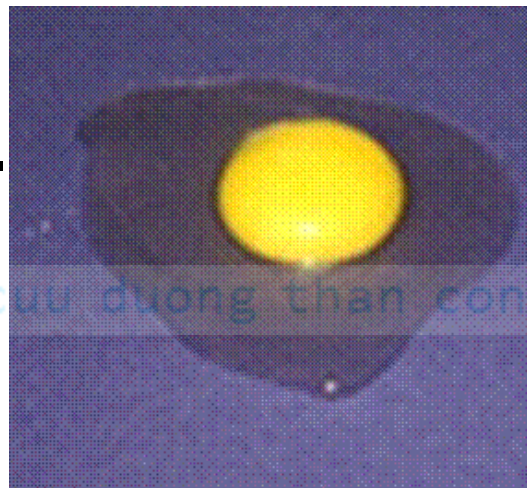
Hệ cô lập

Hệ đoạn nhiệt:  $\Delta Q = 0$ .

Hệ đẳng nhiệt:  $\Delta T = 0$ .

Hệ đẳng áp :  $\Delta P = 0$ .

Hệ đẳng tích :  $\Delta V = 0$ .

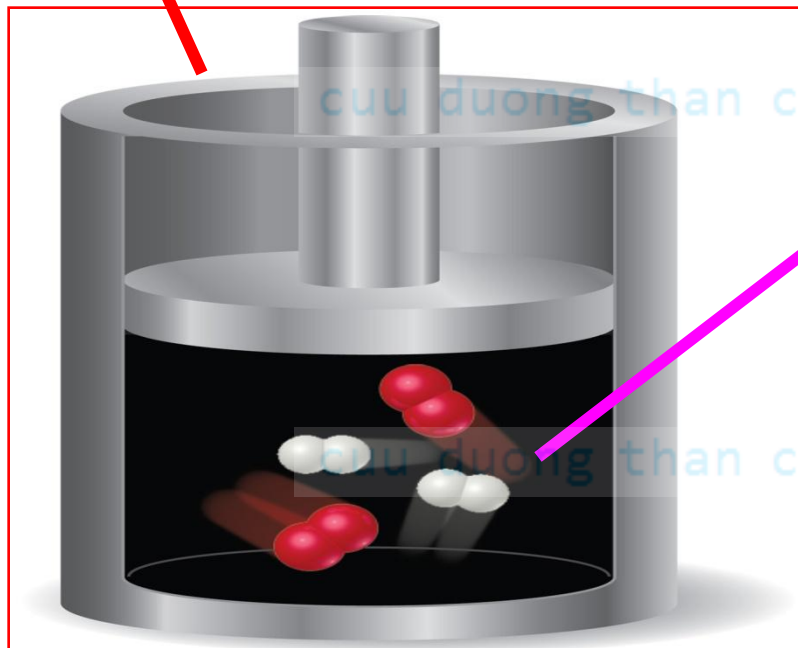


Hệ dị thể



Hệ đồng thể

**Môi trường**



**Hệ hoá học**  
**khí  $\text{H}_2$  và  $\text{O}_2$**

Water vapor



Heat



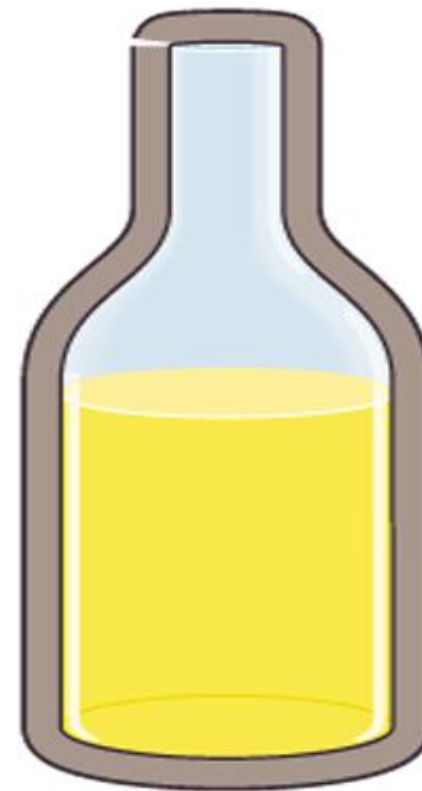
**HỆ MỞ**

Heat



**HỆ KÍN**

**HỆ CÔ LẬP**



# Pha

- Là tập hợp những phần đồng thể của hệ
- Giống nhau về thành phần hóa học và tính chất hóa lý.
- Được phân cách với các pha khác bởi bề mặt phân chia pha.
- Hệ 1 pha: hệ đồng thể
- Hệ nhiều pha: hệ dị thể

## c. Trạng thái và các thông số của hệ

- Trạng thái của hệ được xác định bằng tập hợp các thông số biểu diễn các tính chất hóa lý của hệ.
  - Ví dụ :            Khí lý tưởng  $PV = nRT \rightarrow P = nRT/V$   
                          Dung dịch  $m = V.d$
- **Trạng thái cân bằng:** là trạng thái tương ứng với hệ cân bằng khi các thông số trạng thái giống nhau ở mọi điểm của hệ và không thay đổi theo thời gian.
- **Trạng thái chuẩn:**

# ✓Trạng thái chuẩn

- Chất phải **tinh khiết** và ở **trạng thái liên hợp bền**
- Nếu là chất rắn phải ở dạng **đa hình bền**.
- Nếu là chất khí thì phải là **khí lý tưởng**.
- Nếu là chất ở trong dung dịch thì  **$C = 1 \text{ mol/lít}$** .
- **Áp suất chuẩn riêng phần** là 101,325 kPa  
(tương ứng **1 atm**)
- Nhiệt độ chuẩn có thể là nhiệt độ bất kỳ

# THÔNG SỐ TRẠNG THÁI

**Thông số dung độ** - là thông số tỷ lệ với lượng chất như : thể tích, khối lượng, năng lượng... Có tính chất cộng.

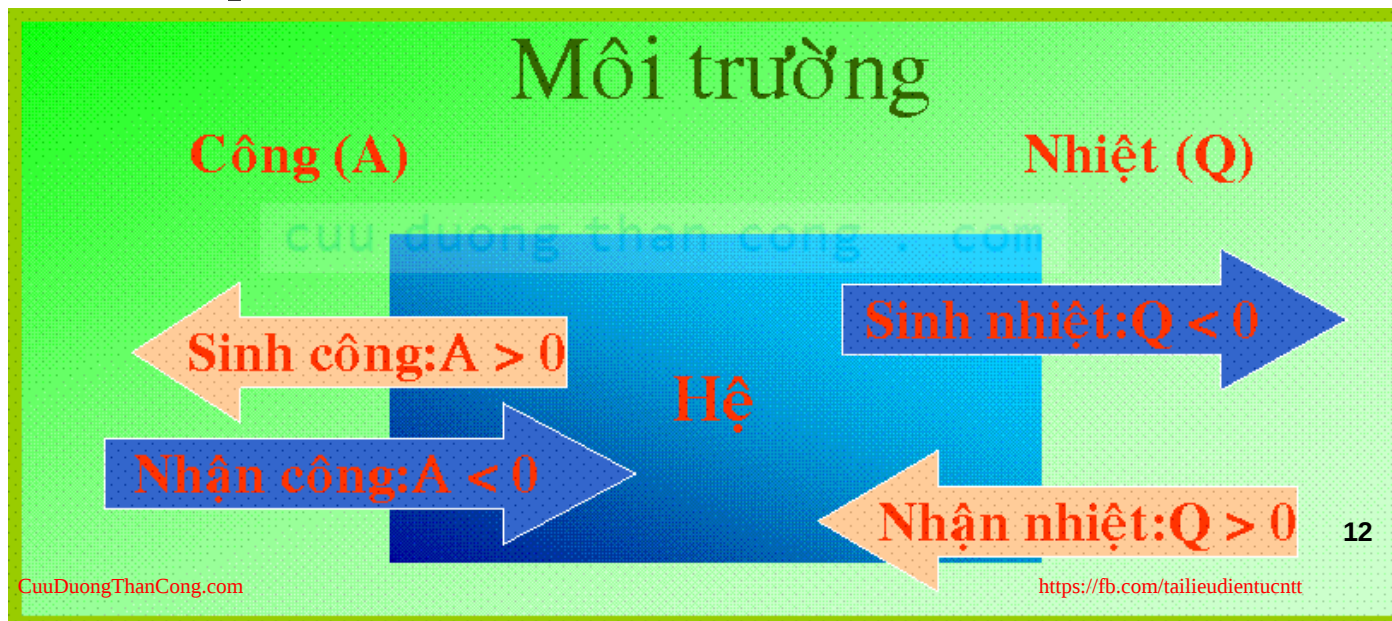
[cuu duong than cong . com](http://cuuduongthancong.com)

**Thông số cường độ**- không phụ thuộc lượng chất như : nhiệt độ, áp suất....

[cuu duong than cong . com](http://cuuduongthancong.com)

## ➤ Các hàm nhiệt động

- Hàm nhiệt động là các hàm số đặc trưng cho các trạng thái và quá trình nhiệt động.
- Phân loại hàm nhiệt động
  - ✓ **Hàm trạng thái:** chỉ phụ thuộc vào các thông số trạng thái của hệ chứ không phụ thuộc vào cách biến đổi hệ: P, V, T, U...
  - ✓ **Hàm quá trình:** phụ thuộc cách biến đổi của hệ: A, Q...



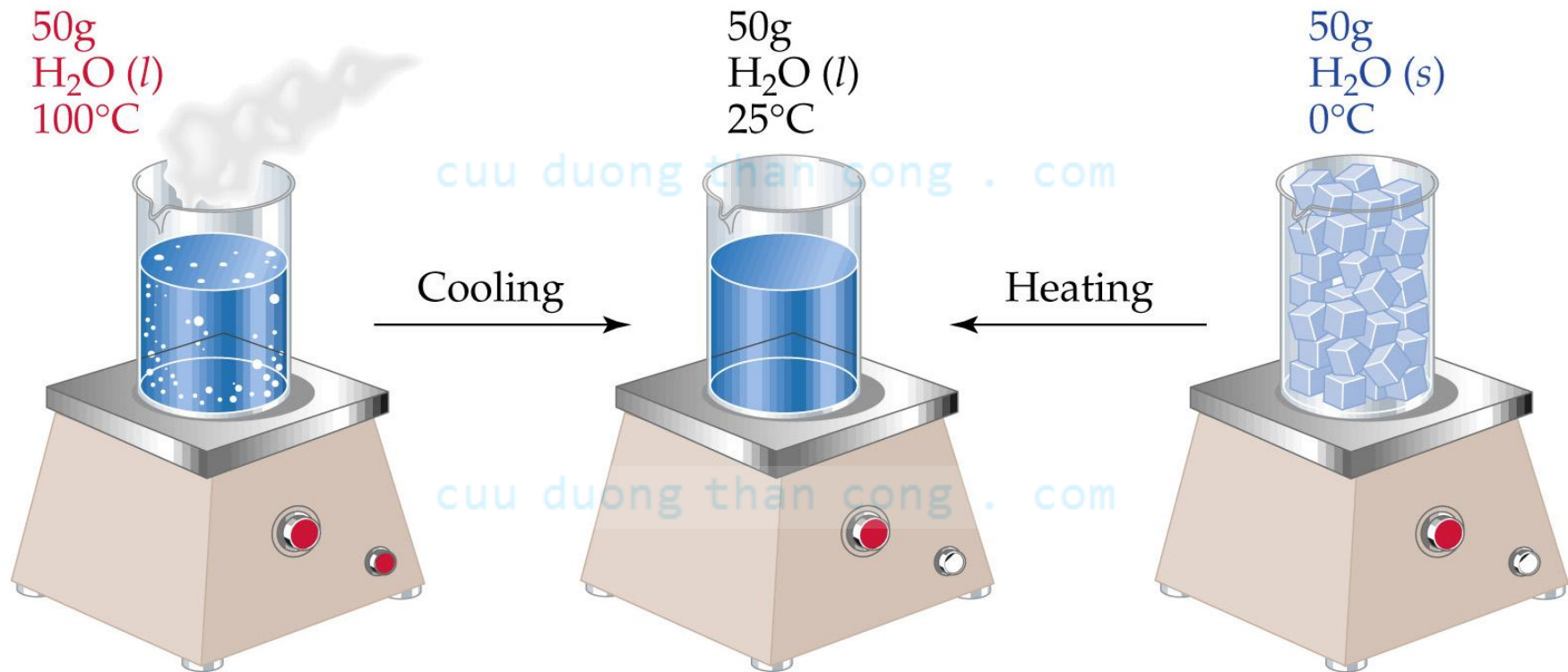
Nhiệt và công là hai hình thức trao đổi năng lượng của hệ với môi trường.

**Nhiệt và công** chỉ xuất hiện trong quá trình biến đổi trạng thái của hệ nên **là hàm của quá trình**, phụ thuộc vào cách tiến hành quá trình.

cuu duong than cong . com

## d. 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



# QUÁ TRÌNH THUẬN NGHỊCH

Là qt có thể tiến hành theo hai chiều ngược nhau, các trạng thái trung gian giống nhau, không gây nên biến đổi gì trong hệ cũng như môi trường.

cuu duong than cong . com

# QUÁ TRÌNH BẤT THUẬN NGHỊCH –

Là các qt không thoả mãn các điều kiện trên.

Quá trình có **ma sát** đều là **qt bất thuận nghịch**

Các **qt tự xảy ra trong tự nhiên** đều là **qt bất thuận nghịch**.

**Quá trình đẳng tích**  $\Delta V = 0$

**Quá trình đẳng áp**  $\Delta P = 0$

**Quá trình đẳng nhiệt**  $\Delta T = 0$

**Quá trình đoạn nhiệt** – không trao đổi nhiệt,  
nhưng có thể trao đổi công.

## 2. Các đại lượng nhiệt động

- Nội năng  $U$
- Entanpi  $H$
- Nhiệt dung  $C$

## ➤ Nội năng U

- ✓ **Nội năng:** dự trữ năng lượng của chất

$$U = E \text{ toàn phần} - (\text{động năng} + \text{thế năng}).$$

- ✓ Đơn vị đo: J/mol, cal/mol

cuu duong than cong . com

- ✓ Không thể xác định được U:  $\Delta U = U_2 - U_1$

- ✓ Xác định  $\Delta U$ :  $Q = \Delta U + A = \Delta U + p \Delta V$

Trong quá trình đẳng tích:  $\Delta V = 0$  com

$$Q_V = \Delta U$$

# ➤ Entanpi H

$$Q = \Delta U + p \Delta V$$

Trong quá trình đẳng áp:  $p = \text{const}$

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

$$\Delta V = V_2 - V_1$$

$$\begin{aligned} Q_P &= (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \\ &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \\ &= H_2 - H_1 \end{aligned}$$

$$Q_P = \Delta H$$

$H = U + PV$  - entanpi - dự trữ E + khả năng sinh công tiềm ẩn của hệ

- hàm trạng thái

- Đơn vị đo: kJ/mol

## ➤ Nhiệt dung C

- ✓ **Nhiệt dung:** lượng nhiệt cần dùng để nâng nhiệt độ của chất lên thêm  $1^{\circ}$
- ✓ **Nhiệt dung riêng** - nhiệt dung của 1 mol chất
- ✓ Đơn vị đo: J/mol.K

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT}$$

$$C_v = \frac{dQ_v}{dT}$$

$$Q_p = \Delta H$$

$$Q_v = \Delta U$$

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

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

✓ **Đối với các khí lý tưởng:  $C_p - C_v = R$**

## II. PHƯƠNG TRÌNH NHIỆT HÓA HỌC

- 1) Nhiệt của các quá trình hóa học
- 2) Định luật Hess và hệ quả
- 3) Áp dụng định luật Hess

cuu duong than cong . com

cuu duong than cong . com

# 1. Nhiệt của các quá trình hóa học

- a) Hiệu ứng nhiệt
- b) Phương trình nhiệt hóa học
- c) Nhiệt tiêu chuẩn
- d) Hiệu ứng nhiệt của các quá trình

## a. Hiệu ứng nhiệt

- *Hiệu ứng nhiệt*: lượng nhiệt  $Q$  mà hệ thu vào/phát ra trong quá trình hóa học
- Thông thường pư diễn ra trong điều kiện đẳng áp:  $Q_p = \Delta H$
- Hiệu ứng nhiệt  $Q = \Delta U + p\Delta V = \Delta U$  nếu  $\Delta V = 0$ 
  - ✓ Trong các phản ứng chỉ có chất lỏng và chất rắn tham gia
  - ✓ Trong các phản ứng có chất khí:

$$pV = nRT$$

$$p \Delta V = RT \Delta n$$

$$\Delta n = 0$$

$$\Delta H = \Delta U$$

$$\Delta n \neq 0$$

$$\Delta H \neq \Delta U$$

# QUAN HỆ GIỮA $\Delta H$ VÀ $\Delta U$

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

- Phản ứng chỉ có chất rắn, chất lỏng

$$\Delta V \approx 0 \text{ nên } \Delta H \approx \Delta U$$

- Phản ứng có chất khí

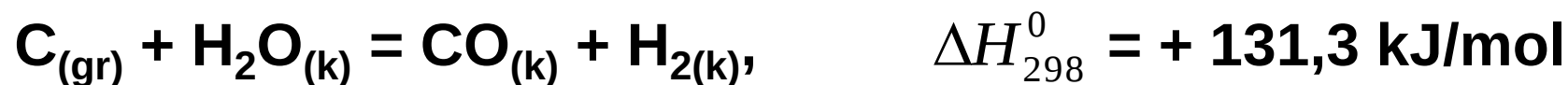
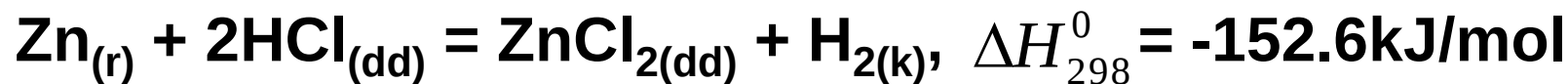
$$P.\Delta V = \Delta n.R.T \text{ (xem khí là khí lý tưởng)}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n.R.T$$

$$\Delta n = \sum (\text{số mol khí})_{\text{sp}} - \sum (\text{số mol khí})_{\text{cđ}}$$

tính trong phương trình phản ứng

➤ **Ví dụ:**



cuu duong than cong . com

➤ **Chú ý:** hiệu ứng nhiệt tỷ lệ với lượng chất phản ứng và sản phẩm



cuu duong than cong . com

## b. Phương trình nhiệt hóa học

➤ **Phương trình nhiệt hóa học** là phương trình phản ứng hóa học thông thường ***có ghi kèm hiệu ứng nhiệt của phản ứng và trạng thái tập hợp của các chất***

➤ Quy ước: Phản ứng thu nhiệt có  $\Delta H > 0$

Phản ứng tỏa nhiệt có  $\Delta H < 0$

→ Trong điều kiện bình thường, ***phản ứng tỏa nhiệt ( $\Delta H < 0$ ) là phản ứng có khả năng tự xảy ra***

## c. Nhiệt tiêu chuẩn

- Lượng chất: 1 mol
  - Áp suất: 1 atm
  - (Nhiệt độ:  $25^{\circ}\text{C} = 298\text{K}$ )
- } Ký hiệu  $\Delta H_{298}^0$
- cuu duong than cong . com

cuu duong than cong . com

## d. Hiệu ứng nhiệt của các quá trình

- Nhiệt tạo thành
- Nhiệt đốt cháy
- Nhiệt của các quá trình chuyển pha
- Nhiệt hòa tan
- Nhiệt phân ly

cuu duong than cong . com

cuu duong than cong . com

# ➤ Nhiệt tạo thành

hiệu ứng nhiệt của phản ứng tạo thành **1 mol** chất từ các đơn chất tương ứng bền

**Ở điều kiện chuẩn:** ký hiệu  $(\Delta H^0_{298})_{tt}$

cuu duong than cong . com

Các đơn chất bền ở đk chuẩn như:

$\text{Cl}_2(\text{k}); \text{H}_2(\text{k}); \text{O}_2(\text{k}); \text{N}_2(\text{k}); \text{Br}_2(\text{lỏng}); \text{I}_2(\text{r}); \text{C}(\text{gr})$

**Tất cả đơn chất bền đều có nhiệt tạo thành bằng 0**

**$(\Delta H^0_{298})_{tt}$  của ion  $\text{H}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O} = 0$**



# Nhiệt tạo thành

## ✓ Nhận xét:

- $\Delta H_{tt}$  của đa số các chất là âm.  $\Delta H_{tt}$  càng âm, hợp chất càng bền.
- Trong cùng một dãy đồng đẳng,  $M \uparrow$  nhiệt tạo thành càng  $< 0$ .
- HCVC:  $\Delta H_{tt}$  của các hợp chất cùng loại của nhóm nguyên tố trong bảng HTTH cũng thay đổi một cách có quy luật (  $\text{BeF}_2 - \text{MgF}_2 - \text{CaF}_2 \dots \Delta H_{tt}$  càng  $< 0$  )

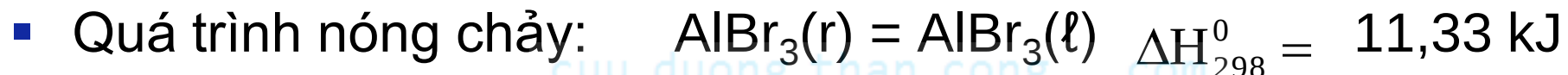
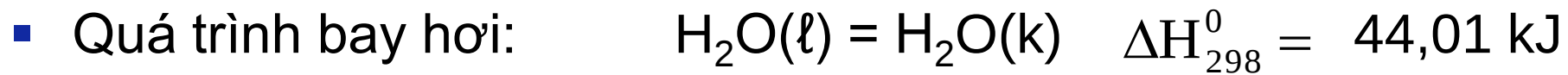
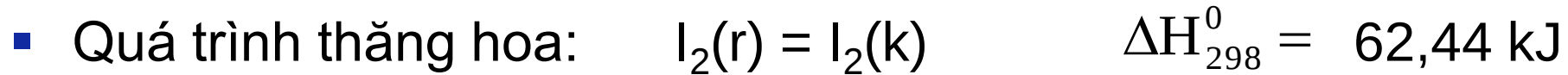
## ➤ Nhiệt đốt cháy

Nhiệt đốt cháy là hiệu ứng nhiệt của phản ứng:



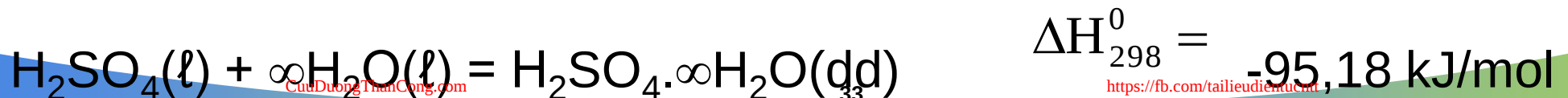
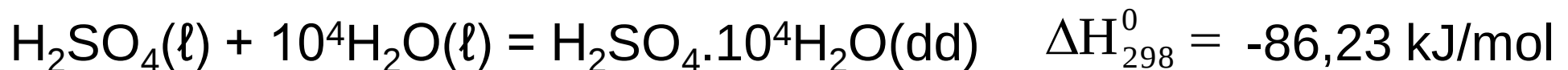
- ✓ *Ký hiệu* nhiệt đốt cháy tiêu chuẩn  $\Delta H_{298\text{dc}}^0$
- ✓ Nhiệt đốt cháy của các chất là đại lượng tra bảng
- ✓ Nhận xét:
  - **Tất cả** các chất đều có nhiệt đốt cháy **âm**.
  - Nhiệt đốt cháy của một chất thường lớn hơn nhiệt tạo thành của nó và có giá trị trên 400 kJ

# ➤ Nhiệt của các quá trình chuyển pha



## ➤ Nhiệt hòa tan

- **Nhiệt hòa tan** là *hiệu ứng nhiệt của quá trình hòa tan 1 mol chất tan vào trong dung môi.*
- Quá trình hòa tan đa số là thu nhiệt.
- Nhiệt hòa tan tương đối nhỏ ( $\approx 40\text{kJ}$ ).
- Nhiệt hòa tan phụ thuộc nhiều vào lượng và bản chất dung môi.

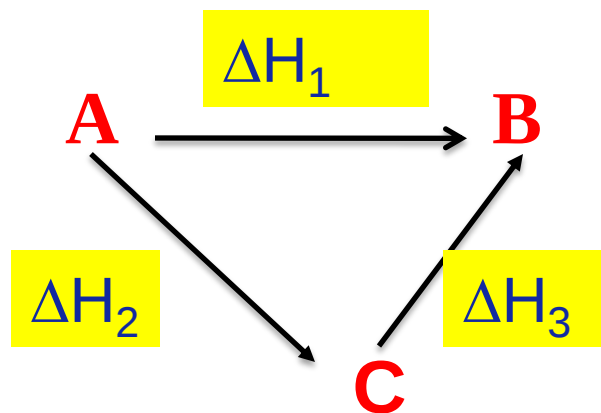


## ➤ Nhiệt phân ly

- **Nhiệt phân ly:** *là hiệu ứng nhiệt của quá trình phân ly 1 mol chất thành các nguyên tử ở trạng thái khí*  
cuu duong than cong . com
- Nhiệt phân ly của các chất thường dương và có giá trị lớn  
cuu duong than cong . com

## 2. Định luật Hess và các hệ quả

- a. **Định luật Hess:** Hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học ở điều kiện đẳng áp hoặc đẳng tích **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 quá trình, nghĩa là không phụ thuộc vào số lượng và đặc điểm của các chất giai đoạn trung gian.
- có thể cộng hay trừ những phương trình nhiệt hóa như những phương trình đại số.

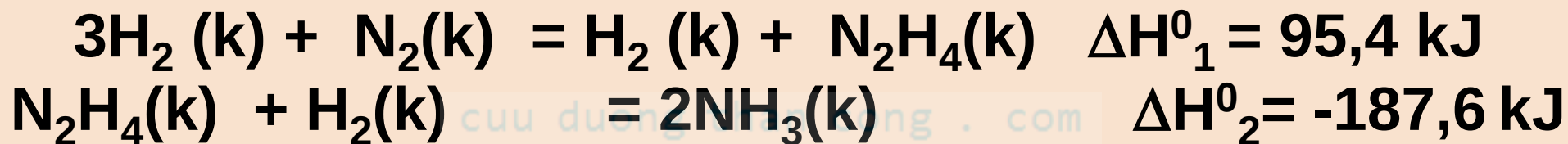
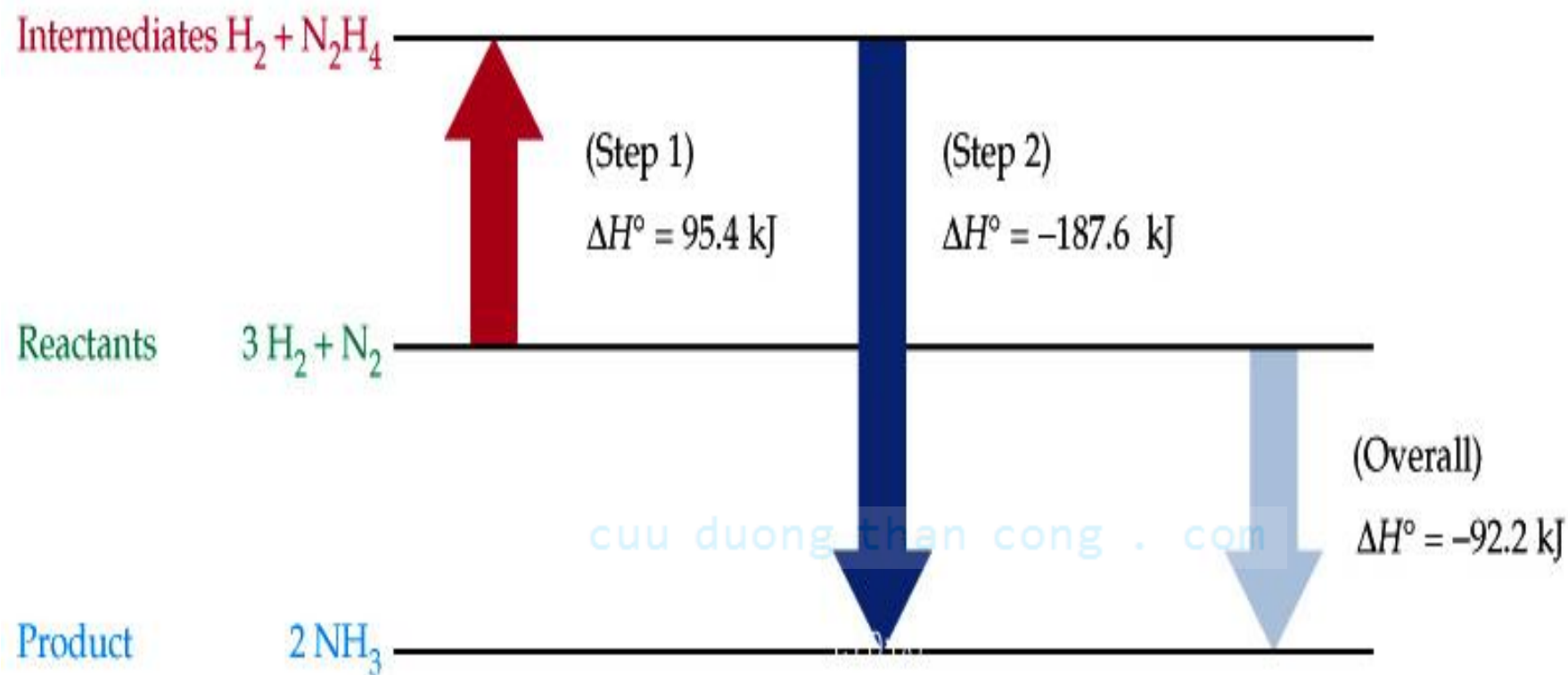


$$\Delta H_1 = H_B - H_A$$
$$\Delta H_1 = H_B - H_C + H_C - H_A$$

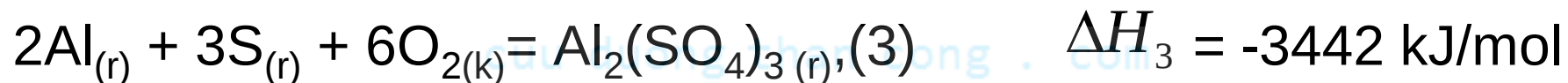
$$\Delta H_1 = \Delta H_3 + \Delta H_2$$

cuu duong than cong . com

Trong cùng một điều kiện, hiệu ứng nhiệt của một phản ứng bằng tổng hiệu ứng nhiệt của các phản ứng trung gian.



# Ví dụ



cuu duong than cong . com

## b. Hệ quả

➤ Hệ quả 1

$$\Delta H_{pu} = \sum \Delta H_{sp}^{tt} - \sum \Delta H_{cd}^{tt}$$

➤ Hệ quả 2

$$\Delta H_{pu} = \sum \Delta H_{cd}^{dc} - \sum \Delta H_{sp}^{dc}$$

➤ Hệ quả 3 (định luật Laviosier La Plase)



$$\Delta H_{\text{thuận}} = - \Delta H_{\text{nghịch}}$$

$$\Delta H_{\text{tt}} + \Delta H_{\text{pl}} = 0 \quad \rightarrow \quad \Delta H_{\text{t}} = - \Delta H_{\text{pl}}$$

### 3. Áp dụng định luật Hess

a. Tính hiệu ứng nhiệt của các quá trình

- ✓ Áp dụng định luật Hess

- ✓ Áp dụng các hệ quả

b. Tính năng lượng liên kết

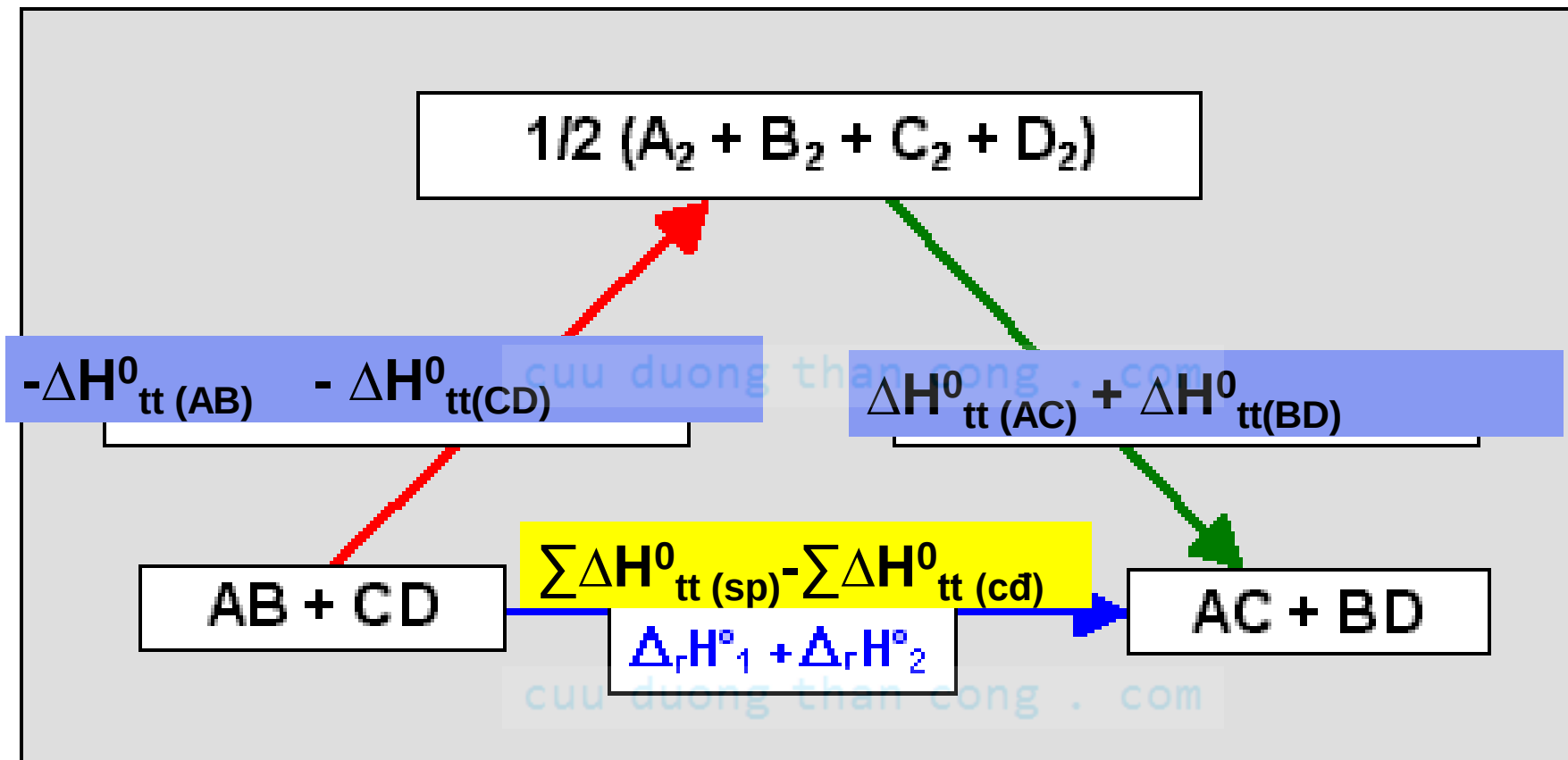
c. Tính năng lượng mạng tinh thể

# Ví dụ 1: Áp dụng định luật Hess

- $\text{C}_{(\text{gr})} + \text{O}_{2(\text{k})} = \text{CO}_{2(\text{k})} \quad (1), \quad \Delta H_{298}^0 = -393.5 \text{kJ/mol}$
- $\text{CO}_{(\text{k})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{k})} = \text{CO}_{2(\text{k})} \quad (2), \quad \Delta H_{298}^0 = -283.0 \text{kJ/mol}$
- $\text{C}_{(\text{gr})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{k})} = \text{CO}_{(\text{k})} \quad (3), \quad \Delta H_3 = ?$

cuu duong than cong . com

# TÍNH $\Delta H$ THEO NHIỆT TẠO THÀNH



$$\Delta H^\circ_{pu} = [c\Delta H^\circ_{tt}(C) + d\Delta H^\circ_{tt}(D)] - [a\Delta H^\circ_{tt}(A) + b\Delta H^\circ_{tt}(B)]$$

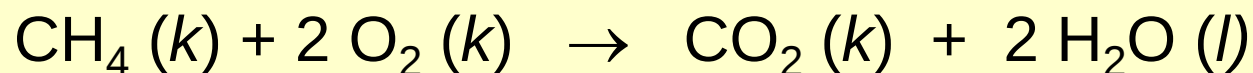
## Ví dụ 2: TÍNH $\Delta H$ THEO NHIỆT TẠO THÀNH

|                                       |                                                   |                    |
|---------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------|
| Phản ứng:                             | $\text{CO}_{(k)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(k)} =$ | $\text{CO}_{2(k)}$ |
| $\Delta H_{298\text{tt}}^0$ (kJ/mol): | -110,52                                           | -393,5             |
| $\Delta H_{398\text{tt}}^0$           | -107,61                                           | -389,80            |

$$\Delta H_{298\text{pu}}^0 =$$

$$\Delta H_{398\text{pu}}^0 =$$

## Ví dụ 3: TÍNH $\Delta H$ THEO NHIỆT TẠO THÀNH



$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= (\Delta H^\circ_{\text{tt}} \text{CO}_2 + 2 \Delta H^\circ_{\text{tt}} \text{H}_2\text{O}) - (\Delta H^\circ_{\text{tt}} \text{CH}_4 + 2 \Delta H^\circ_{\text{tt}} \text{O}_2) \\&= (-394 + 2 \times -286) - (-75 + 0) \\&= (-1066) - (-75) \\&= -891 \text{ kJ}\end{aligned}$$

cuu duong than cong . com

# TÍNH $\Delta H$ THEO NHIỆT ĐỐT CHÁY

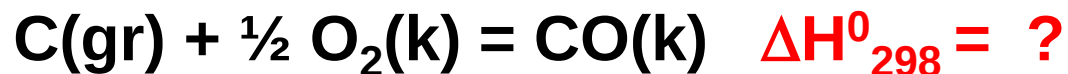
$$\Delta H_{pu} = \sum \Delta H_{cd}^{dc} - \sum \Delta H_{sp}^{dc}$$



$$\Delta H_{pu}^{\circ} = [a\Delta H_{đc}^{\circ}(A) + b\Delta H_{đc}^{\circ}(B) - [c\Delta H_{đc}^{\circ}(C) + d\Delta H_{đc}^{\circ}(D)]]$$

VD 4:

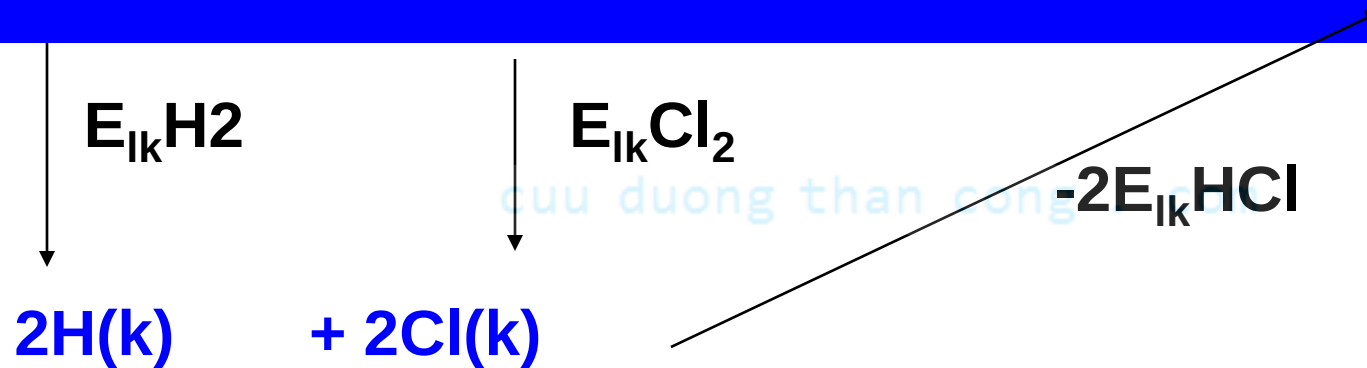
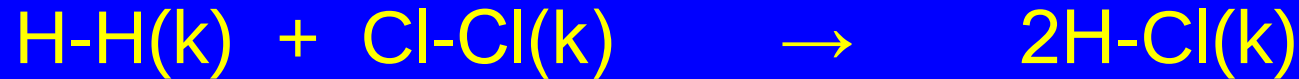
cuu duong than cong . com



# TÍNH $\Delta H$ THEO NĂNG LƯỢNG LIÊN KẾT

$$\Delta H_{pu} = \sum(E_{lk})_{cđ} - \sum(E_{lk})_{sp} \quad \Delta H_{pu} = \sum(E_{lk})_{đứt} - \sum(E_{lk})_{tt}$$

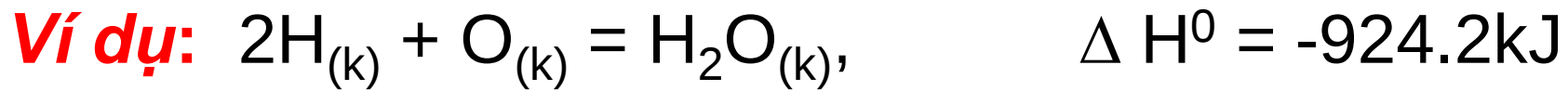
$$\Delta H^0_{298} = ?$$



$$\Delta H^0_{298} = [E_{lk}(\text{H}_2) + E_{lk}(\text{Cl}_2)] - [2E_{lk}(\text{HCl})]$$

**Các chất trong phản ứng ở trạng thái khí**

## b. Tính năng lượng liên kết.



→

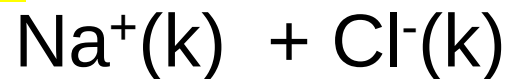
$$E_{\text{H-O}} = \frac{924.2}{2} = 462.1\text{kJ}$$

cuu duong than cong . com

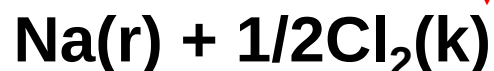
## c. Tính năng lượng mạng tinh thể

### ▪ Chu trình Born - Haber

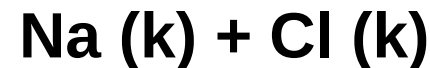
$$U_m = \text{?????}$$



$$-(\Delta H^0_{298})_{\text{tt NaCl}}$$



$$(\Delta H^0_{298})_{\text{th Na}}$$



$$I_{1\text{Na}}$$

$$F_{\text{Cl}}$$



$$1/2(\Delta H^0_{298})_{\text{pl Cl}_2}$$

$$U_m = -(\Delta H^0_{298})_{\text{tt NaCl}} + (\Delta H^0_{298})_{\text{th Na}} + 1/2 (\Delta H^0_{298})_{\text{pl Cl}_2} + I_{1\text{Na}} + F_{\text{Cl}}$$

# SỰ ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ ĐẾN HIỆU ỨNG NHIỆT

## ĐỊNH LUẬT KIRCHOFF

Nhiệt dung (C): Là nhiệt lượng cần thiết để nâng nhiệt độ của một mol chất lên 1K (hay 1<sup>0</sup>C)

$$C = Q/\Delta T$$

- Đơn vị của nhiệt dung : cal(J)/mol.độ

cuu duong than cong . com

Khi  $V = \text{const} \rightarrow$  nhiệt dung phân tử đẳng tích

- $C_V = \Delta U/\Delta T$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

Khi  $p = \text{const}$  nhiệt dung phân tử đẳng áp

$$C_p = \Delta H/\Delta T$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

# Định luật Kirchhoff

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

- $\Delta H_1$ : Hiệu ứng nhiệt ở nhiệt độ  $T_1$ .
- $\Delta H_2$ : Hiệu ứng nhiệt ở nhiệt độ  $T_2$ .
- $\Delta C_p = \sum C_p \text{ sản phẩm} - \sum C_p \text{ tác chất}$  (có nhân với hệ số tỉ lượng  $a, b, c, d$ ).

$$aA + bB = cC + dD$$
$$\Rightarrow \Delta C_p = cC_{pC} + dC_{pD} - (aC_{pA} + bC_{pB})$$

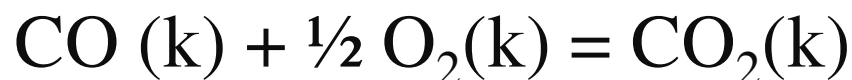
- Thực tế áp dụng trong khoảng nhiệt độ nhỏ:

$$\Delta H_T = \Delta H^0_{298} + \Delta C_p(T-298)$$

cuu duong than cong . com

cuu duong than cong . com

- **Ví dụ:** Xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng sau ở 398K:



- Cho  $\Delta H^0_{298}$  của phản ứng là -67.64 kcal/mol
- Nhiệt dung phân tử đẳng áp của CO, O<sub>2</sub> và CO<sub>2</sub> lần lượt là 6.97, 7.05 và 8.06 cal/mol.độ.

- **Ta có:**

$$\Delta C_p = 8.06 - 6.97 - 7.05/2 = -2.435 \text{ cal/mol.độ}$$

- $\Delta H_{398} = -67.64 - 2.435 \cdot 10^{-3}(398-298) = -67.8835 \text{ kcal/mol}$

## Chương V.

# THỂ ĐẲNG ÁP VÀ CHIỀU CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HÓA HỌC

**Giảng viên: ThS. Nguyễn Minh Kha**

I. ENTROPI

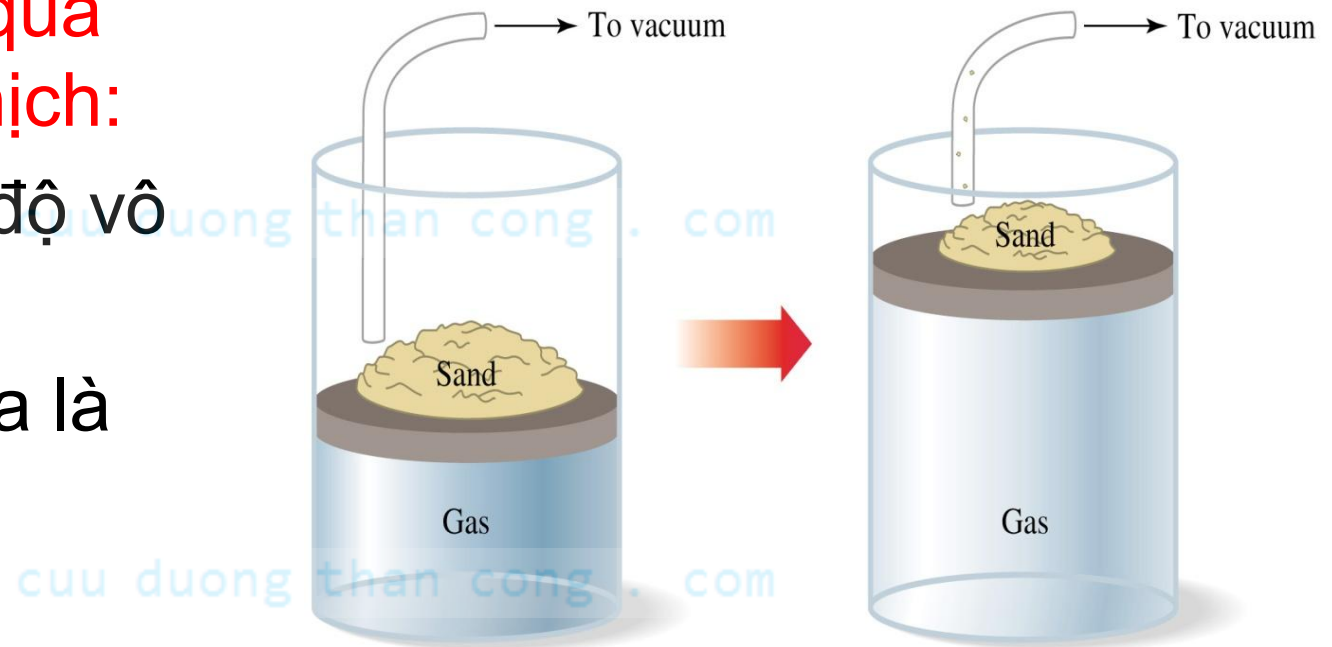
II. BIẾN THIÊN NĂNG LƯỢNG TỰ DO  
GIGGS, THƯỚC ĐO CHIỀU  
HƯỚNG CỦA CÁC QUÁ TRÌNH  
HÓA HỌC

# I. ENTROPI

1. Entropi – Thước đo độ hỗn độn của một chất hay một hệ
2. Sự biến thiên entropi trong quá trình hóa học

# QUÁ TRÌNH THUẬN NGHỊCH VÀ BẤT THUẬN NGHỊCH

- **Tính chất của quá trình thuận nghịch:**
  - Xảy ra với tốc độ vô cùng chậm.
  - Công hệ sinh ra là cực đại.



# Các quá trình được xem gần như là quá trình thuận nghịch

- Quá trình chuyển pha ở đúng điều kiện nhiệt độ và áp suất chuyển pha.
- Quá trình tăng hay giảm nhiệt độ vô cùng chậm.
- Quá trình dẫn nở đẳng nhiệt vô cùng chậm của khí lý tưởng.
- Các phản ứng hoá học diễn ra ở rất gần với điều kiện cân bằng.

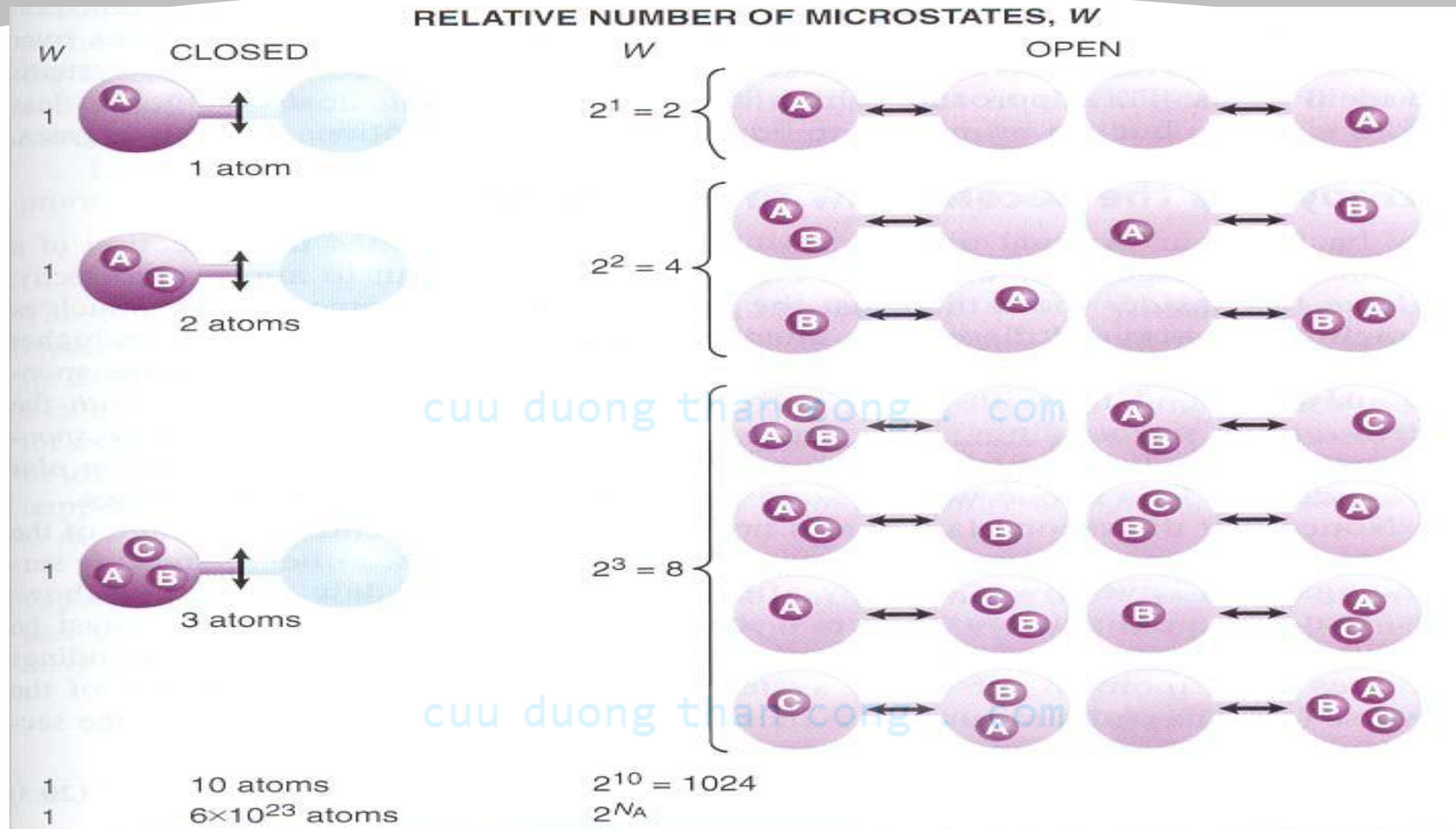
# XÁC SUẤT NHIỆT ĐỘNG W

**Xác suất nhiệt động W**

**là số cách sắp xếp các phần tử trong hệ.  
 $W \gg 1$**

cuu duong than cong . com

# Xác suất nhiệt động W



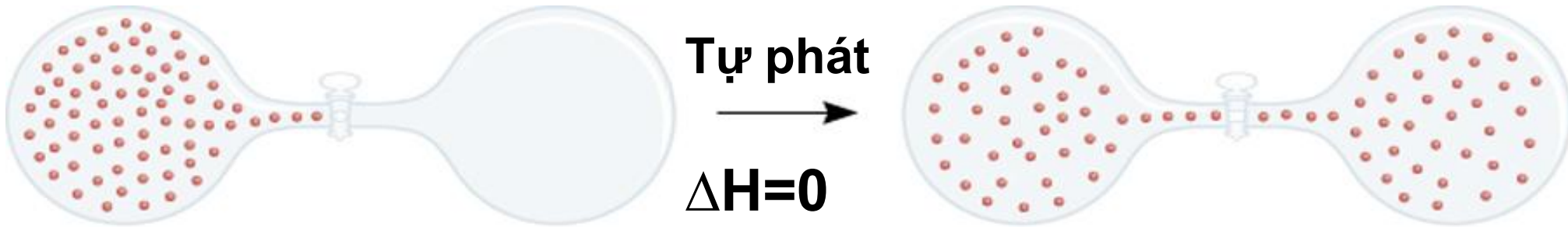
**Xác suất nhiệt động W là thước đo độ hỗn loạn của hệ.**

# I. ENTROPI

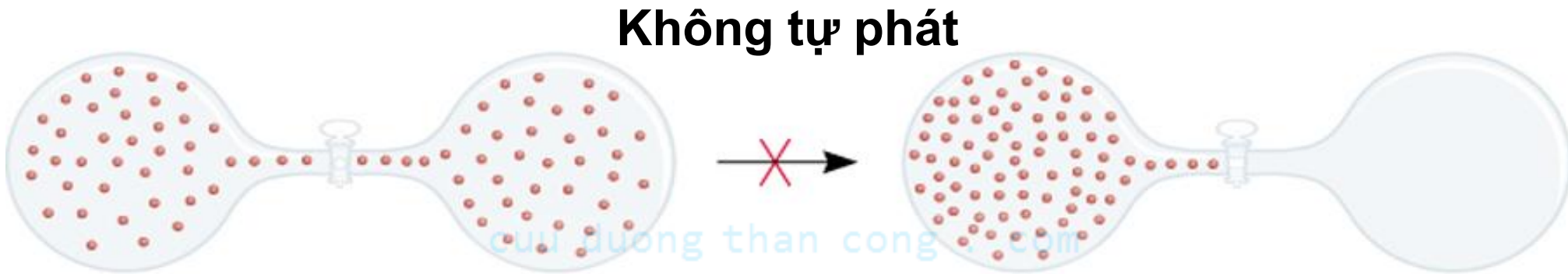
Nguyên lý I (định luật bảo toàn năng lượng): quá trình tự diễn ra khi  $\Delta H < 0$ . Tuy nhiên:

- Quá trình **khuyếch tán** của các khí: tự diễn ra,  $\Delta H = 0$
- Quá trình **nóng chảy**, bay hơi: tự diễn ra,  $\Delta H > 0$

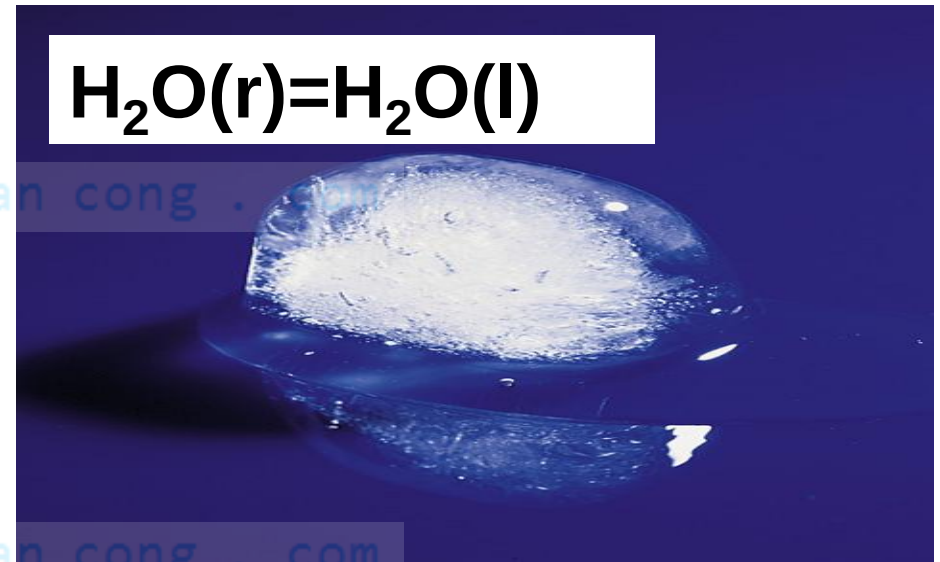
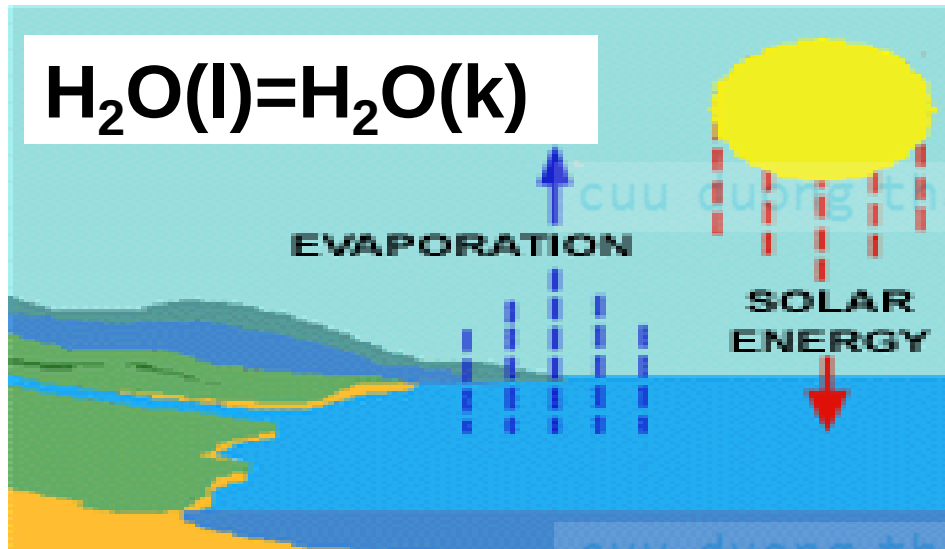
**Trong hệ cô lập, quá trình khuếch tán diễn ra theo chiều hướng làm tăng độ hỗn loạn của hệ**



**Quá trình khuếch tán các khí tự diễn ra có  $\Delta H=0$**



**Quá trình nóng chảy, bay hơi** tự diễn ra theo chiều hướng đi từ trạng thái có độ hỗn loạn thấp đến trạng thái có độ hỗn loạn cao **có  $\Delta H > 0$**



**$\Delta H$  chưa thể xem là đại lượng tiêu chuẩn để tiên đoán chiều và giới hạn quá trình.**

# Nguyên lý II nhiệt động học: “

**Quá trình truyền nhiệt là quá trình bất thuận nghịch.**

- **Quá trình truyền nhiệt** (chuyển nhiệt năng thành các dạng năng lượng khác) **không bao giờ đạt hiệu suất chuyển hóa 100%** mà luôn có một phần nhiệt không thể chuyển hóa được, phần nhiệt này chỉ được dùng để truyền cho vật thể có nhiệt độ thấp hơn và làm cho vật thể này **biến đổi entropy một lượng là  $\Delta S$** , với:

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

Dấu “ = ” ứng với quá trình thuận nghịch:

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T}$$

Dấu “ > ” ứng với quá trình bất thuận nghịch:

$$\Delta S > \int \frac{dQ}{T}$$

- Nếu hệ là cô lập:  $Q = 0 \Rightarrow \Delta S \geq 0$ . Nghĩa là đối với hệ cô lập, quá trình thuận nghịch không làm biến đổi entropy ( $\Delta S = 0$ ), còn quá trình bất thuận nghịch tự xảy ra làm tăng entropy ( $\Delta S > 0$ ).

# Entropy

Entropy (S) là thước đo độ hỗn loạn trạng thái của hệ.



## HỆ THỨC BOLTZMANN

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

Entropy là hàm trạng thái

Entropy là thông số dung độ.

Đơn vị: J(cal)/mol.K

$S = R \ln W$  (tính cho một mol chất)

**K- hằng số Boltzmann**  
**=  $1.38 \times 10^{-23}$  J/K**

**W- xác suất nhiệt động**

# Ý nghĩa vật lý của Entropy

- *Thước đo mức độ hỗn loạn (vô trật tự) của vật chất*
- *Thước đo xác suất trạng thái của hệ*
- **Entropy tiêu chuẩn:**  $S_{298}^0$

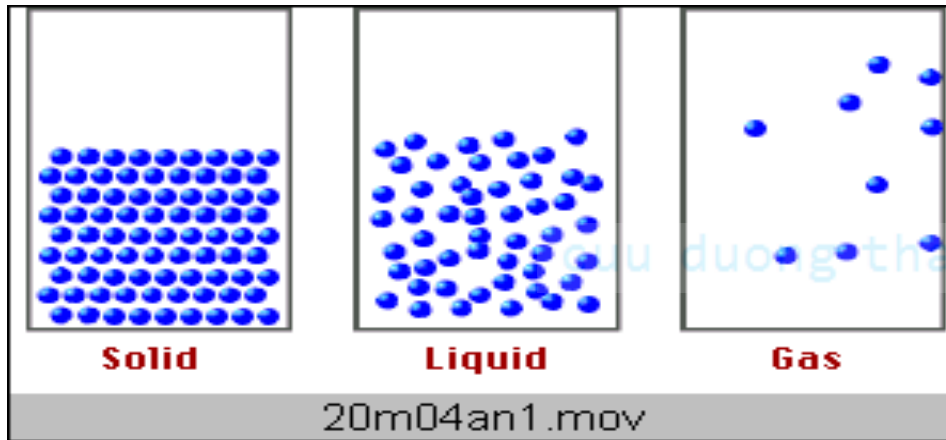
Lượng chất 1 mol, nhiệt độ T (298), áp suất 1atm, đối với chất khí : khí lý tưởng, đối với dung dịch: nồng độ = 1M

# Tính chất của entropy

- ✓ **Đối với cùng một chất:**  $S(\text{hơi}) > S(\text{lỏng}) > S(\text{rắn})$
- ✓ Ở cùng trạng thái vật lý, phân tử, **hệ càng phức tạp thì S càng lớn**  
cuu duong than cong . com
- ✓ **Đối với cùng một chất:** T tăng làm tăng S, P tăng làm giảm S
- ✓ S của chất **vô định hình**  $>$  S của chất ở **dạng tinh thể**  
cuu duong than cong . com

Đối với cùng một chất thì ở các trạng thái rắn, lỏng, khí entropi có giá trị khác nhau và tăng dần.

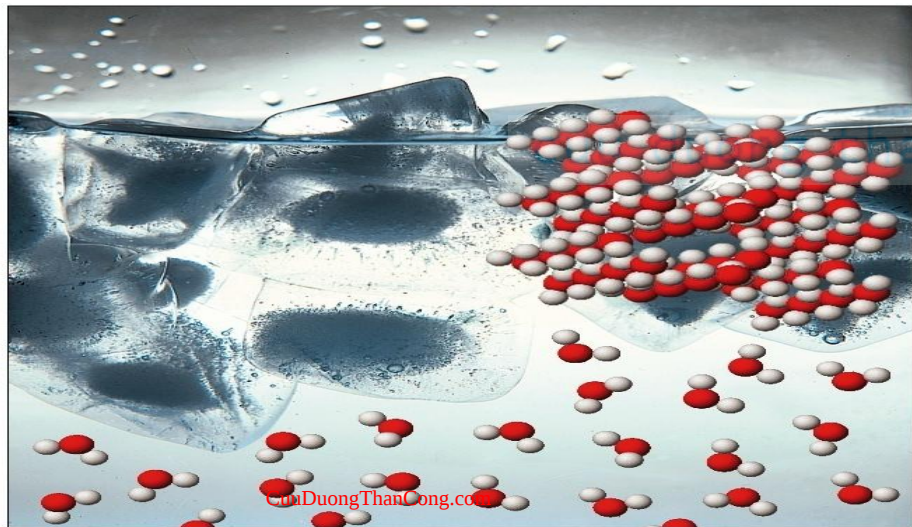
$$S(\text{khí}) > S(\text{lỏng}) > S(\text{rắn})$$



$S^{\circ}_{298}$  (J/K•mol)

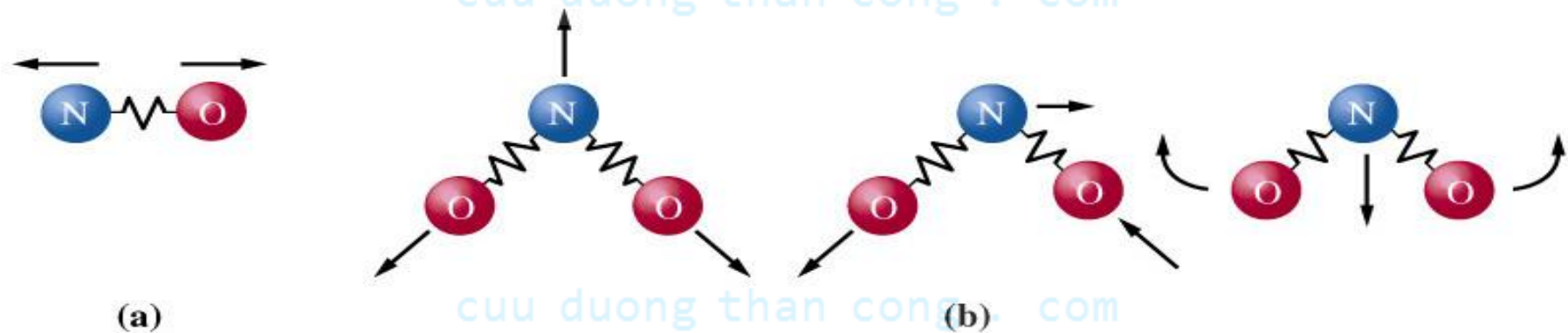
$\text{H}_2\text{O}(\text{lỏng})$  69.91

$\text{H}_2\text{O}(\text{khí})$  188.8



**Hệ càng phức tạp, phân tử càng phức tạp thì entropy càng lớn.**

- Ví dụ :  $S^0_{298}(\text{O}) < S^0_{298}(\text{O}_2) < S^0_{298}(\text{O}_3)$   
 $S^0_{298}(\text{NO}) < S^0_{298}(\text{NO}_2)$



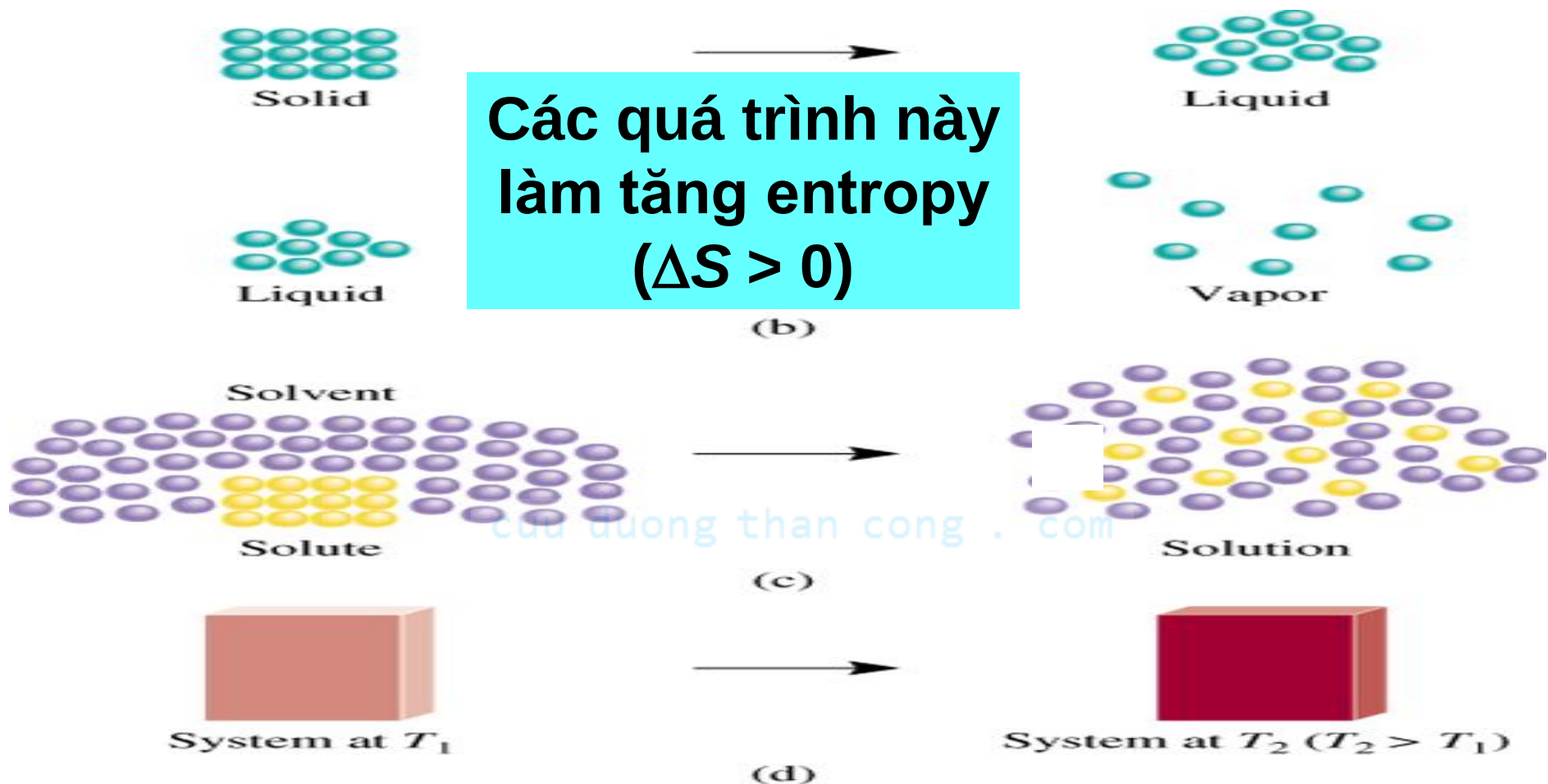
# ENTROPY TIÊU CHUẨN Ở 298K

| Chất      | $S^\circ_{298}$ (J/mol.K) | Chất           | $S^\circ_{298}$ (J/mol.K) |
|-----------|---------------------------|----------------|---------------------------|
| $H_2O(l)$ | 69.9                      | $NaCl(r)$      | 72.3                      |
| $H_2O(k)$ | 188.8                     | $NaCl(aq)$     | 115.5                     |
| $I_2(r)$  | 116.7                     | $Na_2CO_3(r)$  | 136.0                     |
| $I_2(k)$  | 260.6                     | $CH_4(k)$      | 186.3                     |
| $Na(r)$   | 51.5                      | $C_2H_6(k)$    | 229.5                     |
| $K(r)$    | 64.7                      | $C_3H_8(k)$    | 269.9                     |
| $Cs(r)$   | 85.2                      | $C_4H_{10}(k)$ | 310.0                     |

## Nhiệt độ tăng làm tăng entropy, ngược lại áp suất tăng làm giảm entropy

- $S_{298}^0 \text{H}_2\text{O (lỏng)} < S_{350}^0 \text{H}_2\text{O (lỏng)}$
- $S_{400} \text{H}_2\text{O (khí, 3 atm)} < S_{400} \text{H}_2\text{O (khí, 1 atm)}$

cuu duong than cong . com



## Phản ứng hoá học



# Định luật Nernst (nguyên lý III)

Ở **không độ tuyệt đối (0K)** mọi đơn chất cũng như mọi hợp chất ở dạng **tinh thể hoàn hảo** đều có **entropy bằng không**.

$$W=1 \rightarrow S_0=0$$

cuu duong than cong . com

**Biến thiên Entropy ( $\Delta S_0$ )** trong các quá trình biến đổi các chất ở **dạng tinh thể hoàn hảo** đều bằng **không ở 0K**.

**Ví dụ:** ở 0K phản ứng  $C(gr) + O_2(r) = CO_2(r)$   $\Delta S_0=0$

## 2. Sự biến thiên entropi trong các quá trình

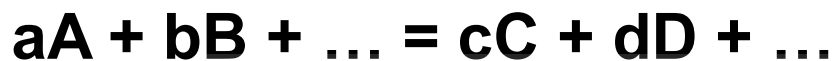
$$\Delta S = S_C - S_d = R \ln \frac{\text{độ hỗn loạn ở trạng thái cuối}}{\text{độ hỗn loạn ở trạng thái đầu}}$$

- Các quá trình thuận nghịch: Tính trực tiếp từ NL II NĐH:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad (\text{chú ý dấu})$$

- Các quá trình bất thuận nghịch:  $\Delta S = S_2 - S_1$

**Áp dụng:** Cho phản ứng tổng quát:



$$\Delta S_{T(\text{pu})} = \sum S_{T(\text{sp})} - \sum S_{T(\text{cd})}$$

**\*Chú ý: nhân hệ số tỷ lượng**

**VD: Tính  $\Delta S$  của quá trình nóng chảy và đông đặc 1 mol nước ở  $0^\circ\text{C}$ , biết nhiệt nóng chảy của nước đá là**

$$\Delta H_{\text{nc}}^0 = 6007 \text{ J / mol}$$

cuu duong than cong . com

cuu duong than cong . com

# Ví dụ

$$\begin{array}{rclcl}
 & \text{C}_{(\text{gr})} & + & \text{CO}_{2(\text{k})} & = & 2\text{CO}_{(\text{k})} & \text{Tính:} & \Delta S_{298}^0, \Delta S_{1500}^0 \\
 S_{298}^0 & 5.74 & & 213.68 & & & & 197.54 \text{ (J/mol.K)} \\
 S_{1500}^0 & 33.44 & & 291.76 & & & & 248.71 \text{ (J/mol.K)}
 \end{array}$$

cuu duong than cong . com

cuu duong than cong . com

Khi nhiệt độ tăng,  $\Delta S$  của phản ứng thay đổi không đáng kể. Do đó, nếu khoảng nhiệt độ thay đổi không quá lớn, một cách gần đúng, có thể sử dụng trực tiếp entropi tiêu chuẩn của các chất :  $\Delta S^0_T \approx \Delta S^0_{298}$

## 2. Sự biến thiên entropi trong các quá trình

- Các quá trình dẫn nở đẳng nhiệt thuận nghịch của khí lý tưởng:*

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{W_2}{W_1}$$

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{p_1}{p_2}$$

**VD: Tính  $\Delta S$  của quá trình dẫn nở đẳng nhiệt thuận nghịch 5 mol khí Ar ở 25°C từ áp suất 10 atm đến 1 atm.**

=>

# Sự phụ thuộc của S vào nhiệt độ

- QT đẳng tích  $V = \text{const}$

$$\Delta S = \frac{Q_V}{T} = \frac{\Delta U}{T}$$

- QT đẳng áp  $P = \text{const}$

$$\Delta S = \frac{Q_P}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

$$\delta Q_p = dH = C_p dT$$

Ta có

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_p d \ln T$$

$$\Delta S_{T_2} = \Delta S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p d \ln T \Rightarrow S_{T_2} = S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_p d \ln T$$

$$C_p \approx \text{const} \Rightarrow \Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Với khoảng nhiệt độ nhỏ, xem như  $C_p$  ko phụ thuộc nhiệt độ

- Tương tự với quá trình đẳng tích:

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

## II. BIẾN THIÊN NĂNG LƯỢNG TỰ DO GIBBS, THƯỚC ĐO CHIỀU HƯỚNG CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HÓA HỌC

1. Các yếu tố entanpi, entropi và chiều hướng diễn ra của các quá trình hóa học
2. Biến thiên năng lượng tự do Gibbs và chiều diễn ra của một quá trình hóa học
3. Tác động của nhiệt độ lên chiều hướng diễn ra của các quá trình hóa học
4. Biến thiên năng lượng tự do chuẩn của chất và của quá trình hóa học

# 1. Các yếu tố $\Delta H$ , $\Delta S$ và chiều diễn ra của các qt hóa học

Có 2 yếu tố tác động lên chiều diễn ra các quá trình:  $\Delta H$ ,  $\Delta S$

- Trong điều kiện bình thường quá trình tự diễn ra khi  $\Delta H < 0$
- Trong **hệ cô lập**, quá trình tự diễn ra khi  **$\Delta S > 0$** .

Chúng tác động đồng thời lên hệ, nhưng ngược nhau.

- $\Delta H < 0$ : nguyên tử  $\rightarrow$  phân tử  $\Rightarrow n \downarrow \Rightarrow$  độ hỗn loạn  $\downarrow \Rightarrow \Delta S < 0$
- $\Delta S > 0$  khi hệ +E để phá vỡ các lk  $\Rightarrow \Delta H > 0$

$\rightarrow$  *Chiều hướng của quá trình sẽ được quyết định bởi yếu tố nào chiếm ưu thế hơn.*

Đặt  $G(H,S)$  :  $G = H - TS$

$G$  - Thế đẳng nhiệt đẳng áp, năng lượng tự do Gibbs

- Biến thiên thế đẳng áp

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{pt cơ bản của nhiệt động}$$

Đơn vị đo: kJ/mol

## 2. Biến thiên năng lượng tự do và chiều diễn ra của các quá trình hóa học

- $\Delta G < 0$ : qt tự xảy ra; pư xảy ra theo chiều thuận
- $\Delta G > 0$ : qt không tự xảy ra; pư xảy ra theo chiều nghịch
- $\Delta G = 0$ : quá trình đạt trạng thái cân bằng

cuu duong than cong . com

### 3. Tác động của các yếu tố lên chiều hướng diễn ra của các quá trình hóa học

Khi  $T, p = \text{const}$  phản ứng sẽ tự xảy ra khi:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

| $\Delta H$ | $\Delta S$ | $\Delta G$ | Khả năng phản ứng       |
|------------|------------|------------|-------------------------|
| -          | +          | -          | Tự xảy ra ở mọi T       |
| +          | -          | +          | Không tự xảy ra ở mọi T |
| -          | -          | +/-        | Tự xảy ra ở T thấp      |
| +          | +          | +/-        | Tự xảy ra ở T cao       |

## 4. Biến thiên năng lượng tự do chuẩn của chất và của quá trình hóa học

- a. Biến thiên năng lượng tự do chuẩn của chất
- b. Biến thiên năng lượng tự do chuẩn của các quá trình hóa học
- c. Thế đẳng áp tiêu chuẩn và chiều diễn ra của các quá trình hóa học

# a. Biến thiên năng lượng tự do chuẩn của chất

- ✓ Lượng chất: 1 mol
- ✓ Áp suất: 1 atm
- ✓ Các chất ở dạng định hình bền

Ký hiệu  $\Delta G_{298}^0$

➤ Đơn vị đo: kJ/mol

**Thế đẳng áp tạo thành tiêu chuẩn  $(\Delta G_{298}^0)_{tt}$**

➤ là biến thiên thế đẳng áp của phản ứng tạo thành 1 mol chất.

**Qui ước:** Thế đẳng áp tạo thành tiêu chuẩn  $(\Delta G_{298}^0)_{tt}$  của các đơn chất bền được bằng 0

## b. $\Delta G^0$ của các quá trình hóa học

- Theo định luật Hess:  $\Delta G_T^0 = \sum \Delta G_{T,tt(sp)}^0 - \sum \Delta G_{T,tt(cd)}^0$
- Theo phương trình:  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$
- Theo hằng số cân bằng:  $\Delta G^0 = -RT\ln K$
- Theo sức điện động của nguyên tố Ganvanic:

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

# Ví dụ



$$\Delta H_{298}^0 \text{ (kJ/mol)} \quad -1205.93 \quad -634.94 \quad -392.92$$

$$S_{298}^0 \text{ (J/mol.K)} \quad 92.63 \quad 39.71 \quad 213.31$$

cuu duong than cong . com

## c. Thế đẳng áp tiêu chuẩn và chiều diễn ra của các quá trình hóa học

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left( \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right)_\tau$$

Trên thực tế:

$$-40\text{kJ} < RT \ln \left( \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right)_\tau < +40\text{kJ}$$

- $\Delta G^0 < -40 \text{ kJ} \rightarrow \Delta G < 0$  → phản ứng xảy ra **hoàn toàn** theo **chiều thuận**
- $\Delta G^0 > +40 \text{ kJ} \rightarrow \Delta G > 0$  → phản ứng xảy ra **hoàn toàn** theo **chiều nghịch**
- $-40 \text{ kJ} < \Delta G^0 < +40 \text{ kJ} \rightarrow \Delta G \approx 0 \rightarrow$  phản ứng là **thuận nghịch**