

**CH NG 3:**

**NHI T NG HÓA H C**

# N i dung

1. Các khái ni m c b n
2. Nguyên lý 1 c a N LH và hi u ng  
nhi t c a quá trình HH
3. Nguyên lý th 2 c a N LH và chi u  
quá trình HH

# 1. Các khái niệm cơ bản

## ít nghiên cứu

❖ Nhiệt động lực học là khoa học nghiên cứu các quy luật biến hóa từ dạng này sang dạng khác. Các khái niệm nhiệt động lực học là 2 nguyên lý nhiệt động lực học

❖ Nhiệt động lực học hóa học là khoa học nghiên cứu các quy luật biến đổi qua liên kết hóa học và các dạng năng lượng khác trong các quá trình hóa học.

❖ H (nhiệt độ) là phần (trong phạm vi hóa học) đang  
c kh o sát v ph ãng đi n trao ãi n ãng l ãng và v t  
ch t.

Phần còn lại xung quanh là môi trường ngoài vì vì  
h .

➤ H h

➤ H kín

➤ H cô lập



- **Hồng th** là h có các tính chất lý hoá học giống nhau mà i i m c a h nghĩa là không có sự phân chia thành những phần có tính chất hoá lý khác nhau
- **H d th** là h có bề mặt phân chia thành những phần có tính chất hoá lý khác nhau
- **H cân bằng** là h có nhiệt độ, áp suất, thành phần giống nhau mà i i m c a h và không thay đổi theo thời gian

- **Trạng thái của hệ** là toàn bộ các tính chất lý, hoá của hệ.
- **Thông số trạng thái:** Trạng thái của hệ được xác định bằng các thông số nhiệt động là: nhiệt độ  $T$ , áp suất  $P$ , thể tích  $V$ , năng lượng  $C...$

- **Quá trình** là sự biến đổi xảy ra trong hệ nhiệt động vật lý thay đổi ít nhất 1 thông số trạng thái
- ✓ Quá trình xảy ra áp suất không đổi ( $P = \text{hằng số}$ ) gọi là quá trình ***ng áp***
- ✓ thể tích không đổi gọi là quá trình ***ng tích***
- ✓ nhiệt độ không đổi gọi là quá trình ***ng nhiệt***
- **Quá trình thuận nghịch**
- **Quá trình không thuận nghịch**



# Nhiệt & Công

## ❖ Nhiệt

Nhiệt lượng  $Q$  cần dùng để làm nóng  $m$  (g) hóa chất từ nhiệt độ  $T_1$  lên  $T_2$

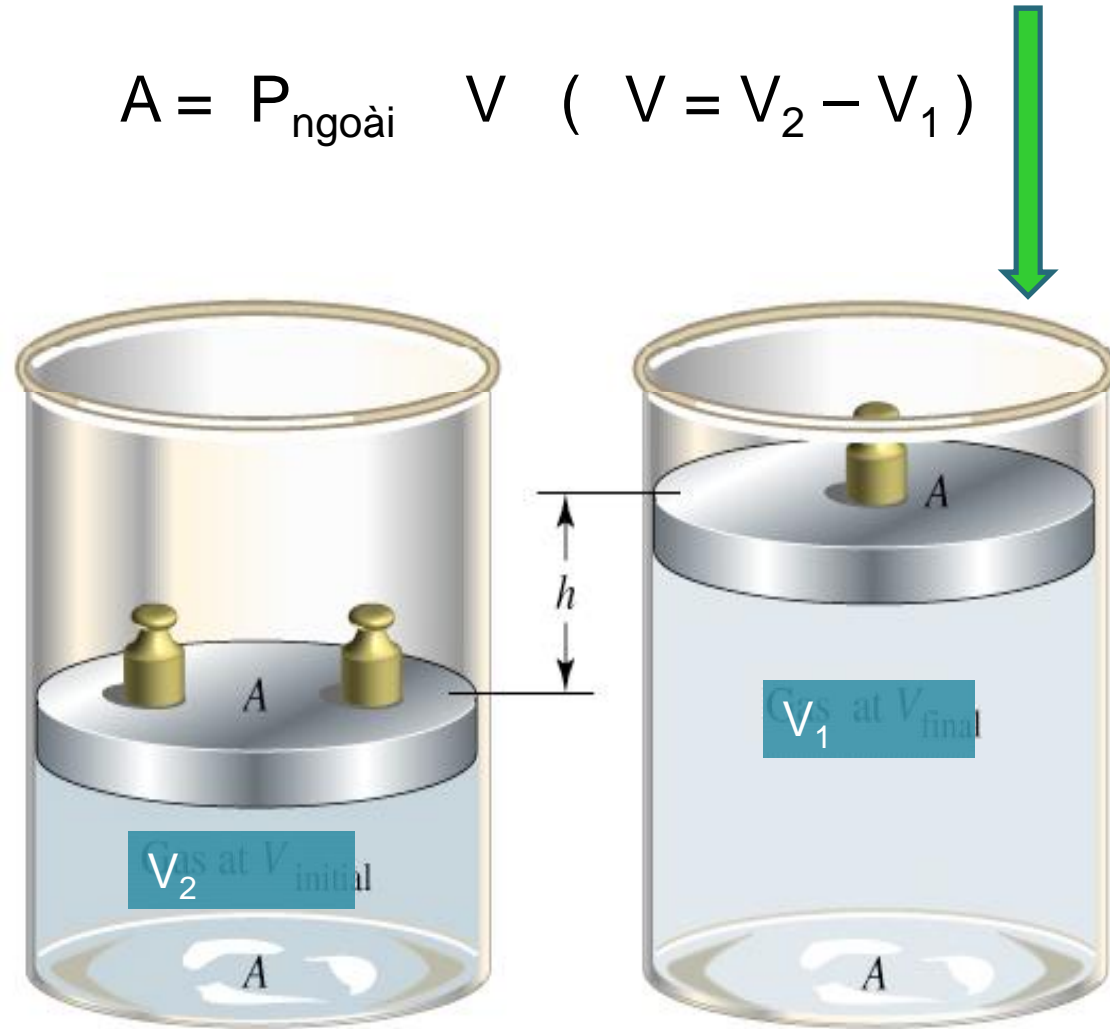
$$Q = m C (T_2 - T_1)$$

$C$ : nhiệt dung riêng

## ❖ Công

Công thay i th tích

$$A = P_{\text{ngoài}} V \quad ( V = V_2 - V_1 )$$

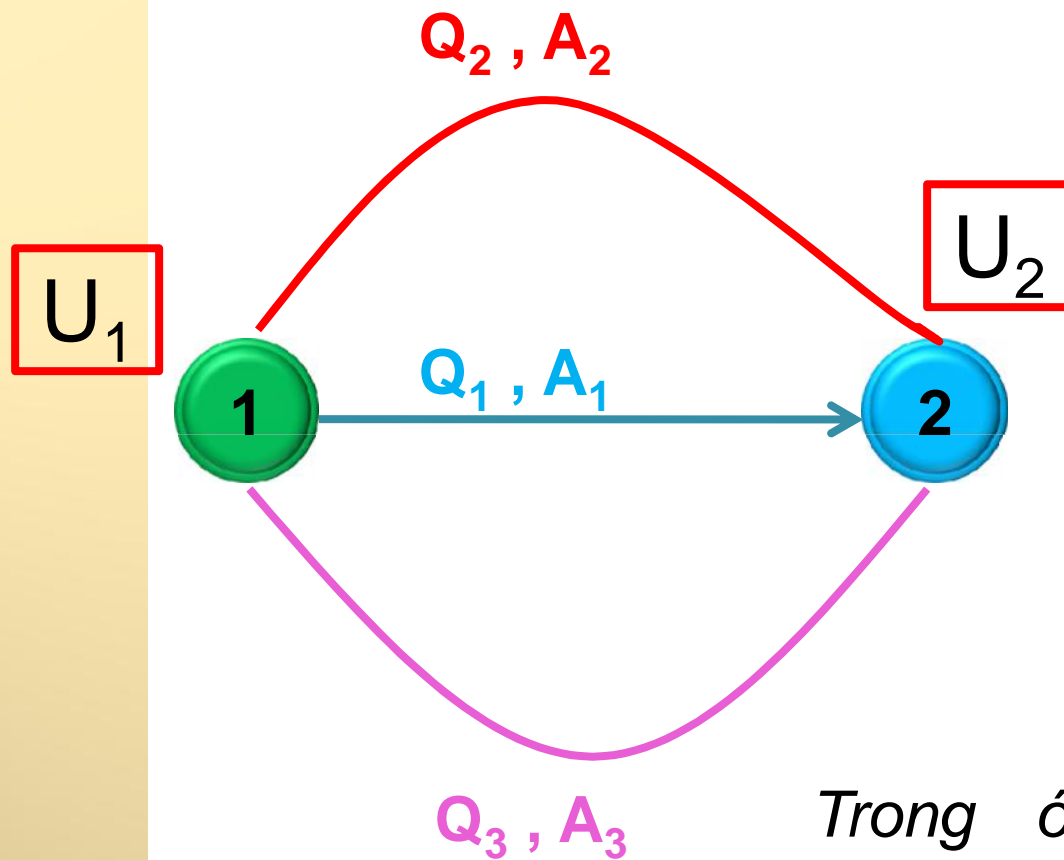


## ❖ Quy c v d u

N u h t a nhi t	$Q < 0$
N u h thu nhi t	$Q > 0$
N u h nh n công	$A < 0$
N u h sinh công	$A > 0$

## 2. Nguyên lý 1 N L H & Hi u ng nhi t c a các quá trình hóa h c

# Nguyên lý 1 N LH



$$U = Q - A$$

Trong đó:  $U = U_2 - U_1$  là biến thiên nội năng.

# Nhiệt động tích & Nhiệt động áp

Nguyên lý 1

$$\Delta U = Q - A = Q - P_{ngoài} \Delta V$$

➤ Nếu quá trình là đẳng tích

$$V = 0 \longrightarrow A = 0$$



$$\Delta U = Q_v$$

➤ Nếu quá trình là ng áp

$$P_{\text{ngoài}} = P_{\text{khí}} = P$$

$$\Delta U = Q - A \Rightarrow Q = \Delta U + A$$

$$\rightarrow Q_P = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1)$$

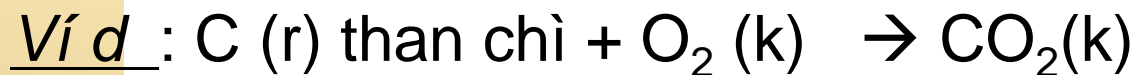
$$\rightarrow Q_P = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

$H = U + PV$  : hàm năng lượng *enthalpi*

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

# Hiệu ứng nhiệt của các quá trình hoá học (Nhiệt hóa học)

a. **Nhiệt tạo thành** (sinh nhiệt) của một hợp chất là **hiệu ứng nhiệt của phản ứng tạo thành 1 mol chất** ở các trạng thái bền vững nhất trong những điều kiện đã cho về áp suất và nhiệt độ.



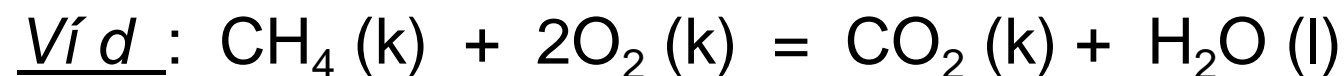
$$H_{\text{tt}}^0 (\text{CO}_2, \text{k}) = - 393,51 \text{ kJ/mol} \quad (H_{\text{f}}^0)$$

**Nhiệt tạo thành tiêu chuẩn của các chất bền vững 0:  $\Delta H_{298}^0 = 0$ .**



**b. Nhiệt phân hợp chất là hiện tượng nhiệt phân hủy 1 mol chất đó thành các chất bền vững hơn tiêu chuẩn**

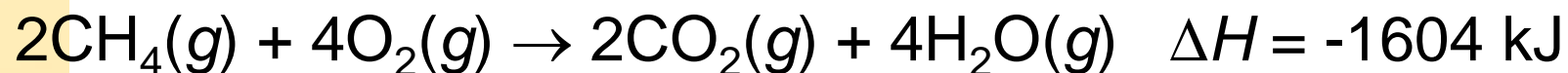
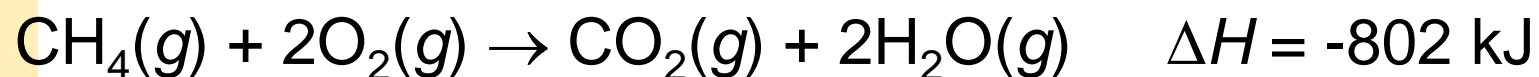
**c. Nhiệt độ cháy** của một chất là hiệu ứng nhiệt của phản ứng cháy 1 mol chất đó bằng oxy thành các oxit bền.



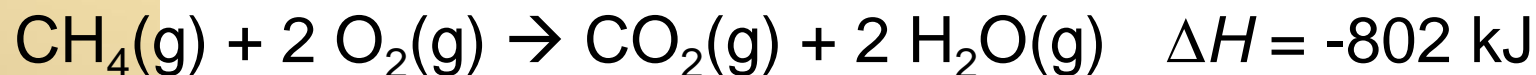
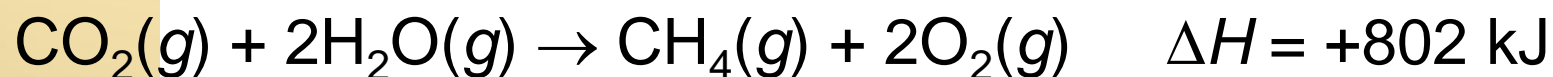
$$H^0_c (\text{CH}_4, \text{k}) = - 212,7 \text{ kcal/mol}$$

# Entanpi c a ph n ng

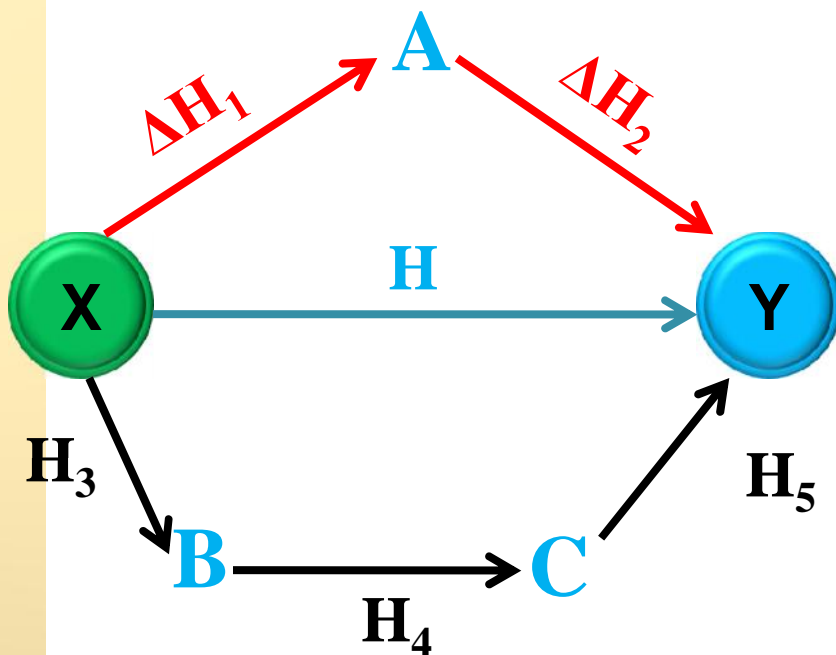
1. Entanpi t l v i h s h p th c ph ng trnh



2. Khi i chi u ph n ng th c ng i d u c a entanpi:



# nh luật Hess và h qu



Theo nh luật Hess

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

**H qu 1**: Hi u ng nhi t c a m t ph n ng b ng t ng nhi t t o thành (sinh nhi t) c a các s n ph m tr t ng nhi t t o thành c a tác ch t (có k các h s ph n ng c a tác ch t)

$$H^0_{298} = H^0_{tt}(\text{s n ph m}) - H^0_{tt}(\text{tác ch t})$$

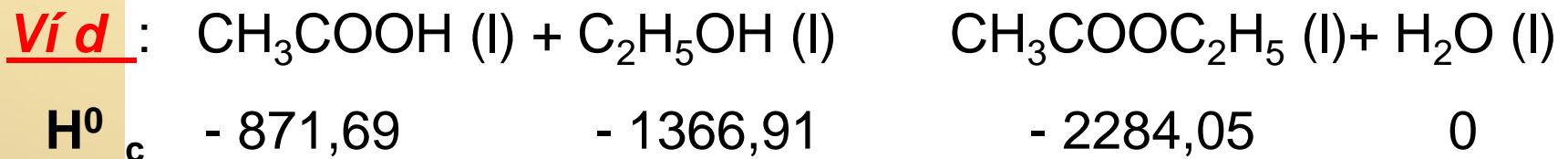
**Ví d**: Cho ph n ng



Tính sinh nhi t mol tiêu chu n c a  $PCl_5(r)$ , bi t sinh nhi t mol tiêu chu n c a  $PCl_3(r)$  là  $-607,2 \text{ kJ/mol}$

**H qu 2**: Hi u ng nhi t c a m t ph n ng b ng t ng  
 nhi t t cháy c a các tác ch t tr t ng nhi t t cháy  
 c a các s n ph m (*có k các h s ph n ng c a tác  
 ch t*)

$$H^0_{298} = H^0_c (tc) - H^0_c (sp)$$

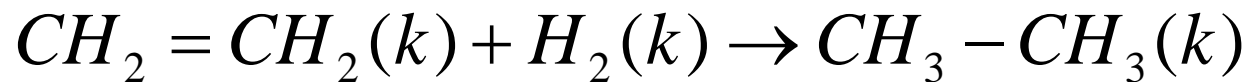


$$H^0_{298} = - 871,69 - 1366,91 + 2284,05 = + 45,45 \text{ kJ}$$

**H qu 3**: Hi u ng nhi t c a ph n ng b ng t ng n ng  
 l ng các liên k t b t tr\_ t ng n ng l ng liên k t  
 c ráp. (có k các h s ph n ng c a tác ch t)

$$H^0_{298} = E(\text{t}) - E(\text{ráp})$$

**Ví d**: Tính hi u ng nhi t c a ph n ng:

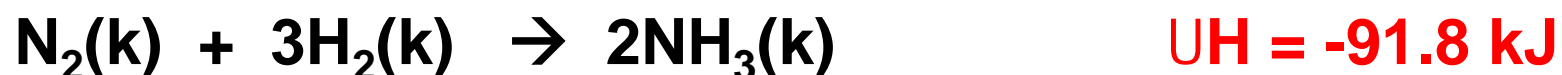
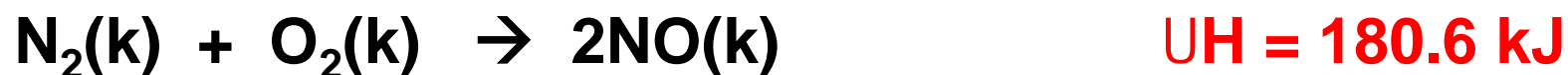


$$\Delta H^0_{298} = 4E_{C-H} + E_{C=C} + E_{H-H} - (6E_{C-H} + E_{C-C})$$

**Ví dụ** : Xác định nhiệt phản ứng cho phản ứng sau:



Sử dụng hình phản ứng sau





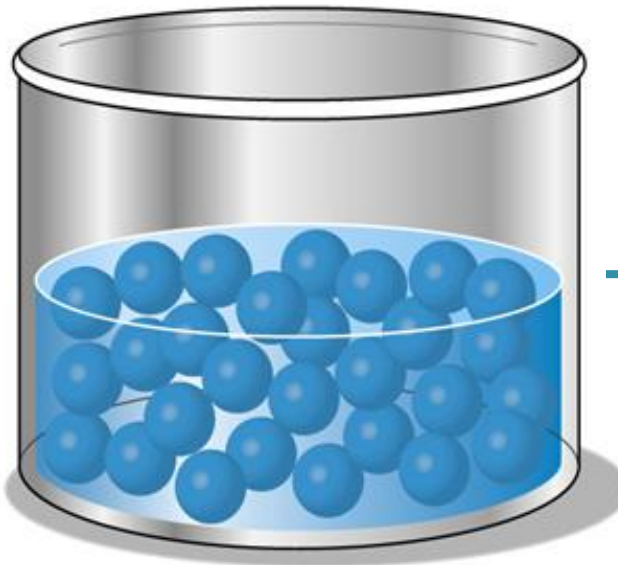
### 3. Nguyên lý 2 của N LH và chiều quá trình HH

Tăng xáo trộn, mất trật tự

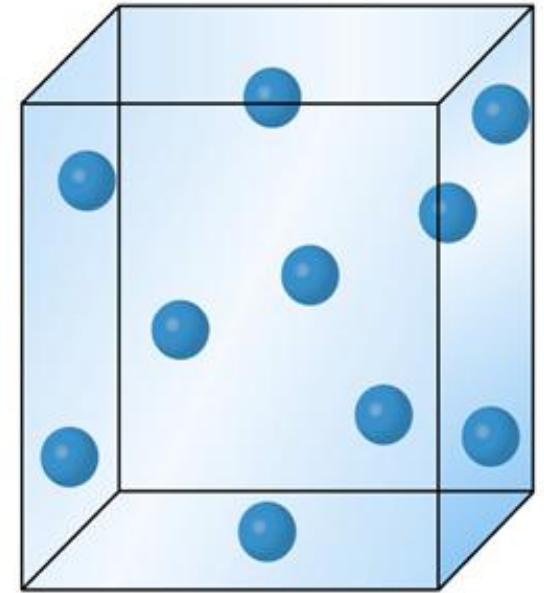
Tăng entropi S



$S > 0$



$S > 0$



Rắn

Lỏng

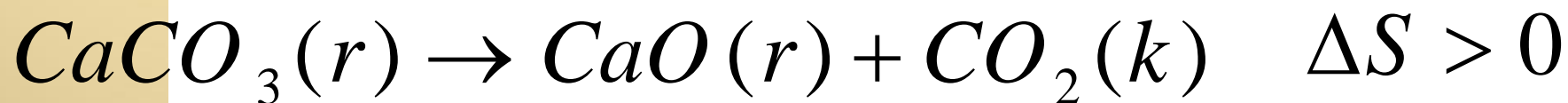
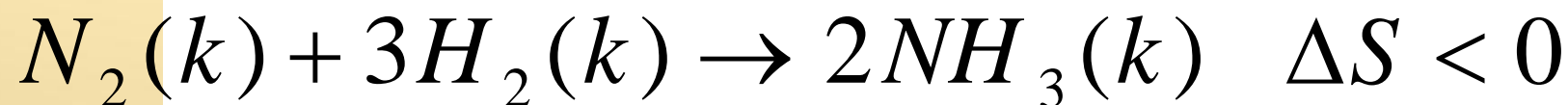
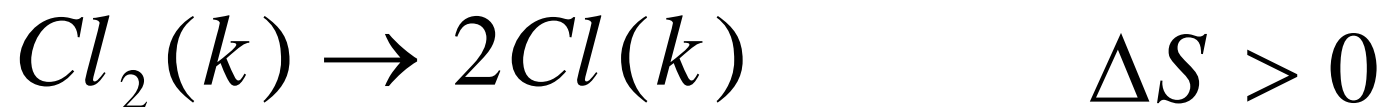
Khí

# Entropi S

- ❖ Entropi là đại lượng đặc trưng cho mức độ hỗn loạn của hệ
- ❖ Nó biểu thị mức độ hỗn loạn, mất trật tự của các phân tử (nguyên tử) trong hệ đang xét.

$$\Delta S_{hệ} \geq \frac{Q}{T}$$

- Trong quá trình thuận nghịch  $\Delta S_{hệ} = \frac{Q}{T}$
- Trong quá trình không thuận nghịch  $\Delta S_{hệ} > \frac{Q}{T}$

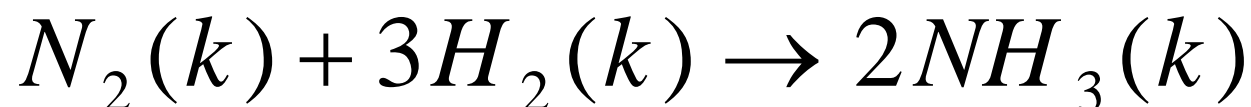


## Biến thiên Entropi của phản ứng hóa học

$$\Delta S^{\circ} = \sum S^{\circ} (\text{sản phẩm}) - \sum S^{\circ} (\text{tác chất})$$

(có k các hệ số phản ứng của các chất)

**Ví dụ** : Tính biến thiên Entropi tiêu chuẩn của phản ứng:



$S_{298}^{\circ} (J / mol.K)$	192	131	193
-------------------------------	-----	-----	-----

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 2S_{298}^{\circ} (NH_3) - S_{298}^{\circ} (N_2) - 3S_{298}^{\circ} (H_2) = -199(J / K)$$

# K t h p nguyên lý 1 & 2 N HH : *CHI U PH N NG*

Ph ng trình c b n c a N HH

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

G (kJ/mol): th ng nhi t, ng áp (N ng l ng t do Gibbs)

$G < 0$ : ph n ng x y ra t nhiên

$G > 0$ : ph n ng ch x y ra chi u  
ngh ch

$G = 0$ : ph n ng t cân b ng

Chỉ số tiêu chuẩn

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$$

Thăng áp tạo thành tiêu chuẩn của một chất (tinh khiết) là biến thiên thăng áp của phản ứng tạo thành một mol chất ở các nhiệt độ tiêu chuẩn.

Kí hiệu  $G_{tt298}^0$

Đối với chất thì  $G_{tt298}^0$  quy định bằng 0

## Tính biến thiên thế năng áp trong phản ứng hóa học

$$\Delta G^{\circ}_{p\ddot{o}} = \sum \Delta G^{\circ}_{tt} (\text{sp}) - \sum \Delta G^{\circ}_{tt} (\text{tác chất})$$



Tính  $\Delta G^{\circ}_p$ , cho các giá trị sau

$$\Delta G^{\circ}_{tt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})) = -175 \text{ kJ/mol}$$

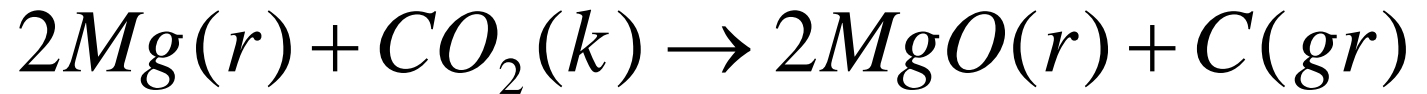
$$\Delta G^{\circ}_{tt}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})) = 68 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^{\circ}_{tt}(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -237 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^{\circ}_p = -175 - 68 + 237 = -6 \text{ (kJ/mol)}$$



**Ví dụ** : Tính biến thiên thế năng áp tiêu chuẩn của phản ứng sau:



$\Delta H_{tt298}^0 (kJ/mol)$	0	-393,5	-601,8	0
$S_{298}^0 (J/mol.K)$	32,5	213,6	26,78	5,69

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$$

$$\Delta H_{298}^0 = 2(-601,8) - 1(-393,5) = -810,1kJ$$

$$\Delta S_{298}^0 = 2(26,78) + 5,69 - 2(32,5) - 213,6 = -219,35J$$

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 = -810,1 - 298(-219,35 \cdot 10^{-3}) = -744,7kJ$$