

Thermochemistry

Hồ Thị Cẩm Hoài, PhD

htchoai@hcmus.edu.vn

Chapter 7

Nhiệt hóa học (Thermochemistry)

- **Nhiệt hóa học** là phần hóa học liên quan đến các hiệu ứng nhiệt (heat effects) của các phản ứng hóa học (chemical reactions)

Để hiểu được mối liên hệ giữa **nhiệt** với các **biến đổi vật lý và hóa học** chúng ta cần tìm hiểu:

- Một số định nghĩa cơ bản
- Khái niệm nhiệt (heat) và các phương pháp đo lường quá trình truyền dẫn năng lượng (energy transference).
- Năng lượng chuyển hóa dưới dạng **công (work)** và sự kết hợp với **nhiệt** trong **nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học (The first law of thermodynamics)**.
- Mối liên hệ giữa nhiệt phản ứng (heat of reaction) và biến thiên của nội năng (internal energy) và enthalpy.
- Cách sử dụng biến thiên nội năng và enthalpy để tính toán biến thiên năng lượng (energy change) của một biến đổi vật lý và hóa học.

Kiến thức của chương này giúp chúng ta trả lời được câu hỏi tại sao khí thiên nhiên (natural gas) là nhiên liệu tốt hơn than đá (coal) và tại sao năng lượng của chất béo cung cấp thì nhiều hơn bột đường và protein.

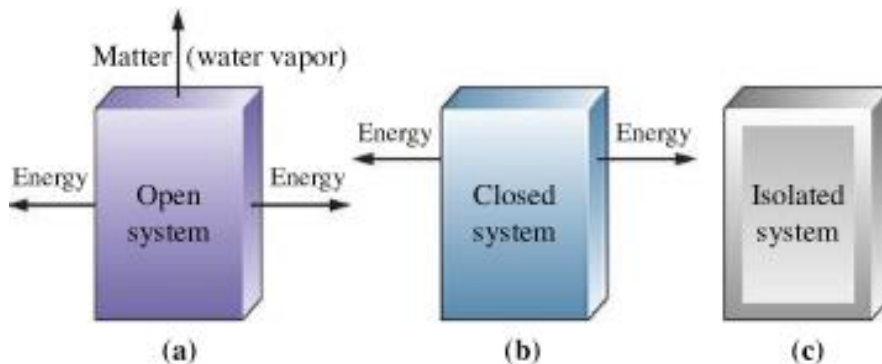
Một số khái niệm (Some Terminology)



- **Hệ thống (System):** Phần của vũ trụ đang được tìm hiểu
- **Môi trường (Surroundings):** Phần của vũ trụ bên ngoài hệ thống.

Có 3 loại hệ thống:

- **Hệ mở (open system):** trao đổi cả vật chất và năng lượng với môi trường.
- **Hệ kín (closed system):** chỉ trao đổi năng lượng với môi trường.
- **Hệ cô lập (isolated system):** không trao đổi gì với môi trường.



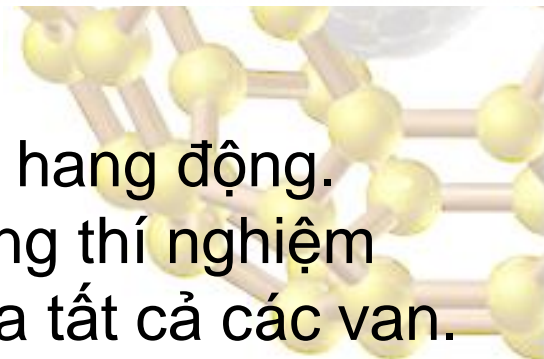


Consider the following situations: a stick of dynamite exploding deep within a mountain cavern, the titration of an acid with base in a laboratory, and a cylinder of a steam engine with all of its valves closed. To what type of thermodynamic systems do these situations correspond?

Xem các trường hợp sau:

- Một thanh thuốc nổ phát nổ trong lòng một hang động.
- Sự chuẩn độ một acid bằng baz trong phòng thí nghiệm
- Xy lanh của một động cơ hơi nước đã khóa tất cả các van.

Hỏi các trường hợp đề cập ở trên tương ứng với hệ thống loại nào?



Bản chất của năng lượng

Động năng và thế năng (Kinetic and Potential Energy)

Trong vật lý:

- **Lực (Force) f** là tác động kéo (pull) hoặc đẩy (push) lên một vật (object)
- **Công (Work) w** là kết quả của lực lên một vật làm nó di chuyển khoảng cách (distance) d :

$$w = F \times d$$

- Năng lượng là công w thực hiện để di chuyển một vật chống lại một lực f .
- **Động năng (Kinetic energy) e_k** của một vật dựa trên khối lượng (mass) m và tốc độ (velocity) u :

$$e_k = (1/2)mu^2$$

- Công w liên hệ với lực di chuyển một vật khối lượng m với gia tốc a quãng đường d :

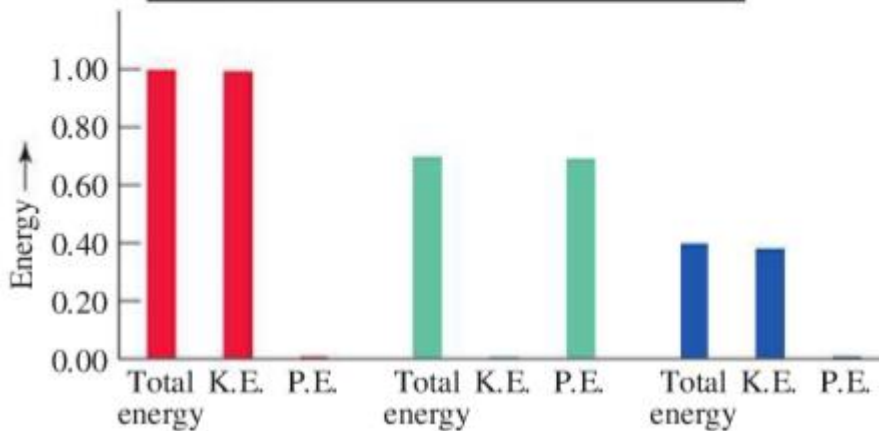
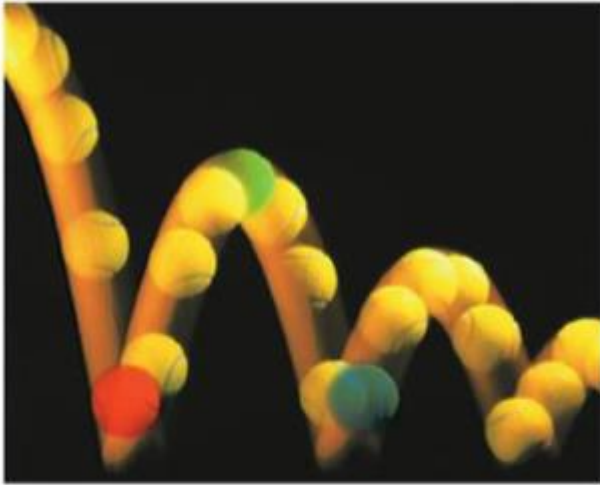
$$w = m \times a \times d$$

- **Đơn vị của năng lượng (Energy Unit):** khi khối lượng, vận tốc, gia tốc, khoảng cách đều biểu diễn bằng đơn vị SI thì đơn vị của cả công và năng lượng đều là Joule

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg.m}^2.\text{s}^{-2}$$



Bản chất của năng lượng



Biểu đồ cột mô tả sự đóng góp tương đối của PE và KE vào tổng năng lượng của mỗi vị trí trái banh với màu sắc tương ứng.

Thế năng (P.E.) và động năng (K.E.)

- Thế năng là năng lượng của một vật do đặc trưng vị trí của nó.
- Thế năng có thể chuyển đổi thành động năng.

Năng lượng của trái banh tennis khi nảy lên thay đổi liên tục từ thế năng sang động năng và trở lại. Thế năng cực đại tại đỉnh của cú nảy và động năng cực đại tại thời điểm va chạm.

Tổng của P.E. và K.E. giảm dần sau mỗi cú nảy khi nhiệt năng của trái banh và môi trường tăng lên. Trái banh sẽ sớm dừng lại.

Nhiệt (Heat)

- **Nhiệt** là năng lượng trao đổi giữa hệ thống và môi trường do sự chênh lệch nhiệt độ.
- **Nhiệt** là năng lượng truyền từ vật thể nóng hơn (i.e. nhiệt độ cao hơn) sang vật thể lạnh hơn (nhiệt độ thấp hơn).
- Ở mức độ phân tử (molecular level) các phân tử của vật thể nóng hơn, thông qua va chạm sẽ mất đi động năng cho các phân tử của vật thể lạnh hơn. Nhiệt năng được chuyển đi tới khi nào động năng phân tử trung bình (average molecular kinetic energy) của cả hai vật thể bằng nhau.
- **Nhiệt**, cũng như công, là năng lượng trao đổi giữa hệ thống và môi trường của nó.
- **Nhiệt** không những làm thay đổi **nhiệt độ** mà còn có thể làm thay đổi **trạng thái của vật chất** (quá trình nóng chảy, bay hơi...)

Lưu ý: Nhiệt không được lưu giữ trong hệ thống. Năng lượng lưu giữ trong hệ thống gọi là nội năng (internal energy)

Lượng nhiệt (quantity of heat) q cần thiết để thay đổi nhiệt độ của một chất phụ thuộc vào:

- Độ thay đổi của nhiệt độ
- Lượng chất sử dụng
- Bản chất của chất sử dụng

Nhiệt (Heat), nhiệt dung (heat capacity)

- Trước đây, **lượng nhiệt** cần thiết để thay đổi nhiệt độ của 1 gram nước 1 độ C được gọi là **calorie (cal)**.
- In the U.S. đơn vị **kilocalorie (kcal)** được sử dụng rộng rãi, đặc biệt trong đo lường năng lượng dinh dưỡng.
- **Lượng nhiệt** cần thiết để thay đổi nhiệt độ của một hệ thống 1 độ được gọi là **nhiệt dung (heat capacity) c** của hệ thống, đơn vị là **J.độ⁻¹**.
- Nếu hệ thống là **một mol chất**, tương ứng sẽ là **nhiệt dung mol (molar heat capacity)**, đơn vị là **J mol⁻¹ độ⁻¹**.
- Nếu hệ thống là **một gram chất**, tương ứng sẽ là **nhiệt dung riêng (specific heat capacity hay thường dung là specific heat)**, đơn vị là **J g⁻¹ độ⁻¹**.

VD (Example) 7-1: Tính lượng nhiệt cần thiết để tăng nhiệt độ của 7,35 g nước từ 21,0 tới 98,0 °C. Cho rằng nhiệt dung riêng của nước là 4,18 J g⁻¹ °C⁻¹ trong suốt quá trình nhiệt độ thay đổi.

Giải (Solve):

Nhiệt dung riêng của nước là nhiệt dung của 1 g nước: **4,18 J / g nước °C**

Nhiệt dung của hệ thống (7,35 g nước) là :

$$7,35 \text{ g nước} \times (4,18 \text{ J / g nước } ^\circ\text{C}) = 30,7 \text{ J / } ^\circ\text{C}$$

Thay đổi nhiệt độ của hệ thống: $(98,0 - 21,0) ^\circ\text{C} = 77,0 ^\circ\text{C}$

Lượng nhiệt cần thiết để tạo ra thay đổi nhiệt độ trên: **$30,7 \text{ (J / } ^\circ\text{C)} \times 77,0 ^\circ\text{C} = 2,36 \times 10^3 \text{ J}$**

Lưu ý: Tìm hiểu phần chữ số có nghĩa (significant figure)

Nhiệt (Heat), nhiệt dung (heat capacity)

Tóm lại:

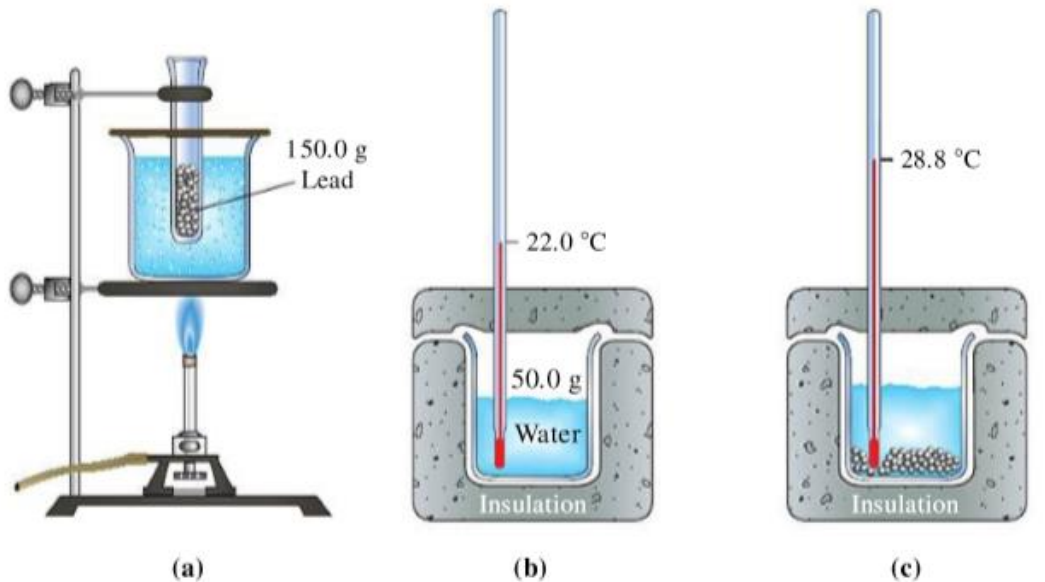
Lượng nhiệt = khối lượng chất x nhiệt dung riêng x thay đổi nhiệt độ

Hay $q = m \times \text{nhiệt dung riêng} \times \Delta T = C \times \Delta T$

Xác định nhiệt dung từ thực nghiệm Figure 7.3, Example 7-2:

Nhớ lại (recall) : định luật bảo toàn năng lượng (law of conservation of energy)

$$q_{\text{system}} + q_{\text{surroundings}} = 0$$



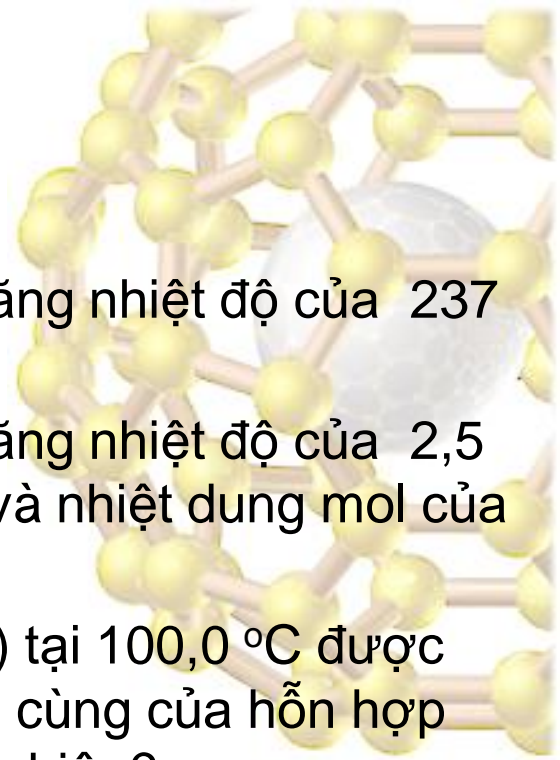
Ta có : $q_{\text{lead}} = -q_{\text{water}}$

$$q_{\text{water}} = 50,0 \text{ g nước} \times 4,18 \text{ (J / g nước } ^\circ\text{C)} \times (28,8 - 22,0) ^\circ\text{C} = 1,4 \times 10^3 \text{ J}$$

$$q_{\text{lead}} = -q_{\text{water}} = 1,4 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\text{Nhiệt dung riêng của chì (lead)} = (1,4 \times 10^3 \text{ J}) / 150,0 \text{ g chì} \times (28,8 - 100,0) ^\circ\text{C} = 0,13 \text{ J / g } ^\circ\text{C}$$

Exercises



1. Hãy tính lượng nhiệt bằng kilojoules (kJ) cần để tăng nhiệt độ của 237 g nước lạnh từ $4,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ lên $37,0\text{ }^{\circ}\text{C}$.
2. Hãy tính lượng nhiệt bằng kilojoules (kJ) cần để tăng nhiệt độ của 2,5 kg Hg(l) từ $-20,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ lên $-6,0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cho biết tỷ trọng và nhiệt dung mol của Hg (l) lần lượt là $13,6\text{ g/mL}$ và $28,0\text{ J mol}^{-1}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.
3. Khi 1,00 kg chì (nhiệt dung riêng = $0,13\text{ J g}^{-1}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) tại $100,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ được nhúng vào nước có nhiệt độ $28,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, nhiệt độ sau cùng của hỗn hợp chì-nước là $35,2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Hỏi khối lượng nước là bao nhiêu?
4. 100 g đồng (nhiệt dung riêng = $0,386\text{ J g}^{-1}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) tại $100,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ được nhúng vào 50,0 g nước có nhiệt độ $26,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Hỏi nhiệt độ sau cùng của hỗn hợp đồng-nước là bao nhiêu?

Nhiệt phản ứng (Heat of Reaction) q_{rxn} và đo nhiệt phản ứng bằng nhiệt lượng kế (Calorimetry)

Nhiệt phản ứng (heat of reaction) q_{rxn} là lượng nhiệt trao đổi giữa một hệ thống và môi trường *tại nhiệt độ không đổi (constant temperature)*.

Nếu phản ứng được thực hiện trong một hệ cô lập, không có trao đổi nhiệt hay vật chất với môi trường, phản ứng sẽ tạo ra lượng nhiệt làm thay đổi nhiệt độ của hệ thống. Lượng nhiệt này chính là **nhiệt phản ứng q_{rxn}** .

Phản ứng thu nhiệt (endothermic reaction) $q_{rxn} > 0$

Phản ứng tỏa nhiệt (exothermic reaction) $q_{rxn} < 0$



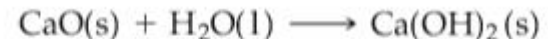
(a)



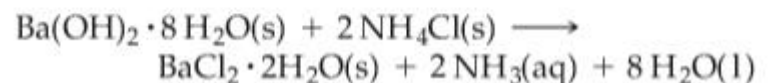
(b)

◀ Exothermic and endothermic reactions

(a) An exothermic reaction. Slaked lime, Ca(OH)_2 , is produced by the action of water on quicklime, (CaO) . The reactants are mixed at room temperature, but the temperature of the mixture rises to 40.5°C .



(b) An endothermic reaction. $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O(s)}$ and $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$ are mixed at room temperature, and the temperature falls to 5.8°C in the reaction.



Nhiệt phản ứng (Heat of Reaction) q_{rxn} và đo nhiệt phản ứng bằng nhiệt lượng kế (Calorimetry)

Nhiệt lượng kế bomb (Bomb calorimeter):

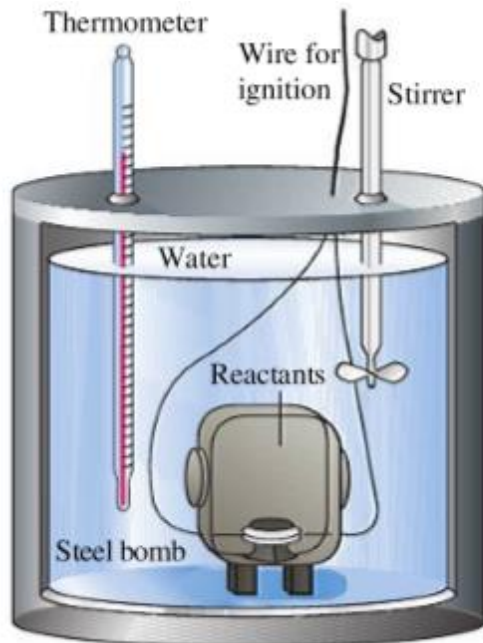
- Thường dùng đo nhiệt lượng của các phản ứng cháy

Ta có: $q_{rxn} = -q_{calorim}$ (với $q_{calorim} = q_{bomb} + q_{water}$)

Mà $q_{calorim} = \text{nhiệt dung của calorim} \times \Delta T$

- Làm thí nghiệm trước với một chất đã biết nhiệt phản ứng, đo ΔT để tìm nhiệt dung của calorim. *Nhiệt dung của calorim luôn được xác định từ thực nghiệm*
- Sau đó thực hiện phản ứng, đo ΔT và tìm q_{rxn} ($q_{calorim} = -q_{rxn}$)

(Xem ví dụ 7-3)



◀ FIGURE 7-5

A bomb calorimeter assembly

An iron wire is embedded in the sample in the lower half of the bomb. The bomb is assembled and filled with $O_2(g)$ at high pressure. The assembled bomb is immersed in water in the calorimeter, and the initial temperature is measured. A short pulse of electric current heats the sample, causing it to ignite. The final temperature of the calorimeter assembly is determined after the combustion. Because the bomb confines the reaction mixture to a fixed volume, the reaction is said to occur at *constant volume*. The significance of this fact is discussed on page 259.

Nhiệt phản ứng (Heat of Reaction) q_{rxn} và đo nhiệt phản ứng bằng nhiệt lượng kế (Calorimetry)

Nhiệt lượng kế Coffe-Cup (Coffe-Cup calorimeter):

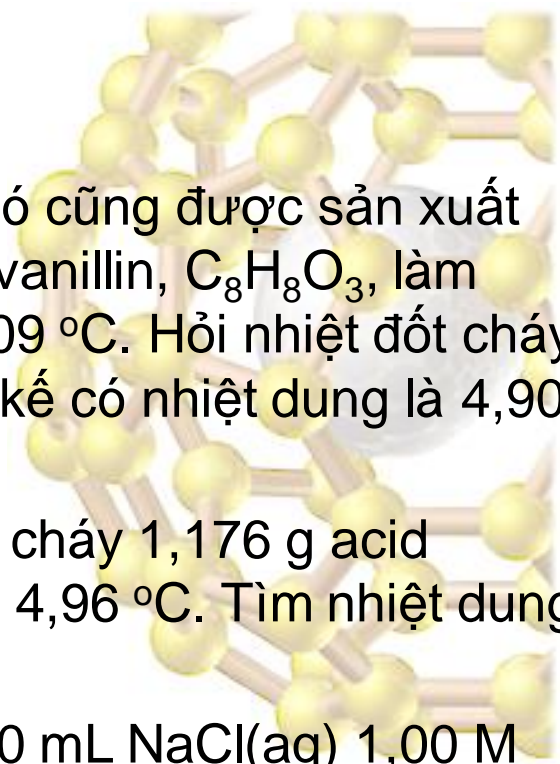
- Cấu tạo đơn giản, tiện dụng hơn NLK bomb.
- Thường dùng đo các quá trình xảy ra trong dung dịch,
- Nhiệt dung của hệ nhiệt lượng kế coi như xấp xỉ nhiệt dung của nước, bỏ qua nhiệt dung nhỏ của cốc Styrofoam. *Do vậy không cần xác định nhiệt dung hệ thống bằng thực nghiệm nữa.* (Xem ví dụ 7-4)



▲ FIGURE 7-6
A Styrofoam "coffee-cup" calorimeter

The reaction mixture is in the inner cup. The outer cup provides additional thermal insulation from the surrounding air. The cup is closed off with a cork stopper through which a thermometer and a stirrer are inserted and immersed into the reaction mixture. The reaction in the calorimeter occurs under the constant pressure of the atmosphere. We consider the difference between constant-volume and constant-pressure reactions in Section 7-6.

Bài tập



1. Vanillin là một thành phần tự nhiên trong vanilla. Nó cũng được sản xuất làm hương nhân tạo mùi vanilla. Đốt cháy 1,013 g vanillin, $C_8H_8O_3$, làm nhiệt độ trong nhiệt lượng kế tăng từ 24,89 lên 30,09 °C. Hỏi nhiệt đốt cháy của vanillin là bao nhiêu kJ/mol? (biết nhiệt lượng kế có nhiệt dung là 4,90 kJ/°C).
2. Nhiệt đốt cháy của acid benzoic là -26,42 kJ/g. Đốt cháy 1,176 g acid benzoic làm nhiệt độ trong một nhiệt lượng kế tăng 4,96 °C. Tìm nhiệt dung của nhiệt lượng kế này.
3. Hai dung dịch 100,0 mL $AgNO_3(aq)$ 1,00 M và 100,0 mL $NaCl(aq)$ 1,00 M đều ở nhiệt độ 22,4 °C được thêm vào một nhiệt lượng kế cốc Styrofoam và để cho phản ứng xảy ra trong nhiệt lượng kế này. Nhiệt độ sau đó tăng lên đến 30,2 °C. Hãy tìm nhiệt phản ứng (kJ/mol) của phản ứng sau:
$$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s)$$
4. Hai dung dịch 100,0 mL HCl 1,020 M và 50,0 mL $NaOH$ 1,988 M đều ở nhiệt độ 24,52 °C được trộn lẫn trong một nhiệt lượng kế cốc Styrofoam và để cho phản ứng xảy ra trong nhiệt lượng kế này. Hỏi nhiệt độ sau cùng của hệ thống? Cho biết nhiệt phản ứng trung hòa là -56 kJ/mol H_2O tạo thành.

Công (Work)

- Một số phản ứng hóa học có liên quan đến công, tức hệ thống sinh công lên môi trường hoặc ngược lại.
- Xem quá trình phân hủy của potassium chlorate thành potassium chloride và oxygen dưới đây, áp suất tăng đẩy piston lên tức hệ thống sinh công ra môi trường. Ngay cả khi không có piston thì hệ thống vẫn sinh công khi O₂ sinh ra đẩy giọt không khí ra.
- Công liên quan đến quá trình giãn nở hoặc nén khí được gọi là công giãn ép (expansion work), pressure-volume work hay P-V work.

$$\text{work } (w) = \text{force } (M \times g) \times \text{distance } (\Delta h) = -M \times g \times \Delta h$$

Công w thực hiện

bởi khí khi di

chuyển khối lượng

M một khoảng cách

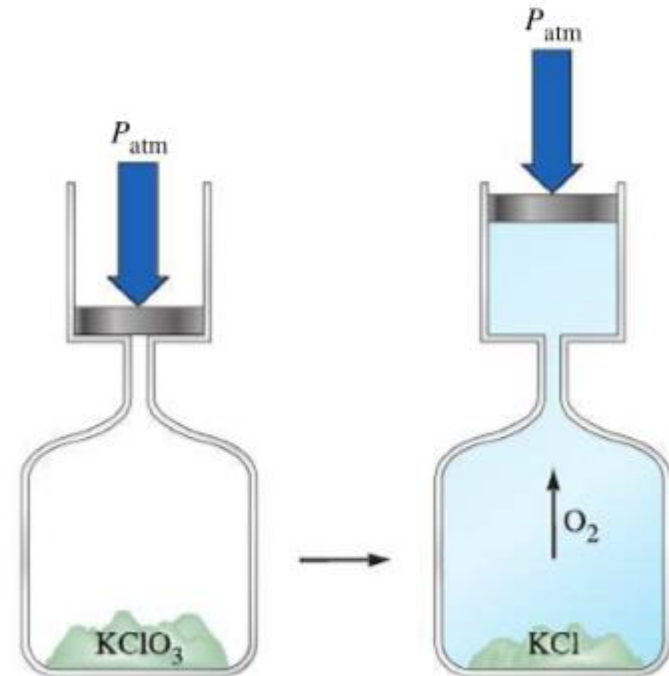
Δh , diện tích piston A :

$$w = -M \times g \times \Delta h$$

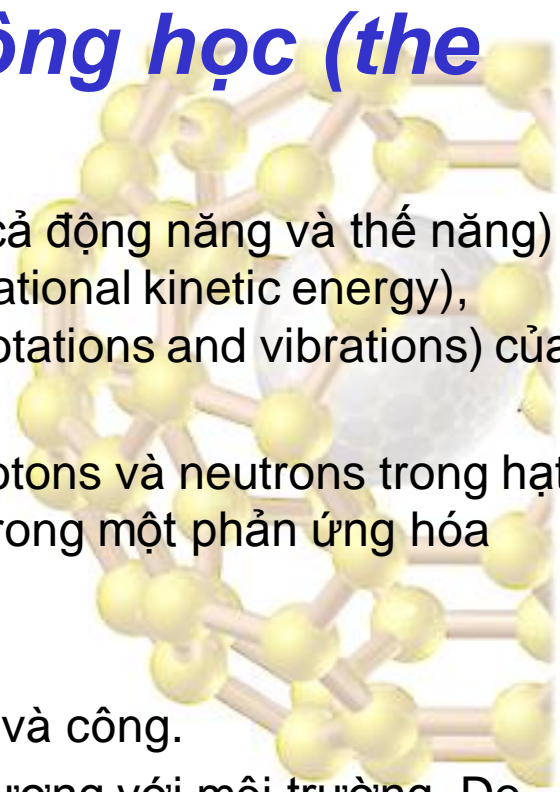
$$= [(-M \times g)/A] \times A \times \Delta h$$

$$= -P_{\text{ex}} \times \Delta V$$

► FIGURE 7-7
Illustrating work (expansion) during the chemical reaction
 $2 \text{KClO}_3(\text{s}) \longrightarrow 2 \text{KCl}(\text{s}) + 3 \text{O}_2(\text{g})$
The oxygen gas that is formed pushes back the weight and, in doing so, does work on the surroundings.



Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học (the First Law of Thermodynamics)

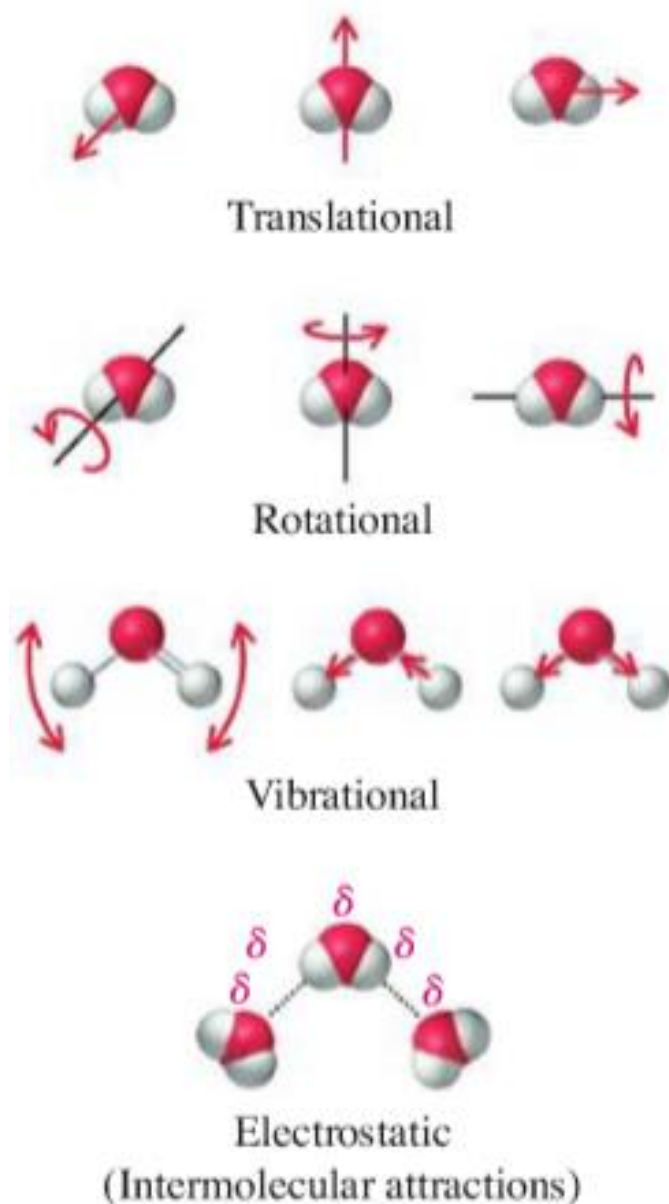


- **Nội năng (Internal energy), U**: là **tổng tất cả năng lượng** (cả động năng và thế năng) của một hệ thống, bao gồm cả động năng tịnh tiến (translational kinetic energy), năng lượng của quá trình xoay và dao động (molecular rotations and vibrations) của các phân tử của hệ thống.
- **Nội năng** còn bao gồm năng lượng tương tác của các protons và neutrons trong hạt nhân nguyên tử, mặc dù thành phần này không thay đổi trong một phản ứng hóa học.
- Một hệ thống **chỉ sở hữu duy nhất nội năng**.
- Một hệ thống **không** sở hữu năng lượng dưới dạng nhiệt và công.
- Nhiệt và công là **phương tiện** để hệ thống trao đổi năng lượng với môi trường. Do vậy nhiệt và công chỉ hiện hữu trong quá trình biến đổi của hệ thống.
- Mối liên hệ giữa nhiệt (q), công (w) và biến thiên nội năng (ΔU) tuân theo định luật bảo toàn năng lượng, được diễn tả dưới dạng **nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học (the first law of thermodynamics)**.

$$\Delta U = q + w$$

- Một hệ thống cô lập thì không trao đổi nhiệt hay công với môi trường nên **$\Delta U_{\text{isolated system}} = 0$** , hay **năng lượng của một hệ thống cô lập thì không đổi**

Nội năng (Internal energy) U



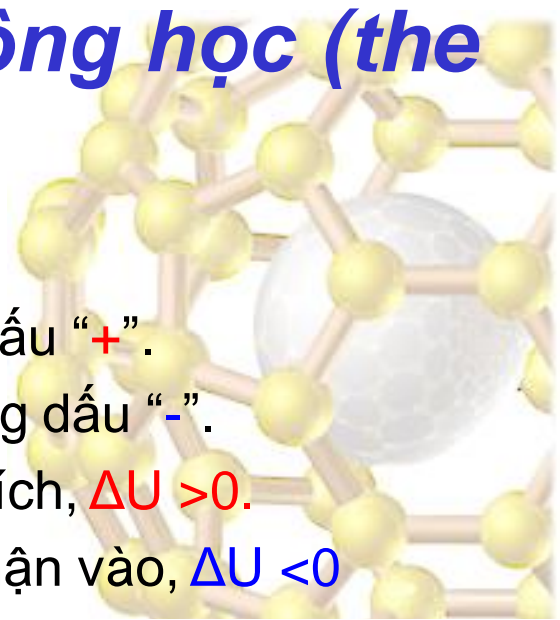
▲ FIGURE 7-9

Some contributions to the internal energy of a system

The models represent water molecules, and the arrows represent the types of motion they can undergo. In the intermolecular attractions between water molecules, the symbols $\delta+$ and $\delta-$ signify a separation of charge, producing centers of positive and negative charge that are smaller than ionic charges. These intermolecular attractions are discussed in Chapter 12.



Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học (the First Law of Thermodynamics)



Lưu ý:

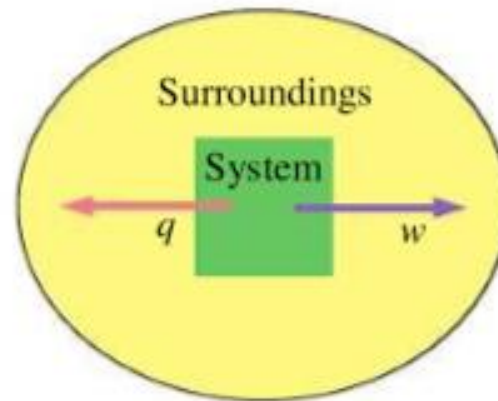
- Bất cứ năng lượng nào **đi vào** hệ thống đều mang dấu “+”.
- Bất cứ năng lượng nào **đi ra** khỏi hệ thống đều mang dấu “-”.
- Nếu hệ thống **nhận năng lượng nhiều hơn** phóng thích, $\Delta U > 0$.
- Nếu hệ thống **phóng thích năng lượng** nhiều hơn nhận vào, $\Delta U < 0$.

VD: một khí khi giãn nở hấp thu lượng nhiệt 25 J và thực hiện một công 243 J. Hỏi ΔU của chất khí này là bao nhiêu?

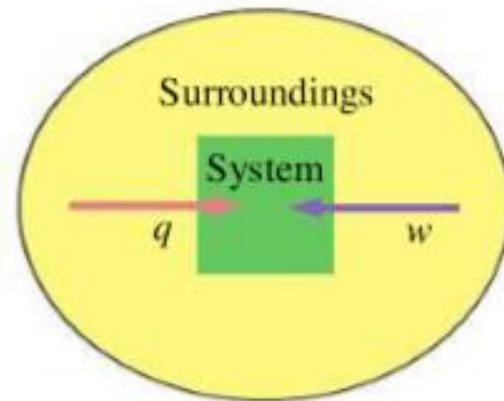
Giải:

Nhiệt hấp thu $q = + 25 \text{ J}$

Công phóng thích $w = - 243 \text{ J}$



$$q < 0, w < 0$$



$$q > 0, w > 0$$

$$\Delta U = q + w = (+25 \text{ J}) + (-243 \text{ J}) = -218 \text{ J}$$

Dấu “-” nghĩa là khí giảm nội năng, mất bớt đi năng lượng

Hàm trạng thái (Function of State / State Function)

- Để mô tả hoàn chỉnh một hệ thống, chúng ta cần chỉ ra nhiệt độ, áp suất, thuộc tính và lượng số của nó. Khi đó chúng ta đã chỉ rõ được trạng thái (state) của hệ thống.
- Bất cứ tính chất nào có **giá trị độc nhất (unique value)** của trạng thái đã cho này được gọi là ***hàm trạng thái (function of state / state function)***.

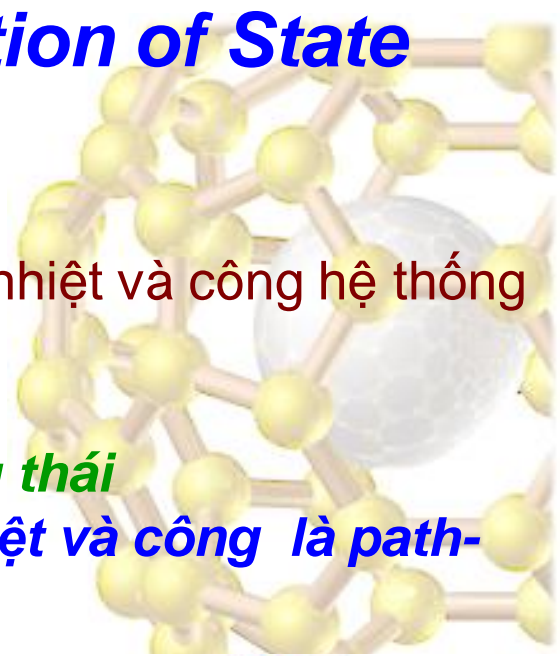
VD: Nước nguyên chất (pure water) tại 20 °C và áp suất 100 kPa = ở một trạng thái xác định. Tỷ khối (density) của nước tại trạng thái này là 0,99820 g/mL. Tỷ khối này có giá trị cố định (unique value)-một hàm trạng thái- theo cách sau: thu được 3 mẫu nước từ

- (1) chưng cất nước ngầm,
- (2) từ phản ứng tổng hợp nước bằng cách đốt cháy hydro và oxy tinh khiết và
- (3) từ phản ứng nung $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ rồi ngưng tụ hơi nước thành lỏng.

Tỷ khối của cả 3 mẫu nước này tại cùng trạng thái đã cho trên là như nhau.

Do vậy ***giá trị của một hàm trạng thái phụ thuộc vào trạng thái của hệ thống, không*** phụ thuộc vào ***cách thức thiết lập nên hệ thống.***

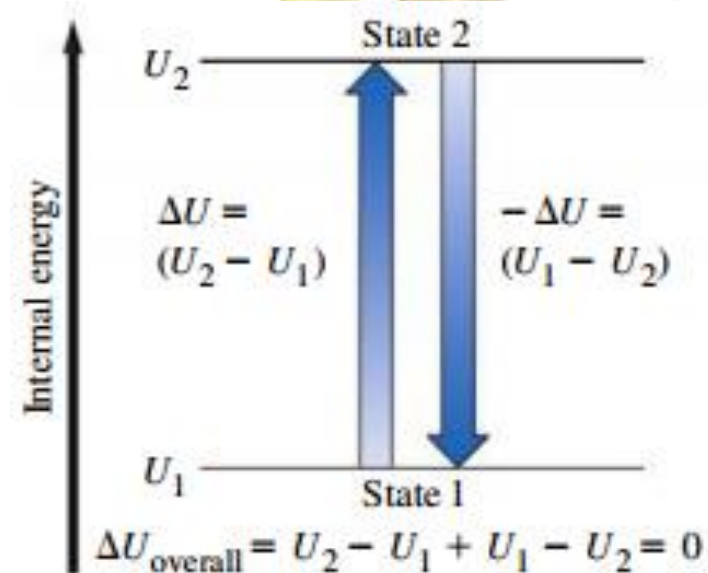
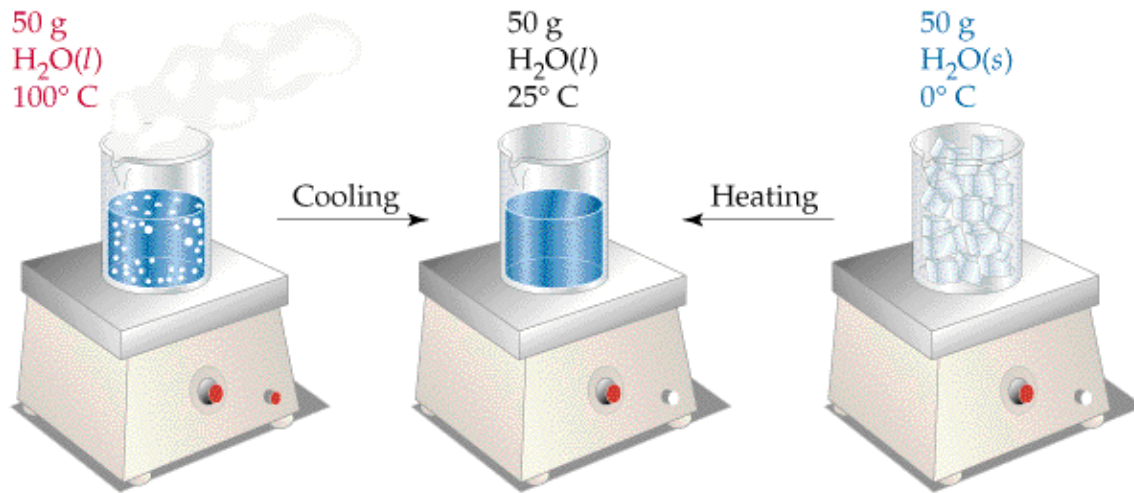
First Law of Thermodynamics / Function of State



- **Nội năng U là một hàm trạng thái**
- Không thể đo được giá trị của nội năng U
- Chỉ đo được biến thiên của nội năng ΔU thông qua nhiệt và công hệ thống trao đổi với môi trường.

$$\Delta U = q + w$$

- Biến thiên của nội năng ΔU **cũng là một hàm trạng thái**
- **Nhiệt và công không phải là hàm trạng thái. (Nhiệt và công là path-dependent functions)**

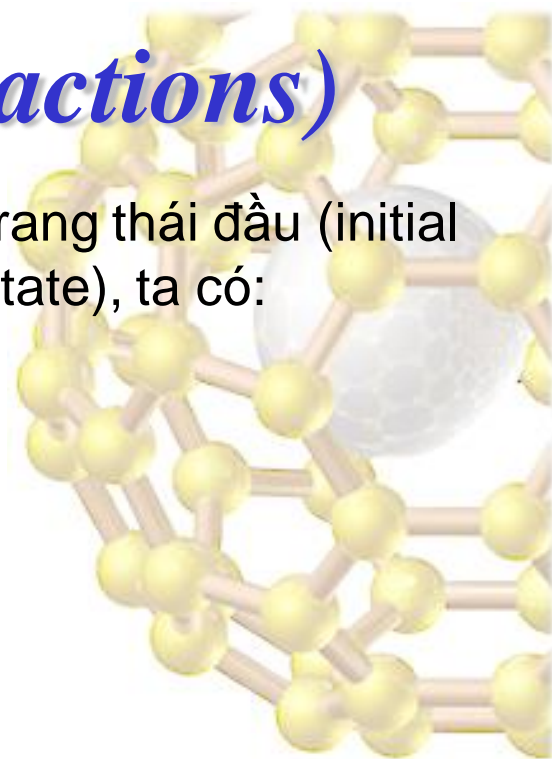
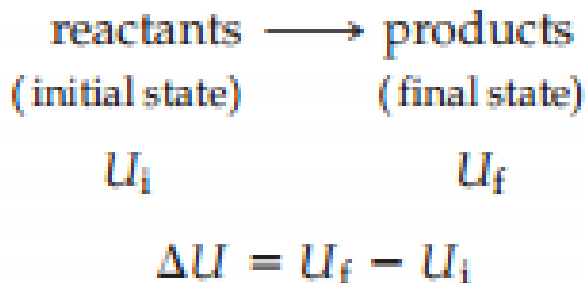


Bài tập

1. Cho biết lượng công liên quan trong quá trình 0,225 mol N_2 tại nhiệt độ không đổi 23°C giãn nở thêm thể tích 1,50 L chống lại áp suất ngoài 0,750 atm là bao nhiêu?
2. Cho biết lượng công sinh ra tính bằng joules chống lại áp suất ngoài 2,25 atm tại nhiệt độ không đổi $20,0^\circ\text{C}$ của 50,0 g $\text{N}_2(\text{g})$ trong xylanh thể tích 75,0 L là bao nhiêu? (Xylanh tương tự hình 7-8)
3. Khi nén một khí, lượng công 355 J được đưa vào hệ thống cùng lúc với 185 J nhiệt thoát ra từ hệ thống. Hỏi ΔU của hệ thống là bao nhiêu?
4. Nội năng của một hệ thống giảm đi 125 J cùng lúc với việc hấp thu 54 J nhiệt lượng. Hỏi hệ thống này nhận công hay sinh công? Lượng công là bao nhiêu?

Nhiệt phản ứng (Heats of Reactions)

Xét một phản ứng hóa học với tác chất (reactants) là trạng thái đầu (initial state) và sản phẩm (products) là trạng thái cuối (final state), ta có:



Theo nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học:

$$\Delta U = q_{\text{rxn}} + w$$

Trường hợp phản ứng cháy thực hiện trong một bomb calorimeter, phản ứng xảy ra trong điều kiện đẳng tích (constant volume) $\Delta V = 0$.

Do vậy: $w = -P \Delta V = 0$

Gọi q_v là nhiệt trao đổi tại điều kiện đẳng tích, ta có:

$$\Delta U = q_{\text{rxn}} + w = q_{\text{rxn}} + 0 = q_{\text{rxn}} = q_v$$

Nhiệt phản ứng (Heats of Reactions)

Nếu phản ứng thực hiện trong điều kiện đẳng áp (constant pressure), một lượng nhỏ công P-V trao đổi với môi trường, do vậy q_p khác với q_v . Lúc này:

$$\Delta U = q_{rxn} + w = q_p + w$$

Thay $\Delta U = q_v$ và $w = -P \Delta V$ vào biểu thức trên, ta có:

$$\Delta U = q_p - P \Delta V \text{ hay } q_p = \Delta U + P \Delta V$$

U, V, P đều là hàm trạng thái. Do vậy $(\Delta U + P \Delta V)$ cũng là hàm trạng thái, gọi là enthalpy H.

H là tổng của nội năng và công của hệ thống.

Biến thiên enthalpy(enthalpy change) ΔH của một quá trình là:

$$\Delta H = H_f - H_i = (U_f + P_f V_f) - (U_i + P_i V_i)$$

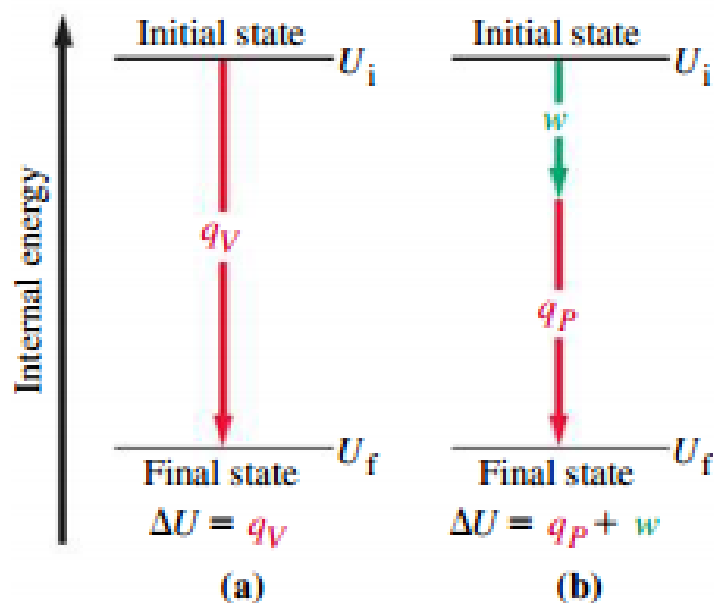
$$\Delta H = (U_f - U_i) + (P_f V_f - P_i V_i)$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta PV$$

Nếu áp suất không đổi:

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V$$

$$\Delta H = q_p$$



ΔH và ΔU của một phản ứng hóa học

Xem phản ứng thực hiện tại áp suất không đổi:



Công P-V của hệ thống nhận vào:

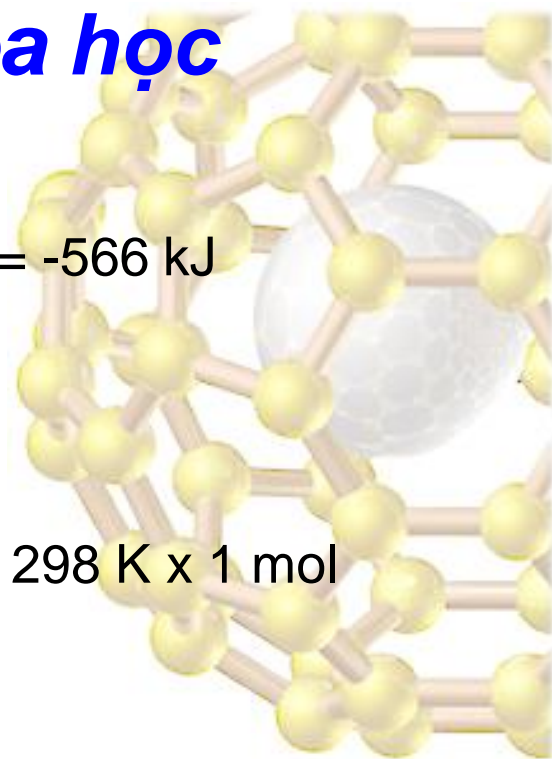
$$P\Delta V = P(V_f - V_i)$$

Theo PT khí lý tưởng: $P\Delta V = RT(n_f - n_i)$

$$= 0,0083145 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times 1 \text{ mol}$$

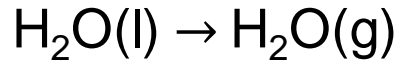
$$= -2,5 \text{ kJ}$$

$$\text{Mà: } \Delta U = \Delta H - P\Delta V = -566 \text{ kJ} - (-2,5 \text{ kJ}) = -563,5 \text{ kJ}$$



ΔH đi kèm với một biến đổi trạng thái

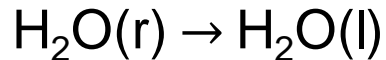
- Quá trình bay hơi của chất lỏng:



$$\Delta H = 44,0 \text{ kJ tại } 298 \text{ K}$$

Enthalpy của quá trình này là **nhệt bay hơi** (molar enthalpy/heat of evaporation ΔH_{vap}).

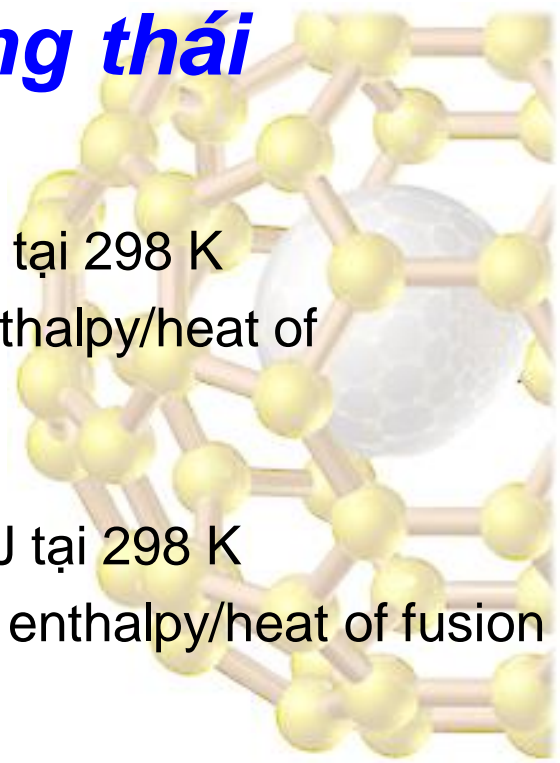
- Quá trình nóng chảy của chất rắn:



$$\Delta H = -6,01 \text{ kJ tại } 298 \text{ K}$$

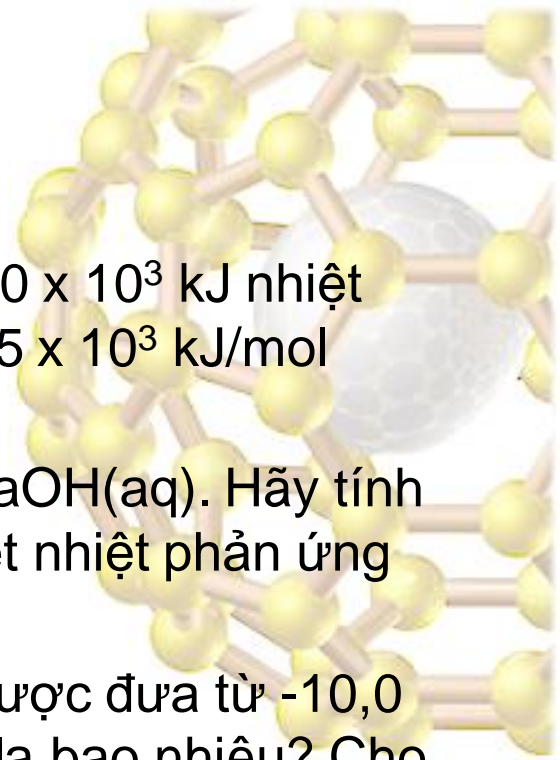
Enthalpy của quá trình này là **nhệt nóng chảy** (molar enthalpy/heat of fusion ΔH_{fus})

Tương tự, ta có nhiệt ngưng tụ, nhiệt thăng hoa v.v



Bài tập

1. Hãy tính lượng sucrose cần đốt cháy để tạo ra $1,00 \times 10^3$ kJ nhiệt lượng. Cho biết nhiệt đốt cháy của sucrose là $-5,65 \times 10^3$ kJ/mol sucrose.
2. 25,0 mL HCl(aq) 1,045 M được trung hòa bằng NaOH(aq). Hãy tính lượng nhiệt tỏa ra của quá trình trung hòa này. Biết nhiệt phản ứng trung hòa là -56 kJ/mol H_2O tạo thành.
3. Khi một khối băng lập phương cạnh dài 2,00 cm được đưa từ $-10,0$ °C lên $23,2$ °C, biến thiên enthalpy của quá trình là bao nhiêu? Cho biết tỷ khối của băng là $0,917$ g/cm³, nhiệt dung riêng của băng là $2,01$ J/g⁻¹ °C⁻¹ và nhiệt nóng chảy của băng là $6,01$ kJ/mol.
4. Hỏi khối lượng tối đa băng tại nhiệt độ -15 °C có thể chuyển thành hơi nước tại 25 °C khi dùng lượng nhiệt $5,00 \times 10^3$ kJ.



Trạng thái chuẩn và biến thiên enthalpy chuẩn

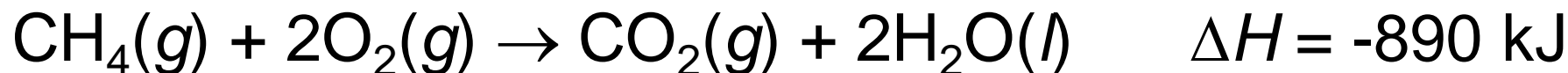
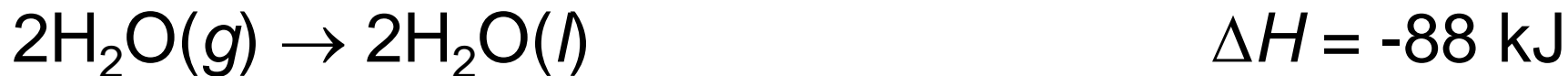
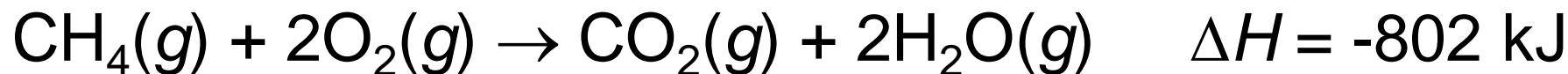
- Kết quả đo biến thiên enthalpy của một phản ứng hóa học chỉ cho kết quả thống nhất khi trạng thái đầu và cuối được mô tả chính xác.
- Nếu chúng ta định nghĩa 1 trạng thái là trạng thái chuẩn và đo đặc thay đổi enthalpy của tác chất và sản phẩm đều tại trạng thái này, chúng ta sẽ có enthalpy chuẩn của 1 pưhh (**standard enthalpy change of reaction**)
- **Trạng thái chuẩn (standard state)** của một chất rắn hoặc lỏng là đơn chất tinh khiết (pure element) hoặc hợp chất tại áp suất 1 bar (10^5 Pa) và nhiệt độ tùy ý.
- Đối với chất khí, trạng thái chuẩn là chất khí tinh khiết xử sự như 1 khí lý tưởng (ideal gas) tại áp suất 1 bar (10^5 Pa) và nhiệt độ tùy ý.

Xác định gián tiếp ΔH : Hess's Law

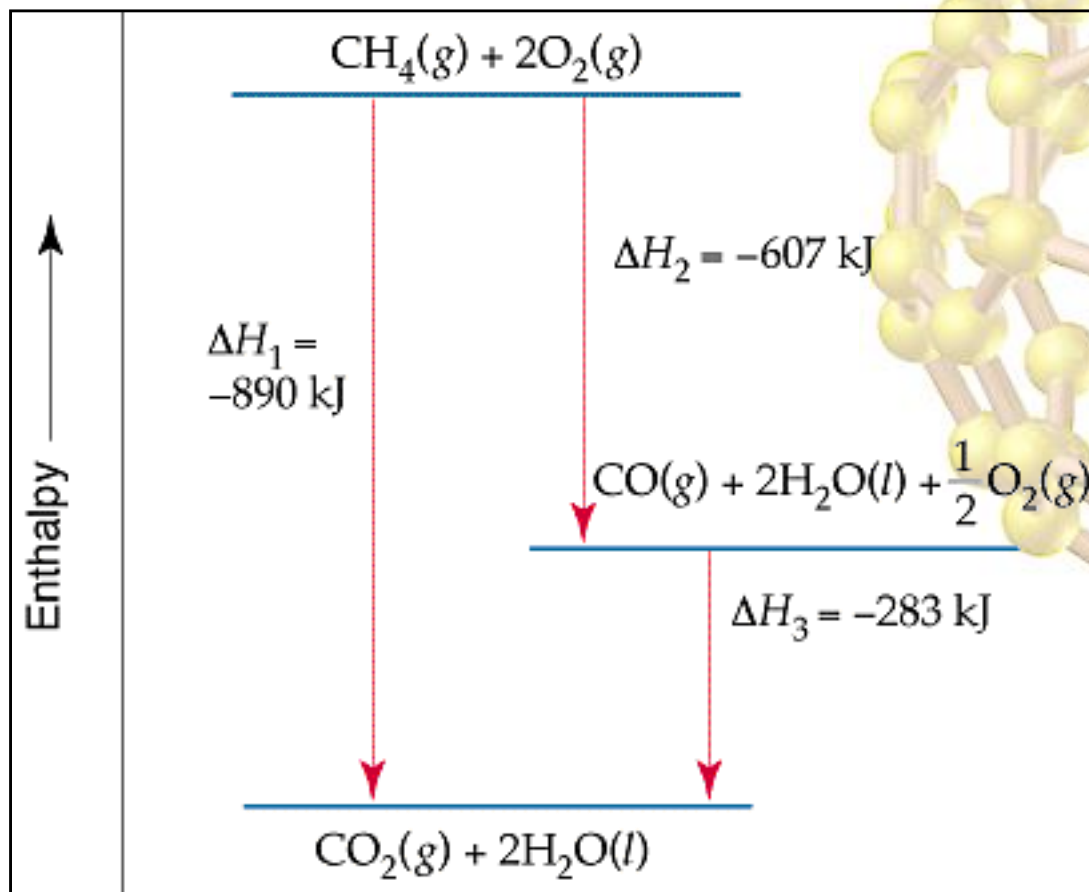
Định luật Hess (Hess's law): Nếu một quá trình xảy ra qua nhiều giai đoạn (steps), ΔH của tổng quá trình bằng tổng các enthalpy của mỗi giai đoạn.

(if a reaction is carried out in a number of steps, ΔH for the overall reaction is the sum of ΔH for each individual step).

Ví dụ:



Hess's Law



Trong giản đồ enthalpy trên:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Enthalpy tạo thành chuẩn ΔH°_f (Standard Enthalpies of Formation)

- **Enthalpy tạo thành chuẩn (standard enthalpy of formation), ΔH°_f là biến thiên enthalpy quá trình tạo thành 1 mol chất từ các đơn chất của nó ở trạng thái chuẩn.**

If 1 mol of compound is formed from its constituent elements in standard states, then the enthalpy change for the reaction is called the **standard enthalpy of formation, ΔH°_f** .

- Nếu một chất tồn tại ở **nhiều hơn một dạng thù hình** tại điều kiện chuẩn, **dạng nào bền hơn sẽ được sử dụng**.

VD: dạng bền nhất của một số đơn chất như Na(s), H₂(g), Br₂(l), C(graphite), P(s, white)

- **Quy ước: ΔH°_f của các đơn chất ở trạng thái quy chiếu (reference form) là bằng 0.**

Đơn vị của ΔH°_f = ?

Enthalpy tạo thành chuẩn ΔH°_f (Standard Enthalpies of Formation)



TABLE 7.2 Some Standard Molar Enthalpies of Formation, ΔH°_f at 298.15 K

Substance	kJ/mol ^a	Substance	kJ/mol ^a
CO(g)	-110.5	HBr(g)	-36.40
CO ₂ (g)	-393.5	HI(g)	26.48
CH ₄ (g)	-74.81	H ₂ O(g)	-241.8
C ₂ H ₂ (g)	226.7	H ₂ O(l)	-285.8
C ₂ H ₄ (g)	52.26	H ₂ S(g)	-20.63
C ₂ H ₆ (g)	-84.68	NH ₃ (g)	-46.11
C ₃ H ₈ (g)	-103.8	NO(g)	90.25
C ₄ H ₁₀ (g)	-125.6	N ₂ O(g)	82.05
CH ₃ OH(l)	-238.7	NO ₂ (g)	33.18
C ₂ H ₅ OH(l)	-277.7	N ₂ O ₄ (g)	9.16
HF(g)	-271.1	SO ₂ (g)	-296.8
HCl(g)	-92.31	SO ₃ (g)	-395.7

^aValues are for reactions in which one mole of substance is formed. Most of the data have been rounded off to four significant figures.

Bài tập

1. Nhiệt đốt cháy chuẩn của propene, $\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})$, là -2058 kJ/mol $\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})$, của propane $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$, là -2219 kJ/mol $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$. Hãy sử dụng dữ liệu này và tra cứu thêm các dữ liệu nhiệt hình thành mol chuẩn của $\text{CO}_2(\text{g})$ và $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ cần thiết trong bảng 7.2 để xác định ΔH° của quá trình hydrogen hóa của propene thành propane.
2. Sử dụng các kết quả tính toán của bài tập 1 trên kết hợp với dữ liệu dưới đây để xác định nhiệt đốt cháy chuẩn của một mole 2-propanol $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3(\text{l})$
$$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3(\text{l}) \quad \Delta H^\circ = -52,3 \text{ kJ}$$
1. Nhiệt hình thành chuẩn của amino acid leucine là $-637,3 \text{ kJ/mol}$ $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}(\text{s})$. Hãy viết phương trình hóa học tương ứng với giá trị này.
2. Giá trị ΔH° của phản ứng dưới đây liên hệ như thế nào với nhiệt hình thành chuẩn của $\text{NH}_3(\text{g})$ trong bảng 7.2? Giá trị của ΔH° là bao nhiêu?

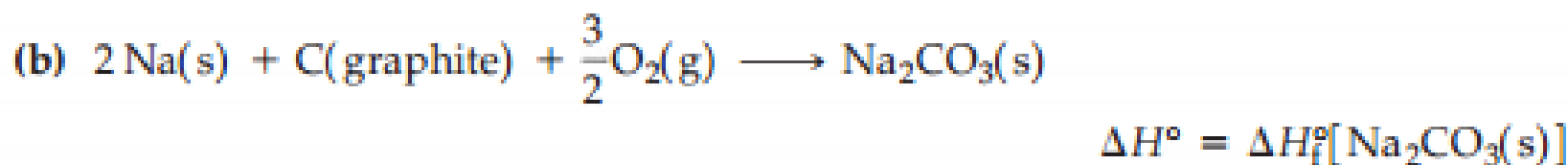
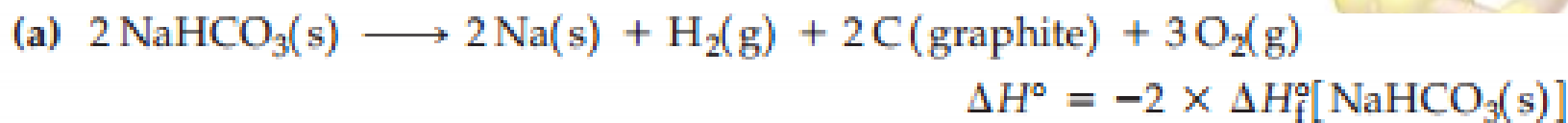
Enthalpy chuẩn của phản ứng (Standard enthalpy of reaction) ΔH°_{rxn} hay ΔH°

- Sử dụng nguyên lý Hess để tính enthalpy chuẩn của phản ứng ΔH° từ các dữ liệu enthalpy tạo thành chuẩn ΔH°_f

VD: Tính enthalpy chuẩn của phản ứng phân hủy (decomposition) của sodium bicarbonate (xảy ra khi nướng bánh)

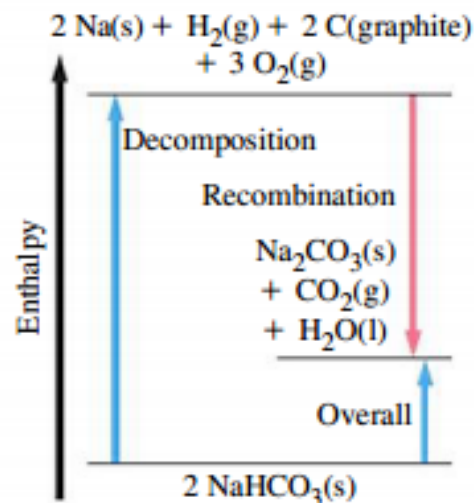


Áp dụng nguyên lý Hess, ta thấy (7.19) là tổng của 4 phương trình sau:



$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f[\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})] + \Delta H^\circ_f[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] + \Delta H^\circ_f[\text{CO}_2(\text{g})] - 2 \times \Delta H^\circ_f[\text{NaHCO}_3(\text{s})] \quad (7.20)$$

Enthalpy chuẩn của phản ứng (Standard enthalpy of reaction) $\Delta H^\circ_{\text{rxn}}$ hay ΔH°



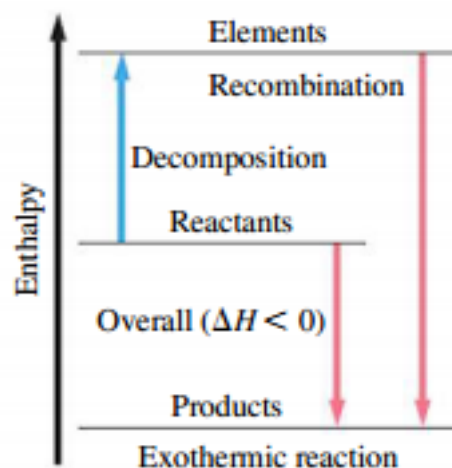
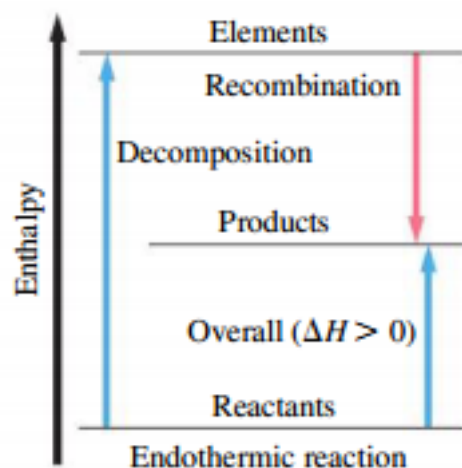
$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{\text{decomposition}} + \Delta H^\circ_{\text{recombination}}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{decomposition}} = -2 \times \Delta H_f^\circ[\text{NaHCO}_3\text{(s)}]$$

$$\Delta H^\circ_{\text{recombination}} = \Delta H_f^\circ[\text{Na}_2\text{CO}_3\text{(s)}] + \Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O(l)}] + \Delta H_f^\circ[\text{CO}_2\text{(g)}]$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ[\text{Na}_2\text{CO}_3\text{(s)}] + \Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O(l)}] + \Delta H_f^\circ[\text{CO}_2\text{(g)}] - 2 \times \Delta H_f^\circ[\text{NaHCO}_3\text{(s)}]$$

$$\Delta H^\circ = \sum v_p \Delta H_f^\circ(\text{products}) - \sum v_r \Delta H_f^\circ(\text{reactants})$$



Phản ứng của ion trong dung dịch (Ionic Reactions in Solutions)

- Nhiều phản ứng trong dung dịch nước được coi là phản ứng giữa các ion và được biểu diễn bằng phương trình ion thu gọn (net ionic equations).
- Enthalpy của các phản ứng này được tính toán thông qua enthalpy tạo thành chuẩn của các ion trong dung dịch nước.
- Enthalpy tạo thành chuẩn của các ion được so sánh với enthalpy tạo thành chuẩn của ion H^+ trong dd nước ($=0$).

VD: Xem pứ trung hòa $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta H^\circ = -55,8 \text{ kJ}$

$$\Delta H^\circ = 1 \text{ mol H}_2\text{O} \times \Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \{1 \text{ mol H}^+ \times \Delta H_f^\circ[\text{H}^+(\text{aq})] + 1 \text{ mol OH}^- \times \Delta H_f^\circ[\text{OH}^-(\text{aq})]\} = -55.8 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_f^\circ[\text{OH}^-(\text{aq})] = \frac{55.8 \text{ kJ} + (1 \text{ mol H}_2\text{O} \times \Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})]) - (1 \text{ mol H}^+ \times \Delta H_f^\circ[\text{H}^+(\text{aq})])}{1 \text{ mol OH}^-}$$

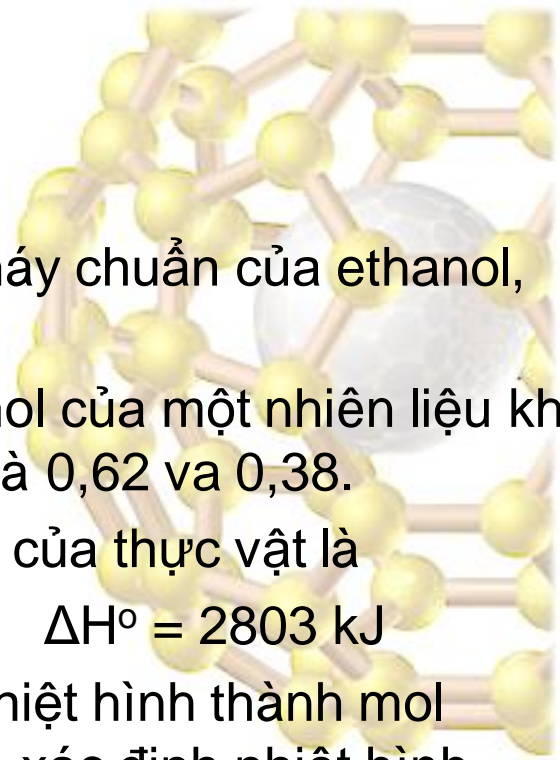
$$\Delta H_f^\circ[\text{OH}^-(\text{aq})] = \frac{55.8 \text{ kJ} - 285.8 \text{ kJ} - 0 \text{ kJ}}{1 \text{ mol OH}^-} = -230.0 \text{ kJ/mol OH}^-$$

Table 7.3 lists data for several common ions in aqueous solution. Enthalpies of formation in solution depend on the solute concentration. These data are representative for *dilute* aqueous solutions (about 1 M), the type of solution that we normally deal with. Some of these data are used in Example 7-13.

TABLE 7.3 Some Standard Molar Enthalpies of Formation, ΔH_f° of Ions in Aqueous Solution at 298.15 K

Ion	kJ/mol	Ion	kJ/mol
H^+	0	OH^-	-230.0
Li^+	-278.5	Cl^-	-167.2
Na^+	-240.1	Br^-	-121.6
K^+	-252.4	I^-	-55.19
NH_4^+	-132.5	NO_3^-	-205.0
Ag^+	105.6	CO_3^{2-}	-677.1
Mg^{2+}	-466.9	S^{2-}	33.05
Ca^{2+}	-542.8	SO_4^{2-}	-909.3
Ba^{2+}	-537.6	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	-648.5
Cu^{2+}	64.77	PO_4^{3-}	-1277
Al^{3+}	-531		

Bài tập



1. Sử dụng dữ liệu trong bảng 7.2 để tính nhiệt đốt cháy chuẩn của ethanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l})$, tại 298,15 K.
2. Hãy tính nhiệt đốt cháy chuẩn tại 298,15 K cho 1 mol của một nhiên liệu khí chứa C_3H_8 và C_4H_{10} với tỷ lệ phân mol tương ứng là 0,62 và 0,38.
3. Phản ứng chung xảy ra trong quá trình quang hợp của thực vật là
$$6 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 6 \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H^\circ = 2803 \text{ kJ}$$

Hãy sử dụng dữ liệu này và tra cứu thêm các dữ liệu nhiệt hình thành mol chuẩn của $\text{CO}_2(\text{g})$ và $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ cần thiết trong bảng 7.2 để xác định nhiệt hình thành chuẩn của glucose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$.

4. Một handbook liệt kê nhiệt đốt cháy chuẩn của dimethyl ether tại 298 K là $-31,70 \text{ kJ/g}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{g})$. Hãy sử dụng dữ liệu này và tra cứu thêm các dữ liệu nhiệt hình thành mol chuẩn của $\text{CO}_2(\text{g})$ và $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ cần thiết trong bảng 7.2 để xác định nhiệt hình thành mol chuẩn của khí dimethyl ether tại 298 K.

Enthalpy và năng lượng nối (Bond Energy) (p. 435-437, chap. 10)

- Trong phản ứng mà **tác chất và sản phẩm đều ở trạng thái khí**, phản ứng chung có thể xem như là tổng của hai quá trình: đứt tất cả các nối của tác chất rồi ráp lại tất cả các nối của sản phẩm.
- Do vậy, enthalpy của phản ứng có thể tính theo công thức sau:

$$\Delta H = \Delta H(\text{bond breakage}) + \Delta H(\text{bond formation}) \\ \approx \Sigma \text{BE}(\text{reactants}) - \Sigma \text{BE}(\text{products})$$

Vậy, ΔH thu được từ cách tính toán này so với kết quả tính từ ΔH°_f tra trong handbook có khác nhau không??? Giải thích!!!

Fuels as Sources of Energy

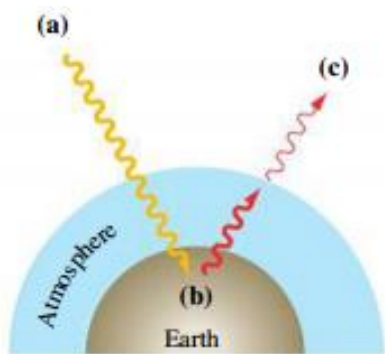
Nhiên liệu hóa thạch (Fossil fuel)

- Bao gồm các hydrocarbon nhẹ như khí thiên nhiên (natural gas) đến dầu lửa (petroleum) và than đá (coal) có nguồn gốc từ thực vật và động vật.
- Là nhiên liệu không tái tạo (nonrenewable energy)
- Gây ô nhiễm môi trường (do chứa S và quá trình đốt cháy gây nên phản ứng tạo các oxides của nitrogen), gây ra acid rain + “green house” gas CO₂

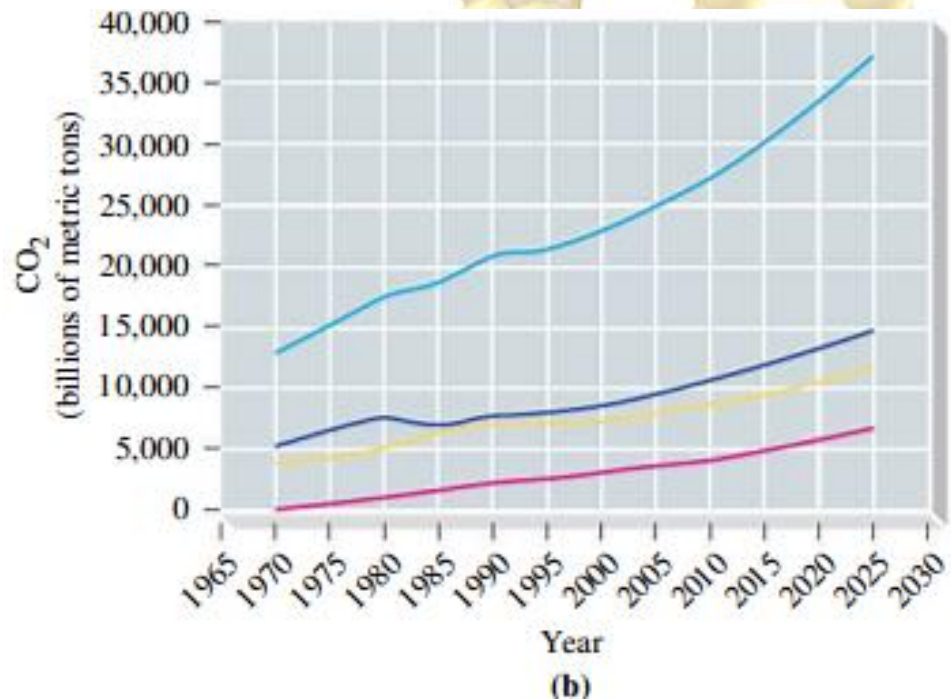
=> **Global warming**

TABLE 7.4
Approximate Heats of Combustion of Some Fuels

Heat of Combustion	
Fuel	kJ/g
Municipal waste	-12.7
Cellulose	-17.5
Pinewood	-21.2
Methanol	-22.7
Peat	-20.8
Bituminous coal	-28.3
Isooctane	-47.8
(a component of gasoline)	
Natural gas	-49.5



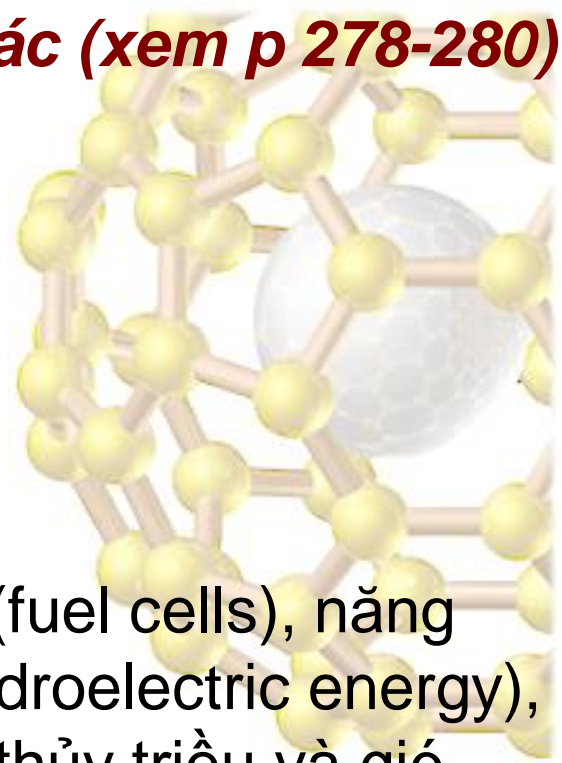
▲ FIGURE 7-23
The “greenhouse” effect



network. (b) The actual and predicted CO₂ emissions for a 55-year span due to the combustion of natural gas (pink line), coal (yellow), and petroleum (dark blue), together with the total of all CO₂ emissions (light blue). The CO₂ content of the atmosphere

Than gỗ (coal) và các nguồn nhiên liệu khác (xem p 278-280)

- Khí than
- Methanol
- Ethanol
- Biofuels: biodiesels
- Hydrogen
- Nguồn năng lượng thay thế: pin nhiên liệu (fuel cells), năng lượng mặt trời (solar energy), thủy điện (hydroelectric energy), địa nhiệt (geothermal energy), năng lượng thủy triều và gió (tidal & wind power).



Foods and Fuels

Foods

Compositions and Fuel Values of Some Common Foods

	Approximate Composition (% by mass)			Fuel Value	
	Carbohydrate	Fat	Protein	kJ/g	kcal/g
Carbohydrate	100	—	—	17	4
Fat	—	100	—	38	9
Protein	—	—	100	17	4
Apples	13	0.5	0.4	2.5	0.59
Beer ^a	1.2	—	0.3	1.8	0.42
Bread	52	3	9	12	2.8
Cheese	4	37	28	20	4.7
Eggs	0.7	10	13	6.0	1.4
Fudge	81	11	2	18	4.4
Green beans	7.0	—	1.9	1.5	0.38
Hamburger	—	30	22	15	3.6
Milk (whole)	5.0	4.0	3.3	3.0	0.74
Peanuts	22	39	26	23	5.5

^aBeers typically contain 3.5 percent ethanol, which has fuel value

Foods and Fuels

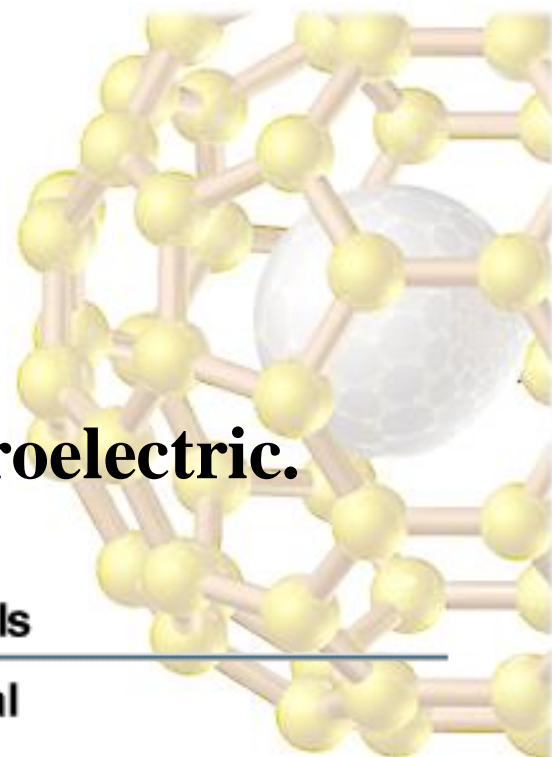
Fuels

U.S.: 1.0×10^6 kJ of fuel per day.

Most from petroleum and natural gas.

Remainder from coal, nuclear, and hydroelectric.

Fossil fuels are not renewable.



Fuel Values and Compositions of Some Common Fuels

	Approximate Elemental Composition (%)			Fuel Value (kJ/g)
	C	H	O	
Wood (pine)	50	6	44	18
Anthracite coal (Pennsylvania)	82	1	2	31
Bituminous coal (Pennsylvania)	77	5	7	32
Charcoal	100	0	0	34
Crude oil (Texas)	85	12	0	45
Gasoline	85	15	0	48
Natural gas	70	23	0	49
Hydrogen	0	100	0	142

Foods and Fuels

Fuels

Fuel value = energy released when 1 g of substance is burned.

Hydrogen has great potential as a fuel with a fuel value of 142 kJ/g.

