

# CHƯƠNG II. ÁP DỤNG NGUYÊN LÝ II CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC VÀO HÓA HỌC. CHIỀU VÀ GIỚI HẠN TỰ DIỄN BIẾN CỦA QUÁ TRÌNH

## 1. Entropi

1.1. Khái niệm entropi

1.2. Các cách phát biểu nguyên lý II

1.3. Áp dụng nguyên lý II vào hệ cô lập

## 2. Biến đổi entropi của một số quá trình

2.1. Biến đổi entropi của chất nguyên chất theo nhiệt độ

2.2. Biến đổi entropi của chất nguyên chất trong quá trình chuyển pha

2.3. Biến đổi entropi của quá trình giãn nở đẳng nhiệt của khí lý tưởng

2.4. Biến đổi entropi trong phản ứng hóa học

## 3. Nguyên lý III nhiệt động học

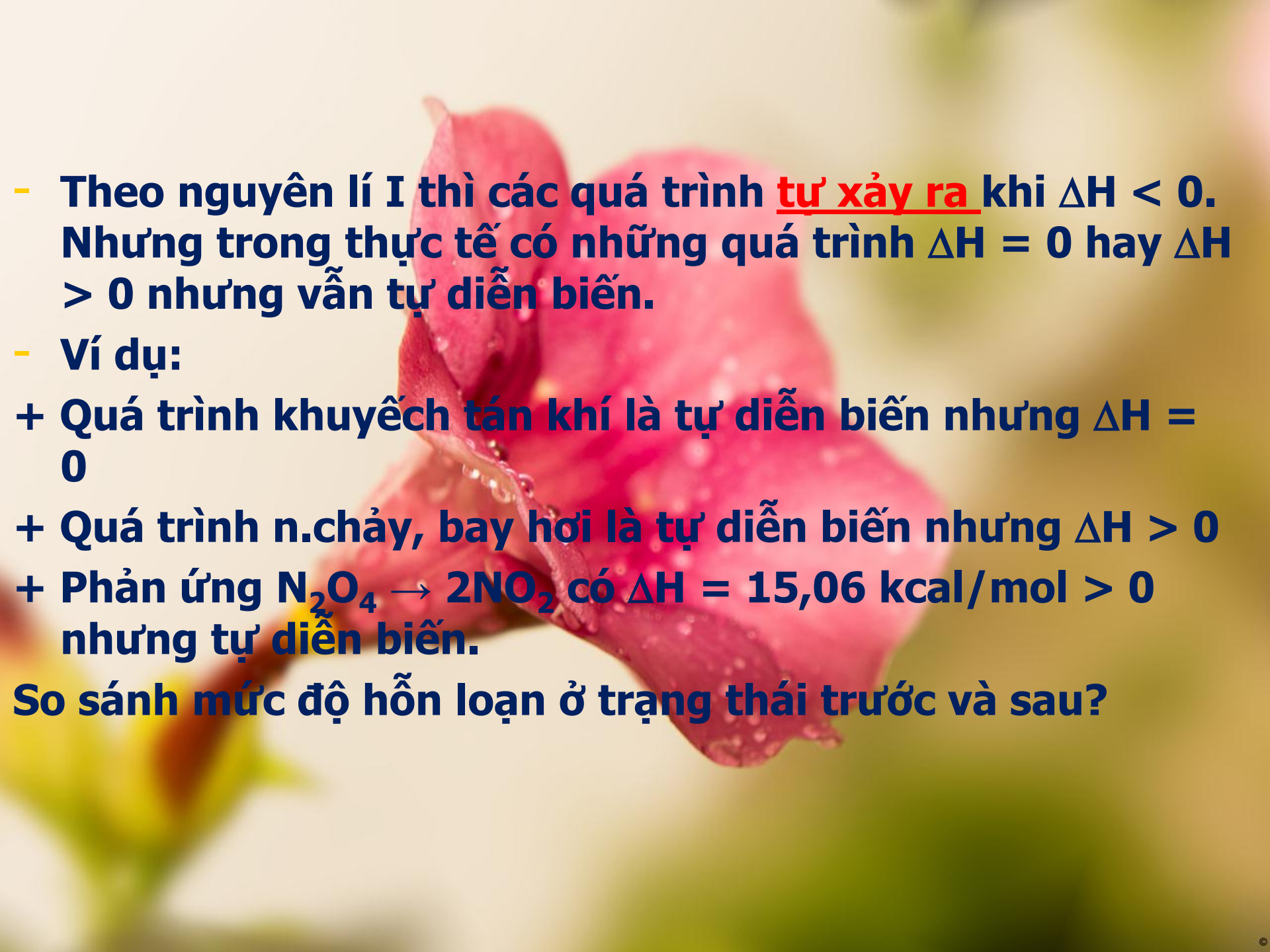
## 4. Thế nhiệt động và tiêu chuẩn tự diễn biến của các quá trình hóa học

4.1. Thế nhiệt động - thế đẳng nhiệt đẳng áp

4.2. Tiêu chuẩn tự diễn biến của phản ứng hoá học

4.3. Quy tắc tính biến thiên thế đẳng áp của phản ứng hoá học

4.4. Sự phụ thuộc của thế đẳng áp vào áp suất. Khái niệm hoá thế



- Theo nguyên lí I thì các quá trình **tự xảy ra** khi  $\Delta H < 0$ .  
Nhưng trong thực tế có những quá trình  $\Delta H = 0$  hay  $\Delta H > 0$  nhưng vẫn tự diễn biến.

- Ví dụ:

+ Quá trình khuếch tán khí là tự diễn biến nhưng  $\Delta H = 0$

+ Quá trình n.chảy, bay hơi là tự diễn biến nhưng  $\Delta H > 0$

+ Phản ứng  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$  có  $\Delta H = 15,06 \text{ kcal/mol} > 0$   
nhưng tự diễn biến.

So sánh mức độ hỗn loạn ở trạng thái trước và sau?

# 1. Entropi và các cách phát biểu nguyên lý II

## 1.1. Entropi

### a. Khái niệm

- Để đặc trưng cho mức độ hỗn loạn của hệ người ta dùng một đại lượng gọi là entropi, kí hiệu S. Khi hệ chuyển từ trạng thái (1) sang trạng thái (2) thì:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \cdot \ln \frac{\text{Mức độ hỗn loạn ở TT 2}}{\text{Mức độ hỗn loạn ở TT1}}$$

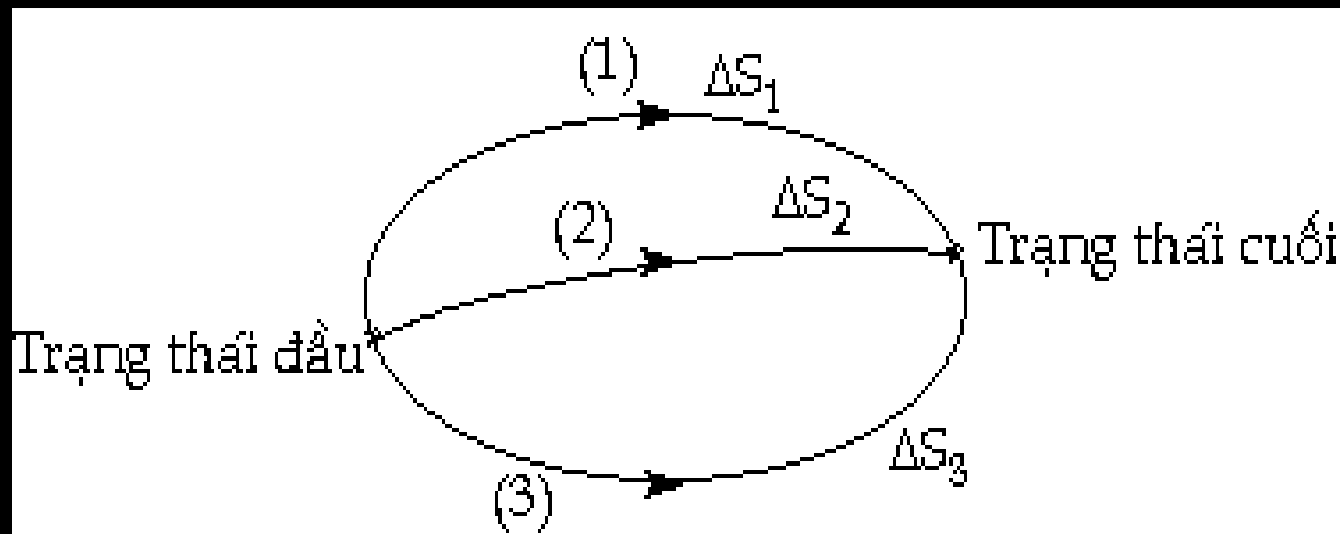
- S là một hàm số mà trong một biến đổi nhỏ được cho bởi

$$\Delta S = \frac{Q_{TN}}{T}$$

Khi nhiệt độ  $T$  thay đổi:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{TN}}{T}$$

-  $S$  là hàm trạng thái nên ta có



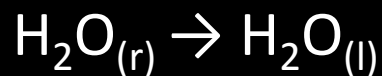
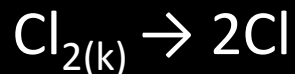
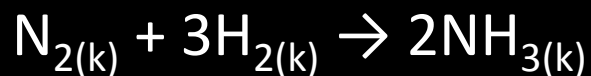
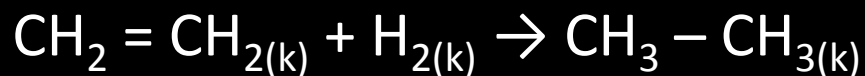
$$\Delta S = \Delta S_1 = \Delta S_2 = \Delta S_3 = S_{\text{cuối}} - S_{\text{đầu}}$$

- Trong phạm vi hóa học, hàm số entropi được dùng với ý nghĩa để ước định độ tự do của một hệ hóa học.
- Một hệ biến đổi từ trạng thái đầu đến trạng thái cuối, với trạng thái cuối ít tự do hơn trạng thái đầu thì

$$\Delta S = S_{\text{cuối}} - S_{\text{đầu}} < 0$$

- Ngược lại, nếu trạng thái cuối tự do hơn trạng thái đầu thì  $\Delta S = S_{\text{cuối}} - S_{\text{đầu}} > 0$

- VD1: cho các phản ứng, dự đoán biến thiên entropi của phản ứng



- Đối với cùng một chất thì entropi của trạng thái rắn, lỏng và khí như thế nào?

$$S_{\text{rắn}} < S_{\text{lỏng}} < S_{\text{khí}}$$

## b. ý nghĩa thống kê của entropi

- Số trạng thái vi mô ứng với một trạng thái vĩ mô (kí hiệu là  $\Omega$ ) được gọi là xác suất nhiệt động của hệ.

$$S = k \ln \Omega \quad k: \text{hằng số Boltzman}$$

- Một hệ cô lập có khuynh hướng tự diễn biến đến trạng thái có xác suất động lớn nhất nghĩa là trạng thái vĩ mô tương ứng với số trạng thái vi mô lớn nhất

## 1.2. Các cách phát biểu nguyên lý II

- **Cách 1** Định đề Clausius: “Nhiệt không thể tự truyền từ vật lạnh sang vật nóng”
  - **Cách 2**: Định đề Thomson: “Không thể chế tạo được động cơ làm việc theo chu trình mà kết quả duy nhất là sự chuyển nhiệt thành công”
  - **Cách 3**: Theo khái niệm entropi
- + Tồn tại một hàm trạng thái gọi là entropi, ký hiệu là S. Vậy  $dS$  là vi phân toàn phần.
- + Giả sử có một biến đổi thuận nghịch vô cùng nhỏ trong đó hệ trao đổi với môi trường ở nhiệt độ T một nhiệt lượng  $\delta Q_{tn}$ , sự biến đổi entropi trong quá trình này được xác định bởi:

$$dS = \frac{\delta Q_{tn}}{T}$$

Đơn vị entropi là:  $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

hoặc  $cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

+ Vậy nếu hệ chuyển từ trạng thái (1) sang trạng thái (2) thì:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{ktn}}{T}$$

- Nếu hệ biến đổi không thuận nghịch thì

$$\Delta S > \frac{Q_{ktn}}{T} \quad \text{Hay} \quad dS > \frac{\delta Q_{ktn}}{T} \quad \text{và} \quad \Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q_{ktn}}{T}$$



- S là một hàm trạng thái nên chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối

$$\Delta S_{tn} = \Delta S_{btn} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{tn}}{T}$$

$$\Delta S_{btn} = \Delta S_{tn} > \int_1^2 \frac{\delta Q_{tn}}{T}$$

- So sánh  $Q_{TN}$  và  $Q_{BTN}$ ?
- Để xác định sự biến đổi entropi của quá trình bất thuận nghịch trước hết người ta hình dung một quá trình thuận nghịch có cùng trạng thái đầu và trạng thái cuối với quá trình bất thuận nghịch sau đó tính  $\Delta S$  theo công thức:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{tn}}{T}$$

- Vậy biểu thức của nguyên lý II là:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \text{hay} \quad \Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

- Dấu bằng: quá trình thuận nghịch (cân bằng)
- Dấu lớn hơn: quá trình không thuận nghịch (tự xảy ra)

### 1.3. Áp dụng nguyên lý II vào hệ cô lập

Đối với hệ cô lập thì  $Q_{\text{tn}} = 0 \rightarrow \Delta S = 0$

$$Q_{\text{btn}} = 0 \rightarrow \Delta S > 0$$

- Vậy đối với hệ cô lập
- + Trong quá trình thuận nghịch (cân bằng), entropi của hệ không đổi.
- + Trong quá trình bất thuận nghịch (tự xảy ra), entropi của hệ tăng.
- Trong hệ cô lập entropi của hệ tăng cho tới khi đạt tới giá trị cực đại và hệ đạt tới cân bằng.

## 2. Biến đổi entropi của một số quá trình

### 2.1. Biến đổi entropi của chất nguyên chất theo nhiệt độ

- Xét trường hợp  $n$  mol chất. Giả sử hệ được cung cấp một lượng nhiệt để chuyển từ nhiệt độ  $T_1$  lên nhiệt độ  $T_2$ . Giả thiết là trong hệ không có sự chuyển biến nào khác (ví dụ như phản ứng hoá học, chuyển pha...) ta phân biệt 2 trường hợp

#### a. Quá trình đẳng tích

$$dS = \frac{\delta Q_{tn}}{T}$$

Hay

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} nC_V \frac{dT}{T}$$

- Nếu  $C_V$  không phụ thuộc vào nhiệt độ thì

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

- VD2: Tính biến thiên entropi trong quá trình đun nóng 0,5mol Xe từ 300 đến 400K, biết  $C_v = 12,47\text{J/mol.K}$ .
- ĐS: 1,79J/K

## b. Quá trình đẳng áp

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} nC_p \frac{dT}{T}$$

Hay

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

Nếu  $C_p$  không phụ thuộc vào nhiệt độ

-VD3: Tính biến thiên S của q.trình nâng 0,5 mol nước từ  $10^\circ\text{C}$  đến  $50^\circ\text{C}$  ở 1atm. Biết  $C_p = 75,3\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

- ĐS:  $4,98\text{J/K}$

VD4: Tính  $\Delta S$  của quá trình đun nóng 9g Al từ  $25^\circ\text{C}$  đến  $600^\circ\text{C}$  trong điều kiện đẳng áp?

$C_p = 21,15 + 10,73 \cdot 10^{-3}T (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$

- Đs:  $9,64 \text{ J.K}^{-1}$

## 2.2. Biến đổi entropi trong sự chuyển pha của chất nguyên chất

- Xét  $T, P = \text{const.}$

$$\Delta S = \frac{n \cdot \Delta H_{\text{Cpha}}}{T}$$

Trong đó: +  $\Delta H_{\text{Cpha}}$ : nhiệt quá trình chuyển pha

+  $T$ : nhiệt độ tại đó xảy ra sự chuyển pha

- VD5: Tính biến thiên entropi của quá trình nóng chảy 72g nước, biết nhiệt nóng chảy của nước ở 273K là 6004J/mol.

- ĐS: 87,97J/mol.K

## 2.3. Biến đổi entropi của quá trình dẫn nở đẳng nhiệt của khí lý tưởng

- Giả sử  $n$  mol khí lý tưởng chuyển từ trạng thái (1) ( $V_1, P_1, T$ ) sang trạng thái (2) ( $V_2, P_2, T$ ) (vì  $T = \text{const}$ )

Trạng thái (1)  $\rightarrow$  Trạng thái (2)

$$n, V_1, P_1, T \quad n, V_2, P_2, T$$

- Ta biết nội năng của khí lý tưởng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ. Vì nhiệt độ không đổi nên  $dU = 0$ . Theo nguyên lý I ta có:

$$\delta Q = dU + \delta A$$

Vì là khí lý tưởng nên  $dU = 0$

$$\text{vậy } \delta Q = \delta A = PdV$$

- Khi quá trình là thuận nghịch

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{TN}}{T} = \int \frac{PdV}{T}$$

- Mà khí là lý tưởng nên  $PV = nRT \rightarrow P = nRT/V$

- Vậy

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{nRT}{V} \frac{dV}{T} = \int_1^2 \frac{nRdV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

- VD6: Tính biến thiên S trong quá trình giãn nở đẳng nhiệt 2mol khí lý tưởng từ 1,5l đến 2,4l.

- Đs: 7,8J/K



## 2.4. Biến đổi entropi trong phản ứng hoá học

- Các phản ứng hoá học đc biểu diễn bằng sơ đồ sau:



$$\begin{aligned}\Delta S &= S_2 - S_1 = \sum S_{\text{sản phẩm}} - \sum S_{\text{chất đầu}} \\ &= fS_F + dS_D - aS_A - bS_B\end{aligned}$$

- ở điều kiện tiêu chuẩn  $\Delta S^0 = \sum S^0_{298,SP} - \sum S^0_{298,CD}$

- VD6: Tính biến thiên entropi của phản ứng



- Biết  $S^0_{298}$  (J/mol.K)      22,16                      9,5                      51,06

$$\Delta S^0 = 51,06 + 9,5 - 22,16 = 38,4 \text{ J.K}^{-1}$$

- Vậy  $\Delta S > 0$  phản ứng là tự diễn biến về phương diện entropi

VD7: Tính biến thiên entropi của quá trình trộn lẫn 200g nước ở 15<sup>0</sup>C và 400g nước ở 60<sup>0</sup>C. Biết  $C_p$  của nước là 75,3(J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>). Coi  $C_p$  không phụ thuộc vào nhiệt độ.

ĐS: 5,78J/K

VD8: Tính biến thiên entropi khi trộn lẫn  $n_A$  mol khí A với  $n_B$  mol khí B ở điều kiện đẳng áp - đẳng nhiệt.

ĐS

$$\Delta S = n_A R \ln \frac{n_A + n_B}{n_A} + n_B R \ln \frac{n_A + n_B}{n_B}$$

### **3. Nguyên lý III của nhiệt động học**

## a. Nguyên lý III của nhiệt động học

- Ở không độ tuyệt đối, những tinh thể hoàn hảo ứng với một trạng thái vĩ mô chỉ có một trạng thái vi mô do đó:

$$S = k \ln \Omega = 0 \text{ (vì } \Omega = 1 \text{)}$$

→ Nguyên lý III được phát biểu:

- Entropi của các chất nguyên chất dưới dạng tinh thể hoàn hảo ở không độ tuyệt đối = 0
- Entropi tuyệt đối:

*Nguyên lý III cho phép tính entropi tuyệt đối của các chất nguyên chất ở bất kỳ nhiệt độ nào.*

- Giả sử ta nâng 1 mol của chất nguyên chất ở dạng tinh thể hoàn hảo từ

OK  $\rightarrow T_{nc} \rightarrow T_S \rightarrow T$

- Sự biến đổi entropi trong quá trình này sẽ là:

$$\Delta S = s_T - S_O = \int_T^{T_{nc}} C_P(r) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{nc}}{T_{nc}} + \int_{T_{nc}}^{T_c} \frac{C_P(l)}{T} dT + \frac{\Delta H_S}{T_S} + \int_{T_S}^T \frac{C_P(h)}{T} dT$$

$$S_O = 0 \Rightarrow S_T = \int_0^{T_{nc}} C_P(r) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{nc}}{T_{nc}} + \int_{T_{nc}}^{T_S} \frac{C_P(l)}{T} dT + \frac{\Delta H_S}{T_S} + \int_{T_S}^T \frac{C_P(h)}{T} dT$$

VD9: Tính biến thiên entropi của quá trình nâng 1mol nước từ  $-5^{\circ}\text{C}$  đến  $150^{\circ}\text{C}$  ở  $P = 1\text{atm}$ . Biết  $\Delta H^{\circ}_{nc} = 6004\text{J/mol}$ ,  $\Delta H^{\circ}_{hh} = 40660\text{J/mol}$ ,  $C^{\circ}_p$  của nước đá, nước lỏng, hơi nước lần lượt là: 35,56; 75,3;  $(30,1 + 10^{-2}T) \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

# 4. Thế nhiệt động và tiêu chuẩn tự diễn biến của các quá trình hoá học

## 4.1. Thế nhiệt động, thế đẳng nhiệt đẳng áp

### a. Khái niệm thế nhiệt động

- Thế nhiệt động là những hàm trạng thái của hệ mà một trong những tính chất của nó là độ giảm của nó trong những điều kiện xác định thì bằng công do hệ thực hiện trong quá trình thuận nghịch xảy ra trong các điều kiện đó



## b. Thế đẳng nhiệt - đẳng áp

Sự cạnh tranh của yếu tố H và S được thể hiện qua đại lượng thế đẳng áp - đẳng nhiệt G hoặc hàm F

- Nếu  $T = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$  thì

+ Đặt  $F = U - TS$  hay  $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$

F: hàm thế đẳng nhiệt - đẳng tích, năng lượng Hemholt.

- Nếu  $T = \text{const}$ ,  $P = \text{const}$  thì

+ đặt  **$G = H - TS$  hay  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$**

G: năng lượng tự do Gibbs, entanpi tự do, thế đẳng nhiệt đẳng áp (gọi tắt là thế đẳng áp)

## 4.2. Tiêu chuẩn tự diễn biến của phản ứng hoá học

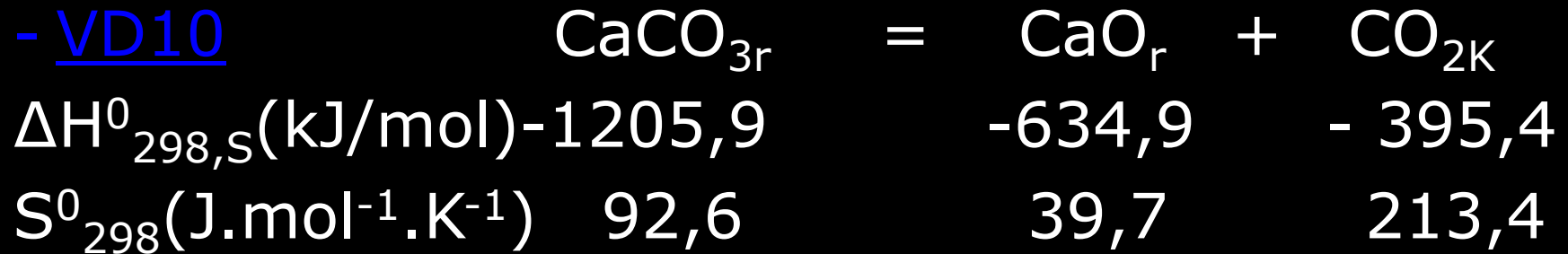
Ở  $T, P = \text{const}$        $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

- Một phản ứng tự diễn biến khi  $\Delta G < 0$
- không tự xảy ra  $\Delta G > 0$ .
- $\Delta G = 0$  phản ứng xảy ra theo cả hai chiều (ĐKCB)

Đối với quá trình đẳng tích thì phản ứng

- Tự diễn biến khi  $\Delta F = \Delta U - T\Delta S < 0$
- Cân bằng khi  $\Delta F = 0$
- Không tự xảy ra khi  $\Delta F = \Delta U - T\Delta S > 0$

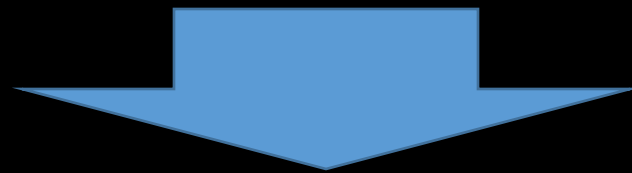
- VD10



- Xác định chiều của phản ứng ở 298K. Xác định nhiệt độ ở đó  $\text{CaCO}_3$  bắt đầu phân huỷ?

# ẢNH HƯỞNG NHIỆT ĐỘ ĐẾN CHIỀU TỰ DIỄN RA CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HOÁ HỌC

Phương trình cơ bản của nhiệt động học:  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$



- Ở nhiệt độ thấp,  $|\Delta H| \gg |T \cdot \Delta S|$  nên dấu  $\Delta G$  phụ thuộc vào dấu  $\Delta H$ .
- Ở nhiệt độ cao,  $|\Delta H| \ll |T \cdot \Delta S|$  nên dấu  $\Delta G$  phụ thuộc vào dấu  $\Delta S$ .

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

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Biến đổi
-	+	-	Tự xảy ra
+	-	+	Không tự xảy ra
-	-	- ở T thấp	Tự xảy ra
		+ ở T cao	Không tự xảy ra
+	+	+ ở T thấp	Không tự xảy ra
		- ở T cao	Tự xảy ra

### 4.3. Quy tắc tính biến thiên thế đẳng áp của phản ứng hoá học

- Dựa trên việc tính toán biến thiên entanpi và entropi của quá trình sau đó thay vào phương trình  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
- Dựa vào đại lượng thế đẳng áp hình thành chuẩn của các chất:
  - + Định nghĩa: thế đẳng áp hình thành chuẩn của một chất là biến thiên thế đẳng áp của quá trình tạo thành 1 mol chất đó từ các đơn chất ở trạng thái chuẩn ( $T = \text{const}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ )
  - + Ký hiệu  $\Delta G^0_T$
  - + Đơn vị: J/mol, cal/mol
  - + Cách tính:  $\Delta G_{T,P,U} = \sum \Delta G^0_{T,SP} - \sum \Delta G^0_{T,CĐ}$

## Thế đẳng áp tiêu chuẩn $\Delta G^0_T$

Trạng thái chuẩn

Nhiệt độ tùy ý, thường chọn  $25^{\circ}\text{C}$

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

- là biến thiên thế đẳng áp của phản ứng tạo thành.
- Đơn vị  **$\text{kJ/mol}$  hay  $\text{kcal/mol}$** .

Thế đẳng áp tạo thành tiêu chuẩn của các đơn chất bền được quy ước bằng không

Vì  $G$  là hàm trạng thái nên khi đổi chiều phản ứng  $\Delta G$  **đổi dấu**.

# CÁCH TÍNH $\Delta G$ CỦA PHẢN ỨNG HÓA HỌC

Phản ứng hoá học :  $aA + bB = cC + Dd$

*1. Tính thông qua entanpi tự do tạo thành chuẩn của các chất*

$$\Delta G^0_{298} = \sum (\Delta G^0_{298})_{tt} \text{ sản phẩm} - \sum (\Delta G^0_{298})_{tt} \text{ chất đầu}$$

**Ví dụ:** Đối với phản ứng:



$$G^0_{298}(\text{kJ/mol}) \quad - 1129 \quad - 604 \quad - 394,38$$

$$\rightarrow \Delta G^0_{298} = -394,38 - 604 + 1129 = 130,62 \text{ kJ}$$

$\rightarrow$  Phản ứng xảy ra theo chiều ngược lại



## 2. Tính thông qua entanpi và entropy của phản ứng

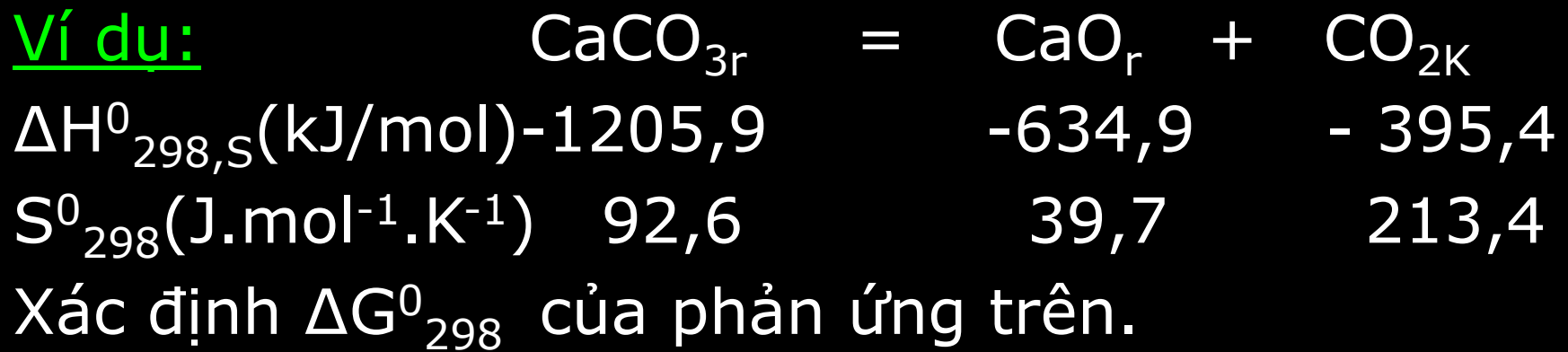
$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_T (\text{pư}) - T \cdot \Delta S^0_T (\text{pư})$$

➤ pư ở đk chuẩn, nhiệt độ 298K

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} (\text{pư}) - T \cdot \Delta S^0_{298} (\text{pư})$$

➤ pư ở đk chuẩn, nhiệt độ T không cao lắm.

$$\Delta G^0_T \approx \Delta H^0_{298} (\text{pư}) - T \cdot \Delta S^0_{298} (\text{pư})$$



$$\Delta H^0_{298 (p/u)} = (-395,4 - 634,9) - (-1205,9) = 175,6 \text{ kJ}$$

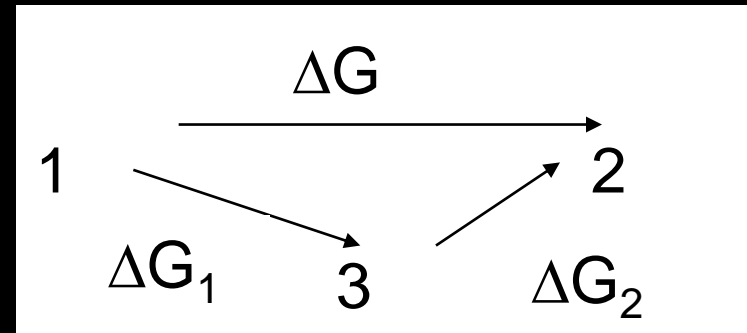
$$\Delta S^0_{298 (p/u)} = (213,4 + 39,7) - (92,6) = 160,5 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} (p/u) - T \cdot \Delta S^0_{298} (p/u)$$

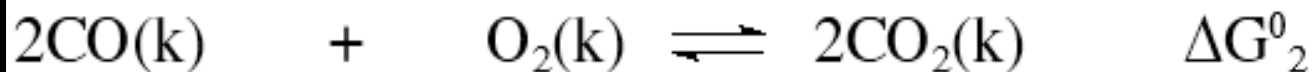
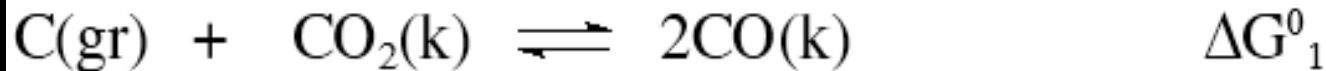
$$\Delta G^0_{298} = 175,6 \cdot 10^3 - 298 \times 160,5 = 127771 \text{ (J)}$$

### 3. Tính thông qua chu trình nhiệt động học

- $\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2$



### 4. Tính thông qua $\Delta G$ của các phản ứng trung gian



# 5. Các yếu tố ảnh hưởng đến thế đẳng áp

## 5.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Xét hệ: chỉ có biến đổi thuận nghịch, không sinh công có ích, có  $P = \text{const}$ .

$dG = \delta W' + VdP - SdT$ , vì  $\delta W' = 0$  (không sinh công hữu ích) và  $P = \text{const}$

nên  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \Rightarrow \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P = -\Delta S$ , thay vào biểu thức  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

ta có:  $\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P \Rightarrow T\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P - \Delta G = -\Delta H$

Chia cả hai vế cho  $T^2$  ta có:

$$\frac{T\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P - \Delta G}{T^2} = -\frac{\Delta H}{T^2} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

Phương trình Gibbs-Helmholtz.

hoặc là  $\left(\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2}$

Phương trình Gibbs- Helmholtz cho phép xác định  $\Delta G$  theo T:

$$d\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\frac{\Delta H}{T^2} dT$$

thường xét ở điều kiện chuẩn ( $p= 1\text{atm}$ ) và  $T=298\text{K}$ :

$d\left(\frac{\Delta G^0}{T}\right) = -\frac{\Delta H^0}{T^2} dT \rightarrow$  lấy tích phân từ 298-->T vì thông thường biết giá trị  $\Delta G_{298}^0$  và

$$\Delta H_T^0 = f(T)$$

$$\text{Có: } \int_{298}^T d\left(\frac{\Delta G^0}{T}\right) = -\int_{298}^T \frac{\Delta H_T^0}{T^2} dT \Rightarrow \frac{\Delta G_T^0}{T} - \frac{\Delta G_{298}^0}{298} = -\int_{298}^T \frac{\Delta H_T^0}{T^2} dT \quad \Delta H_T^0 = f(T) = a + bT + \dots$$

$$\Rightarrow \Delta G^0 = f(T)$$

## 5.2. Ảnh hưởng của áp suất

Xét hệ: biến đổi thuận nghịch, không sinh công hữu ích,  $T = \text{const}$ .

Từ biểu thức:  $dG = \delta W' + VdP - SdT$ ,  $\delta W' = 0$ ,  $T = \text{const}$  nên có:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \Rightarrow \int_1^2 dG = \int_{P_1}^{P_2} V dp \Rightarrow G_{T_{P_2}} - G_{T_{P_1}} = \int_{P_1}^{P_2} V dp$$

+ Đối với chất rắn và chất lỏng --> coi  $V = \text{const}$  khi  $P$  biến đổi (trừ miền  $P$  lớn) nên :

$$G_{T_{P_2}} - G_{T_{P_1}} = V(P_2 - P_1) \Rightarrow G_{T_{P_2}} = G_{T_{P_1}} + V(P_2 - P_1) \text{ hay } \Delta G = V(P_2 - P_1)$$

+ Đối với chất khí (coi là khí lý tưởng) -->  $V = \frac{nRT}{P} \Rightarrow G_{T_{P_2}} - G_{T_{P_1}} = \int_{P_1}^{P_2} nRT \frac{dP}{P} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$

$$\text{Vậy: } \Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \text{ hay } G_{T_{P_2}} = G_{T_{P_1}} + nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Nếu ban đầu  $P_1 = 1 \text{ atm}$  (điều kiện chuẩn) thì  $G_{T_{P_2}} = G_T^0$

$$G_T = G_T^0 + nRT \ln P$$

VD: Nén 0,5 mol khí lý tưởng từ  $P = 1 \text{ atm}$  đến  $P = 2 \text{ atm}$  ở  $25^\circ\text{C}$ . Hỏi quá trình nén có tự xảy ra được không?

$$\Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = nRT \ln \frac{2}{1} > 0 \Rightarrow \text{quá trình nén không tự xảy ra.}$$

### 5.3. Ảnh hưởng của thành phần các chất. Khái niệm hóa thế

Hàm G (T, P, n<sub>i</sub>...)

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P} dn_i$$

**Nếu hệ chỉ thay đổi thành phần** thì đại lượng

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

$\mu_i$ : Thế đẳng áp mol riêng phần của G (hóa thế)

Thế hóa là đại lượng cường độ

❖ **Khái niệm hóa thế:** Thế hóa của một chất là **thế đẳng áp mol riêng phần của chất đó trong hỗn hợp ( $G_i$ )**, nó là độ tăng khả năng sinh công hữu ích (tính cho 1 mol) của hệ khi thêm một lượng vô cùng nhỏ chất đó vào hệ ở nhiệt độ và áp suất không đổi.

❖ Trong quá trình đẳng áp - đẳng nhiệt

$$dG = \sum \mu_i dn_i$$

- **Tiêu chuẩn tự diễn biến của quá trình theo hóa thế**

- *Ví dụ:* Giả sử có một hệ trong đó một cấu tử  $i$  nào đó phân bố giữa hai pha A và B ở  $T$  và  $P$  cố định. Giả sử trong khoảng thời gian  $dt$ , một lượng chất được vô cùng nhỏ của cấu tử  $i$  chuyển từ pha A sang pha B và quá trình chuyển là bất thuận nghịch.





- Ở thời điểm t:  $n_i(A)$        $n_i(B)$

- Ở thời điểm t + dt:  $n_i(A)-dc$        $n_i+dc$

- Vì  $dG_{(T,P)} = dG_A + dG_B = \mu_{i(A)} dn_{i(A)} + \mu_{i(B)} \cdot dn_{i(B)}$

- Nhưng vì:  $-dn_{i(A)} = dc = dn_{i(B)}$

- Nên  $dG_{(T,P)} = -\mu_{i(A)}dc + \mu_{i(B)}dc = \mu_{i(B)}dc - \mu_{i(A)}dc$

- Vì quá trình tự diễn biến nên  $dG < 0$

$\rightarrow \mu_{i(B)} - \mu_{i(A)} < 0 \rightarrow \mu_{i(A)} > \mu_{i(B)}$

- Ý nghĩa vật lý: *quá trình chuyển một cấu tử từ pha A sang pha B là tự diễn biến khi pha A có hoá thế cao hơn pha B.*

- Sự chuyển vật chất giữa các pha, hoặc phản ứng hóa học xảy ra theo hướng làm giảm hoá thế.
- Khi hệ đạt tới trạng thái cân bằng thế đẳng áp - đẳng nhiệt của nó là cực tiểu:  $\rightarrow \mu_i(A) = \mu_i(B)$

### Ví dụ:

Cho phản ứng  $2A + 3B \rightleftharpoons 2C + 4D$ . Hóa thế của A, B, C, D lần lượt là: x, y, z, t. Để phản ứng tự xảy ra theo chiều thuận thì:  $2x + 3y > 2z + 4t$