

Chương 4

HIỆU ỨNG NHIỆT CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HÓA HỌC

4.1. Khái niệm về nhiệt động học và nhiệt động hóa học

- Nhiệt động học: khoa học về sự chuyển biến tương hỗ của các dạng năng lượng khác nhau.
- Áp dụng nhiệt động học trong hóa học → nhiệt động hóa học → nghiên cứu các quy luật về sự chuyển biến tương hỗ giữa hóa năng và các dạng năng lượng khác.

cuu duong than cong . com

4.2. Một số khái niệm cần thiết

4.2.1. Hệ

Hệ là tập hợp các vật thể xác định trong không gian nào đó và phần còn lại xung quanh là môi trường.

- **Hệ hở:** trao đổi chất và năng lượng với môi trường.
- **Hệ kín:** chỉ trao đổi năng lượng với môi trường.
- **Hệ cô lập:** không trao đổi chất và năng lượng với môi trường.

-
- **Hệ đồng thể:** có các tính chất hóa lý giống nhau ở mọi điểm của hệ → không có bề mặt phân chia hệ thành những phần có tính chất hóa lý khác nhau.
 - **Hệ dị thể:** có bề mặt phân chia hệ thành những phần có tính chất hóa lý khác nhau.
 - **Pha:** là phần đồng thể của hệ dị thể, có thành phần, cấu tạo, tính chất nhất định và được phân chia với các phần khác bằng bề mặt phân chia nào đó.
 - **Hệ cân bằng:** có nhiệt độ, áp suất, thành phần giống nhau ở mọi điểm của hệ và không thay đổi theo thời gian.

Xét phản ứng $\text{NO(k)} + 1/2\text{O}_2\text{(k)} = \text{NO}_2\text{(k)}$.
Phản ứng được thực hiện trong bình kín có thể tích không đổi, sau đó phản ứng được đưa về nhiệt độ ban đầu. Hệ như thế là:

- a. Hệ cô lập.
- b. Hệ kín và đồng thể.
- c. Hệ kín và dị thể.
- d. Hệ cô lập và đồng thể.

4.2.2. *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 thông số biểu diễn các tính chất hóa lý của hệ, gọi là thông số trạng thái → liên hệ với nhau bằng phương trình trạng thái.
- Trạng thái cân bằng: các thông số trạng thái giống nhau ở mọi điểm của hệ và không thay đổi theo thời gian.

-
- Hàm trạng thái: là đại lượng nhiệt động có giá trị chỉ phụ thuộc vào các thông số trạng thái của hệ mà không phụ thuộc vào cách biến đổi của hệ.
 - Trạng thái chuẩn:

$$P = 101,325 \text{ kPa} = 1 \text{ atm}$$

$$T = 298,15 \text{ K} = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

4.2.3. Quá trình nhiệt động

- Quá trình là sự biến đổi xảy ra trong hệ gắn liền với sự thay đổi của ít nhất một thông số trạng thái.
- Quá trình xảy ra ở điều kiện áp suất không đổi gọi là quá trình đẳng áp; $V = \text{const} \rightarrow$ quá trình đẳng tích; $T = \text{const} \rightarrow$ quá trình đẳng nhiệt.

-
- **Quá trình thuận nghịch:** có thể diễn ra theo chiều thuận và nghịch, khi diễn ra theo chiều nghịch, hệ và môi trường trở về đúng trạng thái ban đầu.
 - **Quá trình bất thuận nghịch:** khi diễn ra theo chiều nghịch, hệ và môi trường không trở về đúng trạng thái ban đầu.

cuu duong than cong . com

4.2.4. Năng lượng, nhiệt và công

Nhiệt và công là hai hình thức trao đổi năng lượng giữa hệ và môi trường:

- Sự truyền nhiệt xảy ra khi hệ tiếp xúc nhiệt với môi trường dẫn đến sự cân bằng nhiệt độ.

Quy ước: Hệ thu nhiệt: +; hệ phát nhiệt: -.

- Sự truyền công xảy ra khi hệ tiếp xúc cơ học với môi trường. Quy ước: Hệ nhận công: -; hệ sinh công: +.

4.2.5. Các đơn vị quốc tế về đo lường năng lượng

$$1 \text{ J} = 1 \text{ Nm} = 10^7 \text{ erg}$$

$$1 \text{ erg} = 1 \text{ đyncm} = 10^{-7} \text{ J}$$

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J} = 4,184 \cdot 10^7 \text{ erg}$$

$$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 1,602 \cdot 10^{-12} \text{ erg} = 23061 \text{ cal}$$

cuu duong than cong . com

4.3. Nguyên lý I của nhiệt động học và hiệu ứng nhiệt của các quá trình hóa học

4.3.1. Khái niệm về nhiệt hóa học và hiệu ứng nhiệt

Lượng nhiệt phát ra hay thu vào trong các quá trình hóa học gọi là hiệu ứng nhiệt, và lĩnh vực nghiên cứu hiệu ứng nhiệt của các quá trình hóa học gọi là nhiệt hóa học. Cơ sở lý thuyết của nhiệt hóa học chính là nguyên lý I của nhiệt động học.

4.3.2. Áp dụng nguyên lý I nghiên cứu hiệu ứng nhiệt

Nguyên lý I: khi cung cấp cho hệ một lượng nhiệt Q , lượng nhiệt này sẽ được dùng để làm tăng nội năng U của hệ và thực hiện công A chống lại các lực bên ngoài tác dụng lên hệ.

$$Q = \Delta U + A$$

Nội năng là năng lượng sẵn có, ẩn dấu bên trong hệ, gồm: năng lượng chuyển động tịnh tiến, chuyển động quay, chuyển động dao động của các phân tử, nguyên tử, hạt nhân, electron trong hệ; năng lượng tương tác hút đẩy của các phân tử, nguyên tử, hạt nhân, electron; năng lượng bên trong hạt nhân. U là một hàm trạng thái, có giá trị không phụ thuộc vào cách biến đổi của hệ:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Công A là công mà hệ thực hiện khi hệ chuyển từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 để chống lại các lực bên ngoài tác dụng lên hệ. Đối với các quá trình hóa học, công A chủ yếu là công dẫn nở chống lại áp suất bên ngoài:

$$A = \int_1^2 p dV = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

Quá trình đẳng tích: $V = \text{const} \rightarrow A = 0$

Quá trình đẳng áp: $P = \text{const} \rightarrow A = P\Delta V$

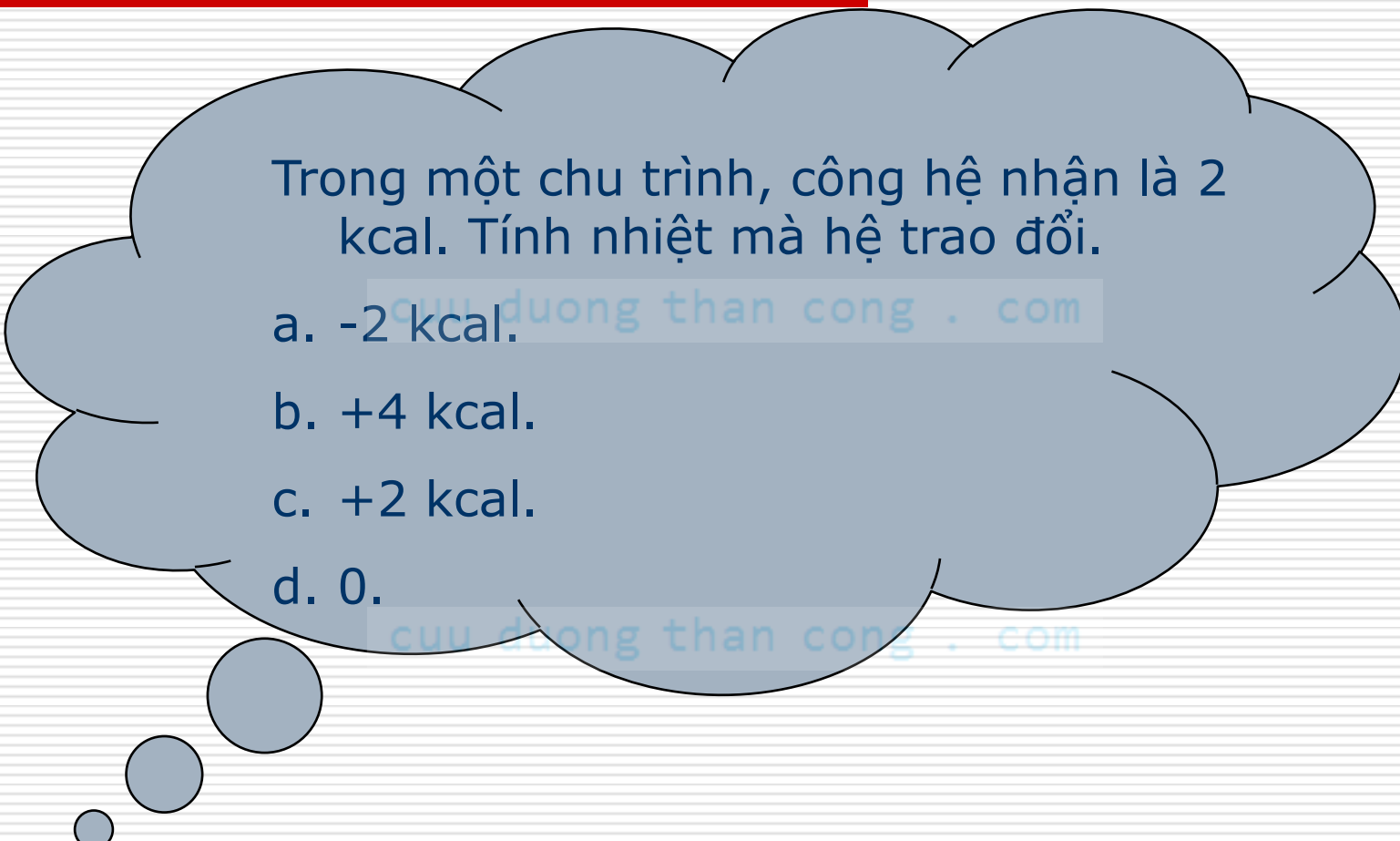
Hệ lỏng, rắn $\rightarrow \Delta V \approx 0 \rightarrow A = 0$

Hệ khí lý tưởng, $T = \text{const} \rightarrow A = P\Delta V = \Delta nRT$

Hệ khí lý tưởng, $T \neq \text{const} \rightarrow A = P\Delta V = nR\Delta T$

Quá trình đẳng nhiệt, khí lý tưởng, $T = \text{const}$:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$



Trong một chu trình, công hệ nhận là 2 kcal. Tính nhiệt mà hệ trao đổi.

- a. -2 kcal.
- b. +4 kcal.
- c. +2 kcal.
- d. 0.

4.3.3. Nội năng, enthalpy và nhiệt đẳng tích, nhiệt đẳng áp

Nội năng và nhiệt đẳng tích:

$$A = 0 \rightarrow Q_v = \Delta U$$

Enthalpy và nhiệt đẳng áp:

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1)$$

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

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

Trong điều kiện đẳng áp, ở một nhiệt độ xác định, phản ứng: $A(r) + 2B(k) = C(k) + 2D(k)$ phát nhiệt. Vậy:

a. $|\Delta U| < |\Delta H|$

b. $|\Delta U| = |\Delta H|$

c. $|\Delta U| > |\Delta H|$

d. Chưa đủ dữ liệu để so sánh.

Nhiệt dung của một chất là lượng nhiệt cần để nâng nhiệt độ của chất đó lên 1° . Nhiệt dung của 1g chất được gọi là nhiệt dung riêng. Nhiệt dung của 1 mol chất được gọi là nhiệt dung mol. Nhiệt dung mol ở áp suất không đổi $\rightarrow$ nhiệt dung mol đẳng áp C_p . Nhiệt dung mol ở thể tích không đổi $\rightarrow$ nhiệt dung mol đẳng tích C_v .

Đối với khí lý tưởng:

$$C_p = C_v + R$$

Nhiệt đẳng áp:

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

Trong khoảng nhiệt độ không lớn, cho n mol chất:

$$Q_p = n C_p (T_2 - T_1)$$

Nhiệt đẳng tích:

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

Trong khoảng nhiệt độ không lớn, cho n mol chất:

$$Q_v = n C_v (T_2 - T_1)$$

4.3.4. Hiệu ứng nhiệt của các quá trình hóa học

- Lượng nhiệt mà hệ trao đổi trong các quá trình hóa học gọi là hiệu ứng nhiệt của quá trình hóa học. Các quá trình thường xảy ra ở áp suất không đổi $\rightarrow$ thường dùng ΔH .
- Các quá trình chỉ có chất rắn và chất lỏng tham gia $\rightarrow \Delta H \sim \Delta U$
- Các quá trình liên quan đến chất khí ở nhiệt độ thấp: $\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$

Tính hiệu số giữa hiệu ứng nhiệt phản ứng đẳng áp và đẳng tích của phản ứng sau ở 25°C (R=8,314 J/mol.K) :



- a. 4539 J.
- b. 2270 J
- c. 1085 J
- d. 2478 J

Hiệu ứng nhiệt tiêu chuẩn: Để thuận tiện trong việc sử dụng, hiệu ứng nhiệt thường được tính cho 1 mol chất ở điều kiện chuẩn (1 atm; 298 K) → hiệu ứng nhiệt tiêu chuẩn ΔH^0_{298} hoặc ΔH^0 .

cuu duong than cong . com

-
- **Nhiệt tạo thành** của một chất là hiệu ứng nhiệt của phản ứng tạo thành 1 mol chất đó từ các đơn

chất ở trạng thái bền vững nhất trong những điều kiện đã cho về áp suất và nhiệt độ. Nhiệt tạo thành tiêu chuẩn của các đơn chất bền ở điều

kiện tiêu chuẩn được quy ước bằng 0.

- **Nhiệt đốt cháy** của một chất là hiệu ứng nhiệt của phản ứng đốt cháy 1 mol chất đó bằng oxy tạo thành các oxýt cao bền ở đkph.

-
- Phương trình phản ứng hóa học có ghi hiệu ứng nhiệt được gọi là phương trình nhiệt hóa học. Trong phương trình nhiệt hóa học cũng ghi rõ trạng thái của các chất phản ứng và sản phẩm.

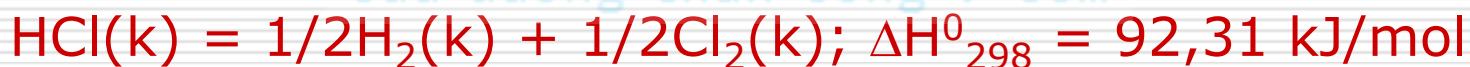


- Có thể dựa vào hiệu ứng nhiệt để dự đoán chiều diễn ra các quá trình hóa học *ở nhiệt độ thường*:
quá trình phát nhiệt có thể tự xảy ra, quá trình thu nhiệt không thể tự xảy ra.

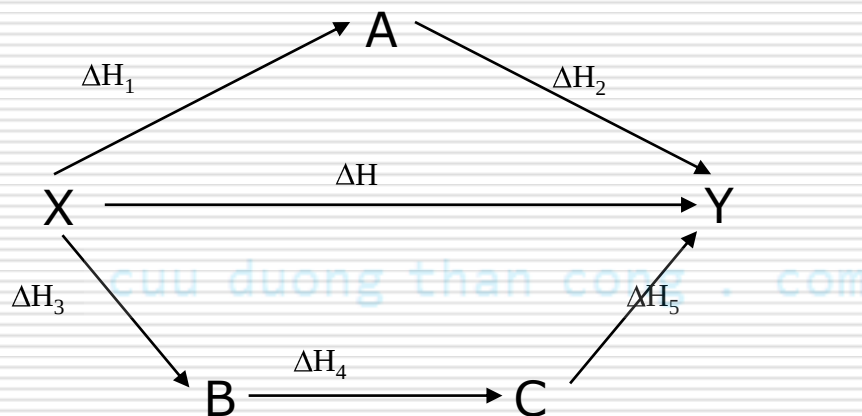
4.3.5. Tính toán nhiệt hóa học

4.3.5.1. Các định luật nhiệt hóa học và hệ quả

Định luật Lavoisier – Laplace: Lượng nhiệt được hấp thụ khi một chất phân hủy thành các nguyên tố bằng lượng nhiệt phát ra khi tạo thành hợp chất đó từ các nguyên tố.



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.



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

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

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

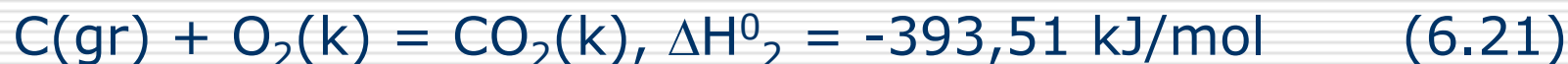


$$\Delta H = (c\Delta H_{\text{ttC}} + d\Delta H_{\text{ttD}}) - (a\Delta H_{\text{ttA}} + b\Delta H_{\text{ttB}})$$

$$= (a\Delta H_{\text{đcA}} + b\Delta H_{\text{đcB}}) - (c\Delta H_{\text{đcC}} + d\Delta H_{\text{đcD}})$$

4.3.5.2. Xác định hiệu ứng nhiệt của các quá trình hóa học

Dựa trên định luật Hess và các hệ quả của nó, các đại lượng nhiệt tạo thành và nhiệt đốt cháy của các chất.



$$(6.21) - (6.22) \rightarrow (6.20)$$

$$\rightarrow \Delta H^0_1 = \Delta H^0_2 - \Delta H^0_3 = -393,51 + 282,99 = -110,52 \text{ kJ/mol}$$

Vd 2: $\text{CaCO}_3(\text{r}) = \text{CaO}(\text{r}) + \text{CO}_2(\text{k}), \Delta H^0?$

$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= [(\Delta H^0_{\text{tt}})_{\text{CaO}} + (\Delta H^0_{\text{tt}})_{\text{CO}_2}] - [(\Delta H^0_{\text{tt}})_{\text{CaCO}_3}] \\ &= -635,09 - 393,51 - (-1206,92) = 178,32 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

cuu duong than cong . com

Vd 3:

$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}), \Delta H^0?$

$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= [(\Delta H^0_{\text{đc}})_{\text{A}} + (\Delta H^0_{\text{đc}})_{\text{R}}] - [(\Delta H^0_{\text{đc}})_{\text{E}}] \\ &= -874,58 - 1367,58 - (-2238,36) = -3,8 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

cuu duong than cong . com

Lập công thức tính hiệu ứng nhiệt (ΔH_0) của phản ứng $B \rightarrow A$, thông qua hiệu ứng nhiệt của các phản ứng sau:



Cho phản ứng: $\text{H}_2(\text{k}) + 1/2\text{O}_2(\text{k}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Hãy xác định:

a. ΔH^0 và ΔU^0 của phản ứng ở 25°C .

b. ΔH^0 ở 100°C .

Cho biết nhiệt dung đẳng áp trong khoảng nhiệt độ từ 25 đến 100°C đối với $\text{H}_2(\text{k})$, $\text{O}_2(\text{k})$ và $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ là $28,9$; $29,4$; và $75,5 \text{ J/mol}$.

Cho biết $\Delta H_{298,\text{tt}}^0$ của $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ bằng $-68,32 \text{ kcal/mol}$.

Hãy xác định năng lượng liên kết trung bình của một nối C-H trong phân tử CH₄, cho biết nhiệt thăng hoa của graphite bằng 170,9 kcal/mol, nhiệt phân ly của khí hydro bằng 103,26 kcal/mol và hiệu ứng nhiệt của phản ứng sau:

