

CHƯƠNG 4



THERMOCHEMISTRY

NHIỆT HOÁ HỌC

NHIỆT ĐỘNG HÓA HỌC

Chỉ cần biết trạng thái đầu và cuối của hệ và điều kiện bên ngoài có ảnh hưởng đến quá trình.

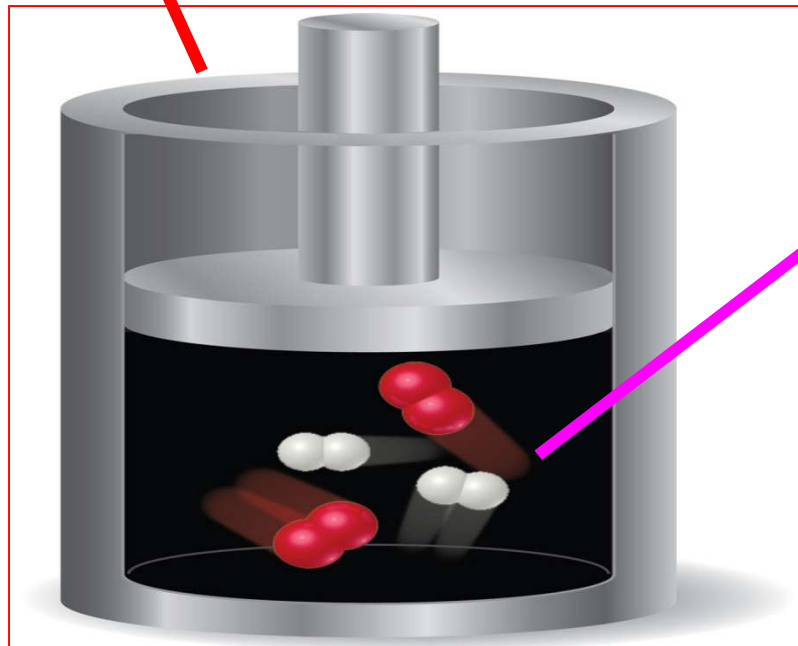
- Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng
- Dự đoán chiều hướng diễn ra của quá trình hóa học
- Hiệu suất của phản ứng
- Điều kiện cân bằng và các yếu tố bên ngoài ảnh hưởng đến cân bằng.

CÁC KHÁI NIỆM CẦN THIẾT

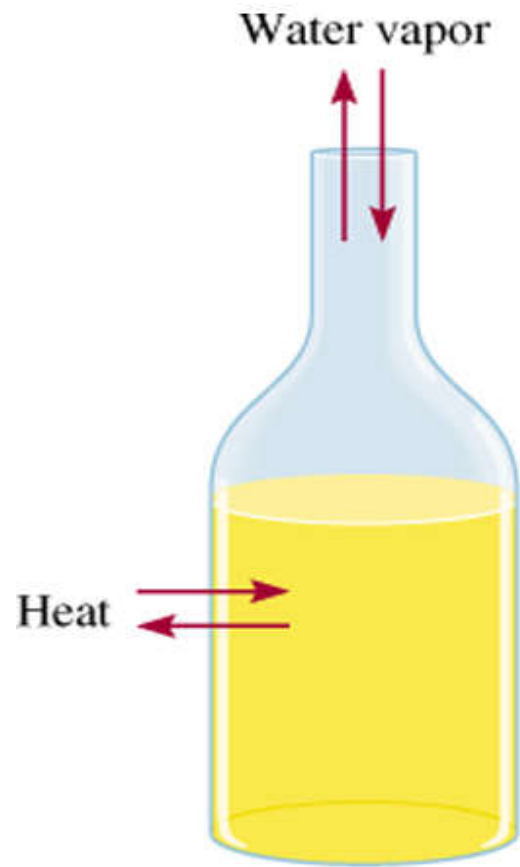
- a. Hệ hóa học**
- b. Pha**
- c. Trạng thái và quá trình**
- d. Các hàm nhiệt động**

HỆ HÓA HỌC

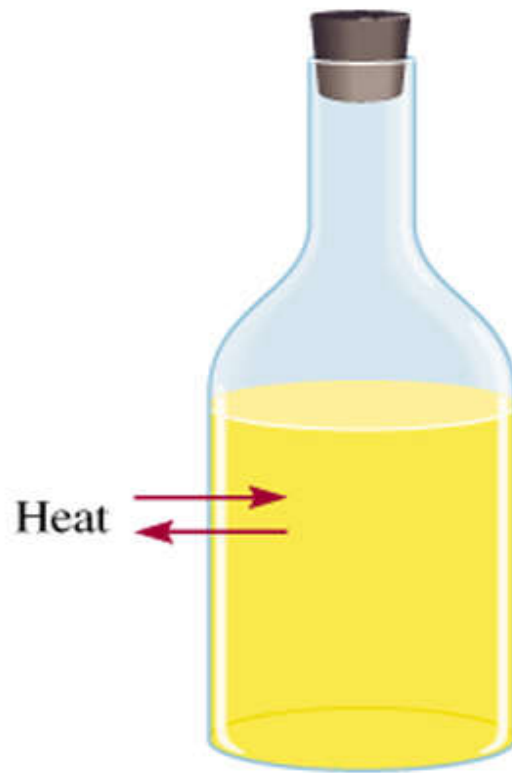
Môi trường



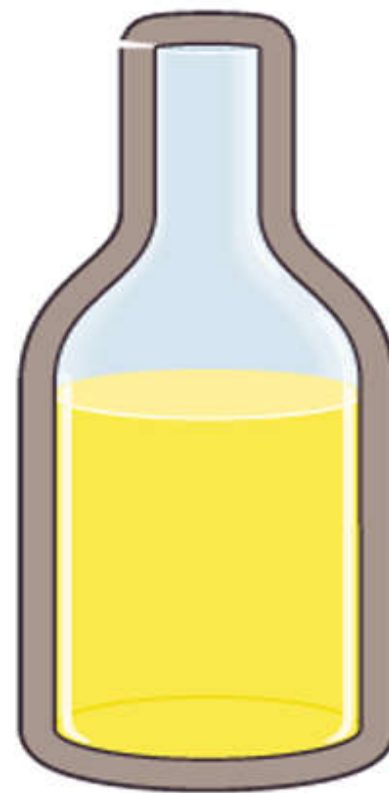
Hệ hoá học
khí H₂ và O₂



HỆ HỞ



HỆ KÍN

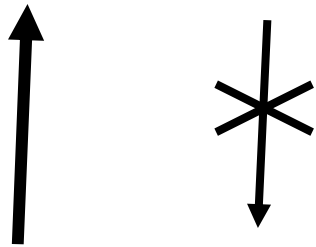


HỆ CÔ LẬP

Hệ đoạn nhiệt - không trao đổi chất và nhiệt.

- Có thể trao đổi công

Hệ đồng thể - không có bề mặt phân chia



Hệ đồng nhất- thành phần tính chất như nhau

Hệ dị thể - có bề mặt phân chia

PHA

- Là tập hợp những phần đồng thể của hệ
- Giống nhau về thành phần hóa học và tính chất hóa lý.
- Được phân cách với các pha khác bởi bề mặt phân chia pha.
- **Hệ 1 pha: hệ đồng thể**
- **Hệ nhiều pha: hệ dị thể**

THÔNG SỐ TRẠNG THÁI

Thông số dung độ - là thông số tỷ lệ với lượng chất như : thể tích, khối lượng, năng lượng... Có tính chất cộng.

Thông số cường độ- không phụ thuộc lượng chất như : nhiệt độ, áp suất....

Th số dung độ/ th số dung độ = th số cường độ

TRẠNG THÁI CỦA HỆ

Ví dụ : 1 lít dd HCl 0,1 M ; 25°C.

Các thông số trạng thái được liên hệ với nhau bằng pt trạng thái

Ví dụ : Khí lý tưởng $PV = nRT$

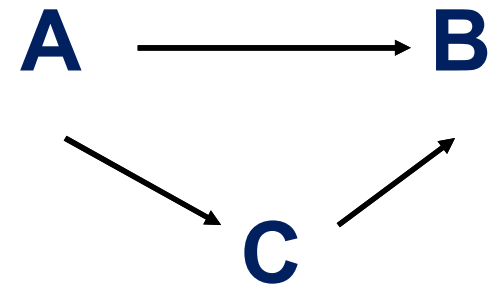
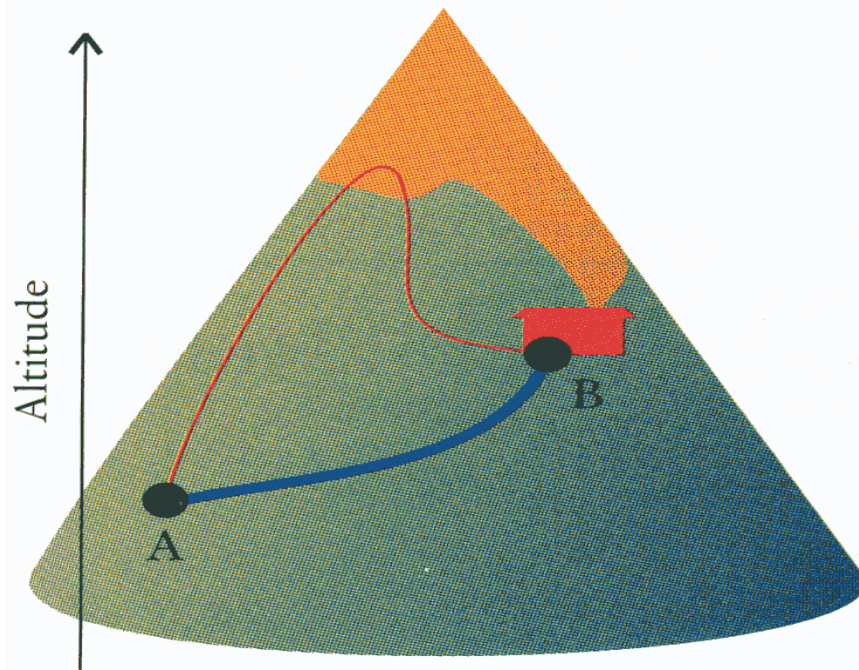
$$\rightarrow P = nRT/V$$

Dung dịch $m = V.d$

HÀM TRẠNG THÁI

- Là hàm của các thông số trạng thái
- Hàm trạng thái phụ thuộc vào trạng thái của hệ
- Các thông số trạng thái có thể là hàm trạng thái nhưng cũng có thể là biến số trạng thái

Trong quá trình biến đổi trạng thái, biến thiên của hàm trạng thái chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và cuối chứ không phụ thuộc vào đường đi.



➤ Một biến thiên hữu hạn từ
trạng thái 1 (Z_1) \rightarrow trạng thái 2 (Z_2) :
$$\Delta Z = Z_2 - Z_1$$

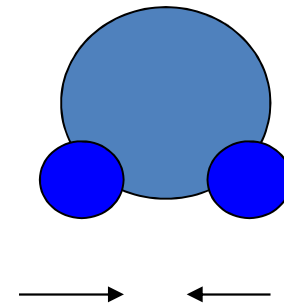
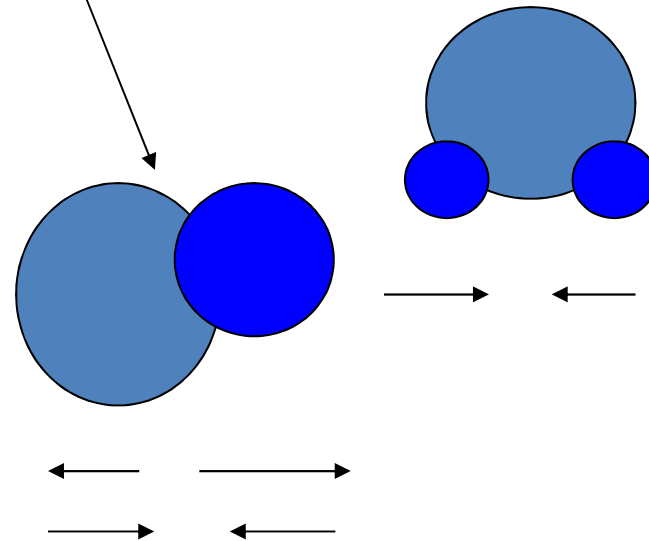
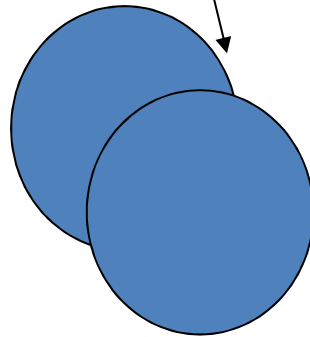
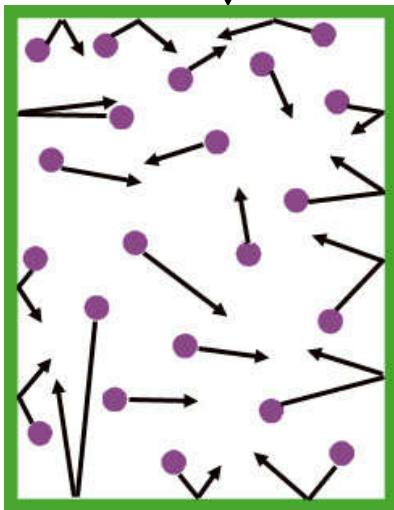
➤ Trong một chu trình : $\Delta Z = 0$

TRẠNG THÁI CHUẨN (°)

- Áp suất chuẩn **1 atm**.
- Nhiệt độ tùy ý, thường chọn ở **25°C**
- Chất rắn, lỏng - ở dạng **nguyên chất**, bền ở **1atm nhiệt độ T**.
- Khí – khí nguyên chất, bền nhất hoặc thường gặp, **$P_{\text{khí}} = 1\text{atm}$**
- Dung dịch **$C = 1 \text{ mol/l}$**

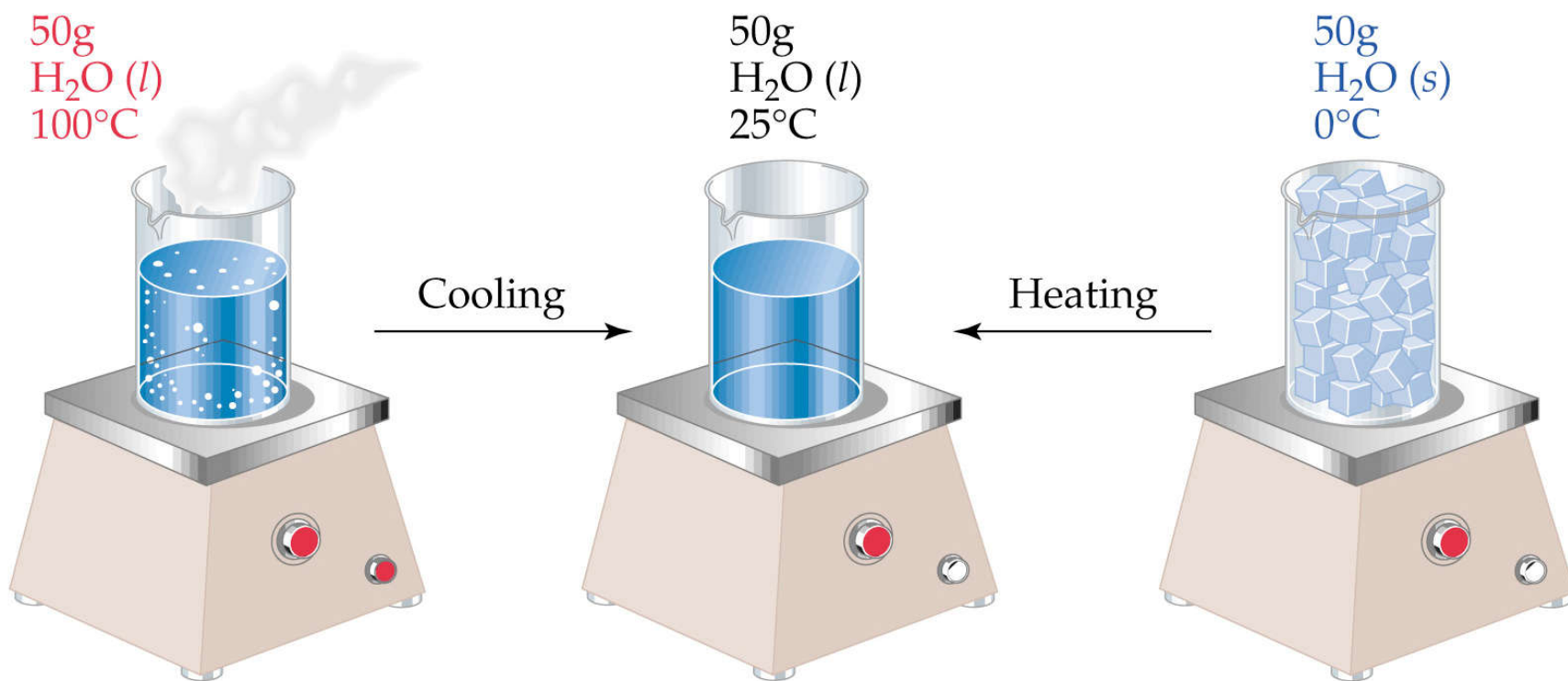
NỘI NĂNG (U)

$$U = E_{\text{tịnh tiến}} + E_{\text{quay}} + E_{\text{dao động}} + E_{\text{hút, đẩy}} + E_{\text{nhân}}$$



- Không xác định chính xác nội năng U
- Theo nhiệt động học, trong quá trình biến đổi trạng thái chỉ cần xác định ΔU
- Nội năng phụ thuộc vào : bản chất, lượng chất, nhiệt độ, áp suất, thể tích...
- Nội năng của khí lý tưởng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ $U = f(T)$
- Nội năng- hàm trạng thái, thông số dung độ.

QUÁ TRÌNH- là con đường mà hệ chuyển từ trạng thái này sang trạng thái khác có sự biến đổi ít nhất một thông số trạng thái



Quá trình đẳng tích $\Delta V = 0$

Quá trình đẳng áp $\Delta P = 0$

Quá trình đẳng nhiệt $\Delta T = 0$

Quá trình đoạn nhiệt – không trao đổi nhiệt
nhưng có thể trao đổi công.

Nhiệt và công là hai hình thức trao đổi năng lượng của hệ với môi trường.

Nhiệt và công chỉ xuất hiện trong quá trình biến đổi trạng thái của hệ nên là hàm của quá trình, phụ thuộc vào cách tiến hành quá trình.

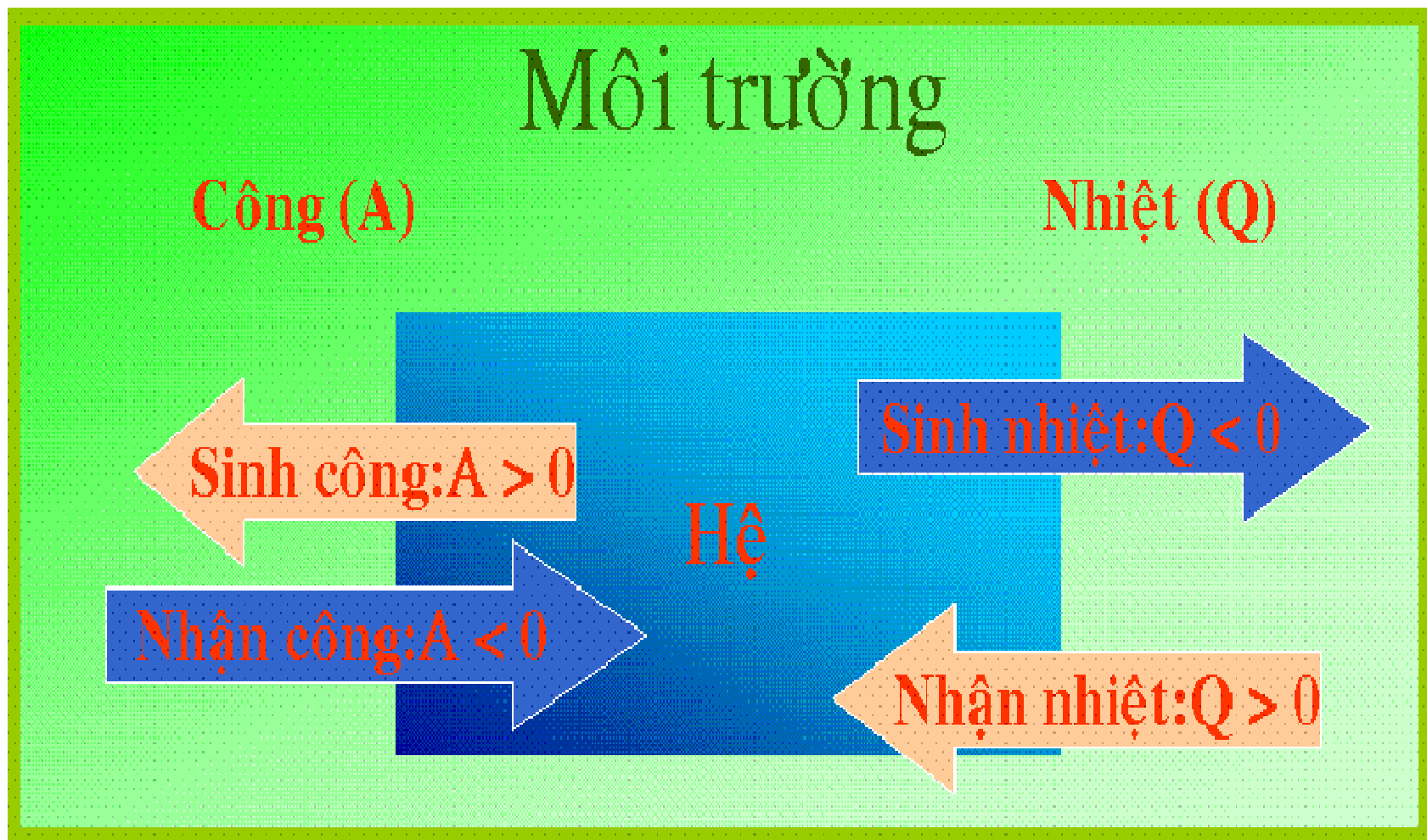


- Nhiệt là thước đo sự chuyển động nhiệt hỗn loạn của các tiểu phân.



- Công là thước đo sự chuyển động có trật tự có hướng của các tiểu phân trong trường lực.

QUI ƯỚC VỀ DẤU CỦA NHIỆT VÀ CÔNG



NHIỆT ĐỘ

- Thang nhiệt độ Celsius ($^{\circ}\text{C}$) ký hiệu t
- Thang nhiệt độ Kelvin (K) ký hiệu T

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273,15$$

NHIỆT DUNG (C)

là nhiệt lượng cần dùng để nâng nhiệt độ một chất lên một độ.

Trong quá trình trao đổi nhiệt:

- *không có phản ứng hoá học,**
- *không có biến đổi pha,**
- *không có sự thay đổi thành phần của hệ.**

Nhiệt dung riêng (tỉ nhiệt) [cal/g.độ] hay [J/g.độ]

Nhiệt dung mol – [cal/mol.độ] hay [J/mol.độ]

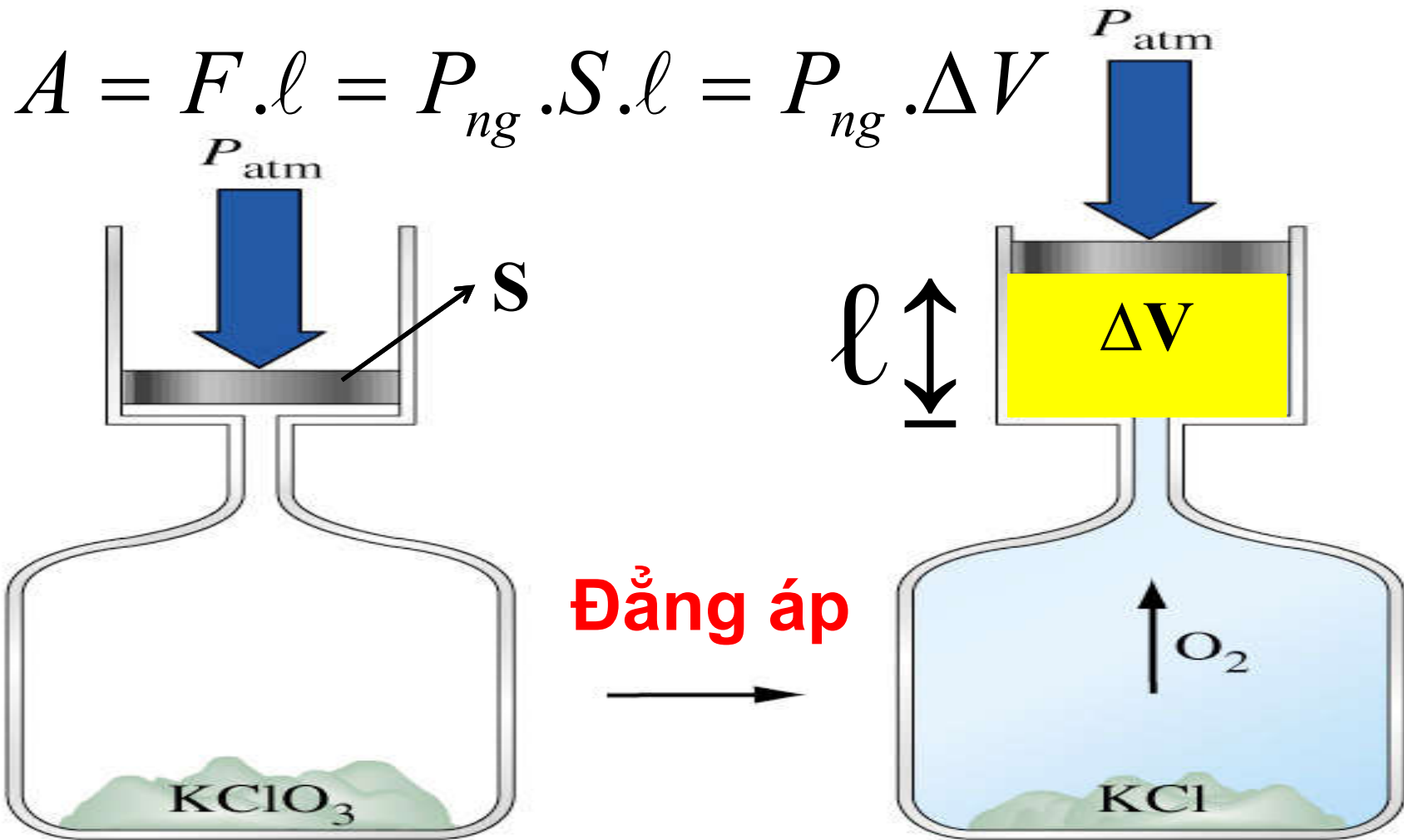
Nhiệt dung mol đẳng áp C_p ; $C_p = a_1 + b_1.T + c_1.T^2 \dots$

Nhiệt dung mol đẳng tích C_v ; $C_v = a_2 + b_2.T + c_2.T^2 \dots$

C_p và C_v là hàm trạng thái.

Nhiệt dung [cal/độ] hay [J/độ]

Phản ứng đẳng áp, đẳng nhiệt (O_2 khí lý tưởng)



QUÁ TRÌNH THUẬN NGHỊCH

Là qt có thể tiến hành theo hai chiều ngược nhau, các trạng thái trung gian giống nhau, không gây nên biến đổi gì trong hệ cũng như môi trường.

QUÁ TRÌNH BẤT THUẬN NGHỊCH

Là các qt không thoả mãn các điều kiện trên.

Quá trình có ma sát đều là qt bất thuận nghịch

Các qt tự xảy ra trong tự nhiên đều là qt bất thuận nghịch.

Quá trình khuếch tán của khí là quá trình bất thuận nghịch



(a)



(b)

NHIỆT PHẢN ỨNG

(U₁) Trạng thái 1 $\xrightarrow{Q, A}$ Trạng thái 2 (U₂)

$$Q = \Delta U + A + \dots$$

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

A công dẫn nở . Đẳng áp $A = P \cdot \Delta V$
Đẳng tích $A = 0$

QUÁ TRÌNH ĐẲNG TÍCH $\Delta V = 0 \rightarrow A = 0$.

$$Q_v = \Delta U$$

Hiệu ứng nhiệt của phản ứng ở đk đẳng tích bằng biến thiên nội năng của hệ.

Quá trình đẳng áp $P = \text{const} \rightarrow A = P (V_2 - V_1)$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1)$$

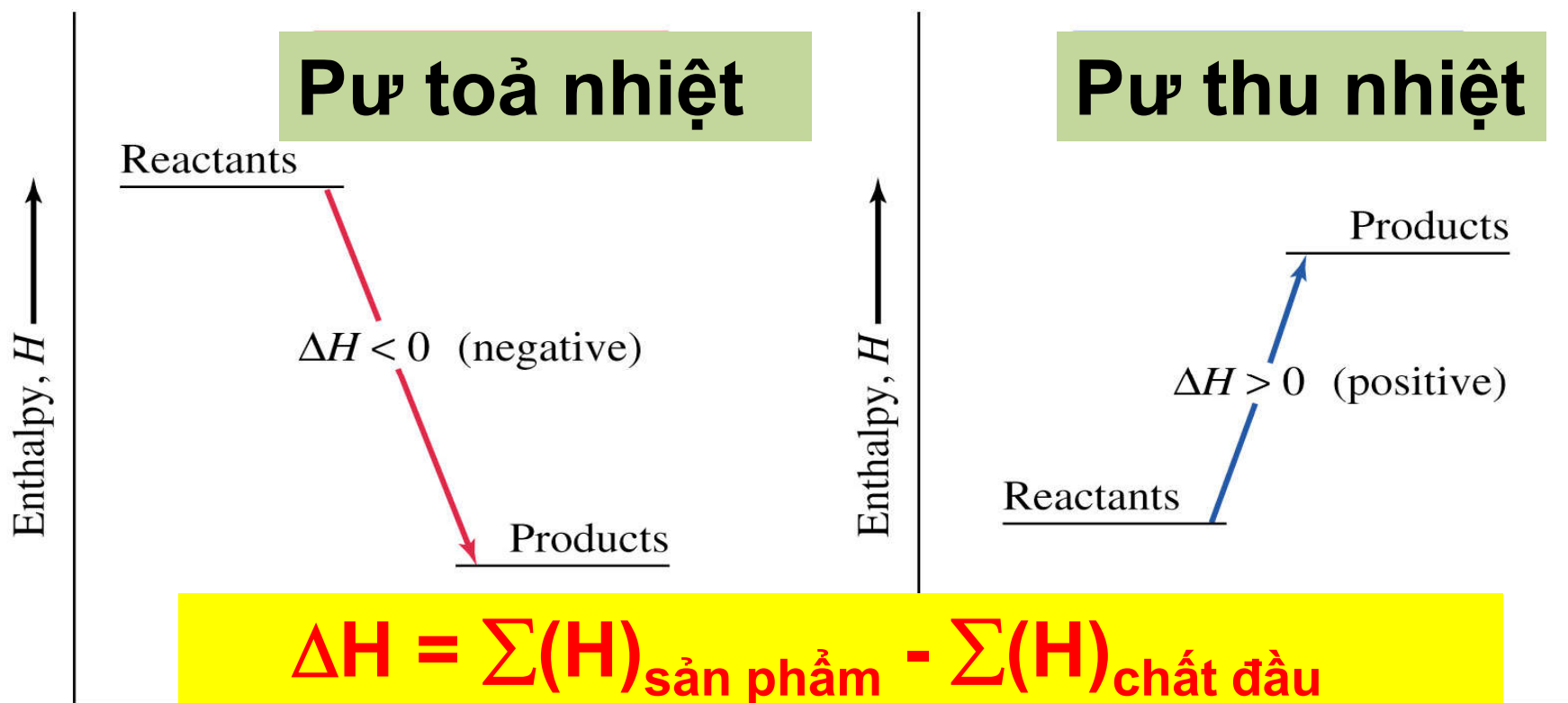
$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \text{ Entanpi } H = U + PV$$

$$Q_p = \Delta H$$

Hiệu ứng nhiệt của phản ứng ở đk đẳng áp bằng biến thiên entanpi của hệ.

HIỆU ỨNG NHIỆT

- Là lượng nhiệt Q mà hệ thu vào hay phát ra trong quá trình hóa học. Quá trình đẳng áp $Q_p = \Delta H$



QUAN HỆ GIỮA ΔH VÀ ΔU

- $\Delta H = \Delta U + P.\Delta V$
- Phản ứng chỉ có chất rắn, chất lỏng
 $\Delta V \approx 0$ nên $\Delta H \approx \Delta U$
- Phản ứng có chất khí
 $P.\Delta V = \Delta n.R.T$ (xem khí là khí lý tưởng)
 $\Delta H = \Delta U + \Delta n.R.T$
 $\Delta n = \sum (\text{số mol khí})_{\text{sp}} - \sum (\text{số mol khí})_{\text{cđ}}$
tính trong phương trình phản ứng

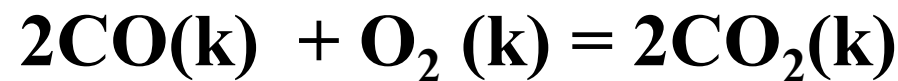
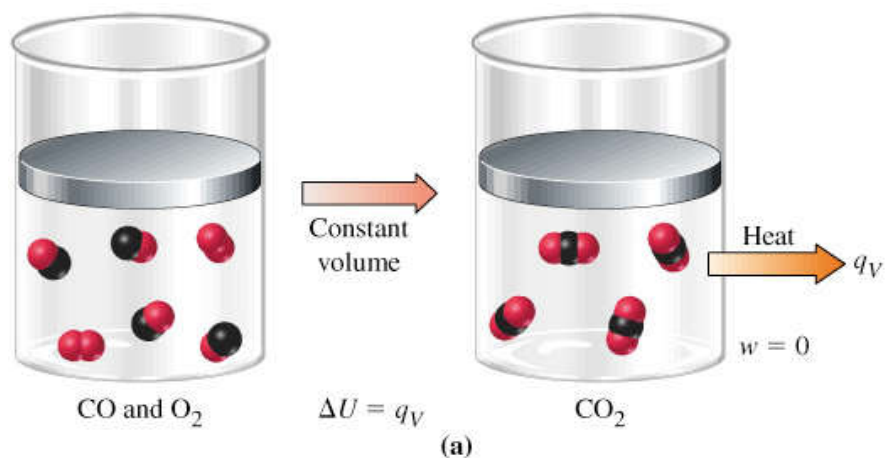
QUAN HỆ Q_p & Q_v

$$Q_p = \Delta H_p = \Delta U_p + \Delta n.R.T$$

$$Q_v = \Delta U_v \quad \Delta U_v \approx \Delta U_p$$

$$Q_p - Q_v = \Delta n.R.T$$

TÍNH Q_p & Q_v



$$Q_p = \Delta H = -566 \text{ kJ}$$

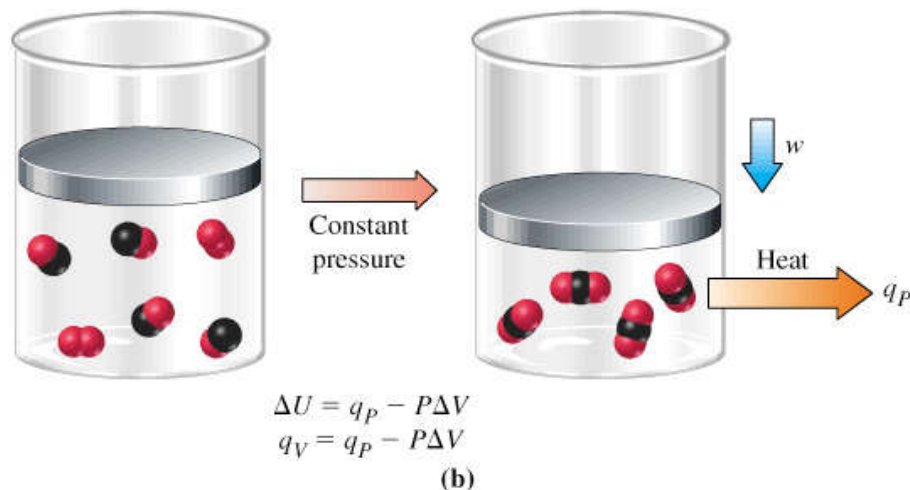
$$Q_v = \Delta U = ?$$

$$Q_p - Q_v = \Delta n \cdot R \cdot T$$

$$P\Delta V = \Delta n \cdot R \cdot T =$$

$$(-1) \cdot (8,314) \cdot 298 \cdot 10^{-3} = -2,5 \text{ kJ}$$

$$Q_v = Q_p - P\Delta V = -563.5 \text{ kJ}$$



PHƯƠNG TRÌNH NHIỆT HÓA HỌC



Đây là pư toả nhiệt.

➤ ΔH được tính với giả thiết : pư xảy ra hoàn toàn , chất đầu và sản phẩm theo lượng hợp thức và trạng thái vật lý tương ứng với pư. Nhiệt độ có thể biến đổi trong quá trình pư nhưng mọi tính toán được thực hiện khi nhiệt độ cuối bằng nhiệt độ đầu.

Trong điều kiện bình thường (nhiệt độ thấp), phản ứng tỏa nhiệt ($\Delta H < 0$) là phản ứng có khả năng tự xảy ra .

➤ **Hiệu ứng nhiệt tiêu chuẩn : ΔH^0_T**

- Áp suất chuẩn 1 atm
- Nhiệt độ T tùy ý, thường chọn ở 25⁰C
- Chất đầu và sản phẩm ở trạng thái chuẩn và cùng nhiệt độ.

Nhiệt tạo thành là hiệu ứng nhiệt của phản ứng tạo thành 1 mol chất từ các đơn chất ứng với trạng thái tự do bền nhất trong những điều kiện đã cho về áp suất và nhiệt độ.

Ở điều kiện chuẩn : ký hiệu $(\Delta H^0_{298})_{tt}$

Các đơn chất bền ở đk chuẩn như:

$\text{Cl}_2(\text{k}); \text{H}_2(\text{k}); \text{O}_2(\text{k}); \text{N}_2(\text{k}); \text{Br}_2(\text{lỏng}); \text{I}_2(\text{r}); \text{C}(\text{gr})$

$(\Delta H^0_{298})_{tt}$ của các đơn chất bền ở đk chuẩn = 0

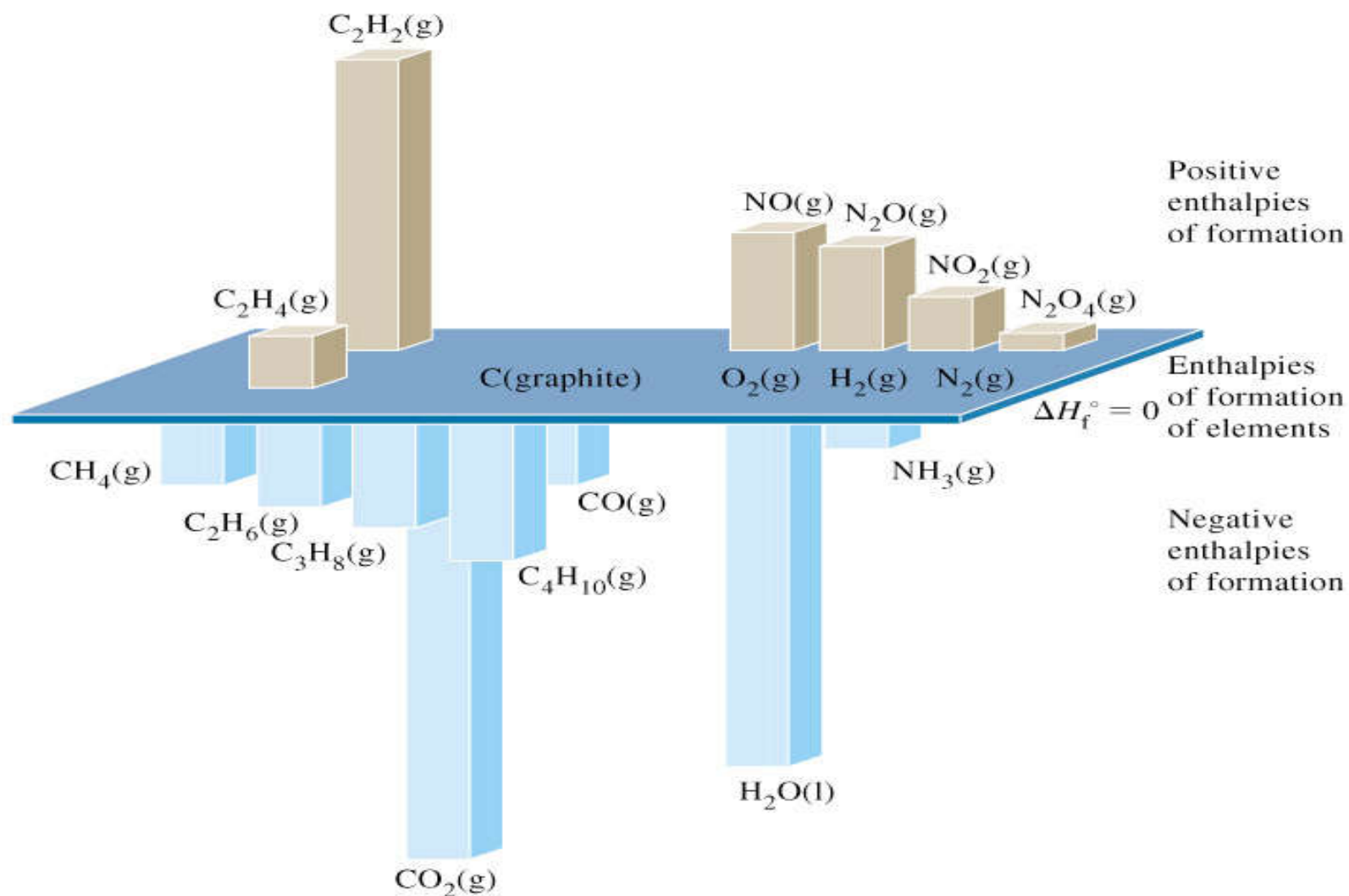
$(\Delta H^0_{298})_{tt}$ của ion $\text{H}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O} = 0$

Nhiệt tạo thành tiêu chuẩn, ΔH_f° (kJ/mol)

CO(g)	-111	CH ₄ (g)	-74.8	Ag ⁺ (aq)	106
CO ₂ (g)	-394	C ₂ H ₄ (g)	52	Na ⁺ (aq)	-240
H ₂ O(l)	-286	C ₂ H ₆ (g)	-85	NO ₃ ⁻ (aq)	-207
NH ₃ (g)	-46	CH ₃ OH(g)	-201	C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	-1260
N ₂ H ₄ (g)	95.4	C ₂ H ₅ OH(l)	-278	AgCl(s)	-127
HCl(g)	-92	C ₆ H ₆ (l)	49	Na ₂ CO ₃ (s)	-1131

Phản ứng phân huỷ là phản ứng nghịch của
phản ứng tạo thành.

NHIỆT TẠO THÀNH TIÊU CHUẨN



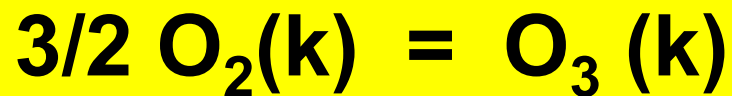
ỨNG DỤNG

Viết các phản ứng tạo thành tiêu chuẩn của các chất :

a) Fe_2O_3 (r) ở 1900K ($T_{\text{nc}} = 1809$ K)



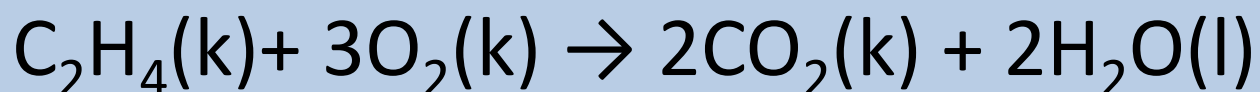
b) O_3 (k) ở 300K



c) CaCO_3 (r) ở 298K



Nhiệt đốt cháy là hiệu ứng nhiệt của phản ứng đốt cháy 1 mol chất bằng khí oxy tạo thành các oxyt cao bền ở đk phản ứng.



$$(\Delta H^0_{298})_{\text{đc}} = -1411 \text{ kJ/mol}$$

Ký hiệu - $(\Delta H^0_{298})_{\text{đc}}$

Đơn vị - [kcal/mol] hay [kJ/mol]

Nhiệt đốt cháy tiêu chuẩn của khí CO_2 và nước lỏng được quy ước bằng không

Hiệu ứng nhiệt của quá trình hoà tan là hiệu ứng nhiệt của quá trình hoà tan 1mol chất tan nên chịu ảnh hưởng lớn đến lượng và bản chất của dung môi.

Khi lượng dung môi đủ lớn thì ΔH_{ht} không phụ thuộc vào dung môi.

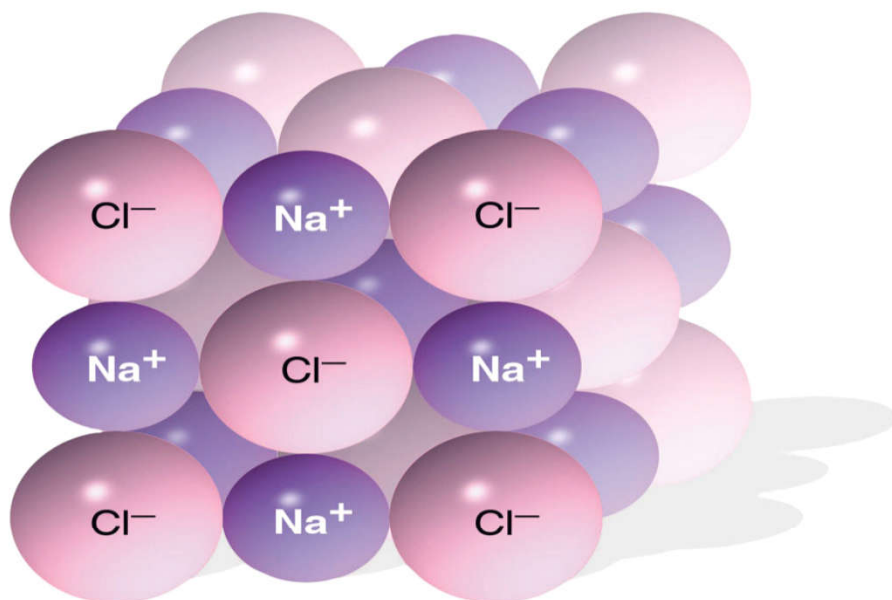
Quá trình hòa tan



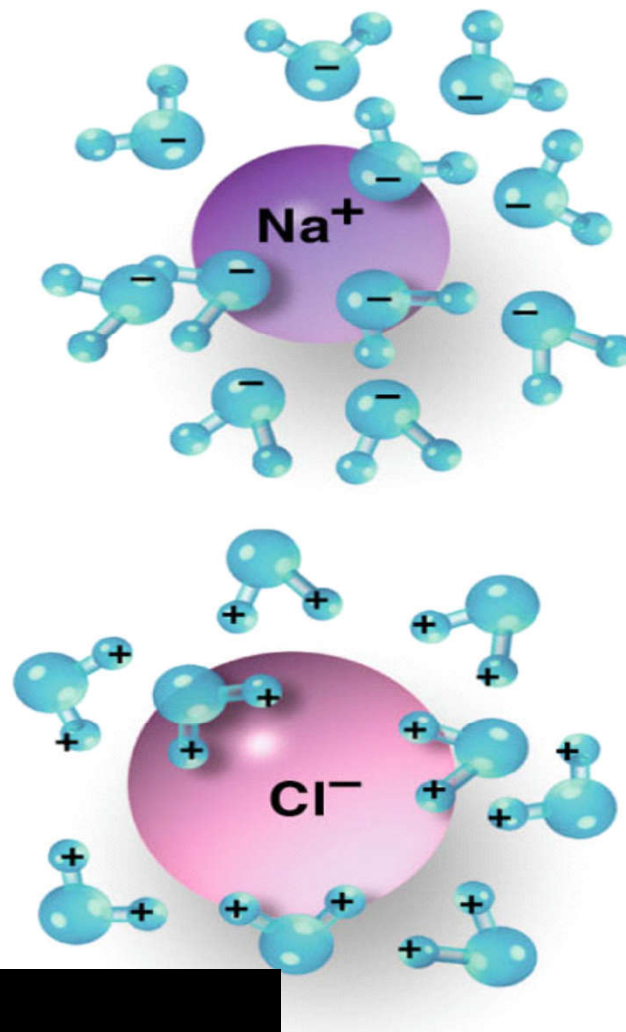
$$\Delta H_{\text{hòa tan}} = \Delta H_{\text{vly}} + \Delta H_{\text{sol}}$$

$$\Delta H_{\text{vly}} > 0 \quad \Delta H_{\text{vly}} \sim U_{\text{MX}}$$

$$\Delta H_{\text{sol}} < 0 \quad \Delta H_{\text{sol}} = -\frac{z^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right)$$



© 2001 Brooks/Cole Publishing/ITP



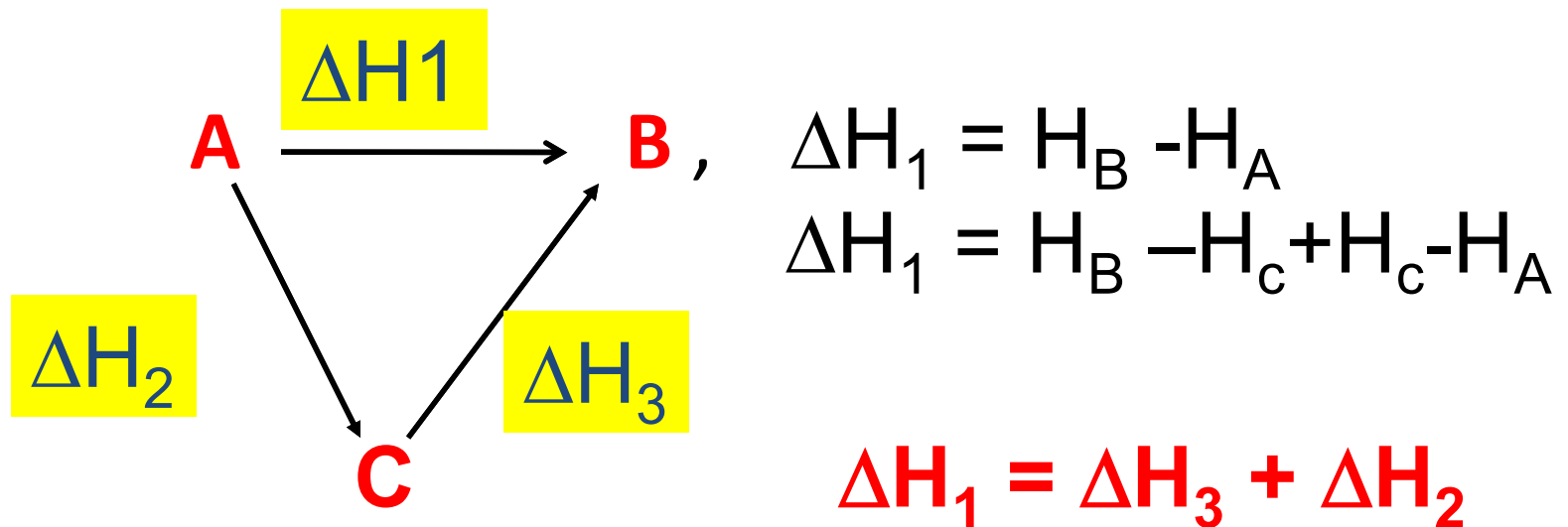
© 2001 Brooks/Cole - Thomson Learning

QUÁ TRÌNH VẬT LÝ , $\Delta H_{\text{vly}} > 0$

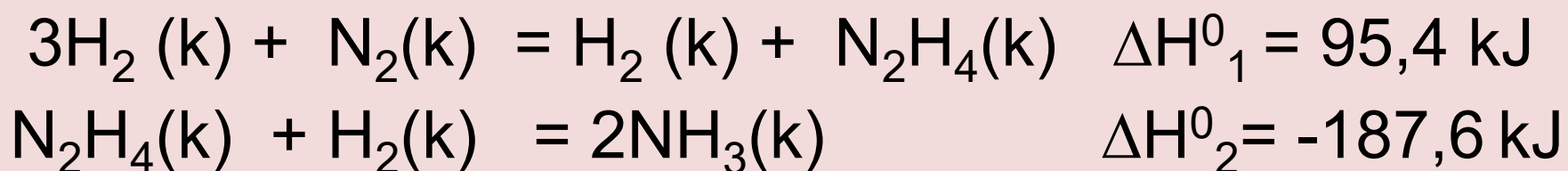
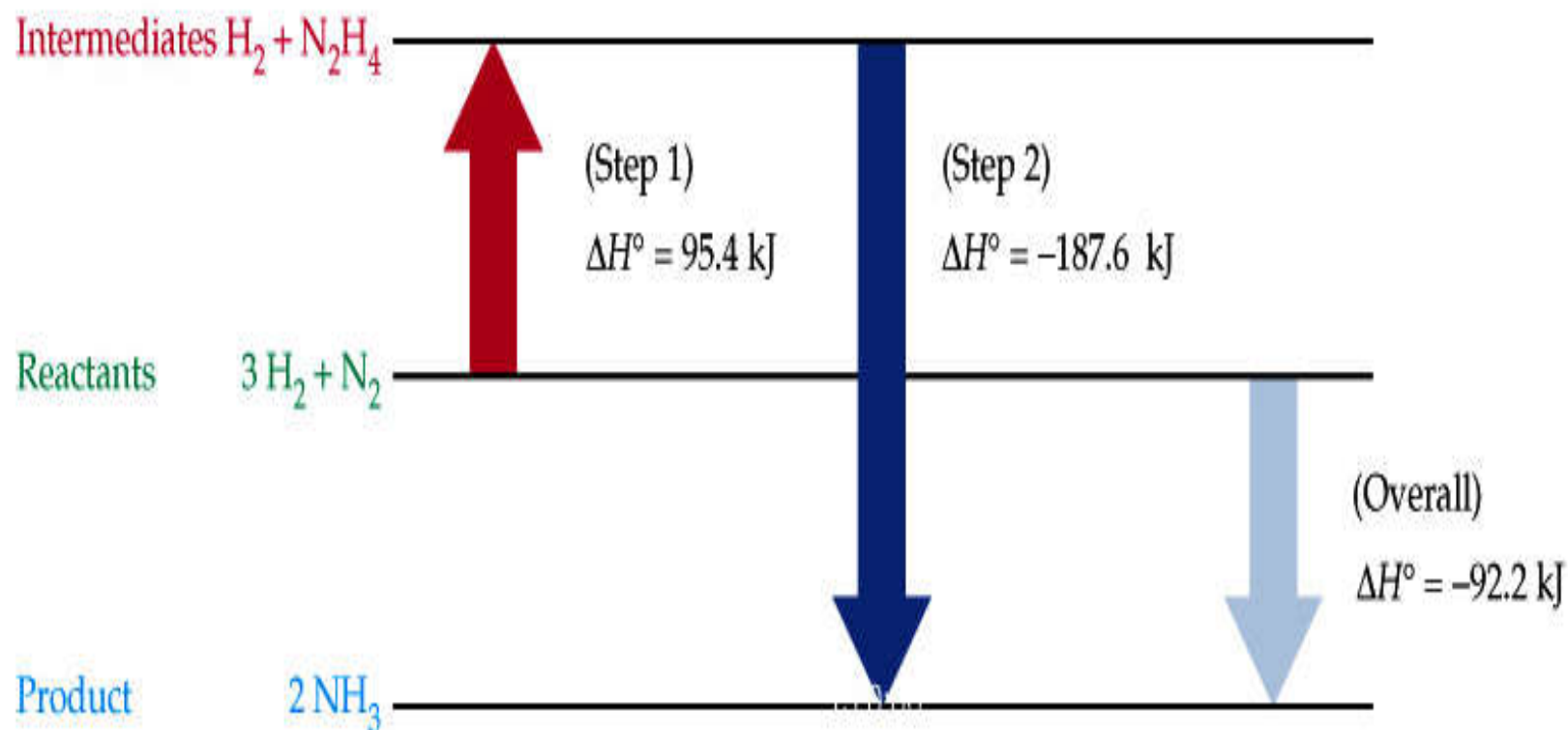
QUÁ TRÌNH HYDRAT HOÁ , $\Delta H_{\text{hy}} < 0$

ĐỊNH LUẬT HESS

Hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học ở điều kiện đẳng áp hoặc đẳng tích 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 lượng và đặc điểm của các chất giai đoạn trung gian.



Trong cùng một điều kiện , hiệu ứng nhiệt của một phản ứng bằng tổng hiệu ứng nhiệt của các phản ứng trung gian.



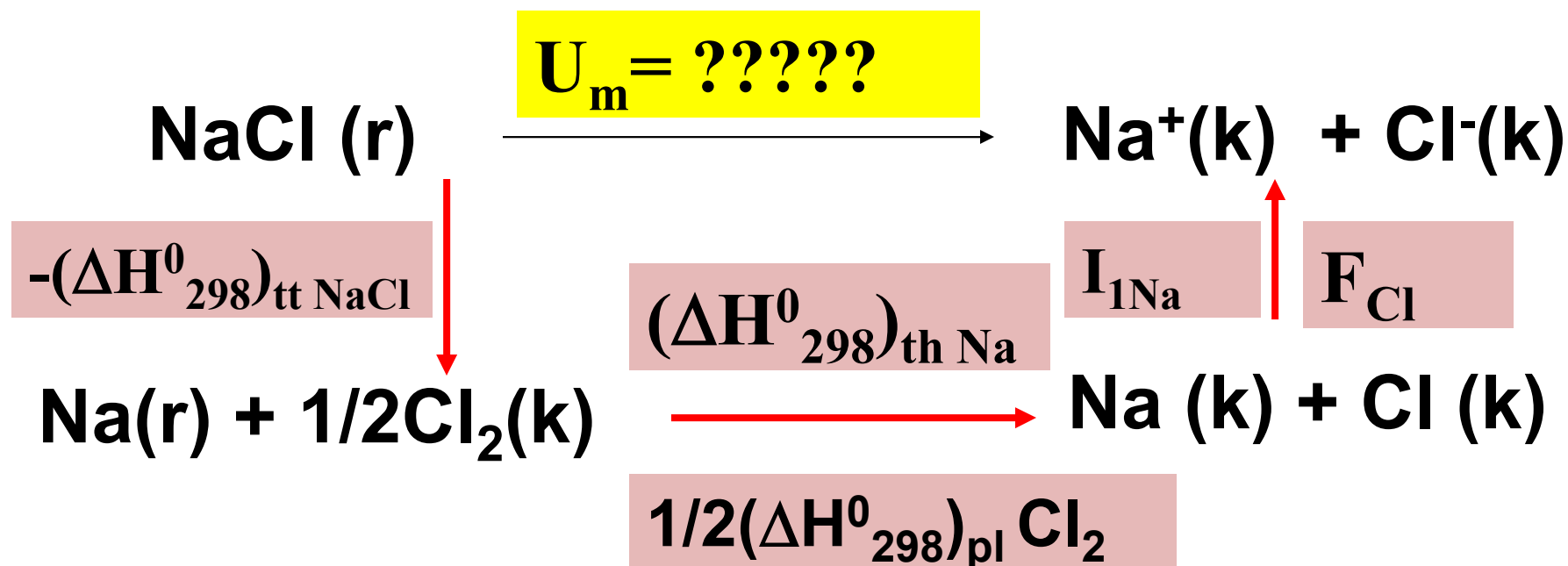
Hệ quả 1- định luật Lavoisier – La Place



$$\Delta H_{\text{thuận}} = - \Delta H_{\text{nghịch}}$$

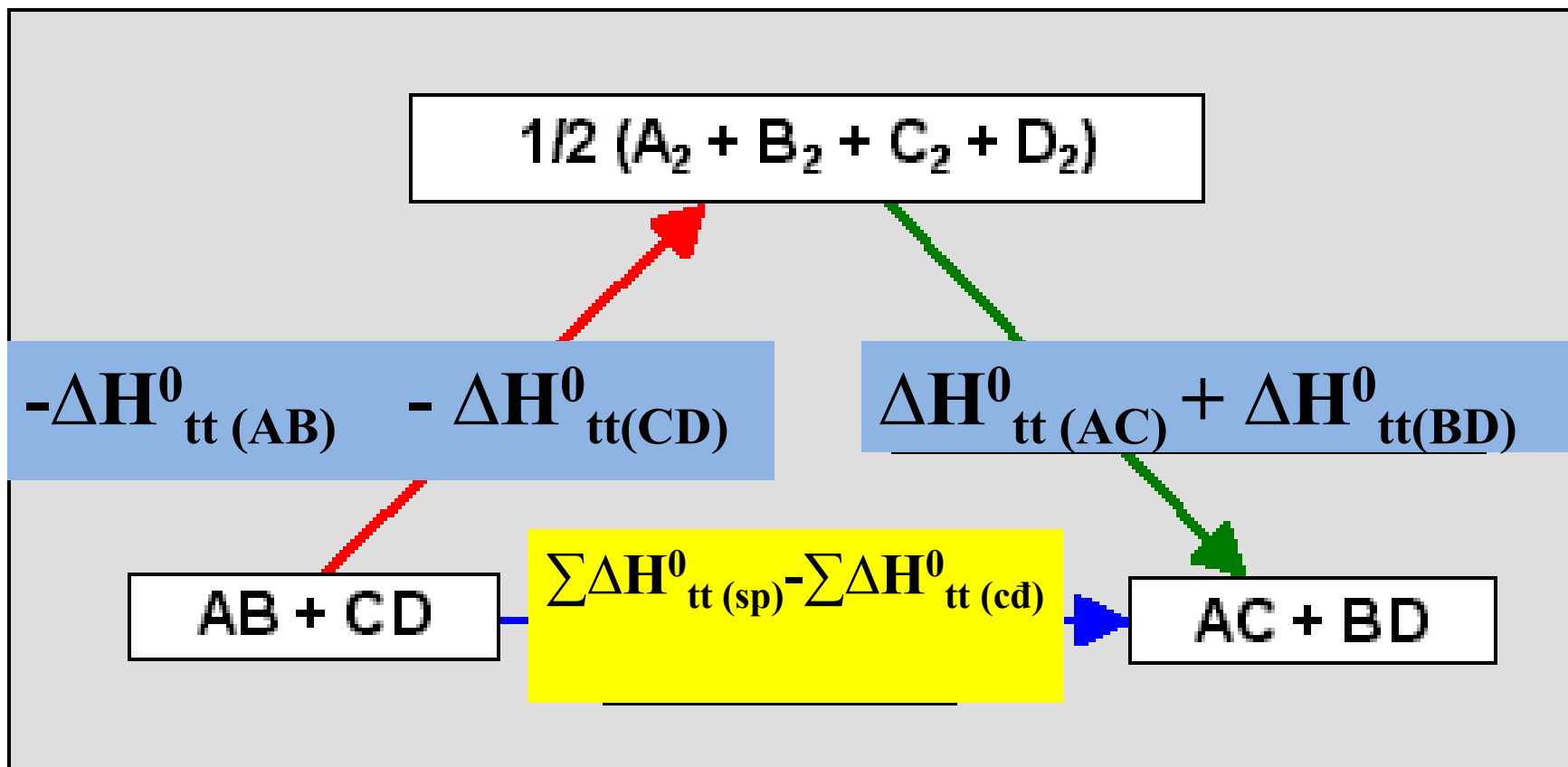
$$\Delta H_{\text{tạo thành}} = - \Delta H_{\text{phân huỷ}}$$

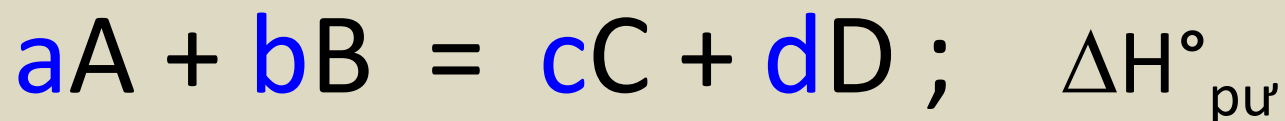
Hệ quả 2. Chu trình Born - Haber



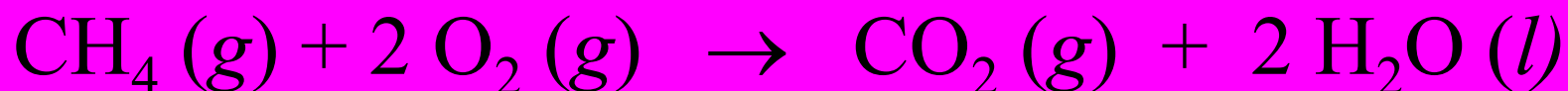
$$U_m = -(\Delta H^0_{298})_{\text{tt NaCl}} + (\Delta H^0_{298})_{\text{th Na}} + 1/2 (\Delta H^0_{298})_{\text{pl Cl}_2} + I_{1\text{Na}} + F_{\text{Cl}}$$

HỆ QUẢ 3 - TÍNH HIỆU ỨNG NHIỆT PHẢN ỨNG THEO NHIỆT TẠO THÀNH





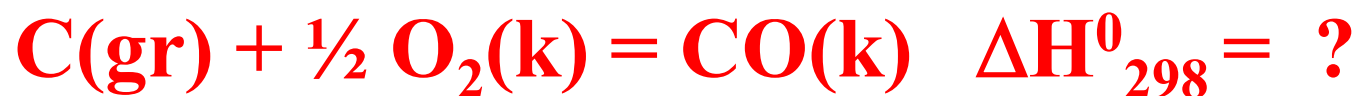
$$\Delta H^\circ = [c\Delta H^\circ_{\text{tt}}(C) + d\Delta H^\circ_{\text{tt}}(D)] - [a\Delta H^\circ_{\text{tt}}(A) + b\Delta H^\circ_{\text{tt}}(B)]$$



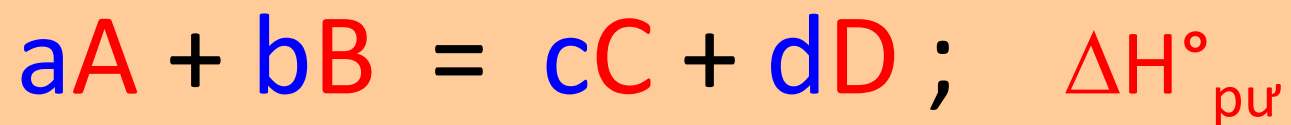
$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= (\Delta H^\circ_{\text{tt}} \text{CO}_2 + 2 \Delta H^\circ_{\text{tt}} \text{H}_2\text{O}) - \\ &\quad (\Delta H^\circ_{\text{tt}} \text{CH}_4 + 2 \Delta H^\circ_{\text{tt}} \text{O}_2) \\ &= (-394 + 2 \times -286) - (-75 + 0) \\ &= (-1066) - (-75) \\ &= -891 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

HỆ QUẢ 4- TÍNH ΔH THEO NHIỆT ĐỐT CHÁY

$$\Delta H_{pu} = \sum \Delta H_{cd}^{dc} - \sum \Delta H_{sp}^{dc}$$



$$\Delta H_{298}^0 = (\Delta H_{298}^0)_{\text{đc}} \text{C} - (\Delta H_{298}^0)_{\text{đc}} \text{CO} = -110,5 \text{kJ}$$

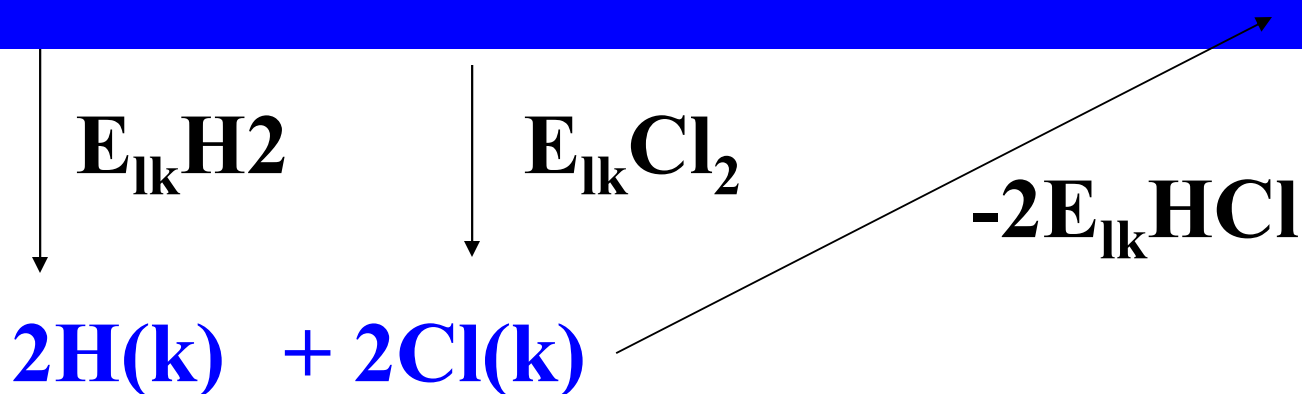


$$\Delta H^\circ_{\text{pu}} = [a\Delta H^\circ_{\text{dc}}(A) + b\Delta H^\circ_{\text{dc}}(B) - [c\Delta H^\circ_{\text{dc}}(C) + d\Delta H^\circ_{\text{dc}}(D)]$$

HỆ QUẢ 5- TÍNH ΔH THEO NĂNG LƯỢNG LIÊN KẾT

$$\Delta H_{\text{pu}} = \sum(E_{\text{lk}})_{\text{cđ}} - \sum(E_{\text{lk}})_{\text{sp}} \quad \Delta H_{\text{pu}} = \sum(E_{\text{lk}})_{\text{đứt}} - \sum(E_{\text{lk}})_{\text{tt}}$$

$$\Delta H^0_{298} = ?$$



$$\Delta H^0_{298} = [E_{\text{lk}}(\text{H}_2) + E_{\text{lk}}(\text{Cl}_2)] - [2E_{\text{lk}}(\text{HCl})]$$

Các chất trong phản ứng ở trạng thái khí

TABLE 7.1 Average Bond Dissociation Energies, D (kJ/mol)^a

H—H	436 ^a	C—H	410	N—H	390	O—H	460	F—F	159 ^a
H—C	410	C—C	350	N—C	300	O—C	350	Cl—Cl	243 ^a
H—F	570 ^a	C—F	450	N—F	270	O—F	180	Br—Br	193 ^a
H—Cl	432 ^a	C—Cl	330	N—Cl	200	O—Cl	200	I—I	151 ^a
H—Br	366 ^a	C—Br	270	N—Br	240	O—Br	210	S—F	310
H—I	298 ^a	C—I	240	N—I	—	O—I	220	S—Cl	250
H—N	390	C—N	300	N—N	240	O—N	200	S—Br	210
H—O	460	C—O	350	N—O	200	O—O	180	S—S	225
H—S	340	C—S	260	N—S	—	O—S	—		
Multiple covalent bonds ^b									
C=C	611	C≡C	835	C=O	732	O=O	498 ^a	N≡N	945 ^a