

CHƯƠNG VI : NHIỆT HÓA HỌC

I. CÁC KHÁI NIÊM CƠ BẢN :

1. Khái niệm về nhiệt động học , nhiệt động hóa học , nhiệt hóa học và nhiệt phản ứng:

Vật chất không ngừng chuyển động, mọi quá trình chuyển động đều đi kèm theo sự biến đổi năng lượng. Để nghiên cứu quá trình chuyển động của vật chất cần nghiên cứu các qui luật biến đổi giữa các dạng năng lượng với nhau.

a. **Nhiệt động học (Thermodynamics)**: là môn học nghiên cứu sự chuyển hóa tương hỗ **giữa tất cả các dạng năng lượng** với nhau, đặc biệt là những qui luật có liên quan tới các biến đổi nhiệt năng thành các dạng năng lượng khác.

Cơ sở lý thuyết của Nhiệt động học là 3 **nguyên lý I, II và III**. Trong đó quan trọng nhất là nguyên lý I và II.

b. **Nhiệt động hóa học (Chemical thermodynamics)**: là một nhánh của nhiệt động học nghiên cứu các qui luật về sự chuyển hóa tương hỗ giữa **hóa năng và các dạng năng lượng khác** trong các quá trình hóa học.

c. **Nhiệt hóa học (Thermo chemistry)**: là môn học chuyên nghiên cứu sự chuyển hóa giữa **hóa năng và nhiệt năng**, nghĩa là chuyển năng lượng của phản ứng hóa học thành nhiệt năng.

d. **Nhiệt phản ứng** (hay còn gọi **hiệu ứng nhiệt** của phản ứng): là lượng nhiệt đi kèm theo một phản ứng dưới dạng thu vào hay phát ra . Người ta phân biệt :

- Hiệu ứng nhiệt trong quá trình **đẳng áp** ($P = \text{const}$): ký hiệu ΔH .
- Hiệu ứng nhiệt trong quá trình **đẳng tích** ($V = \text{const}$): ký hiệu ΔU .

Quy ước về dấu : * quá trình **phát nhiệt** có $\Delta H, \Delta U < 0$.

* quá trình **thu nhiệt** có $\Delta H, \Delta U > 0$.

($\Delta = \text{trạng thái cuối} - \text{trạng thái đầu}$)

2. Khái niệm về hệ , trạng thái , quá trình :

a. **Hệ (nhiệt động)**: là lượng xác định của một hay nhiều cấu tử ở điều kiện nhiệt độ, áp suất và nồng độ xác định. Phần còn lại bao quanh hệ được gọi là môi trường.

Các loại hệ:

- **Hệ mở**: hệ có thể trao đổi chất và năng lượng với môi trường ngoài.
- **Hệ kín**: hệ không trao đổi chất mà chỉ trao đổi năng lượng với môi trường.
- **Hệ cô lập**: là hệ không trao đổi cả chất và năng lượng với môi trường ngoài.
- **Hệ đồng thể** : tất cả các cấu tử trong hệ cùng một pha hay là không có bề mặt phân chia giữa các cấu tử . Hệ đồng thể có các tính chất hóa, lý giống nhau ở mọi điểm trong hệ.

- Hệ di thể: các cấu tử trong hệ khác pha hay là có bề mặt phân chia giữa các cấu tử (các chất cùng một trạng thái rắn , lỏng , khí vẫn có thể khác pha , thí dụ hỗn hợp dầu hỏa và nước).

b. Trạng thái (nhiệt động) của hệ và thông số trạng thái, hàm trạng thái:

- Trạng thái của hệ được xác định bằng tập hợp các đại lượng đặc trưng cho các tính chất hóa lý của hệ như nhiệt độ, áp suất, thể tích, thành phần, năng lượng... Các đại lượng nói trên là các thông số trạng thái. Trạng thái của hệ sẽ biến đổi khi có ít nhất một thông số trạng thái biến đổi.

- Thông số trạng thái được chia làm hai loại:

*Thông số dung độ: tỷ lệ với lượng chất của hệ như: số mol n, khối lượng m, thể tích V, năng lượng E, ... Các thông số dung độ có tính công (có nghĩa là cộng đại lượng này của các chất thành phần thì bằng đại lượng này của hỗn hợp)

*Thông số cường độ: không tỷ lệ với lượng chất của hệ như: nhiệt độ T, tỷ khối d, nồng độ C, khối lượng riêng ρ, thể tích mol ... Các thông số cường độ không có tính công.

- Hàm trạng thái là hàm biểu diễn mối quan hệ giữa các thông số trạng thái. Hàm trạng thái có giá trị chỉ phụ thuộc vào các thông số trạng thái của hệ chứ không phụ thuộc vào cách biến đổi của hệ (nghĩa là không phụ thuộc vào đường đi của quá trình). Nhiệt độ T, áp suất P, thể tích V, nội năng U, enthalpy H, entropy S, thế đẳng áp G ... là những hàm trạng thái .

*Lưu ý: “Thông số trạng thái” khác với “thông số quá trình”. Thông số quá trình là các thông số phụ thuộc vào đường đi của quá trình (như **nhiệt Q, công A...**)

- Để tiện so sánh, đối chiếu, lập dữ liệu ,các đại lượng nhiệt động được quy ước ở **điều kiện chuẩn của nhiệt hóa** như sau:

- Chất phải tinh khiết và ở trạng thái tập hợp bền dưới p và T chuẩn.
- Chất rắn phải ở trạng thái đa hình bền ở điều kiện p và T chuẩn.
- Chất khí phải là khí lý tưởng (ở p chuẩn).
- Chất trong dung dịch thì nồng độ phải là 1 mol/l.
- Áp suất chuẩn là 1 atm (101,325kPa)
- Nhiệt độ chuẩn có thể là bất kỳ, tuy nhiên thường lấy là **298,15°K (25°C)**

- Trạng thái cân bằng: là trạng thái có giá trị của các thông số trạng thái ở mọi điểm của hệ phải như nhau và không thay đổi theo thời gian.

c. Quá trình (nhiệt động): khi một hệ chuyển từ trạng thái này sang trạng thái khác người ta nói hệ thực hiện một quá trình

- Quá trình đẳng áp: p = const
- Quá trình đẳng tích: V = const
- Quá trình đẳng nhiệt: T = const

- *Quá trình đoạn nhiệt*: $Q = \text{const}$. Hệ không trao đổi nhiệt song có thể trao đổi công với môi trường xung quanh.
- *Chu trình*: là quá trình biến đổi hệ qua một số giai đoạn đưa hệ đến trạng thái cuối trùng với trạng thái đầu.

II. NGUYÊN LÝ I VÀ HIỆU ỨNG NHIỆT:

1. Nguyên lý I nhiệt động học và hiệu ứng nhiệt:

a. Nguyên lý I nhiệt động học:

- Nguyên lý I nhiệt động học chính là một cách phát biểu khác của định luật bảo toàn năng lượng: “*Không có một dạng năng lượng nào tự sinh ra hoặc tự mất đi, chúng chỉ được chuyển từ hoặc chuyển thành một dạng năng lượng khác với lượng phải được bảo toàn*”
- Phát biểu nguyên lý I: *Khi cung cấp cho hệ một lượng nhiệt Q thì lượng nhiệt này dùng làm tăng nội năng U của hệ và giúp hệ thực hiện một công A chống lại các lực bên ngoài tác động lên hệ.*

- Biểu thức toán học:
$$Q = \Delta U + A$$

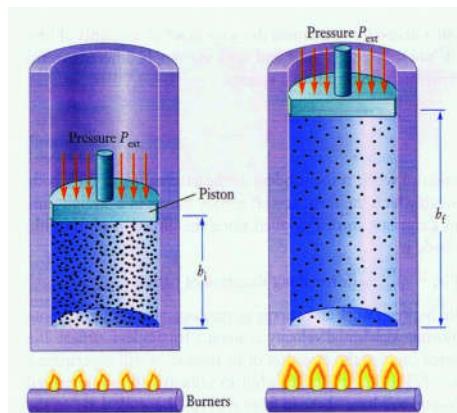
Với :
$$A = \int P dV$$

- Công A là công do hệ thực hiện trong quá trình chuyển từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 để chống lại các lực bên ngoài tác động lên hệ như: áp suất, điện trường, từ trường, sức căng bề mặt...

- Quy ước về dấu:

Hệ nhận công : $A < 0$;

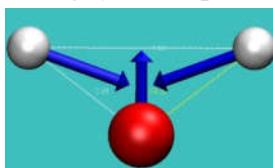
Hệ sinh công : $A > 0$



Quá trình đẳng tích ($\Delta V = 0$)	Công dãn nở $A = 0$	$Q_V = \Delta U$
Quá trình đẳng áp	Công dãn nở $A = P \cdot \Delta V$	$Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V$

b. Nội năng U :

- Nội năng U của hệ là năng lượng sẵn có, tìm ẩn bên trong hệ, bao gồm: năng lượng của chuyển động tịnh tiến, chuyển động quay, chuyển động dao động của nguyên tử, phân tử, hạt nhân, e trong hệ; năng lượng tương tác hút đầy của các phân tử, nguyên tử, hạt nhân, e, năng lượng bên trong hạt nhân. Nói tóm lại, U là năng lượng toàn phần của hệ trừ động năng và thế năng của toàn hệ.



- Nội năng U là hàm trạng thái, là thông số dung độ, được đo bằng đơn vị năng lượng (J/mol; cal/mol). U phụ thuộc vào bản chất, lượng chất, T , P , V , thành phần của hệ.

- Người ta không thể xác định được chính xác tuyệt đối giá trị nội năng của hệ tại một trạng thái (vì không thể đưa hệ về nhiệt độ 0 tuyệt đối), nhưng dựa vào năng lượng phát ra hay thu vào của hệ người ta có thể suy ra một cách chính xác độ biến thiên nội năng ΔU của hệ khi hệ chuyển trạng thái :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_v$$

c. Enthalpy H:

- Đối với quá trình đẳng áp ta có:

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U + P\Delta V \\ &= (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) \\ &= (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \\ &= H_2 - H_1 = \Delta H \end{aligned}$$

Với: $H = U + PV$. H được gọi là **enthalpy** và cũng là một hàm trạng thái của hệ. H bao gồm nội năng U và khả năng sinh công tiềm ẩn A của hệ. Vậy H là năng lượng dự trữ toàn phần của hệ. Đơn vị đo của H: kJ/mol hay kcal/mol.

2. Hiệu ứng nhiệt của các quá trình hóa học và phương trình nhiệt hóa:

a. Hiệu ứng nhiệt:

Vậy: Hiệu ứng nhiệt của quá trình đẳng tích là ΔU .

Hiệu ứng nhiệt của quá trình đẳng áp là ΔH . Với: $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$

* *Hiệu ứng nhiệt tiêu chuẩn kí hiệu ΔH^0_{298} ; hoặc ΔH^0 nếu không chú ý đến T.*

* Quan hệ giữa ΔH và ΔU :

- Trong các phản ứng chỉ có chất lỏng và chất rắn tham gia hoặc phản ứng xảy ra ở **trạng thái dung dịch** thì ΔV có giá trị không đáng kể. Do đó khi quá trình này được thực hiện ở áp suất thấp (áp suất khí quyển) thì $P\Delta V \approx 0$ nên $\Delta H \approx \Delta U$.

- Trong các phản ứng có sự tham gia của pha khí, giả sử khí lý tưởng, ta có:

$$PV = nRT$$

Suy ra : $P\Delta V = \Delta n \cdot RT$ (Điều kiện đẳng nhiệt, đẳng áp)

Nên:

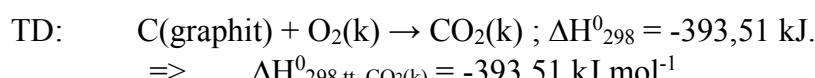
$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot RT$$

Khi $\Delta n = 0 \Rightarrow \Delta H = \Delta U$ Với: $\{\Delta n = \sum n_{\text{khí (SẢN PHẨM)}} - \sum n_{\text{khí (CHẤT ĐÀU)}}$

$$R = 1,987 \text{ cal/mol.K} = 8,314 \text{ J/mol.K}$$

b. Nhiệt tạo thành tiêu chuẩn:

- **Nhiệt tạo thành tiêu chuẩn** của một chất ($\Delta H^0_{298 \text{ tt}}$ hay $\Delta H^0_{298 \text{ f}}$) là hiệu ứng nhiệt của phản ứng tạo thành 1 mol chất đó từ các đơn chất bền vững nhất ở điều kiện tiêu chuẩn ($25^\circ\text{C}, 1\text{atm}$).



- **Ouy ước:** Nhiệt tạo thành tiêu chuẩn của các đơn chất bền (ví dụ: Cl₂ khí, Br₂ lỏng, I₂ rắn, C graphit, S tà phuơng, P đỏ...) bằng 0.
- Nhiệt tạo thành của các chất có giá trị càng âm thì càng bền.

c. Nhiệt đốt cháy tiêu chuẩn:

- **Nhiệt đốt cháy tiêu chuẩn** của một chất ($\Delta H_{298 \text{ dc}}$ hay $\Delta H_{298 \text{ b}}$) là hiệu ứng nhiệt của phản ứng đốt cháy 1 mol chất đó bằng oxy vừa đủ để tạo thành các chất bền vững nhất ở điều kiện tiêu chuẩn (25°C, 1 atm).

- *Đối với các chất hữu cơ*, nhiệt đốt cháy là hiệu ứng nhiệt của phản ứng đốt cháy 1 mol chất hữu cơ bằng oxy vừa đủ tạo thành khí CO₂, nước lỏng và một số sản phẩm khác (N₂ , X₂ , HX...)

TD: C₂H₆(k) + 3,5O₂(k) → 2CO₂(k) + 3H₂O(l), $\Delta H_{298} = -1558,39 \text{ kJ}$.

$$\Rightarrow \Delta H_{298 \text{ dc}}^{\text{C}_2\text{H}_6(k)} = -1558,39 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

*Chú ý: $\Delta H_{298 \text{ dc}}^{\text{O}_2(k); \text{CO}_2(k); \text{H}_2\text{O}(l)} = 0$ (vì các chất này không cháy)

- Như vậy có một số phản ứng vừa là đốt cháy chất này cũng vừa là sinh ra chất kia, nên :

TD: $\Delta H_{298 \text{ dc}}^{\text{C(graphit)}} = \Delta H_{298 \text{ tt}}^{\text{CO}_2(k)}$; $\Delta H_{298 \text{ dc}}^{\text{H}_2(k)} = \Delta H_{298 \text{ tt}}^{\text{H}_2\text{O}(l)}$

* *Nhiệt tạo thành tiêu chuẩn và nhiệt đốt cháy tiêu chuẩn là các đại lượng tra bảng.*

d. Phương trình nhiệt hóa và chiêu diễn ra của các quá trình hóa học:

- *Phương trình nhiệt hóa* là phương trình phản ứng hóa học thông thường có ghi kèm hiệu ứng nhiệt và trạng thái tập hợp, dạng thù hình của các chất.
- *Có thể xử lý các phương trình nhiệt hóa như những phương trình đại số (cộng, trừ, nhân với một hệ số, đổi chiêu ...thì ΔH cũng chịu cùng cách xử lý)*

TD: Cho: (1) C(graphit) + O₂(k) → CO₂(k) , $\Delta H_{298(1)}$

(2) C(graphit) + 1/2 O₂(k) → CO(k) , $\Delta H_{298(2)}$

Tính: (3) 2CO(k) + O₂(k) → 2CO₂(k) , $\Delta H_{298(3)} = ?$

Nhận xét: [(1) – (2)]2 = (3) $\Rightarrow \Delta H_{298(3)} = 2[\Delta H_{298(1)} - \Delta H_{298(2)}]$

* *Dự đoán chiêu hướng diễn ra của phản ứng hóa học: ở điều kiện nhiệt độ thấp, phản ứng phát nhiệt ($\Delta H < 0$) là phản ứng có khả năng xảy ra tự phát.*

TD: Zn(r) + 2HCl(dd) → ZnCl₂(dd) + H₂(k), $\Delta H_{298} = -152,6 \text{ kJ}$

$\frac{1}{2}$ H₂(k) + $\frac{1}{2}$ Cl₂(k) → HCl(k) , $\Delta H_{298} = -92,8 \text{ kJ}$

C(graphit) + H₂O(k) → CO(k) + H₂(k), $\Delta H_{298} = +131,3 \text{ kJ}$

Chú ý: Hiệu ứng nhiệt của phản ứng tỷ lệ với lượng chất của phản ứng

TD: H₂(k) + Cl₂(k) → 2 HCl(k) $\Delta H_{298} = -185,6 \text{ kJ}$

3. Các định luật nhiệt hóa và hệ quả

a. Định luật Lavoisier – La Place:

Hiệu ứng nhiệt của phản ứng nghịch bằng hiệu ứng nhiệt của phản ứng thuận nhưng trái dấu.

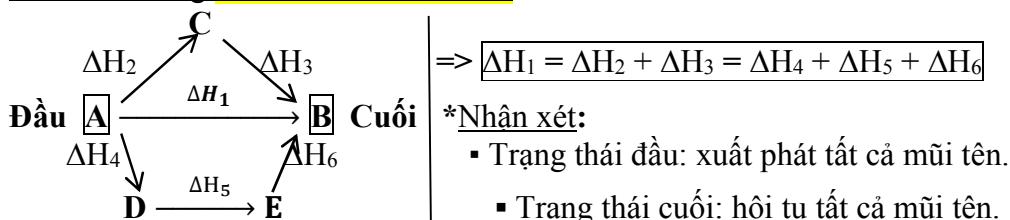


b. Định luật Hess(1840) và chu trình Born - Haber:

Hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học chỉ phụ thuộc vào bản chất và trạng thái của các chất đầu và cuối mà không phụ thuộc vào đường đi của quá trình, nghĩa là không phụ thuộc vào số lượng và đặc điểm của các giai đoạn trung gian.

Nói cách khác: nếu có nhiều cách biến đổi hệ từ trạng thái đầu sang trạng thái cuối thì tổng hiệu ứng nhiệt của mỗi cách phải bằng nhau.

*Minh họa bằng chu trình Born - Haber:



c. Các hệ quả:

- Hệ quả 1:** Hiệu ứng nhiệt của phản ứng bằng tổng nhiệt tạo thành của các sản phẩm trừ đi tổng nhiệt tạo thành của các chất đầu.

$$\Delta H^0_{298 \text{ PU}} = \sum \Delta H^0_{298 \text{ tt}} (\text{SẢN PHẨM}) - \sum \Delta H^0_{298 \text{ tt}} (\text{CHẤT ĐẦU})$$

- Hệ quả 2:** Hiệu ứng nhiệt của phản ứng bằng tổng nhiệt đốt cháy của các chất đầu trừ đi tổng nhiệt đốt cháy của các sản phẩm phản ứng.

$$\Delta H^0_{298 \text{ PU}} = \sum \Delta H^0_{298 \text{ dc}} (\text{CHẤT ĐẦU}) - \sum \Delta H^0_{298 \text{ dc}} (\text{SẢN PHẨM})$$

- Hệ quả 3:** Hiệu ứng nhiệt của phản ứng bằng tổng năng lượng liên kết trong các chất đầu trừ tổng năng lượng liên kết trong các sản phẩm.

$$\Delta H^0_{298 \text{ PU}} = \sum E_{lk} (\text{CHẤT ĐẦU}) - \sum E_{lk} (\text{SẢN PHẨM})$$



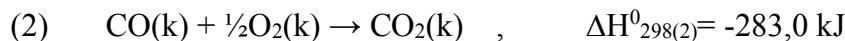
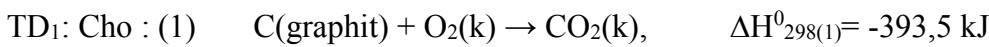
$$* \Delta H^0_{298 \text{ x}} = \Delta H^0_{298 \text{ tt}} \text{C}_2\text{H}_2(\text{k}) - 2\Delta H^0_{298 \text{ tt}} \text{CH}_4(\text{k})$$

$$* \Delta H^0_{298 \text{ x}} = 2\Delta H^0_{298 \text{ dc}} \text{CH}_4(\text{k}) - \Delta H^0_{298 \text{ dc}} \text{C}_2\text{H}_2(\text{k}) - 3\Delta H^0_{298 \text{ dc}} \text{H}_2(\text{k})$$

$$* \Delta H^0_{298 \text{ x}} = 2\Delta H^0_{298 \text{ dc}} \text{CH}_4(\text{k}) - \Delta H^0_{298 \text{ dc}} \text{C}_2\text{H}_2(\text{k}) - 3\Delta H^0_{298 \text{ tt}} \text{H}_2\text{O(l)}$$

$$* \Delta H^0_{298 \text{ x}} = 8E_{C-H} - E_{C\equiv C} - 2E_{C-H} - 3E_{H-H}$$

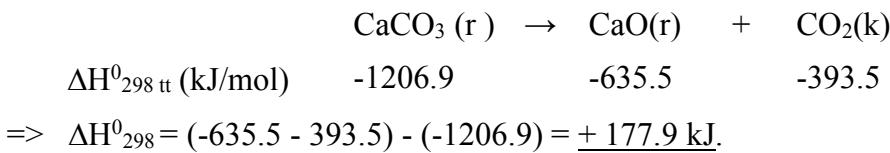
* Áp dụng định luật Hess và hệ quả:



Tính $\Delta H^0_{298 \text{ tt}} \text{CO(k)}$?

Giải: Lấy (1) – (2) ta được: $C(\text{graphit}) + \frac{1}{2} O_2(k) \rightarrow CO(k)$
 $\Rightarrow \Delta H^0_{298 \text{ tt } CO(k)} = -393,5 - (-283,0) = -110,5 \text{ kJ/mol}$

TD₂: Phản ứng phân hủy đá vôi $CaCO_3$:



TD₃: Tính năng lượng liên kết O—H trong phân tử H_2O , biết:



Theo cấu trúc phân tử thì trong H_2O có 2 liên kết O—H, nên năng lượng liên kết sẽ là:

$$E_{O-H} = \frac{1}{2} E_{\text{phân ly } H_2O} = \frac{1}{2}(924,2) = 462,1 \text{ kJ/mol.}$$

4. Sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ - Nhiệt dung:

a) Nhiệt dung:

- *Nhiệt dung* của một chất là nhiệt lượng cần cung cấp để nâng nhiệt độ của chất đó lên thêm $1^\circ C$.
- *Nhiệt dung riêng – nhiệt dung mol* là nhiệt dung tương ứng với 1 gam hay 1 mol chất. Nếu xét hệ ở điều kiện đẳng áp hoặc đẳng tích, ta có nhiệt dung mol đẳng áp (C_p) hoặc nhiệt dung mol đẳng tích (C_v). Đơn vị đo: J/mol.K hoặc cal/mol.K

$C_p = \frac{dQ_p}{dT}$	$C_v = \frac{dQ_v}{dT}$
$Q_p = \Delta H$	$Q_v = \Delta U$
$C_p = \frac{d\Delta H}{dT}$	$C_v = \frac{d\Delta U}{dT}$

- Đối với các khí lý tưởng: $C_p - C_v = R$.

b) Sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ: được thể hiện bằng phương trình

Kirchhoff:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

Nếu khoảng nhiệt độ thay đổi không lớn lắm có thể coi C_p không phụ thuộc vào nhiệt độ, lúc đó phương trình có dạng:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

Với:

$$\Delta C_p = \sum C_p(\text{sản phẩm}) - \sum C_p(\text{chất đầu})$$

TD: Tính ΔH^0_{398} của phản ứng: $CO(k) + \frac{1}{2}O_2(k) \rightarrow CO_2(k)$, biết $\Delta H^0_{298} = -283,0 \text{ kJ}$ và nhiệt dung mol đẳng áp của các chất CO, O₂ và CO₂ lần lượt là $C_p = 6,97; 7,05$; và $8,96 \text{ cal/mol}^\circ K$.

$$\text{Giải: } \Delta C_p = 8,96 - 6,97 - \frac{1}{2} \cdot 7,05 = -1,535 \text{ cal/K} = -6,42 \text{ J/K}$$

$$\Rightarrow \Delta H^0_{398} = \Delta H^0_{298} + \Delta C_p (398 - 298)$$

$$= -283,0 - 0,642 = \textcolor{red}{- 283,642 \text{ kJ}}$$

Nhận xét: Khi nhiệt độ tăng, ΔH của phản ứng tăng không đáng kể. Do đó, nếu khoảng nhiệt độ thay đổi không lớn lắm, một cách gần đúng, có thể xem ΔH của phản ứng không phụ thuộc vào nhiệt độ: $\Delta H^0_T \approx \Delta H^0_{298}$.