

# CHƯƠNG 3: NHIỆT ĐỘNG HỌC HÓA HỌC

# Nội dung

1. Các khái niệm cơ bản
2. Nguyên lý 1 của NĐLH và hiệu ứng nhiệt của quá trình HH
3. Nguyên lý thứ 2 của NĐLH và chiều hướng quá trình HH

# 1. Các khái niệm cơ bản

## Định nghĩa nghiên cứu

❖ Nhiệt động lực học là khoa học nghiên cứu các quy luật biến hóa từ dạng năng lượng này sang dạng năng lượng khác. Có 2 loại 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 lại giữa hóa năng và các dạng năng lượng khác trong các quá trình hóa học.

❖ Hồ (nhiệt độ ng ) là phần (trong phạm vi hóa học) đang được khảo sát về phần năng lượng trao đổi năng lượng và vật chất.

Phần còn lại xung quanh là môi trường ngoài đối với hồ.

➤ Hồ hồ

➤ Hồ kín

➤ Hồ cô lập

- **Hỗn hợp đồng nhất** là hỗn hợp có các tính chất lý hoá học giống nhau ở mọi điểm của hỗn hợp nghĩa là không có sự phân chia hỗn hợp thành những phần có tính chất hoá lý khác nhau
- **Hỗn hợp dị thể** là hỗn hợp có bề mặt phân chia thành những phần có tính chất hoá lý khác nhau
- **Hỗn hợp cân bằng** là hỗn hợp có nhiệt độ, áp suất, thành phần giống nhau ở mọi điểm của hỗn hợp 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  $C...$
- **Hàm trạng thái** là đại lượng nhiệt động có giá trị chỉ phụ thuộc vào các thông số trạng thái của hệ mà không phụ thuộc vào cách biến đổi của hệ

- **Quá trình** là s<sub>h</sub> biến đổi xảy ra  $\square$  trong h<sub>h</sub> g<sub>h</sub> n liên v<sub>h</sub> i s<sub>h</sub> thay đổi ít nh<sub>h</sub> t 1 thông s<sub>h</sub> trạng thái
- ✓ Quá trình xảy ra  $\square$  áp suất không đổi ( $P = \text{hằng số}$ ) gọi là quá trình **đ<sub>h</sub>ng áp**
- ✓  $\square$  thể tích không đổi gọi là quá trình **đ<sub>h</sub>ng tích**
- ✓  $\square$  nhiệt độ không đổi gọi là quá trình **đ<sub>h</sub>ng nhiệt...**
- **Quá trình thuận nghịch**
- **Quá trình không thuận nghịch**

# Nhiệt & Công

## ❖ Nhiệt

Nhiệt lượng  $Q$  cần dùng để đem  $m$  (g) hóa chất từ lên mức nhiệt độ  $T_1$  đến  $T_2$

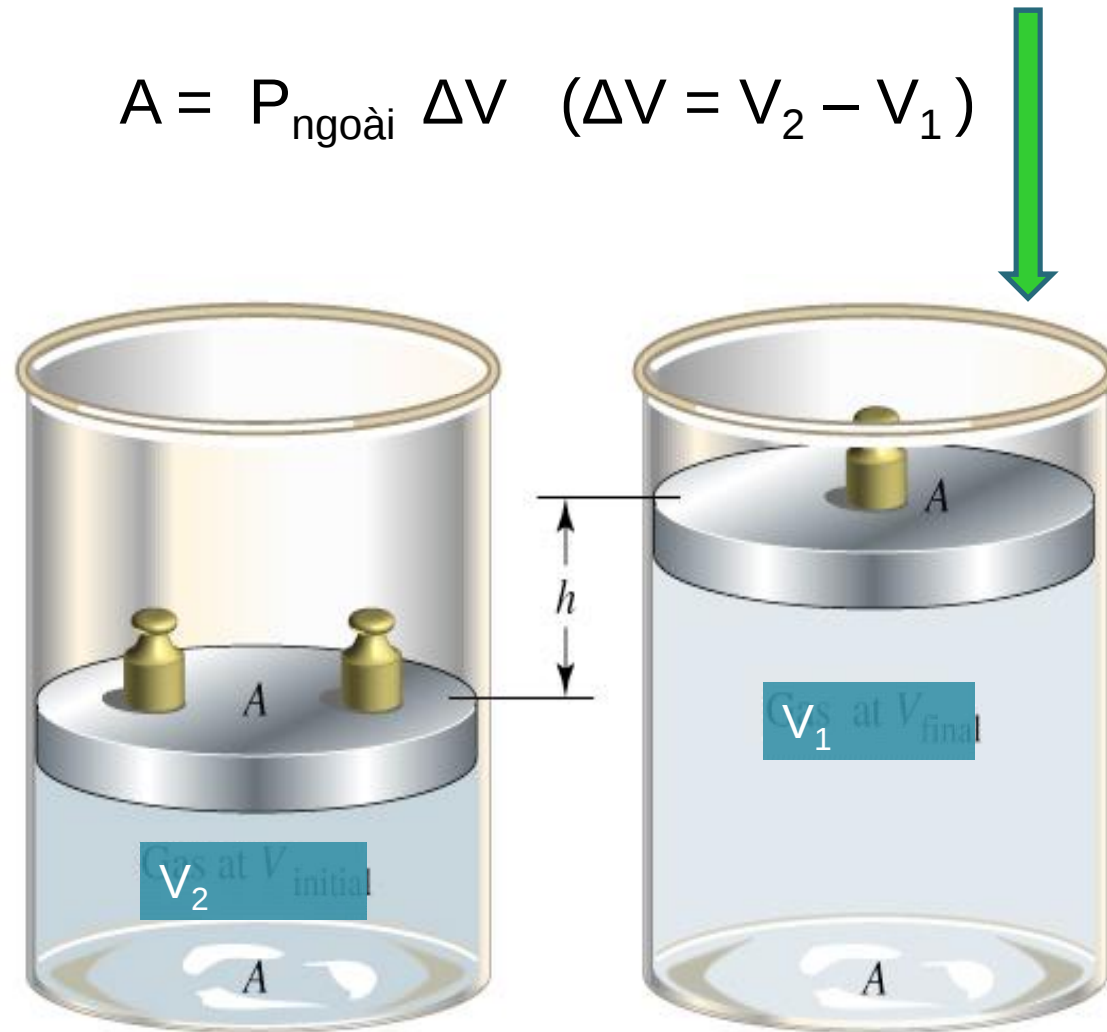
$$Q = m C (T_2 - T_1)$$

$C$ : nhiệt dung riêng

## ❖ Công

Công thay đổi thể tích

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

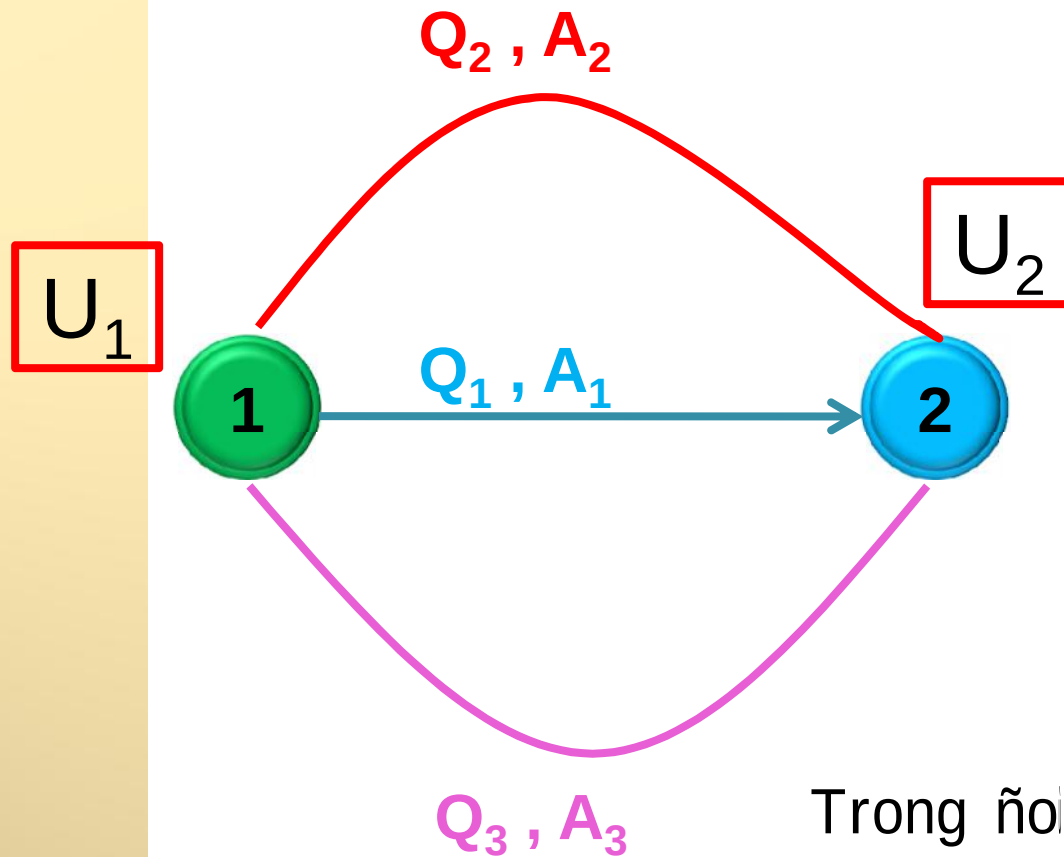


## ❖ Quy tắc dấu

| Nếu hệ tỏa nhiệt | $Q < 0$ |
|------------------|---------|
| Nếu hệ thu nhiệt | $Q > 0$ |
| Nếu hệ nhận công | $A < 0$ |
| Nếu hệ sinh công | $A > 0$ |

## 2. Nguyên lý 1 NĐLH & Hiệu ứng nhiệt của các quá trình hóa học

# Nguyên lý 1 NĐLH



$$\Delta U = Q - A$$

Trong đó:  $\Delta U = U_2 - U_1$  là biến thiên nội năng của hệ.

# Nhiệt động tích & Nhiệt động áp

Nguyên lý 1

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

➤ Nếu quá trình là đẳng tích

$$\Delta V = 0 \quad \longrightarrow \quad A = 0$$



$$\Delta U = Q_v$$

➤ Nếu quá trình là đẳng áp

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

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

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

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

**Định nghĩa  $H = U + PV$  : hàm năng lượng *enthalpy***

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

## 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 đó từ các nguyên chất ở trạng thái tự do bền vững nhất trong những điều kiện đã cho về áp suất và nhiệt độ

Ví dụ:  $\text{C (r) than chì} + \text{O}_2 (\text{k}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{k})$

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

Nhiệt tạo thành chuẩn của nguyên chất bằng 0:  $\Delta H_{298}^0 = 0$ .

b. **Nhiệt phân hủy** của một hợp chất là hiệu ứng nhiệt của phản ứng phân hủy 1 mol chất đó thành các đơn chất.



$$\Delta H^0_{\text{ph}} (\text{H}_2\text{O, l}) = + 285,84 \text{ kJ/mol}$$

c. Nhiệt đốt cháy là hiệu ứng nhiệt của phản ứng đốt cháy 1 mol chất bằng oxy để tạo thành sản phẩm cháy ở áp suất không đổi.

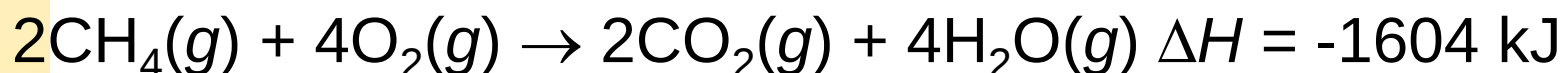
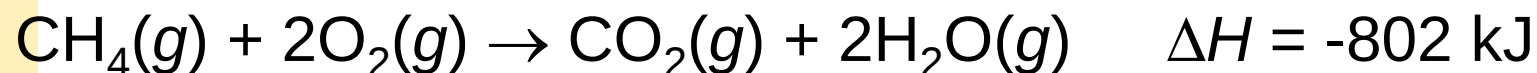


$$\Delta H^0_{\text{đc}} (\text{CH}_4, \text{k}) = - 212,7 \text{ kcal/mol}$$

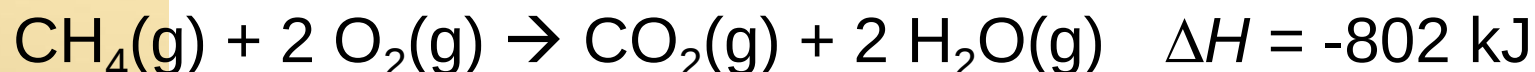
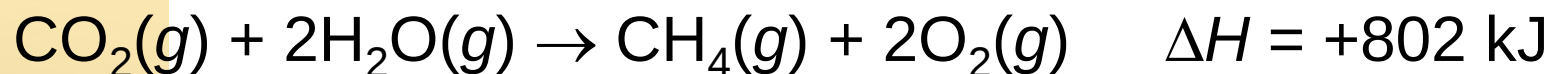
## Entanpi của phản ứng



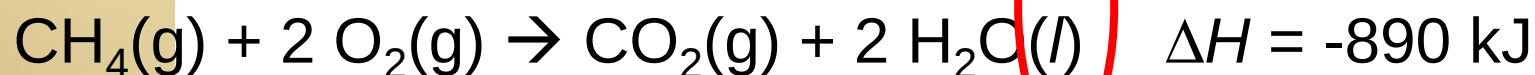
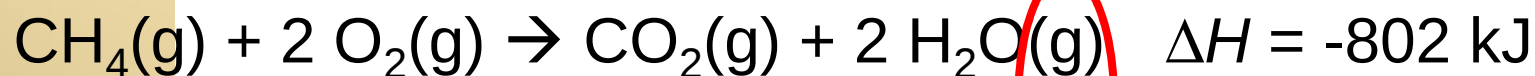
1. Entanpi tiêu hao trong quá trình đốt cháy hoàn toàn



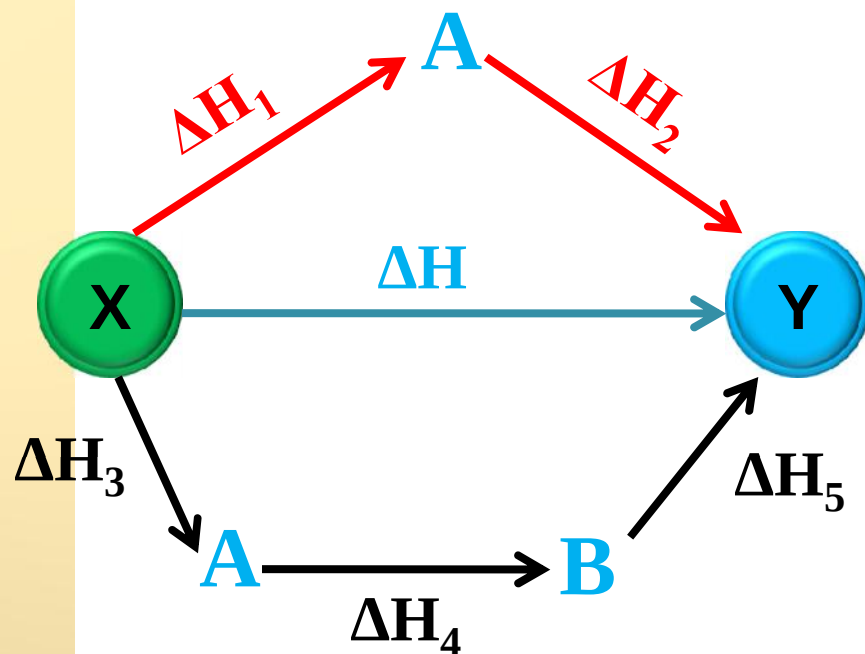
2. Khi đốt cháy hoàn toàn thì cũng đốt cháy của entanpi:



3. Entanpi phản ứng tạo thành



## Định luật Hess và h<sub>o</sub> quả



Theo định luật Hess

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

Hei qua 1: Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng bằng tổng nhiệt tạo thành (sinh nhiệt) của các sản phẩm trở tổng nhiệt tạo thành của các tác chất (*có k các h s ph n ng c a tác ch t*)

$$\Delta H_{298}^0 = \sum \Delta H_{tt}^0 (\text{sản phẩm}) - \sum \Delta H_{tt}^0 (\text{tác chất})$$

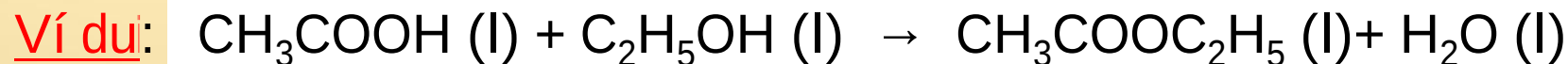
Ví dụ: Cho phản ứng



Tính sinh nhiệt mol tiêu chuẩn của  $PCl_5(r)$ , biết sinh nhiệt mol tiêu chuẩn của  $PCl_3(r)$  là  $-607,2 \text{ kJ/mol}$

He qua 2: Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng bằng tổng nhiệt  
 đốt cháy của các tác chất trở tổng nhiệt đốt cháy của các sản  
 phẩm (có thể các hợp chất phân tử nguyên chất)

$$\Delta H^0_{298} = \sum \Delta H^0_{\text{đc}} (\text{tc}) - \sum \Delta H^0_{\text{đc}} (\text{sp})$$



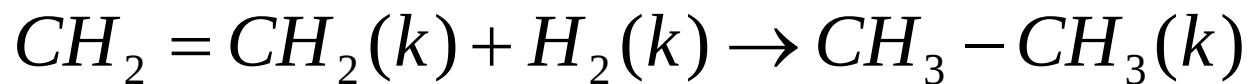
|                          |          |           |           |   |
|--------------------------|----------|-----------|-----------|---|
| $\Delta H^0_{\text{đc}}$ | - 871,69 | - 1366,91 | - 2284,05 | 0 |
|--------------------------|----------|-----------|-----------|---|

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

**Hệ quả 3:** Hiệu ứng nhiệt của phản ứng bằng tổng năng lượng của các liên kết bị đứt trừ tổng năng lượng của các liên kết được ráp. (có thể các hệ số phản ứng của tác chất)

$$\Delta H_{298}^0 = \sum E(\text{đứt}) - \sum E(\text{ ráp})$$

**Ví dụ:** Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng:

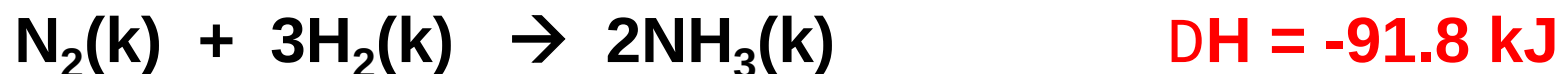
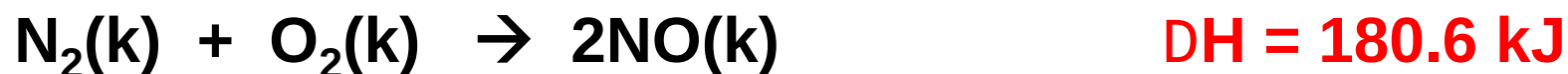


$$\Delta H_{298}^0 = 4E_{\text{C-H}} + E_{\text{C=C}} + E_{\text{H-H}} - 6E_{\text{C-H}} + E_{\text{C-C}}$$

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



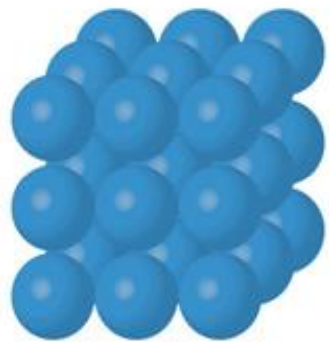
Sử dụng dữ liệu phản ứng sau



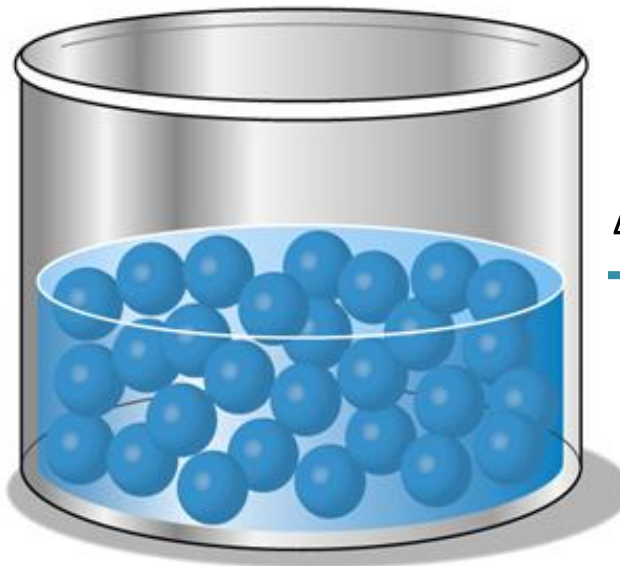
### 3. Nguyên lý 2 của NĐLH và chiều quá trình HH

Tăng độ xáo trộn, độ mất trật tự

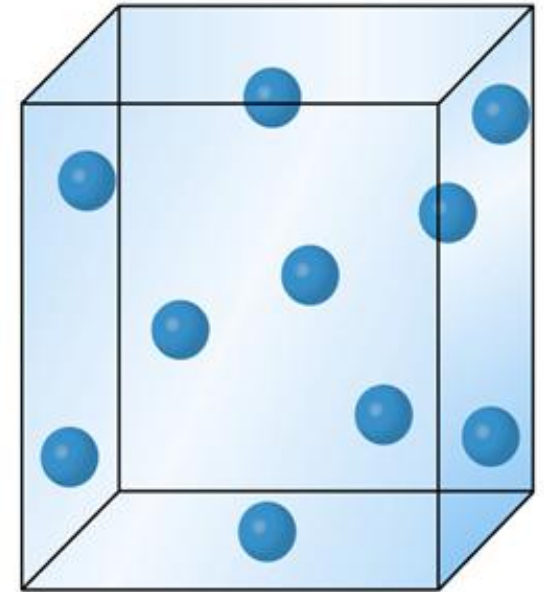
Độ tăng entropi  $S$



$\Delta S > 0$



$\Delta S > 0$



Rắn

Lỏng

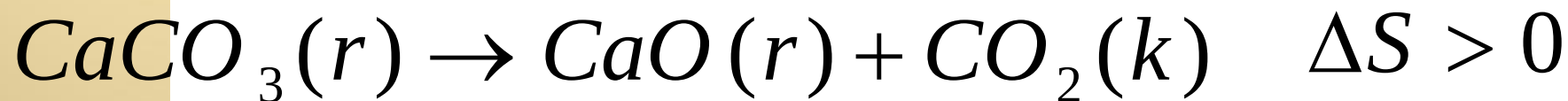
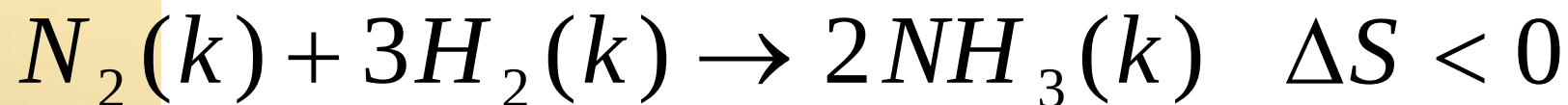
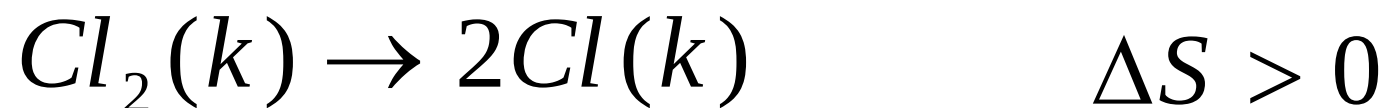
Khí

# Entropi S

- ❖ Entropi là đọ i lợ ợ ng đợ c trợ ng cho mợ i trợ ng thỏi cợ a hợ
- ❖ Nó biợ u diợ n đợ tợ do, xáo trợ n, mợ t trợ tợ cợ a các phân tợ (nguyên tợ ) trong hợ đợ ng xét.

$$\Delta S_{h\hat{e}} \geq \frac{Q}{T}$$

- Đợ i vợ i hợ biợ n đợ i thuợ n nghợ ch  $\Delta S_{h\hat{e}} = \frac{Q}{T}$
- Đợ i vợ i hợ biợ n đợ i khô ng thuợ n nghợ ch  $\Delta S_{h\hat{e}} > \frac{Q}{T}$



## Biến thiên Entropi của phản ứng hóa học

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

(có các hệ số phản ứng của tác chất)

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



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

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

# Kết hợp nguyên lý 1 & 2 NĐHH : *CHI PHÍ NÀNG*

Phân tích quá trình có thể dựa vào NĐHH

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

$\Delta G$  (kJ/mol): thước đo nhiệt, động áp (Năng lượng tự do Gibbs)

$\Delta G < 0$ : phản ứng xảy ra tự nhiên

$\Delta G > 0$ : phản ứng không xảy ra chi phí  
nghịch

$\Delta G = 0$ : phản ứng đạt cân bằng

điều kiện tiêu chuẩn

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

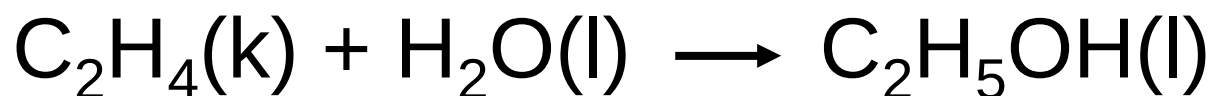
Thế năng áp tạo thành tiêu chuẩn của một chất (tính khi t) là thế biến thiên thế năng áp của phản ứng tạo thành một mol chất đó từ các chất ban đầu điều kiện tiêu chuẩn.

Kí hiệu  $\Delta G_{tt298}^0$

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

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

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



Tính  $\Delta G^{\circ}_{p\ddot{o}}$ , cho các giá trị sau

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

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

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

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

**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 |

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

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

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

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