

## **PHẦN I: NHIỆT ĐỘNG HOÁ HỌC**

Muốn xét một phản ứng hoá học có thực hiện được hay không cần biết:

- Ở điều kiện nào thì phản ứng đó xảy ra và xảy ra đến mức độ nào?
- Phản ứng xảy ra như thế nào? Nhanh hay chậm? Những yếu tố nào ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng?

Khi trả lời được được hai câu hỏi này, người ta có thể điều khiển được phản ứng, tìm được điều kiện tối ưu để thực hiện phản ứng, nhằm đạt hiệu quả cao nhất.

Câu hỏi thứ nhất là đối tượng của ***nhiệt động hoá học***, còn câu hỏi thứ hai là đối tượng của của ***động hoá học***.

***Nhiệt động học*** là bộ phận của vật lý học, nghiên cứu các hiện tượng cơ và nhiệt, còn ***nhiệt động hoá học*** là bộ phận của nhiệt động học nghiên cứu những quan hệ năng lượng trong các quá trình hoá học.

## CHƯƠNG I: ÁP DỤNG NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC VÀO HOÁ HỌC

### I. MỘT SỐ KHÁI NIỆM MỞ ĐẦU

#### 1. Khí lý tưởng:

- Chất khí được coi là lý tưởng khi mà khoảng cách giữa các phân tử khí xa nhau, có thể bỏ qua sự tương tác giữa chúng và coi thể tích riêng của các phân tử khí là không đáng kể (khí có áp suất thấp).
- Phương trình trạng thái của khí lý tưởng: nếu có  $n$  mol khí ở áp suất  $P$ , nhiệt độ  $T$

$$\text{và chiếm thể tích } V \text{ thì: } PV = nRT = \frac{m}{M} RT \quad (1.1)$$

trong đó:  $m$ - khối lượng của khí, g

$M$ : Khối lượng mol của khí, g

$T$  Nhiệt độ tuyệt đối, K ( $T = t^{\circ}\text{C} + 273$ )

$R$ : Hằng số khí lý tưởng, tùy theo đơn vị của  $P$  và  $V$  mà có giá trị khác nhau:

- Nếu  $P$  (atm),  $V(\text{dm}^3=1) \rightarrow R = 0,082 \text{ atm.l.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

- Nếu  $P$  ( $\text{Pa}=\text{N/m}^2$ ),  $V(\text{m}^3) \rightarrow R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$$1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 = 760 \text{ mmHg}$$

- Nếu trong bình có một hỗn hợp khí thì mỗi khí gây nên một áp suất gọi là *áp suất riêng phần* của khí đó và được kí hiệu là  $P_i$ . Tổng tất cả các áp suất riêng phần bằng áp suất chung  $P$  của hỗn hợp. Nếu gọi  $V$  là thể tích chung của hỗn hợp khí (bằng dung tích bình đựng thì phương trình khí lý tưởng có dạng:

$$P = \sum P_i = \frac{\sum n_i RT}{V} \quad (1.2)$$

$\sum n_i$  : Tổng số mol khí trong hỗn hợp.

áp suất riêng phần  $P_i$  của khí  $i$  trong hỗn hợp có thể tính:

$$P_i = n_i \frac{RT}{V} \text{ hoặc } P_i = N_i P \text{ với } N_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (1.3)$$

#### 2. Hệ và môi trường

- *Hệ*: Hệ là đối tượng cần nghiên cứu các tính chất nhiệt động học. Đi kèm với khái niệm hệ là khái niệm môi trường xung quanh, là toàn bộ phần còn lại của vũ trụ bao quanh hệ. Hệ được phân cách với môi trường xung quanh bằng một mặt thực hay tưởng tượng.

- Có 4 loại hệ:

- + Hệ cô lập: là hệ không trao đổi chất và năng lượng với môi trường
- + Hệ mở: là hệ trao đổi chất và năng lượng với môi trường.

- + Hệ kín là hệ chỉ trao đổi năng lượng với môi trường
- + Hệ không trao đổi nhiệt với môi trường được gọi là hệ đoạn nhiệt.

### **3. Quy ước về dấu trong quá trình trao đổi năng lượng**

Năng lượng trao đổi giữa hệ và môi trường có thể là công, nhiệt, năng lượng điện.....

- Hệ nhận năng lượng: dấu (+)
- Hệ nhường năng lượng dấu (-)

### **4. Trạng thái của hệ và các thông số trạng thái:**

- Trạng thái vĩ mô của một hệ được đặc trưng bằng những đại lượng xác định như:  $t^{\circ}\text{C}$ , P, V, C... Các thông số này có thể đo được, gọi là các thông số trạng thái.

ví dụ: giữa số mol khí n, nhiệt độ T và áp suất P của một hệ khí (giả sử là khí lý tưởng) có mối quan hệ chặt chẽ, được biểu diễn bằng phương trình trạng thái của khí lý tưởng  $PV=nRT$ .

- Có hai loại thông số trạng thái: dung độ và cường độ

+ Thông số trạng thái dung độ là những thông số trạng thái tỉ lệ với lượng chất, thí dụ thể tích, khối lượng.

+ Thông số trạng thái cường độ không tỉ lệ với lượng chất, ví dụ nhiệt độ áp suất, nồng độ, độ nhớt.

### **5. Trạng thái cân bằng của hệ**

Là trạng thái tại đó các thông số trạng thái của hệ không đổi theo thời gian. VD phản ứng thuận nghịch  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$  đạt trạng thái cân bằng khi nồng độ của 4 chất không biến đổi.

### **6. Biến đổi thuận nghịch và biến đổi bất thuận nghịch**

- Nếu hệ chuyển từ một trạng thái cân bằng này sang một trạng thái cân bằng khác vô cùng chậm qua liên tiếp các trạng thái cân bằng thì sự biến đổi được gọi là thuận nghịch. Đây là sự biến đổi lý tưởng không có trong thực tế.

- Khác với sự biến đổi thuận nghịch là sự biến đổi bất thuận nghịch. Đó là những biến đổi được tiến hành với vận tốc đáng kể. Những biến đổi xảy ra trong thực tế đều là bất thuận nghịch.

### **7. Hàm trạng thái**

- Một hàm  $F(P, V, T, \dots)$  được gọi là hàm trạng thái nếu giá trị của nó chỉ phụ thuộc vào các thông số trạng thái của hệ mà không phụ thuộc vào cách biến đổi của hệ.

- Ví dụ: n mol khí lý tưởng:

- + ở trạng thái 1 được đặc trưng bằng  $P_1V_1=nRT_1$
- + ở trạng thái 2 được đặc trưng bằng  $P_2V_2=nRT_2$

PV là một hàm trạng thái, nó không phụ thuộc vào cách biến đổi từ trạng thái 1 sang trạng thái 2.

**8. Công và nhiệt:** Là hai hình thức trao đổi năng lượng.

Công W (J, kJ)

Nhiệt Q (J, kJ)

Công và nhiệt nói chung không phải là những hàm trạng thái vì giá trị của chúng phụ thuộc vào cách biến đổi.

\* Công giãn nở ( công chuyển dịch)

$$\delta W = -P_{ngoài} dV = -P_n dV \quad (1.4)$$

→ W phụ thuộc vào P<sub>n</sub> ( vì hệ sinh công nên có dấu -).

$$\text{Nếu quá trình là hữu hạn } \Rightarrow W = -\int_1^2 P_n dV \quad (1.5)$$

Nếu giãn nở trong chân không → P<sub>n</sub> = 0 → W = 0.

Nếu giãn nở bất thuận nghịch: giãn nở chống lại P<sub>n</sub> không đổi:

$$P_n = \text{const} (P_n = P_{kq}) \Rightarrow W_{\text{btm}} = -P_n (V_2 - V_1) \quad (1.6)$$

Nếu giãn nở thuận nghịch: tức là P<sub>n</sub> = P<sub>hệ</sub>

$$W_{\text{tn}} = -\int_{V_1}^{V_2} P_n dV \quad (1.7)$$

Nếu khí là lý tưởng và giãn nở đẳng nhiệt có :

$$P_n = P_{\text{hệ}} = \frac{nRT}{V} \Rightarrow W_{\text{TN}} = -\int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{Vậy } W_{\text{TN}} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (1.8)$$

## II. NGUYÊN LÝ I ÁP DỤNG VÀO HÓA HỌC

### 1. Khái niệm nội năng (U)

Năng lượng của hệ gồm 3 phần

- Động năng chuyển động của toàn hệ
- Thế năng của hệ do hệ nằm trong trường ngoài
- Nội năng của hệ

Trong nhiệt động hoá học nghiên cứu chủ yếu nội năng.

Nội năng của hệ gồm:

- Động năng chuyển động của các phân tử, nguyên tử, hạt nhân và electron (tinh tiến, quay..)
- Thế năng tương tác (hút và đẩy) của các phân tử, nguyên tử, hạt nhân và electron.

Như thế nội năng (U) của hệ là một đại lượng dung độ, giá trị của nó chỉ phụ thuộc vào trạng thái vật lý mà không phụ thuộc vào cách chuyển chất tới trạng thái đó. Nó là một hàm trạng thái.

Nội năng của hệ phụ thuộc vào bản chất, lượng của nó, áp suất, nhiệt độ, thể tích và thành phần.

Đối với khí lý tưởng nội năng của hệ chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

## **2. Phát biểu nguyên lý I của nhiệt động học**

Nguyên lý I của nhiệt động học về thực chất là định luật bảo toàn năng lượng: Năng lượng của một hệ cô lập luôn luôn bảo toàn.

a. Tồn tại một hàm trạng thái  $U$  gọi là nội năng.  $dU$  là một vi phân toàn phần.

b. Sự biến đổi nội năng  $\Delta U$  của hệ kín chuyển từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 bằng tổng đại số của tất cả các năng lượng trao đổi với môi trường trong quá trình biến đổi này (dù là biến đổi thuận nghịch hay bất thuận nghịch).

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W_A + Q_A = W_B + Q_B = \dots = \text{const}$$

trong đó  $W$  là  $Q$  là công và nhiệt lượng mà hệ trao đổi với môi trường.

Đối với một biến đổi vô cùng nhỏ

$$dU = \delta W + \delta Q$$

$dU$ : vi phân toàn phần

$\delta W$  và  $\delta Q$ : không phải là vi phân toàn phần.

Đối với một biến đổi hữu hạn

$$\Delta U = \int_1^2 dU = W + Q \quad (1.9)$$

Nếu: + Trạng thái đầu và cuối như nhau  $\Delta U = \oint dU = 0 \rightarrow W + Q = 0$

+ Hệ cô lập:  $W = Q = 0 \rightarrow \Delta U = 0$

## **3. Nhiệt đẳng tích, nhiệt đẳng áp**

a. *Nhiệt đẳng tích.* ( $V = \text{const}$ )

Xét 1 hệ kín, cả  $T$ ,  $V = \text{const}$ , hệ chỉ sinh công cơ học:

$$\delta W = -pdV \text{ vì } V = \text{const} \rightarrow \delta W = -pdV = 0$$

Theo nguyên lý I:  $dU = \delta W + \delta Q$

$$\text{Do đó: } dU = \delta Q \text{ và } \Delta U = \int_{v=\text{const}} \delta Q = Q_v \quad (1.10)$$

$Q_v$  là nhiệt đẳng tích, giá trị của nó chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và cuối của hệ.

b. *Nhiệt đẳng áp* ( $P = \text{const}$ )

Xét hệ kín, thực hiện ở cả  $T$ ,  $P = \text{const}$ , hệ chỉ sinh công cơ học:

$$W = - \int_1^2 pdV = -P(V_2 - V_1)$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$$

$$U_2 - U_1 = Q_p - P(V_2 - V_1) \text{ hay } Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

$Q_p$ : Gọi là nhiệt đẳng áp

Đặt  $H=U+PV$

Ta có:  $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$  (1.11)

H được gọi là entapi, nó là hàm trạng thái vì U và PV đều là những hàm trạng thái.

### III. NHIỆT PHẢN ỨNG HOÁ HỌC.

#### 1. Nhiệt phản ứng

Là nhiệt lượng thoát ra hay thu vào khi phản ứng xảy ra theo đúng hệ số tỷ lệ, chất tham gia và sản phẩm ở cùng một nhiệt độ T.

Để có thể so sánh nhiệt của các phản ứng cần chỉ rõ điều kiện phản ứng xảy ra:

- Lượng các chất tham gia và sản phẩm tạo thành theo hệ số tỷ lệ.
- Trạng thái vật lý của các chất

Với mục đích này người ta đưa ra khái niệm trạng thái chuẩn. Trạng thái chuẩn của một chất nguyên chất là trạng thái lý học dưới áp suất 101,325kPa(1atm) và nhiệt độ khảo sát nó bền nhất.

Ví dụ: Cacbon tồn tại ở hai dạng thù hình là graphit và kim cương. ở 298K và dưới áp suất 101,325kPa, graphit là biến đổi thù hình bền nhất do đó trạng thái chuẩn ở 298K của cacbon là graphit.

- Nếu phản ứng được thực hiện ở  $P=\text{const}$  thì nhiệt phản ứng được gọi là nhiệt phản ứng đẳng áp  $Q_p = \Delta H$ .
- Nếu phản ứng được thực hiện ở  $V=\text{const}$  thì nhiệt phản ứng được gọi là nhiệt phản ứng đẳng tích  $Q_v = \Delta U$ .
- Phản ứng tỏa nhiệt và phản ứng thu nhiệt
- Phản ứng tỏa nhiệt: là phản ứng nhường nhiệt lượng cho môi trường. Khi đó  $\Delta H = Q_p < 0$  hoặc  $\Delta U = Q_v < 0$ . Ví dụ phản ứng tôi vôi.....
- Phản ứng thu nhiệt: là phản ứng nhận nhiệt lượng từ môi trường. Khi đó  $\Delta H = Q_p > 0$  hoặc  $\Delta U = Q_v > 0$ . Ví dụ phản ứng nung vôi..
- Quan hệ giữa nhiệt đẳng tích và nhiệt đẳng áp:

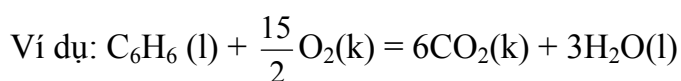
$$\Delta H = \Delta(U + pV)_p = \Delta U + p\Delta V$$

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT \quad (1.12)$$

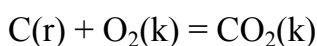
Trong đó:  $\Delta n$  = số mol sản phẩm khí – số mol chất khí tham gia phản ứng.

R = 8.314 J/mol.K: hằng số khí lý tưởng

T: K



$$\Delta n = 6 - 7,5 = -1,5.$$



$$\Delta n = 1 - 1 = 0$$

## 2. Nhiệt sinh chuẩn của một chất:

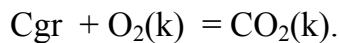
Là nhiệt của phản ứng tạo thành 1 mol chất đó từ các đơn chất bền ở điều kiện chuẩn (chất sản phẩm và chất phản ứng phải là các chất nguyên chất ở 1atm và giữ P, T=const, các số liệu nhiệt động chuẩn trong các tài liệu thường được xác định ở nhiệt độ T=298 K).

Kí hiệu  $\Delta H_{T,s}^0$  (kJ.mol<sup>-1</sup>)

$$\text{Nếu } T = 298 \Rightarrow \Delta H_{298,s}^0$$

Ví dụ:  $\Delta H_{298,s}^0(\text{CO}_2) = -393,51$  (kJ.mol<sup>-1</sup>). Nó là nhiệt phản ứng của phản ứng sau ở 25°C

khi  $p_{\text{O}_2} = p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$



C graphit là đơn chất bền nhất của cacbon ở 1 atm và 298K.

- Từ định nghĩa trên ta suy ra nhiệt sinh chuẩn của đơn chất bền bằng không.

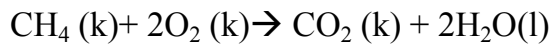
## 3. Nhiệt cháy chuẩn của một chất:

Là nhiệt của quá trình đốt cháy hoàn toàn 1 mol chất đó bằng O<sub>2</sub> tạo thành các ôxit bền nhất ( với hóa trị cao nhất của các nguyên tố), khi các chất trong phản ứng đều nguyên chất ở P=1atm và giữ T, P không đổi (thường T=298K).

$$\Delta H_{T,c}^0 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

Ví dụ:  $\Delta H_{298,c}^0(\text{CH}_4) = -890,34$  kJ.mol<sup>-1</sup> ứng với nhiệt của phản ứng sau ở 25°C và p=const

khi  $p_{\text{CH}_4} = p_{\text{O}_2} = p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$ .

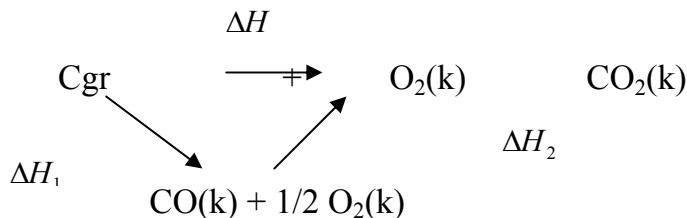


Tất cả các ôxit bền với hóa trị cao nhất của các nguyên tố đều không có nhiệt cháy.

## IV. ĐỊNH LUẬT HESS VÀ CÁC HỆ QUẢ

**1. Phát biểu:** Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối của các chất tham gia và các chất tạo thành chứ không phụ thuộc vào các giai đoạn trung gian, nếu không thực hiện công nào khác ngoài công giãn nở.

Ví dụ:



$$\text{Theo định luật Hess: } \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 \quad (1.13)$$

## 2. Các hệ quả

Hệ quả 1: Hiệu ứng nhiệt của phản ứng thuận bằng hiệu ứng nhiệt của phản ứng nghịch nhưng ngược dấu.:  $\Delta H_t = -\Delta H_n$  (1.14)

Hệ quả 2: Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng bằng tổng nhiệt sinh của các chất cuối trừ đi tổng nhiệt sinh của các chất đầu.

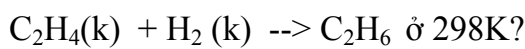
$$\Delta H = \sum \Delta H_s (\text{sản phẩm}) - \sum \Delta H_s (\text{tham gia}) \quad (1.15)$$

Nếu điều kiện chuẩn và  $T=298\text{K}$  thì

$$\Delta H^0_{298,pu} = \sum \Delta H^0_{298,s} (\text{sản phẩm}) - \sum \Delta H^0_{298,s} (\text{tham gia}) \quad (1.16)$$

Từ định nghĩa này suy ra: nhiệt sinh của một đơn chất bền vững ở điều kiện chuẩn bằng không:  $\Delta H^0_{T,s} (\text{đơn chất}) = 0$ .

Ví dụ: Tính  $\Delta H^0$  của phản ứng:



Cho biết  $\Delta H^0_{298,s}$  của các chất ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) như sau:

$$\text{C}_2\text{H}_4(\text{k}): +52,30$$

$$\text{C}_2\text{H}_6(\text{k}): -84,68$$

Giải:

Ta có:

$$\begin{aligned} \Delta H^0_{298} &= \Delta H^0_{298,s} (\text{C}_2\text{H}_6(\text{k})) - [\Delta H^0_{298,s} (\text{C}_2\text{H}_4(\text{k})) + \Delta H^0_{298,s} (\text{H}_2(\text{k}))] \\ &= -84,68 - 52,30 - 0 \\ &= -136,98 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Hệ quả 3: Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng bằng tổng nhiệt cháy của các chất đầu trừ đi tổng nhiệt cháy của các chất cuối.

$$\Delta H_{pu} = \sum \Delta H_c (tg) - \sum \Delta H_c (sp) \quad (1.17)$$

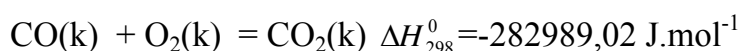
Nếu điều kiện chuẩn và  $T=298\text{K}$  thì

$$\Delta H^0_{298,pu} = \sum \Delta H^0_{298,c} (tg) - \sum \Delta H^0_{298,c} (sp) \quad (1.18)$$

### **3. Các ứng dụng**

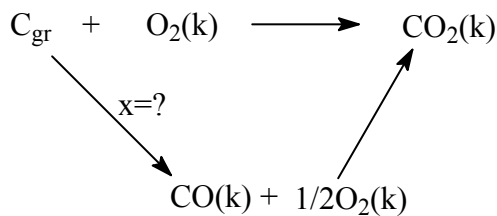
\* Định luật Hess và các hệ quả của nó có một ứng dụng rất lớn trong Hoá học, nó cho phép tính hiệu ứng nhiệt của nhiều phản ứng trong thực tế không thể đo được.

Ví dụ 1: không thể đo được nhiệt của phản ứng  $\text{Cgr} + 1/2 \text{O}_2(\text{k}) = \text{CO}(\text{k})$  vì khi đốt cháy Cgr ngoài CO (k) ra còn tạo thành  $\text{CO}_2(\text{k})$  nhưng nhiệt của các phản ứng sau đây đo được:



Để tính được nhiệt của phản ứng trên ta hình dung sơ đồ sau:





Trạng thái đầu ( $C_{gr}+O_2$ ) và trạng thái cuối ( $CO_2(k)$ ) của cả hai cách biến đổi là như nhau, do đó theo định luật Hess:

$$\begin{aligned}
 -393.513,57 &= x - 282.989,02 \\
 \Rightarrow x &= -110507,81 J.mol^{-1}
 \end{aligned}$$

Ví dụ 2: Xác định năng lượng mạng lưới tinh thể của  $NaCl(r)$  biết

+ Nhiệt nguyên tử hóa  $Na(r)$



+ Nhiệt phân ly  $Cl_2(k)$



+ Năng lượng ion hóa  $Na(h)$



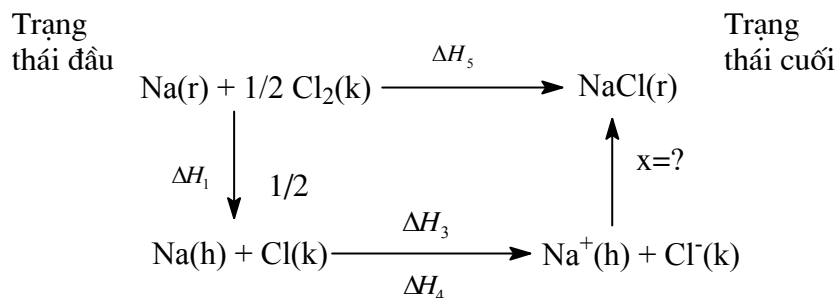
+ ái lực đối với electron của  $Cl(k)$



+Nhiệt của phản ứng



Để xác định năng lượng mạng lưới tinh thể  $NaCl$  ta dùng chu trình nhiệt động Born – Haber:



Theo định luật Hess ta có:

$$\Delta H_5 = \Delta H_1 + 1/2\Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + x$$

$$\Rightarrow x = \Delta H_5 - (\Delta H_1 + 1/2\Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4)$$

$$\Rightarrow x = -765.612 J.mol^{-1}$$

## V. SỰ PHỤ THUỘC HIỆU ỨNG NHIỆT VÀO NHIỆT ĐỘ. ĐỊNH LUẬT KIRCHHOFF

### 1. Nhiệt dung mol của 1 chất

Là nhiệt lượng cần thiết để nâng nhiệt độ của 1 mol chất lên 1K và trong suốt quá trình này không có sự biến đổi trạng thái (nóng chảy, sôi, biến đổi thù hình...)

- Đơn vị thường dùng của C là:  $J.K^{-1}mol^{-1}$

- Nhiệt dung mol đẳng áp. Quá trình được thực hiện ở  $P=const.$

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{dH}{dT} \Rightarrow dH = C_p dT \Rightarrow \int_1^2 dH = \int_1^2 C_p dT$$

$$\Rightarrow \Delta H = \int_1^2 C_p dT$$

-Nhiệt dung mol đẳng tích. Quá trình được thực hiện ở  $V=const.$

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{dU}{dT} \Rightarrow dU = C_v dT \Rightarrow \Delta U = \int_1^2 C_v dT$$

$$\Rightarrow \Delta U = \int_1^2 C_v dT$$

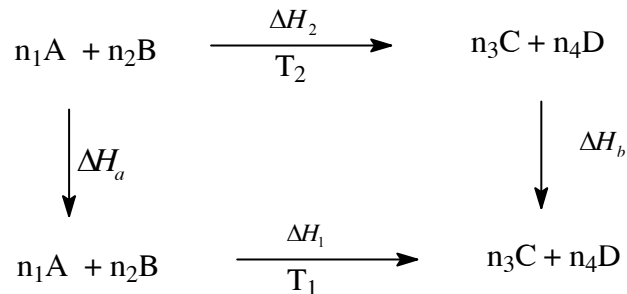
## 2. Nhiệt chuyển pha

-Chuyển pha: bay hơi, nóng chảy, đông đặc, thăng hoa...

- $\Delta H_f$  là nhiệt lượng trao đổi với môi trường khi 1 mol chất chuyển pha. ở  $P=const.$  khi một chất nguyên chất chuyển pha thì trong suốt quá trình chuyển pha, nhiệt độ không thay đổi.

## 3. Định luật Kirchhoff

Xét 1 hệ kín,  $P=const.$ . Xét phản ứng sau thực hiện bằng hai con đường:



Theo định luật Hess ta có  $\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta H_a + \Delta H_b$

$$\Rightarrow \Delta H_a = \int_{T_2}^{T_1} (n_1 C_{p_A} + n_2 C_{p_B}) dT = - \int_{T_1}^{T_2} (n_1 C_{p_A} + n_2 C_{p_B}) dT$$

$$\Delta H_b = \int_{T_1}^{T_2} (n_3 C_{p_C} + n_4 C_{p_D}) dT$$

$$\text{Từ đó } \Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} [(n_3 C_{p_C} + n_4 C_{p_D}) - (n_1 C_{p_A} + n_2 C_{p_B})] dT$$

$$\Rightarrow \Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \Rightarrow \text{Công thức định luật Kirchhoff}$$

$$\text{Với: } \Delta C_p = \sum C_p(sp) - \sum C_p(tg)$$

ở điều kiện chuẩn ( $P=1\text{atm}$ ) và  $T_1=298\text{K}$  có:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT$$

Nếu trong khoảng hẹp của nhiệt độ  $\Rightarrow$  coi  $\Delta C_p^0 = \text{const}$  thì

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

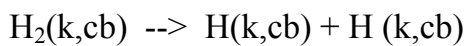
#### 4. Mối quan hệ giữa năng lượng liên kết và nhiệt phản ứng

Có thể quy ước năng lượng liên kết (Elk) tương ứng với năng lượng phá vỡ liên kết hoặc hình thành liên kết.

ở đây ta quy ước  $E_{lk}$  ứng với quá trình phá vỡ liên kết: năng lượng liên kết là năng lượng ứng với quá trình phá vỡ liên kết do đó năng lượng liên kết càng lớn thì liên kết càng bền.

- Một phản ứng hoá học bất kì về bản chất là phá vỡ liên kết cũ và hình thành các liên kết mới do đó  $\Delta H_{pư}$  có thể được tính qua Elk của các liên kết hoá học.

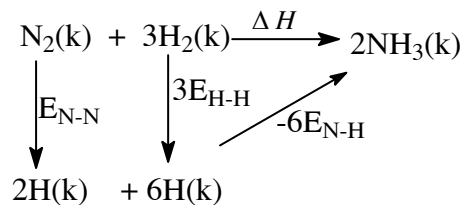
Ví dụ 1: Phá vỡ 1 mol thành các nguyên tử cô lập:



$$\text{ở } 298\text{K}, p=1\text{atm} \Rightarrow E_{\text{H-H}} = +432\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = \Delta H_{298}^0$$

Trong trường hợp này Elk coi như hiệu ứng nhiệt của quá trình.

Ví dụ 2: Xét phản ứng  $\text{N}_2(\text{k}) + 3\text{H}_2(\text{k}) \Rightarrow 2\text{NH}_3(\text{k})$ . Thực hiện bằng 2 con đường



$$\rightarrow \Delta H = E_{\text{N-N}} + 3E_{\text{H-H}} - 6E_{\text{N-H}}$$

### Tài liệu tham khảo:

1. Nguyễn Đình Chi, Cơ Sở Lý Thuyết Hóa Học, NXB GD, 2004.
2. Nguyễn Hạnh, , Cơ Sở Lý Thuyết Hóa Học, Tập 2, NXB GD 1997.
3. Lê Mậu Quyền, Cơ Sở Lý Thuyết Hóa Học - Phân Bài Tập, NXB KHKT, 2000.