



# **NHIỆT HÓA HỌC VÀ HIỆU ỨNG NHIỆT CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HÓA HỌC**

# KHÁI NIỆM VỀ NHIỆT HÓA HỌC

Nhiệt hóa học chỉ nghiên cứu về hiệu ứng nhiệt, là lượng nhiệt phát ra hay thu vào trong các quá trình hóa học, dựa trên cơ sở:

## Nguyên lý 1:

Năng lượng không tự nhiên sinh ra hay mất đi mà nó chỉ chuyển từ dạng này sang dạng khác.

- Đơn vị năng lượng theo hệ SI là joule (J).
- $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$ .

# Một số khái niệm

- Hệ:

- Là một vật hay một nhóm vật thể được ngăn cách với môi trường xung quanh bằng bề mặt tưởng tượng hay bề mặt vật lý.

- Hệ cô lập:

- Là hệ không trao đổi năng lượng, chất với môi trường xung quanh.

- Hệ kín (đóng):

- Không trao đổi chất mà có khả năng trao đổi năng lượng với môi trường bên ngoài.



- Hệ hở (mở):

- Có khả năng trao đổi chất, năng lượng với môi trường bên ngoài.

- Hệ cân bằng:

- Là hệ có các thông số trạng thái xác định ở một điều kiện nào đó.

- Hệ đồng thể:

- Là hệ chỉ có một pha (không có sự phân chia pha), hoặc không có bề mặt phân chia.

- Hệ dị thể:

- Có hai pha trở lên hoặc có bề mặt phân chia.

# Thông số và hàm số trạng thái

- Thông số trạng thái:  $p, m, v, \dots$  dùng để biểu diễn trạng thái của hệ được gọi là thông số trạng thái
- Phương trình trạng thái: Dùng để biểu diễn tương quan tập hợp trạng thái của hệ ở một điều kiện xác định.
  - Ví dụ:  $pV = nRT$
- Các hàm số trạng thái: Hàm trạng thái là 1 đại lượng có giá trị chỉ phụ thuộc vào các thông số trạng thái của hệ. Hay nói cách khác, chỉ phụ thuộc quá trình đầu và cuối, không phụ thuộc quá trình ( $1 \rightarrow 2$ ).
  - Các hàm trạng thái: Nội năng ( $U$ ), Enthalpy ( $H$ ), Entropy ( $S$ ), năng lượng tự do Gibbs ( $G$ ) (có thể coi  $T, p$  cũng là hàm trạng thái)
  - Nhiệt ( $q$ ) và công ( $w$ ) không phải là hàm trạng thái.

## • Các quá trình

- Khi hệ chuyển từ trạng thái này sang trạng thái khác, tức là hệ thực hiện một quá trình.
- **Quá trình thuận nghịch (TN):** Xảy ra theo hai chiều ngược nhau và tương đối chậm, quá trình đạt đến cân bằng động.
- **Quá trình TN:** Là quá trình chỉ xảy ra theo một chiều, không diễn ra theo chiều ngược lại.
- **Quá trình đẳng tích** (Isochoric process,  $V = \text{const}$ )
- **Quá trình đẳng áp** (Isobaric process,  $p = \text{const}$ )
- **Quá trình đẳng nhiệt** (Isothermal process,  $T = \text{const}$ )

Khi thực hiện quá trình từ trạng thái(1) đến trạng thái (2), hệ có thể trao đổi năng lượng với môi trường dưới 2 dạng: nhiệt và công.

## Nhiệt và công

Định luật bảo toàn năng lượng:

**Ta có:  $Q = \Delta U + A$**

Tức là khi cung cấp cho hệ một nhiệt lượng  $Q$  thì nhiệt năng này dùng để tăng nội năng của hệ và thực hiện công  $A$  chống lại các lực bên ngoài tác động lên hệ.

$Q =$  Nhiệt trao đổi.

$\Delta U =$  Độ biến đổi nội năng.

$A =$  Công thực hiện (Ký hiệu  $w$  hay  $A$ ). 7

$$A = A_t + A'$$

- $A_t$ : công thể tích (giãn nở, cơ học).

$$A_t = p\Delta V$$

- $A'$ : công hữu ích (công điện trường, từ trường, hóa học...)

$$Q = m.C.\Delta t$$

- $m$ : Khối lượng hệ (vật) nhận nhiệt, g.
- $C$ : nhiệt dung riêng (specific heat capacity),  $J/(g.^{\circ}C)$ , hay  $cal/(g.^{\circ}C)$ - Là nhiệt lượng cần thiết để nâng 1 g chất lên 1 độ (K hay C).
- $\Delta t = t_2 - t_1$  (sự thay đổi nhiệt độ trước và sau khi nhận nhiệt,  $^{\circ}C$ ).



## • **Nội năng U:**

- Là năng lượng có sẵn, ẩn bên trong hệ, gồm năng lượng chuyển động tịnh tiến, quay, dao động... của nguyên tử, phân tử, ion...

$$\Sigma(\text{Năng lượng hệ}) = U \text{ động năng hệ } (E_d) + \text{thế năng hệ } (E_t)$$



- Quy ước về dấu và ý nghĩa của  $A$ ,  $q$ .

- $q > 0$ : Nhiệt chuyển từ môi trường vào hệ (thu nhiệt)
- $q < 0$ : hệ tỏa nhiệt.
- $A > 0$  (hay  $w > 0$ ): Hệ sinh công.
- $A < 0$  (hay  $w < 0$ ): Hệ nhận công.

– Ví dụ

$A = p\Delta V$ , nếu hệ sinh công, tức là  $V_2 > V_1$ , lúc đó  $A > 0$ .

# Áp dụng nguyên lý I nhiệt động lực học

## Enthalpy H và hiệu ứng nhiệt $\Delta H$

$$\text{Từ } Q = \Delta U + A$$

$$\text{Với } \Delta U = U_2 - U_1$$

$$A = p\Delta V$$

$$\Rightarrow Q = \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1)$$

- **Đẳng tích ( $V = \text{const}, \Delta V = 0$ )**

$$Q_V = \Delta U + p\Delta V = \Delta U$$

Hay ở điều kiện đẳng tích, nhiệt cung cấp cho hệ chỉ dùng để tăng nội năng của hệ,  $Q_V$  gọi là hiệu ứng nhiệt đẳng tích (**nhật đẳng tích**).

- **Đẳng áp ( $p = \text{const}$ )**

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1)$$
$$(U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

**Đặt  $H = U + pV$** , enthalpy, là hàm số trạng thái.

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

$\Rightarrow$  Hiệu ứng nhiệt ở điều kiện đẳng áp (**nhật đẳng áp**) chính là sự biến đổi enthalpy, hay gọi tắt là **Hiệu ứng nhiệt**.

❖ **Với hệ chất khí**

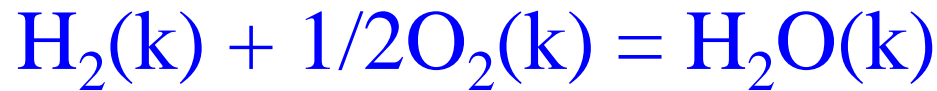
$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

**Phản ứng tự xảy ra khi  $\Delta H < 0 \Rightarrow$  phát nhiệt**

**Phản ứng không tự xảy ra khi  $\Delta H > 0 \Rightarrow$  thu nhiệt**

## • MỘT SỐ VÍ DỤ

VD1: Ở 1 atm và 25°C, có phản ứng:



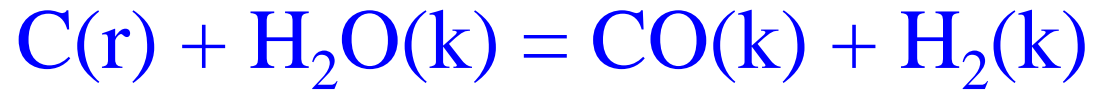
Xác định  $\Delta U$ , biết  $\Delta H = -58,1$  cal/mol?

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \Rightarrow \Delta U = \Delta H - \Delta nRT.$$

$$\Delta n = 1 - (1 + 1/2) = -1/2$$

$$\Rightarrow \Delta U = -58.1 + 1/2 \cdot 1,987 \cdot (25+273) \text{ (cal/mol)}$$

VD2: Ở 1 atm và 25<sup>0</sup>C, có phản ứng:



Xác định  $\Delta U$ , biết  $\Delta H = + 31,4$  cal/mol?

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \Rightarrow \Delta U = \Delta H - \Delta nRT.$$

$$\Delta n = 1 + 1 - 1 = 1$$

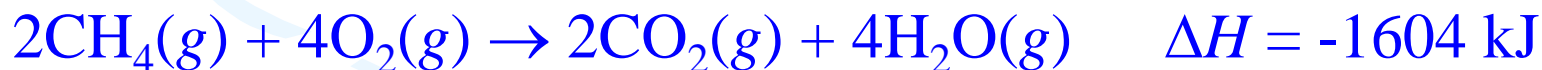
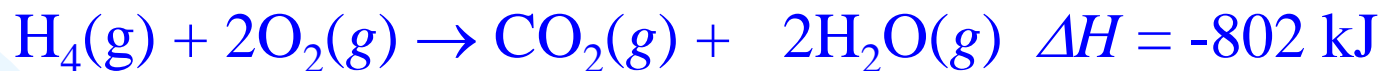
$$\Rightarrow \Delta U = 31,4 - 1,987 \cdot (25 + 273) \text{ (cal/mol)}$$

# PHƯƠNG TRÌNH NHIỆT HÓA HỌC

Là phương trình phản ứng hóa học có ghi kèm trạng thái pha của tác chất, sản phẩm.

Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng tỷ lệ thuận với lượng chất tham gia phản ứng.

Ví dụ:



## Nhiệt tạo thành

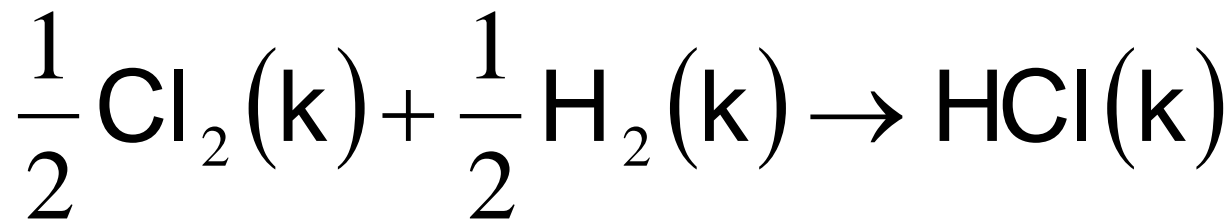
Là hiệu ứng nhiệt của phản ứng tạo thành một mol chất từ các đơn chất ở trạng thái tự do bền vững (ở điều kiện chuẩn gọi là **nhiệt tạo thành tiêu chuẩn**).

- Điều kiện chuẩn:  $p = 1 \text{ atm}$  và  $t = 25^{\circ}\text{C}$  (thông dụng)

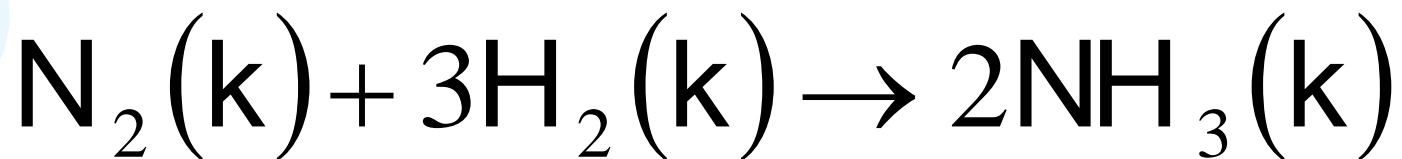
Nhiệt tạo thành **tiêu chuẩn** của các đơn chất bền bằng 0.



Ví dụ: Ở điều kiện tiêu chuẩn.



$$\Delta H_{\text{tt}}^0[\text{HCl}(\text{k})] = -22.06 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta H_{\text{phản ứng}}^0[\text{NH}_3(\text{k})] = -22 \text{ kcal}$$

$$\Delta H_{\text{tt}}^0[\text{NH}_3(\text{k})] = -11 \text{ kcal/mol}$$

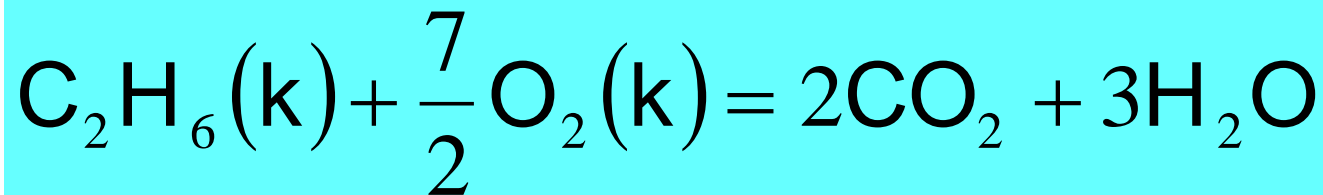
$$\Delta H_{\text{tt}}^0[\text{N}_2(\text{k}), \text{H}_2(\text{k}), \text{Cl}_2(\text{k})] = 0$$

# Nhiệt tạo thành tiêu chuẩn (298K) của một số chất

Substance	Formula	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	Substance	Formula	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)
Acetylene	$C_2H_2(g)$	226.7	Hydrogen chloride	$HCl(g)$	-92.30
Ammonia	$NH_3(g)$	-46.19	Hydrogen fluoride	$HF(g)$	-268.6
Benzene	$C_6H_6(l)$	49.0	Hydrogen iodide	$HI(g)$	25.9
Calcium carbonate	$CaCO_3(s)$	-1207.1	Methane	$CH_4(g)$	-74.8
Calcium oxide	$CaO(s)$	-635.5	Methanol	$CH_3OH(l)$	-238.6
Carbon dioxide	$CO_2(g)$	-393.5	Propane	$C_3H_8(g)$	-103.85
Carbon monoxide	$CO(g)$	-110.5	Silver chloride	$AgCl(s)$	-127.0
Diamond	$C(s)$	1.88	Sodium bicarbonate	$NaHCO_3(s)$	-947.7
Ethane	$C_2H_6(g)$	-84.68	Sodium carbonate	$Na_2CO_3(s)$	-1130.9
Ethanol	$C_2H_5OH(l)$	-277.7	Sodium chloride	$NaCl(s)$	-410.9
Ethylene	$C_2H_4(g)$	52.30	Sucrose	$C_{12}H_{22}O_{11}(s)$	-2221
Glucose	$C_6H_{12}O_6(s)$	-1273	Water	$H_2O(l)$	-285.8
Hydrogen bromide	$HBr(g)$	-36.23	Water vapor	$H_2O(g)$	-241.8

# Nhiệt đốt cháy

Là hiệu ứng nhiệt của phản ứng đốt cháy bằng oxy 1 mol chất hữu cơ để tạo thành CO<sub>2</sub> (k), nước lỏng và một số sản phẩm khác.



$\Delta H^0_{\text{phản ứng}} = -372.82$  kcal cũng chính là nhiệt đốt cháy tiêu chuẩn của C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (k).

# Nhiệt chuyển trạng thái

Là hiệu ứng nhiệt chuyển 1 mol chất từ trạng thái này sang trạng thái khác.



$$\Delta H^0_{298} = 14.92 \text{ kcal, nhiệt thăng hoa.}$$



$$\Delta H^0_{298} = 10.52 \text{ kcal, nhiệt bay hơi.}$$



$$\Delta H^0_{298} = 2.71 \text{ kcal, nhiệt nóng chảy.}$$

# Nhiệt hòa tan

Là hiệu ứng nhiệt cần thiết để hòa tan 1 mol chất thành dung dịch trong một thể tích dung môi rất lớn (đủ lớn).

**Quá trình hòa tan có thể tách 3 giai đoạn:**

Phá vỡ liên kết trong chất tan (thu nhiệt). Ví dụ phá vỡ mạng tinh thể của muối khi hòa tan vào nước.

Phá vỡ liên kết giữa các phân tử dung môi (thu nhiệt), ở đây là phá lực liên kết hydro của nước.

Tạo thành liên kết dung môi – chất tan trong dung dịch (tỏa nhiệt).

*Phụ thuộc độ lớn của các giai đoạn mà tổng cộng quá trình hòa tan tỏa nhiệt (muối ăn trong nước) hay thu nhiệt ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  trong nước).*

# MỘT SỐ GIÁ TRỊ NHIỆT HÒA TAN

Chất	$\Delta H^0$ kcal/mol (trong nước)
HCl	- 17.89
NH <sub>4</sub> Cl	+ 6.140
NH <sub>3</sub>	- 7.290
KOH	- 13.77
CeOH	- 17.10
NaCl	+ 0.928
KClO <sub>3</sub>	+ 9.890
CH <sub>3</sub> COOH	- 0.360



$$\Delta H^0 = -10.20 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta H^0 = +6.14 \text{ kcal/mol}$$

# ĐỊNH LUẬT HESS

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



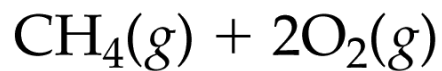
# Các ví dụ

Kết quả:

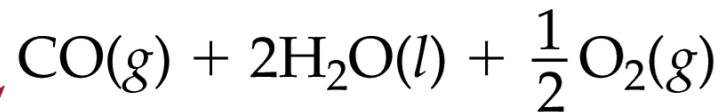
$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Enthalpy ↑

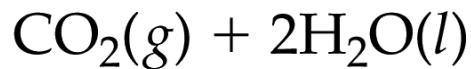
$$\Delta H_1 = -890 \text{ kJ}$$



$$\Delta H_2 = -607 \text{ kJ}$$

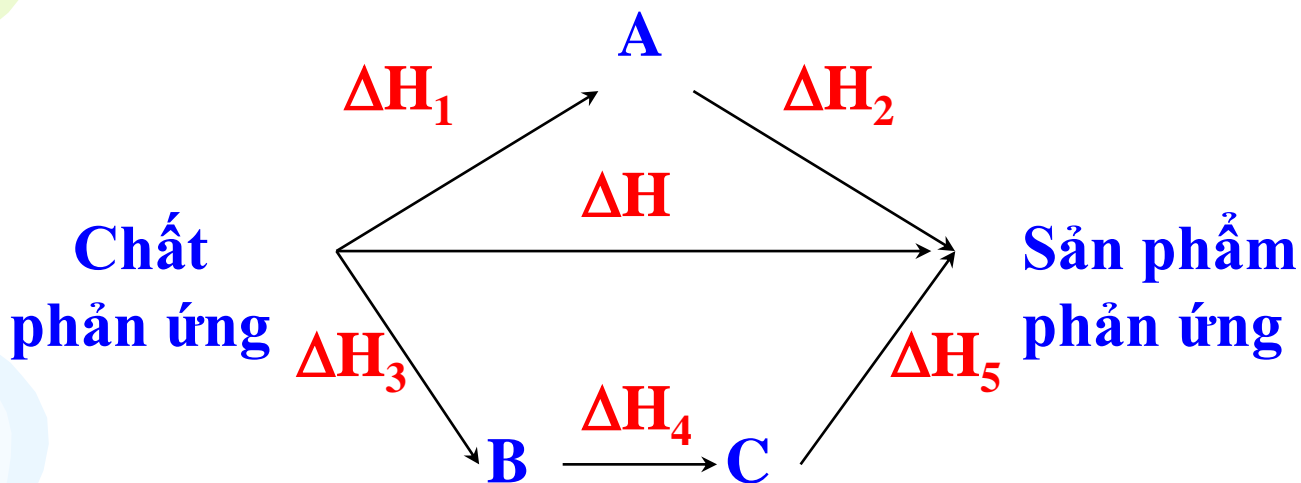


$$\Delta H_3 = -283 \text{ kJ}$$





$$\Delta H_{\text{tổng}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

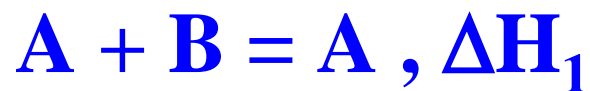


$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$$

# HỆ QUẢ

## ĐỊNH LUẬT LAVOISIER AND LAPLACE

Lượng nhiệt hấp thu khi một chất phân hủy thành các nguyên tố bằng lượng nhiệt phát ra khi tạo thành hợp chất đó từ các nguyên tố.



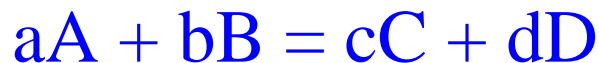
$$|\Delta H_1| = |\Delta H_2|$$

# CÁC ỨNG DỤNG TÍNH TOÁN

## Tính hiệu ứng nhiệt dựa vào nhiệt tạo thành

Hiệu ứng nhiệt của phản ứng bằng tổng nhiệt tạo thành của các sản phẩm phản ứng trừ tổng nhiệt tạo thành của các chất ban đầu.

VD: Phản ứng



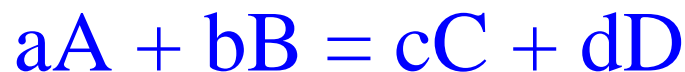
$\Delta H_1$     $\Delta H_2$     $\Delta H_3$     $\Delta H_4$    (*nhiệt tạo thành*)

$$\Delta H_{p.ur} = c\Delta H_3 + d\Delta H_4 - (a\Delta H_1 + b\Delta H_2)$$

## Tính hiệu ứng nhiệt dựa vào nhiệt đốt cháy

Hiệu ứng nhiệt của phản ứng bằng tổng nhiệt đốt cháy của các chất đầu trừ tổng nhiệt đốt cháy của các sản phẩm.

VD: Phản ứng



$$\Delta H_1 \quad \Delta H_2 \quad \Delta H_3 \quad \Delta H_4 \quad (\text{nhiệt đốt cháy})$$

$$\Delta H_{p.ư} = a\Delta H_1 + b\Delta H_2 - (c\Delta H_3 + d\Delta H_4)$$

# ỨNG DỤNG ĐỊNH LUẬT HESS CHU TRÌNH BORN-HABER

Ứng dụng để tính năng lượng mạng tinh thể.

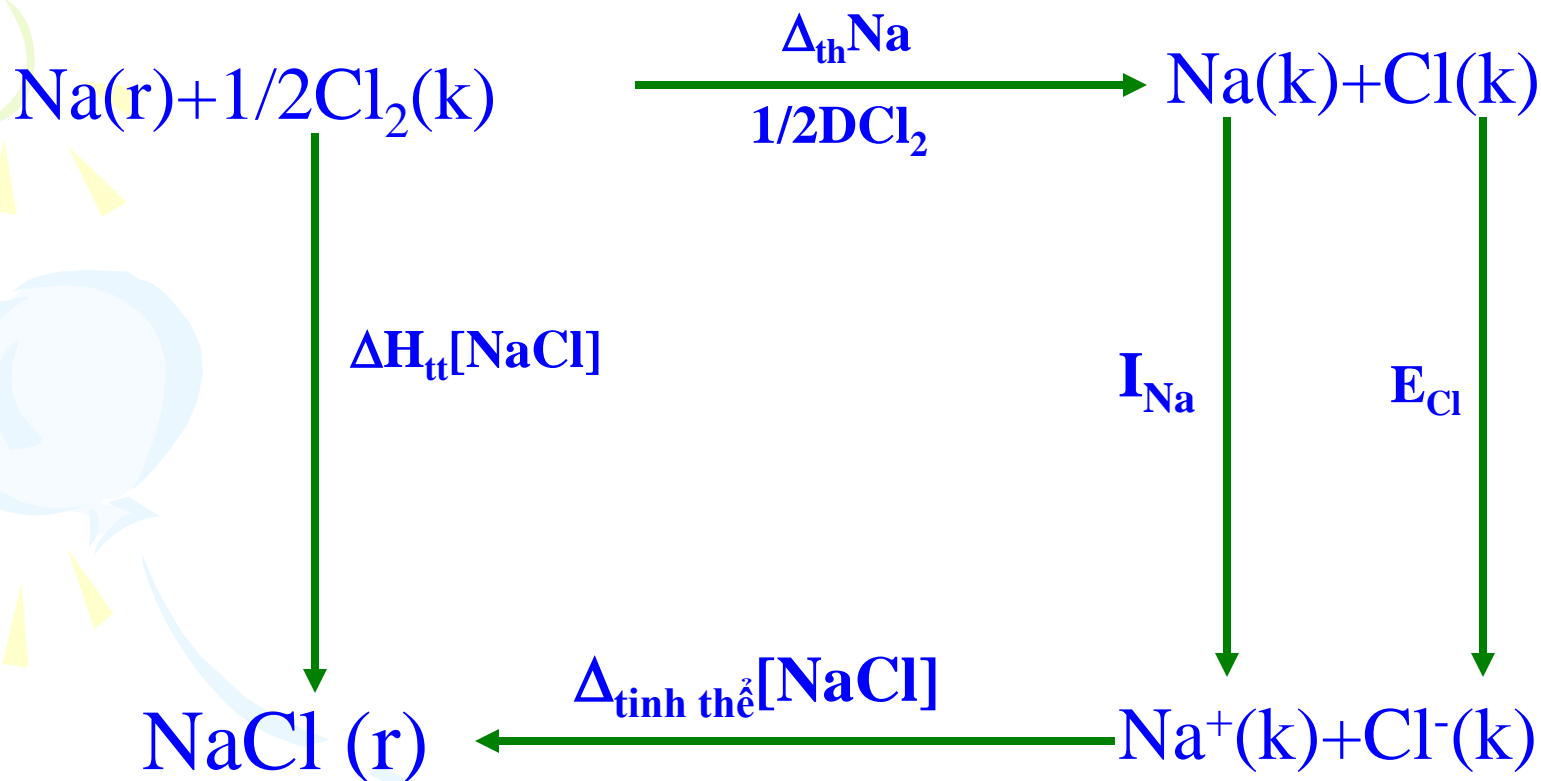
Ví dụ:

Dùng chu trình Born-Haber để tính năng lượng mạng tinh thể NaCl cho một mol.



**Biết:** Nhiệt thăng hoa của Na, nhiệt phân ly của Cl<sub>2</sub>, năng lượng ion hóa của Na(k), ái lực của Cl(k) và nhiệt tạo thành của NaCl(r).

# Chu trình Born – Haber biểu diễn như sau:



$$\Rightarrow \Delta H_{tinhthe}[\text{NaCl}] = \Delta H_{tt}[\text{NaCl}] - \left( \Delta H_{thNa} + \frac{1}{2} D_{\text{Cl}_2} + I_{\text{Na}} + E_{\text{Cl}} \right)$$



• **Ví dụ:**

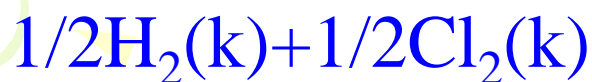
Tính năng lượng liên kết HCl,  $\Delta H_{lk}[HCl]$

- (Ở điều kiện chuẩn thì  $\Delta H_{lk}^0[HCl]$ , tùy điều kiện phù hợp



**Biết: Nhiệt phân ly của  $H_2$ ,  $Cl_2$  và nhiệt tạo thành của  $HCl(k)$ ,  $\Delta H_{tt}[HCl]$ .**

# Chu trình Born - Haber


$$\Delta H_{\text{tt}}[\text{HCl}]$$

$$\frac{1}{2}D_{\text{H}_2}$$
$$\frac{1}{2}D_{\text{Cl}_2}$$
$$\Delta H_{\text{lk}}[\text{HCl}]$$


$$\Delta H^0_{\text{tt}} = \frac{1}{2}D_{\text{H}_2} + \frac{1}{2}D_{\text{Cl}_2} + \Delta H^0_{\text{lk}}\text{HCl}$$

$$\Rightarrow \Delta H^0_{\text{lk}}\text{HCl} = \Delta H^0_{\text{tt}} - \left( \frac{1}{2}D_{\text{H}_2} + \frac{1}{2}D_{\text{Cl}_2} \right)$$

# SỰ ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ ĐẾN HIỆU ỨNG NHIỆT

## ĐỊNH LUẬT KIRCHOFF

Nhiệt dung (C): Là nhiệt lượng cần thiết để nâng nhiệt độ của một mol chất lên 1K (hay 1<sup>0</sup>C)

$$C = Q/\Delta T$$

Đơn vị của nhiệt dung : cal(J)/mol.độ

Khi  $V = \text{const} \rightarrow$  nhiệt dung phân tử đẳng tích

$$C_V = \Delta U/\Delta T$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

Khi  $p = \text{const}$  nhiệt dung phân tử đẳng áp

$$C_p = \Delta H$$
$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

## Định luật Kirchoff

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

$\Delta H_1$ : Hiệu ứng nhiệt ở nhiệt độ  $T_1$ .

$\Delta H_2$ : Hiệu ứng nhiệt ở nhiệt độ  $T_2$ .

$\Delta C_p = \sum C_p$  sản phẩm -  $\sum C_p$  tác chất (có nhân với hệ số tỉ lượng a, b, c, d).



$$\Rightarrow \Delta C_p = cC_{pC} + dC_{pD} - (aC_{pA} + bC_{pB})$$

Thực tế áp dụng trong khoảng nhiệt độ nhỏ:

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

Ví dụ: Xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng sau ở 398K:



Cho  $\Delta H^0_{298}$  của phản ứng là  $-67,64$  kcal/mol

Nhiệt dung phân tử đẳng áp của CO, O<sub>2</sub> và CO<sub>2</sub> lần lượt là: 6,97; 7,05 và 8,06 cal/mol.độ.

Ta có:

$$\Delta C_p = 8,06 - 6,97 - 7,05/2 = -2,43 \text{ cal/mol.độ}$$

$$\Delta H_{398} = -67,64 - 2,43 \cdot 10^{-3} (398 - 298) = -67,88 \text{ kcal/mol}$$