

CHƯƠNG IV

NHIỆT ĐỘNG HỌC HOÁ HỌC

Nhiệt động học hóa học nghiên cứu các quy luật chuyển biến giữa hóa năng và các dạng năng lượng khác, các điều kiện bền vững của hệ hóa học và những quy luật thay đổi của chúng để hệ đạt được trạng thái cân bằng, từ đó có thể điều khiển quá trình hóa học theo ý muốn.

I. Một số khái niệm cơ bản

1. Hệ nhiệt động

Hệ nhiệt động là một vật thể hay một nhóm vật thể mà ta khảo sát, cách biệt với môi trường xung quanh bằng bề mặt thực sự hay tưởng tượng.

Trong một hệ xác định, người ta thường xét đến hai yếu tố: lượng vật chất và các dạng năng lượng dự trữ trong lượng vật chất đó.

Người ta phân biệt:

1.1. Hệ hở (hay hệ mở)

Hệ mở là hệ có thể trao đổi chất và năng lượng với môi trường xung quanh.

1.2. Hệ kín (hay hệ đóng)

Hệ kín là hệ không trao đổi chất mà chỉ có sự trao đổi năng lượng với môi trường xung quanh.

1.3. Hệ cô lập

Hệ cô lập là hệ không trao đổi cả chất và năng lượng với môi trường xung quanh.

1.4. Hệ đồng nhất

Hệ đồng nhất là hệ mà các tính chất cần xem xét đều giống nhau với môi trường xung quanh.

1.5. Hệ dị thể

Hệ dị thể là hệ trong đó tồn tại bề mặt phân chia giữa các phần trong hệ.

1.6. Hệ đồng thể

Hệ đồng thể là hệ trong đó không tồn tại bề mặt phân chia giữa các phần tử có trong hệ.

2. Cấu tử

Mỗi phần tử tồn tại trong hệ, đồng nhất về phương diện hoá học, có thể tách ra khỏi hệ và tồn tại ngoài hệ gọi là một cấu tử.

Ví dụ: dung dịch nước muối có hai cấu tử

3. Pha (trạng)

Tập hợp tất cả những phần đồng thể của hệ, giống nhau về thành phần hoá học và tất cả các tính chất nhiệt động, ngăn cách với những phần khác nhau bằng những bề mặt phân chia gọi là pha (hay trạng) của hệ.

Hệ đồng thể bao giờ cũng có một pha, còn hệ dị thể có nhiều pha.

4. Trạng thái

Trạng thái của một hệ là toàn bộ những tính chất lý hoá của hệ. Trạng thái của hệ được đặc trưng bằng các thông số trạng thái P , V , T , n . Các thông số này liên hệ với nhau bằng công thức $PV = nRT$.

Các thông số trạng thái được chia thành hai loại

- Thông số trạng thái khuếch độ: tỷ lệ với lượng chất - Ví dụ: thể tích, khối lượng.
- Thông số trạng thái cường độ: không tỷ lệ với lượng chất.

Ví dụ: nhiệt độ, áp suất, nồng độ

5. Hàm trạng thái

Một đại lượng được gọi là hàm trạng thái của hệ nếu biến thiên của đại lượng đó chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối của hệ, không phụ thuộc vào cách tiến hành.

Ngược lại, nếu sự biến đổi của thông số còn phụ thuộc vào cả cách tiến hành quá trình thì không được gọi là hàm trạng thái (đôi khi gọi là hàm quá trình).

Ví dụ: Năng lượng là một hàm trạng thái, nhưng nhiệt và công không phải là hàm trạng thái.

6. Quá trình

Khi hệ chuyển từ trạng thái này sang trạng thái khác, ta nói hệ đã thực hiện một quá trình.

Nếu sau một số biến đổi, hệ trở về trạng thái đầu thì quá trình được gọi là vòng (hay chu trình), ngược lại là quá trình mở.

- Quá trình xảy ra ở nhiệt độ không đổi ($T = \text{const}$) được gọi là quá trình đẳng nhiệt
- Quá trình xảy ra ở áp suất không đổi ($p = \text{const}$) là quá trình đẳng áp
- Quá trình xảy ra ở thể tích không đổi ($V = \text{const}$) là quá trình đẳng tích.
- Nếu quá trình không trao đổi nhiệt với môi trường, nhưng có thể trao đổi công (khi dẫn nở) được gọi là quá trình đoạn nhiệt.

7. Quá trình tự diễn biến và quá trình không tự diễn biến

- Quá trình tự diễn biến là quá trình thực hiện trong hệ không cần có sự can thiệp từ bên ngoài, nghĩa là không cần tiêu thụ công từ bên ngoài, trái lại khi kết thúc có thể sinh ra công.
- Quá trình không tự diễn biến là quá trình không thực hiện được nếu như không có sự can thiệp từ bên ngoài, nghĩa là phải tiêu tốn công.

8. Quá trình thuận nghịch và quá trình không thuận nghịch

- Quá trình $1 \rightarrow 2$ được gọi là thuận nghịch nếu như có thể thực hiện được quá trình ngược $2 \rightarrow 1$ đi qua đúng với mọi trạng thái trung gian như lần đi thuận, sao cho khi hệ trở về trạng thái đầu thì không còn tồn tại một biến đổi nào trong chính hệ cũng như môi trường.
- Quá trình xảy ra không có khả năng trở lại trạng thái ban đầu gọi là quá trình bất thuận nghịch.

Với quá trình bất thuận nghịch, công và nhiệt sinh ra nhỏ hơn quá trình thuận nghịch:

$$q_{1n} > q_{b1n} \quad ; \quad A_{1n} > A_{b1n}$$

9. Năng lượng

Năng lượng là thước đo vận động của chất. Có hai cách chuyển năng lượng:

- Nếu sự chuyển năng lượng có liên quan đến sự di chuyển một hệ cơ học thì sự chuyển năng lượng được thực hiện dưới dạng công. Kí hiệu A .
- Nếu sự chuyển năng lượng có liên quan đến việc tăng tốc độ chuyển động của phân tử ở vật nhận năng lượng thì sự chuyển năng lượng được thực hiện dưới dạng nhiệt. Kí hiệu q .

q , A là hàm quá trình, có đạo hàm riêng là δq , δA .

II. Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học

1. Nội năng của hệ (U)

Là tổng năng lượng dự trữ của hệ bao gồm năng lượng của mọi dạng chuyển động và tương tác của lượng vật chất có trong hệ như năng lượng chuyển động tịnh tiến, chuyển động quay của phân tử, năng lượng dao động của nguyên tử, phân tử, năng lượng chuyển động của e trong nguyên tử và phân tử, năng lượng liên kết hoá học, năng lượng hạt nhân.

Việc tính giá trị tuyệt đối của nội năng trong hệ rất khó khăn nhưng biến thiên của nó có thể xác định được và có nhiều ích lợi hơn.

Nội năng là hàm trạng thái (phụ thuộc trạng thái đầu và cuối), vi phân dU của nó là vi phân toàn phần.

2. Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học

Là tiên đề rút ra từ những kinh nghiệm thực tiễn của con người.

2.1. Nội dung

Nguyên lý này có thể phát biểu theo nhiều cách

Cách 1: Năng lượng không thể tự sinh ra cũng không tự mất đi, nó chuyển từ dạng này sang dạng khác theo những tỷ lệ tương đương nghiêm ngặt.

Cách 2: Không thể có động cơ vĩnh cửu loại một, là động cơ có khả năng liên tục sinh công mà không cần cung cấp năng lượng tương đương.

Cách 3: Nội năng của một hệ cô lập được bảo toàn

2.2. Biểu thức toán học của nguyên lý I

Theo nguyên lý I, khi cung cấp một lượng nhiệt Q để hệ chuyển từ trạng thái một sang trạng thái hai thì lượng nhiệt này biến đổi nội năng của hệ từ U_1 sang U_2 và hoàn thành một công A chống lại các lực bên ngoài.

$$q = A + \Delta U$$

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

$$A = A_{\text{dẫn nờ}} + A'$$

$A_{\text{dẫn nờ}}$: Công chống lại áp suất môi trường

A' : Công chống lại các lực khác tác dụng lên hệ

- Nếu viết dưới dạng vi phân, ta có:

$$\delta q = dU + \delta A$$

Sau đây ta xét khả năng sinh công của hệ:

- Trong hệ cô lập, hệ không nhận nhiệt ($q = 0$), không sinh công ($A = 0$) thì $\Delta U = 0$.
Vậy trong hệ cô lập, nội năng của hệ được bảo toàn

- Trong trường hợp hệ không nhận nhiệt ($q = 0$) lại sinh công ($A > 0$), khi đó ta có:

$$A + \Delta U = 0 \Rightarrow A = -\Delta U > 0.$$

Nghĩa là:

$$(U_2 - U_1) > 0 \rightarrow U_1 > U_2: \text{nội năng của hệ phải giảm.}$$

- Trong các phản ứng hoá học, thông thường công A là công dẫn nờ, chống lại áp suất bên ngoài.

$$A = P (V_2 - V_1) = P\Delta V$$

Vậy trong quá trình đẳng tích:

$$\Delta V = 0 \rightarrow A = 0$$

Do đó: $q_v = \Delta U$

- Kết luận: nhiệt toả ra hay thu vào trong quá trình đẳng tích của phản ứng hoá học bằng biến thiên nội năng của hệ.

3. Entanpi (H)

Đa số các phản ứng hoá học xảy ra ở áp suất không đổi (ví dụ: áp suất khí quyển) thì biểu thức về lượng nhiệt mà hệ hấp phụ qp.

$$\begin{aligned} q_p &= \Delta U + P\Delta V = (U_2 - U_1) + P (V_2 - V_1) \\ &= (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Đặt: } H &= U + PV \rightarrow q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \\ &\rightarrow \Delta H = \Delta U + P\Delta V \end{aligned}$$

Đại lượng H được gọi là entanpi của hệ. Do U, P, V là hàm trạng thái nên H cũng là hàm trạng thái, đặc trưng cho trạng thái của hệ.

- Kết luận: lượng nhiệt toả ra hay thu vào trong quá trình đẳng áp bằng biến thiên entanpi của hệ.

4. Quan hệ giữa ΔU và ΔH

Ta có:

$$q_v = \Delta U \text{ và } q_p = \Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

- Đối với những quá trình hoá học chỉ có chất rắn và chất lỏng tham gia thì đại lượng ΔV có giá trị không đáng kể. Do đó khi quá trình được thực hiện ở áp suất thấp thì $P\Delta V$ rất nhỏ:

$$\Delta H \approx \Delta U$$

- Đối với những quá trình có chất phản ứng hay sản phẩm phản ứng ở thể khí thì ΔU và ΔH có thể khác nhau. Thật vậy, đối với khí gần lý tưởng ta có:

$$PV = nRT$$

$$\rightarrow P\Delta V = \Delta nRT$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

$$\text{Khi } \Delta n = 0 \Rightarrow \Delta U = \Delta H$$

$$\Delta n \neq 0 \Rightarrow \Delta U \neq \Delta H$$

III. Nhiệt hóa học

Nhiệt hoá học là một lĩnh vực của hoá học nghiên cứu về sự biến đổi nhiệt liên quan đến các phản ứng hoá học.

Trong phản ứng hoá học, vì tổng năng lượng của các chất tham gia và các chất tạo thành không bằng nhau, nghĩa là có sự biến đổi năng lượng. Sự biến đổi năng lượng (toả ra hay hấp thụ) được thể hiện dưới dạng nhiệt năng, quang năng hay điện năng, trong đó nhiệt năng đóng vai trò quan trọng nhất.

1. Hiệu ứng nhiệt của phản ứng

Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng hoá học là lượng nhiệt toả ra hay thu vào khi một mol chất tham gia vào phản ứng (hay một mol sản phẩm được tạo thành). Lượng nhiệt toả ra hay thu vào bằng sự tăng hay giảm entanpi của hệ.

- Đơn vị đo Kcal/mol KJ/mol
- Qui ước - Phản ứng tỏa nhiệt: $Q > 0$
- Phản ứng thu nhiệt: $Q < 0$

Dấu của nhiệt động học khác dấu của nhiệt hoá học.

* Chú ý:

Từ các biểu thức của nguyên lí I và quy ước trái dấu của nhiệt động học với nhiệt hoá học, ta có:

$$Q_p = -q_p = -\Delta H$$

$$Q_v = -q_v = -\Delta U$$

Vậy: những phản ứng tỏa nhiệt ra môi trường xung quanh nghĩa là làm nóng môi trường xung quanh gọi là phản ứng tỏa nhiệt. Trong trường hợp này hệ phản ứng mất nhiệt nên: $\Delta H < 0$.

Ví dụ: Các phản ứng đốt cháy

- Những phản ứng lấy nhiệt của môi trường xung quanh, nghĩa là làm lạnh môi trường xung quanh gọi là phản ứng thu nhiệt $\Delta H > 0$

Ví dụ: Phản ứng nhiệt phân CaCO_3

* Phương trình hoá học có kèm theo hiệu ứng nhiệt gọi là phương trình nhiệt hoá học.

Do hiệu ứng nhiệt phụ thuộc vào nhiệt độ nên để so sánh hiệu ứng nhiệt của các quá trình, người ta sử dụng đại lượng hiệu ứng nhiệt tiêu chuẩn ΔH^0 , đó là hiệu ứng nhiệt được xác định ở điều kiện chuẩn 25°C và 1atm.

Trong phương trình nhiệt hoá học thường ghi cả trạng thái của các chất trong phản ứng.

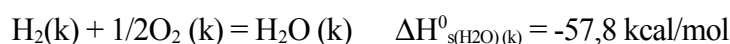
Ví dụ:



2. Sinh nhiệt (nhiệt tạo thành) (ΔH_s)

Sinh nhiệt hay nhiệt tạo thành của một hợp chất là hiệu ứng nhiệt của phản ứng tạo thành một mol hợp chất đó từ các đơn chất ở điều kiện chuẩn.

Ví dụ:



* Chú ý: Sinh nhiệt của các đơn chất bền ở điều kiện chuẩn bằng 0

3. Thiêu nhiệt (nhiệt đốt cháy) (ΔH^0_c)

Thiêu nhiệt của một chất là hiệu ứng nhiệt của phản ứng đốt cháy một mol chất đó bằng oxi vừa đủ để tạo thành oxit bền ở điều kiện chuẩn.

Đối với các chất hữu cơ, thiêu nhiệt là hiệu ứng nhiệt của phản ứng đốt cháy hoàn toàn 1 mol chất đó thành CO_2 và hơi nước (hay nước lỏng) và các sản phẩm tương ứng khác.

Ví dụ:



* Chú ý:

Đối với các nguyên tố, thiêu nhiệt của một nguyên tố chính là sinh nhiệt của oxit bền của nó.

Ví dụ:



ΔH^0 - Sinh nhiệt của CO_2

- Thiêu nhiệt của C

4. Nhiệt phân huỷ (ΔH_{ph}^0)

Nhiệt phân huỷ của một hợp chất là hiệu ứng nhiệt của phản ứng phân huỷ một mol hợp chất đó thành các đơn chất bền ở điều kiện chuẩn.

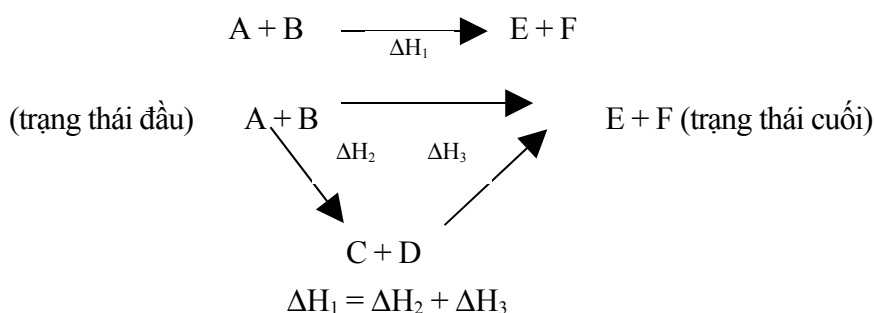
5. Định luật Hess

5.1. Định luật

Nhà bác học Nga G. Hess (1802-1850) đã đưa ra được định luật Hess như sau:

Hiệu ứng nhiệt của quá trình hoá học chỉ phụ thuộc vào bản chất và trạng thái của các chất đầu và các sản phẩm chứ không phụ thuộc vào cách thực hiện phản ứng.

Ví dụ:



5.2. Hệ quả

- Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng hoá học bằng tổng sinh nhiệt của các sản phẩm trừ tổng sinh nhiệt của các chất tham gia phản ứng (chất đầu), kèm theo hệ số trong phương trình phản ứng.

$$\Delta H_{pr} = \sum \Delta H_s (sp) - \sum \Delta H_s (cđ)$$

- Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng hoá học bằng tổng tiêu nhiệt của các chất tham gia (chất đầu) trừ tổng tiêu nhiệt của các sản phẩm, kèm theo hệ số trong phương trình phản ứng.

$$\Delta H_{pr} = \sum \Delta H_c (cđ) - \sum \Delta H_c (sp)$$

- Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng bằng tổng năng lượng liên kết có trong phân tử các chất tham gia trừ tổng năng lượng liên kết có trong phân tử các sản phẩm (kèm theo hệ số trong phương trình phản ứng).

$$\Delta H_{pr} = \sum \Delta H_{lk} (cđ) - \sum \Delta H_{lk} (sp)$$

- Hiệu ứng nhiệt của một quá trình vòng bằng không.

- Trong phản ứng thuận nghịch: nếu phản ứng thuận có hiệu ứng nhiệt là ΔH thì phản ứng nghịch có hiệu ứng nhiệt là $-\Delta H$.

5.3. Ứng dụng của định luật Hess

1. Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng theo ΔH_{sn} , ΔH_{tn} , ΔH_{lk} và ngược lại
2. Tính hiệu ứng nhiệt của nhiều phản ứng không thể đo trực tiếp.
3. Tính năng lượng của thức ăn đưa vào cơ thể.

Ví dụ:

Glucosa khi vào cơ thể, qua rất nhiều phản ứng nhưng sản phẩm cuối cùng là CO_2 và H_2O , do đó lượng nhiệt do glucose cung cấp cho cơ thể bằng lượng nhiệt do chất này toả ra khi đốt nó với O_2 ở bên ngoài cơ thể, lượng này có thể xác định được do đó tính được năng lượng do glucose sinh ra.

5.4. Định luật Lavoisier - Laplace

Nhiệt tạo thành và nhiệt phân huỷ của một hợp chất bằng nhau về giá trị và ngược dấu.

IV. Nguyên lí II của nhiệt động học

Nguyên lí thứ nhất nhiệt động học đi đến kết luận: giữa các dạng năng lượng trong một hệ nhiệt động có thể chuyển hoá tương hỗ theo một tỷ lệ định lượng nghiêm ngặt. Tuy nhiên nguyên lí không cho phép xác định chiều hướng và giới hạn của quá trình.

Chính nguyên lí thứ hai xác định những quá trình nào trong những điều kiện đã cho có thể tự diễn biến và diễn biến tới giới hạn nào.

1. Nội dung

Có thể phát biểu nhiều cách:

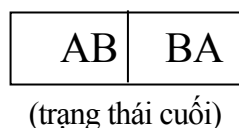
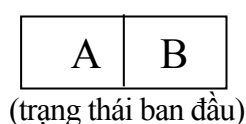
Cách 1: Nhiệt không thể tự truyền từ vật lạnh sang vật nóng hơn.

Cách 2: công có thể chuyển hoàn toàn thành nhiệt, còn nhiệt không chuyển hoàn toàn thành công.

Cách 3: Không thể có động cơ vĩnh cửu loại 2, là loại động cơ biến nhiệt hoàn toàn thành công.

2. Entropi

Xét 2 khí lý tưởng A và B không tương tác nhau, ở hai ngăn của bình kín. Khi cất màng ngăn, A và B sẽ khuếch tán tự nhiên vào nhau cho đến khi trộn đều nhau, quá trình này không kèm theo hiệu ứng năng lượng nào vì đây là khí lý tưởng.



Ta thấy sự phân bố các phân tử ở trạng thái ban đầu có trật tự cao hơn trạng thái cuối hay trạng thái cuối có độ hỗn độn cao hơn. Như vậy, trong điều kiện năng lượng không đổi, hệ có khuynh hướng chuyển từ trạng thái có độ hỗn độn thấp sang trạng thái có độ hỗn độn cao hơn.

Về mặt toán học, trạng thái có độ hỗn độn cao có xác suất tồn tại lớn hơn, được gọi là xác suất nhiệt động của trạng thái hay xác suất trạng thái, kí hiệu W.

Vì xác suất trạng thái của một trạng thái vĩ mô có trị số rất lớn, khó tính toán nên người ta dùng đại lượng entropi, kí hiệu S.

$$S = R \ln W \quad R: \text{hằng số khí lý tưởng.}$$

Trong điều kiện năng lượng của hệ không đổi, sẽ xảy ra quá trình chuyển hệ từ trạng thái có xác suất nhỏ (W_1) sang trạng thái có xác suất lớn hơn (W_2):

$$\left. \begin{array}{l} S_1 = R \ln W_1 \\ S_2 = R \ln W_2 \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{W_2}{W_1}$$

$$W_2 > W_1 \Rightarrow S_2 > S_1$$

Do đó hệ có khuynh hướng chuyển chất từ trạng thái có entropi nhỏ sang trạng thái có entropi lớn hơn.

$$\Delta S = S_2 - S_1 > 0$$

Vậy entropi là một hàm trạng thái, đặc trưng cho mức độ hỗn độn của hệ. Hệ sẽ đạt trạng thái bền nhất khi entropi cực đại.

3. Biểu thức toán học của nguyên lý II

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

Biểu thức vi phân: $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$

δQ : đạo hàm riêng nhiệt lượng trao đổi

T: nhiệt độ tuyệt đối

S: entropi

Dấu = ứng với quá trình thuận nghịch $\Rightarrow \Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$

Dấu > ứng với quá trình bất thuận nghịch $\Rightarrow \Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$

Như vậy entropi là thước đo thuận nghịch hay không thuận nghịch của quá trình.

* *Chú ý*

- Entropi có tính chất cộng tính:

$$S_{\text{hệ}} = \sum_{i=1}^n S_i = S_1 + S_2 + \dots + S_n$$

$S_1, S_2 \dots$ là entropi của các thành phần

- Entropi là một hàm trạng thái nên đối với một phản ứng hoá học: $\Delta S_{\text{pu}} = \Sigma S_{\text{sp}} - \Sigma S_{\text{cd}}$ (kèm theo hệ số trong phương trình phản ứng).

- Khi nghiên cứu entropi của các chất, người ta thấy $S_{\text{khí}} > S_{\text{lỏng}} > S_{\text{rắn}}$

- Trong hệ cô lập, $Q = 0 \Rightarrow \Delta S \geq 0$

$\Delta S = 0$ quá trình thuận nghịch

$\Delta S > 0$: quá trình không thuận nghịch, S tăng. Như vậy trong hệ cô lập, những quá trình tự diễn biến là những quá trình có kèm theo sự tăng S.

4. Cách tính entropi của một số quá trình thuận nghịch

4.1. Quá trình thuận nghịch đẳng nhiệt (chuyển pha)

$$\Delta S = \left(\frac{Q}{T} \right)_{TN}$$

Ví dụ: Quá trình nóng chảy: $\Delta S = \frac{Q_{nc}}{T_{nc}}$

Quá trình hoá hơi : $\Delta S = \frac{Q_{hh}}{T_{hh}}$

4.2. Quá trình thuận nghịch đẳng tích

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

C_v : nhiệt dung đẳng tích

4.3. Quá trình thuận nghịch đẳng áp

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

C_p : nhiệt lượng đẳng áp

V. Thế đẳng áp và chiều tự diễn biến của quá trình hóa học

1. Tác động của yếu tố entanpi và entropi lên chiều hướng của quá trình

- Quá trình dễ xảy ra khi $\Delta H < 0$, nghĩa là khi năng lượng của hệ giảm, các tiểu phân sắp xếp trật tự hơn, hệ trở nên bền hơn.

- Quá trình xảy ra khi $\Delta S > 0$, nghĩa là hệ có khuynh hướng chuyển từ trạng thái có độ hỗn độn thấp sang trạng thái có độ hỗn độn cao.

Đó là hai quá trình tự nhiên tác động đồng thời lên quá trình hoá học nhưng ngược nhau và trong mỗi quá trình luôn luôn có sự tranh giành giữa hai yếu tố đó, yếu tố nào mạnh hơn sẽ quyết định chiều của quá trình. Vì vậy, cần phải tìm một hàm phản ánh đồng thời hai yếu tố đó, dấu và trị số của hàm này có thể dùng làm tiêu chuẩn để xác định chiều hướng và mức độ diễn biến của quá trình..

2. Thế đẳng áp - đẳng nhiệt (Năng lượng tự do Gibbs)

Gibbs (nhà vật lý người Mỹ (1839-1903) đã kết hợp cả hai yếu tố đó trong một hàm trạng thái gọi là thế đẳng áp - đẳng nhiệt G (gọi tắt là thế đẳng áp) hay còn gọi là năng lượng tự do Gibbs:

$$G = H - TS$$

Tương tự nội năng, entanpi và entropi, thế đẳng áp G cũng là một hàm trạng thái.

- Khi $\Delta S = 0$, nghĩa là đối với quá trình trong đó không có sự thay đổi mức độ hỗn độn, hay sự thay đổi là không đáng kể \Rightarrow quá trình chỉ chịu ảnh hưởng của yếu tố entanpi.

\Rightarrow quá trình sẽ tự diễn biến khi $\Delta H < 0 \Rightarrow \Delta G = \Delta H \Rightarrow \Delta G < 0$.

- Khi $\Delta H = 0$ nghĩa là đối với những quá trình không có sự hấp thụ hay giải phóng năng lượng (ví dụ quá trình khuếch tán các khí), chỉ có yếu tố entropi ảnh hưởng đến chiều hướng diễn biến của quá trình.

\Rightarrow quá trình sẽ tự diễn biến khi $\Delta S > 0$, vì $\Delta H = 0 \Rightarrow \Delta G = -T\Delta S \Rightarrow \Delta G < 0$.

- Khi $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$: cả hai yếu tố entropi và entanpi đều thuận lợi cho sự diễn biến của quá trình: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \Delta G < 0$.

- Khi $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$: cả hai yếu tố entropi và entanpi đều không thuận lợi cho sự diễn biến của quá trình. Quá trình không thể tự xảy ra được. Do đó $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \Delta G > 0$.

- Khi $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$: quá trình được thúc đẩy bởi yếu tố entanpi nhưng bị cản trở bởi yếu tố entropi.

Trong trường hợp này, quá trình chỉ có thể tự diễn biến khi yếu tố entropi mạnh hơn yếu tố entanpi, hay $|\Delta H| > |T\Delta S|$, nghĩa là $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \Delta G < 0$.

- Khi $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$: quá trình sẽ tự diễn biến nếu yếu tố entropi mạnh hơn yếu tố entanpi hay $|T\Delta S| > |\Delta H| \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \Delta G < 0$.

Tóm lại, tiêu chuẩn để xét quá trình có thể tự diễn biến hay không là:

$\Delta G < 0$ hay $\Delta H - T\Delta S < 0 \Rightarrow \Delta H < T\Delta S$: quá trình tự diễn biến

$\Delta G > 0$ hay $\Delta H - T\Delta S > 0 \Rightarrow \Delta H > T\Delta S$: quá trình không thể tự xảy ra

$$\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta G = T\Delta S = 0 \Rightarrow \Delta H = T\Delta S: \text{ quá trình đạt cân bằng}$$

3. Cách tính biến thiên thế đẳng áp của quá trình

3.1. Tính ΔH và ΔS của quá trình, sau đó tính $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

3.2 Dựa vào thế đẳng áp hình thành chuẩn ΔG^0 của các chất.

Thế đẳng áp hình thành chuẩn ΔG^0 của một chất là biến thiên thế đẳng áp của quá trình tạo thành một mol chất đó từ các đơn chất bền ở điều kiện chuẩn.

Vì G là hàm trạng thái nên ΔG^0 của phản ứng hoá học bằng tổng biến thiên thế đẳng áp của các sản phẩm trừ đi tổng biến thiên thế đẳng áp của các chất đầu (kèm theo hệ số tỷ lượng).

$$\Delta G_{\text{pr}}^0 = \sum \Delta G_{\text{sp}}^0 - \sum \Delta G_{\text{cd}}^0$$

* *Chú ý:*

ΔG^0 của đơn chất ở trạng thái bền vững bằng 0

3.3. Có thể tính ΔG_{pr}^0 như sau:

Tính hằng số cân bằng K_c hay K_p của phản ứng rồi tính ΔG^0

$$\Delta G_{\text{pr}} = \Delta G^0 + RT \ln K_c$$

$$\Delta G_{\text{pr}} = \Delta G^0 + RT \ln K_p$$

Tại trạng thái cân bằng:

$$\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad \text{hoặc} \quad \Delta G^0 = -RT \ln K_p$$

- Đo sức điện động của nguyên tố ganvanic trong đó xảy ra và phản ứng hóa học và tính ΔG^0 :

$$\Delta G^0 = -nE^0F$$

n : số e mà một phân tử chất oxi hoá nhận hay một phân tử khử nhường.

F : số Faraday, $F = 96.500 \text{ Coulomb}$

E^0 : sức điện động của pin