

A spiral-bound notebook with a silver pen resting on it. The notebook is open to a blank page. The pen is a sleek, silver ballpoint pen, positioned diagonally in the upper right corner of the page. The spiral binding is visible on the left side of the notebook. The background is a plain, light color.

CHƯƠNG 1: NHIỆT ĐỘNG HÓA HỌC

❖ Mục tiêu:

- Nắm được các khái niệm cơ bản.
- Hiểu và vận dụng được nguyên lí I nhiệt động học, định luật Hess và các hệ quả.
- Xác định hiệu ứng nhiệt của một phản ứng hóa học bằng thực nghiệm.

1.1. Các khái niệm

- **Nhiệt động học:** *Ngành khoa học nghiên cứu quy luật điều khiển sự trao đổi năng lượng, đặc biệt là những quy luật có liên quan đến các biến đổi nhiệt năng thành dạng năng lượng khác và những biến đổi qua lại giữa những dạng năng lượng đó.*

- **Nhiệt động hóa học:** *Là khoa học nghiên cứu những ứng dụng của nhiệt động học vào hóa học.*

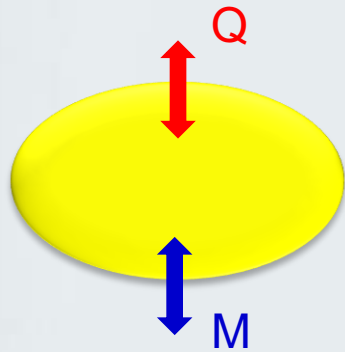
- **Hệ nhiệt động:** *Là một vật hay một nhóm vật được lấy ra để nghiên cứu. Tất cả những gì không thuộc hệ đó làm thành môi trường bên ngoài.*

Ví dụ: Cơ thể con người là một hệ nhiệt động.

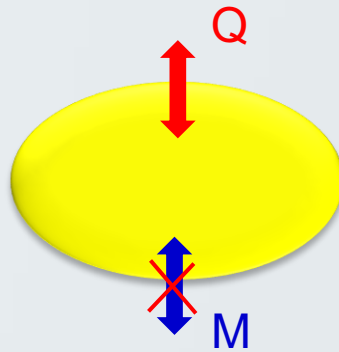
1.1. Các khái niệm

- Phân loại hệ nhiệt động:

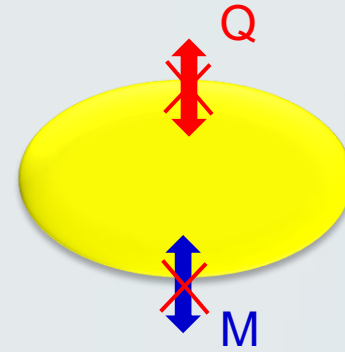
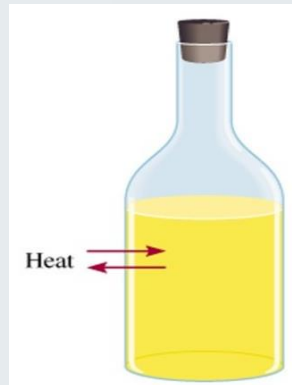
* Xét về phương diện TĐVC và năng lượng với môi trường:



Hệ mở



Hệ kín



Hệ cô lập



1.1. Các khái niệm

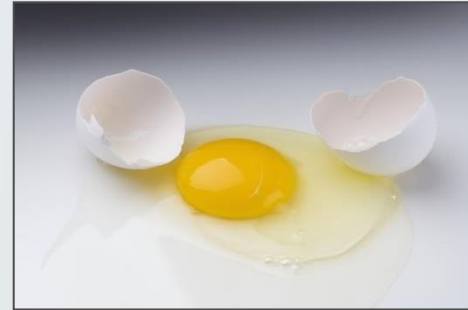
- Phân loại hệ nhiệt động:

* Xét về bản chất hóa lí của hệ:

+ Hệ đồng thể



+ Hệ dị thể



- Pha là phần đồng thể của hệ, có thành phần và tính chất giống hệt nhau được ngăn cách với các phần khác của hệ bởi bề mặt phân chia pha.

1.1. Các khái niệm

- Thông số trạng thái – hàm trạng thái

Trạng thái của hệ: *là tập hợp các tính chất của nó có thể đo được trực tiếp hay gián tiếp như nhiệt độ, áp suất, thể tích, khối lượng, thành phần hóa học, ... nói lên đặc điểm của hệ đang được khảo sát.*

Ví dụ: Đối với khí lí tưởng: $PV = nRT$

Thông số trạng thái: *là những đại lượng vật lí xác định trạng thái hệ.*

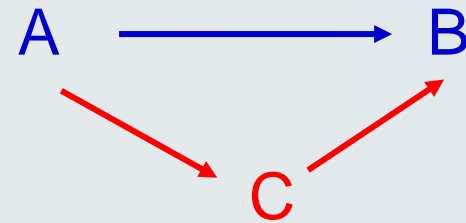
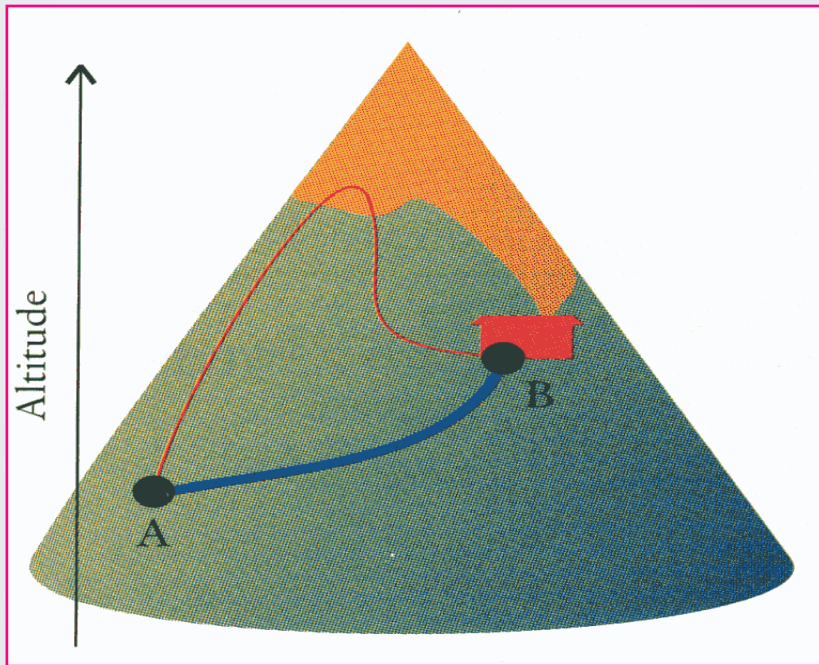
+ *Thông số khuếch độ (dung độ):* khối lượng, thể tích, số mol.

+ *Thông số cường độ:* khối lượng riêng, nhiệt độ, ...

1.1. Các khái niệm

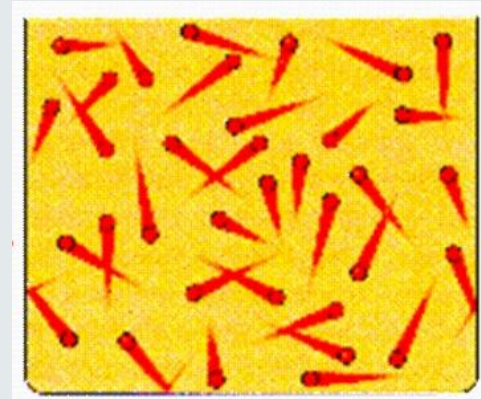
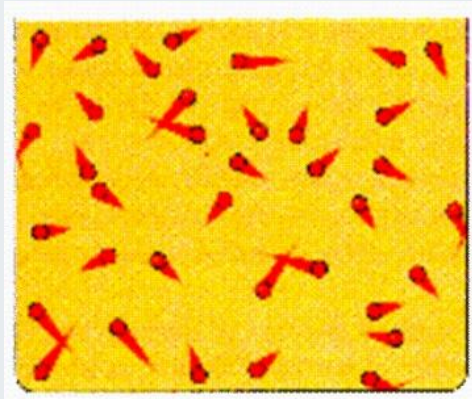
- Thông số trạng thái – hàm trạng thái

Hàm trạng thái: *Một hàm được gọi là hàm trạng thái nếu biến thiên các đại lượng chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối (không phụ thuộc vào cách thức biến đổi của hệ).*



1.1. Các khái niệm

- Thông số trạng thái – hàm trạng thái



TSTT: P_1, V_1, T_1

HTT: $F_1(P_1, V_1, T_1)$

P_2, V_2, T_2

$F_2(P_2, V_2, T_2)$

→ Biến thiên hàm trạng thái:

$$\Delta F = \int_1^2 dF_{(P, V, T)} = F_2(P_2, V_2, T_2) - F_1(P_1, V_1, T_1)$$

1.1. Các khái niệm

- Biến đổi thuận nghịch – bất thuận nghịch

Biến đổi thuận nghịch là biến đổi mà các trạng thái trung gian của hệ trải qua được xem như do quá trình cân bằng.

Ví dụ 1: $\text{H}_2\text{O}_{(r)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ ở 0°C , 1 atm.

Dao động của con lắc không có ma sát.

Ví dụ 2: Nước chảy từ trên cao xuống thấp.

Dao động của con lắc có ma sát.

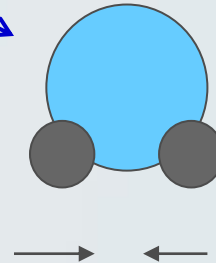
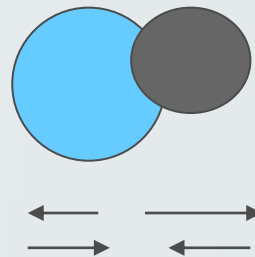
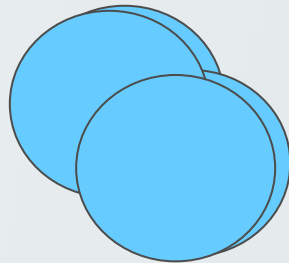
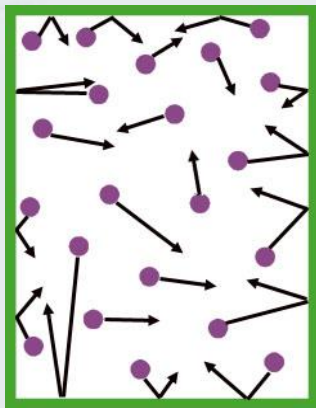
1.2. Nguyên lí I nhiệt động học

1.2.1. Nội năng U

Nội năng U là toàn bộ năng lượng dự trữ của hệ, bao gồm:

- Động năng chuyển động của các hạt.
- Thế năng tương tác giữa các hạt.

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



1.2. Nguyên lí I nhiệt động học

1.2.1. Nội năng U

U là hàm trạng thái.

Khi chuyển từ trạng thái 1 sang trạng thái 2:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

$U_2 > U_1 \rightarrow \Delta U > 0$: nội năng hệ tăng.

$U_2 < U_1 \rightarrow \Delta U < 0$: nội năng hệ giảm.

1.2. Nguyên lí I nhiệt động học

1.2.2. Nhiệt và công



Nhiệt: là thước đo cường độ chuyển động phân tử của hệ.

Kí hiệu: Q

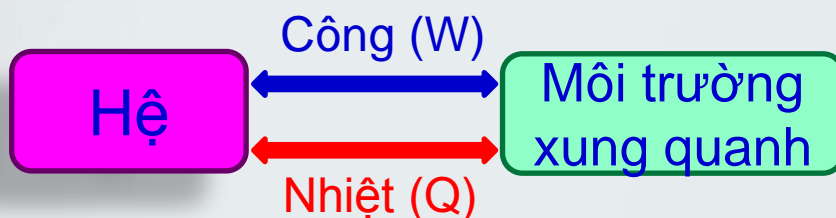


Công: là thước đo sự chuyển dịch những khối lượng vật chất vĩ mô dưới tác dụng của lực nào đó.

Kí hiệu: W

1.2. Nguyên lí I nhiệt động học

1.2.2. Nhiệt và công



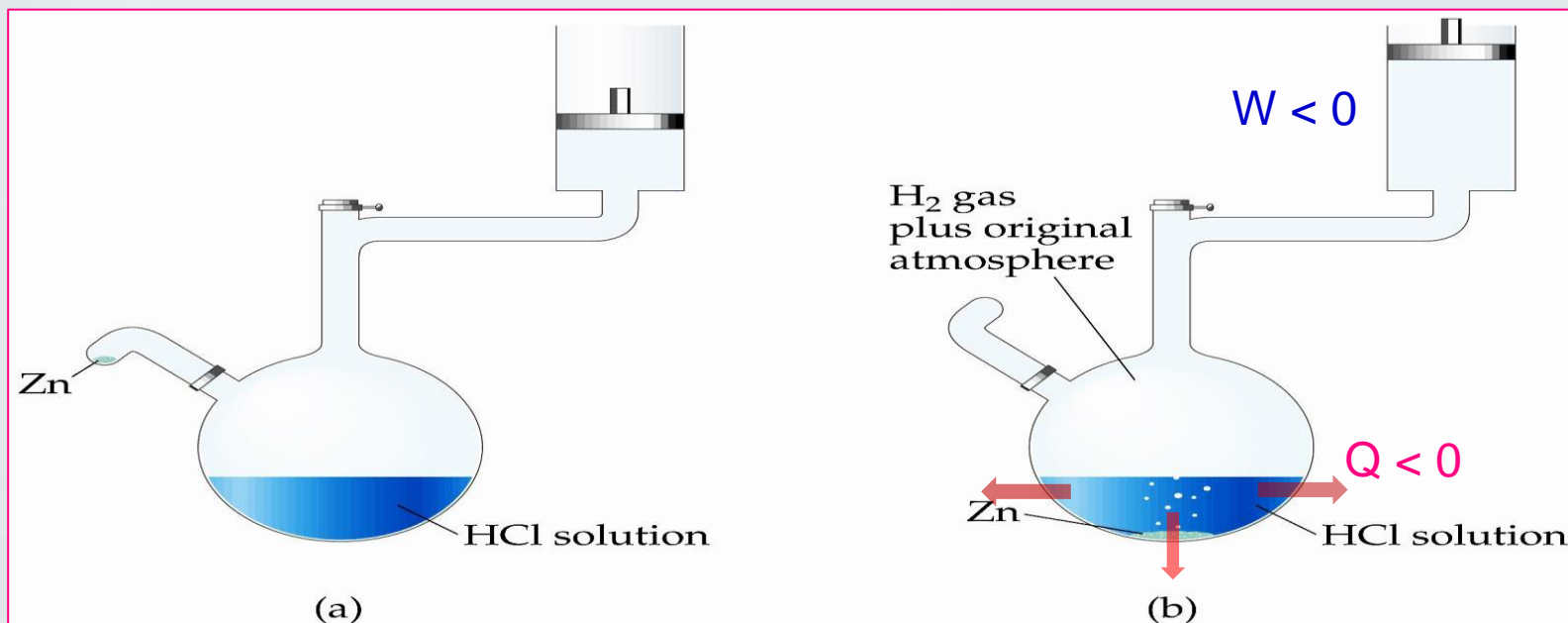
Quy ước:

+ Tỏa nhiệt: $Q < 0$

Thu nhiệt: $Q > 0$

+ Sinh công: $W < 0$

Nhận công: $W > 0$



1.2. Nguyên lí I nhiệt động học

1.2.2. Nhiệt và công

✓ Nhiệt Q:

Nhiệt lượng cần dùng để đem m gam một chất tăng lên một khoảng nhiệt độ tương đối nhỏ, từ nhiệt độ t_1 đến t_2 :

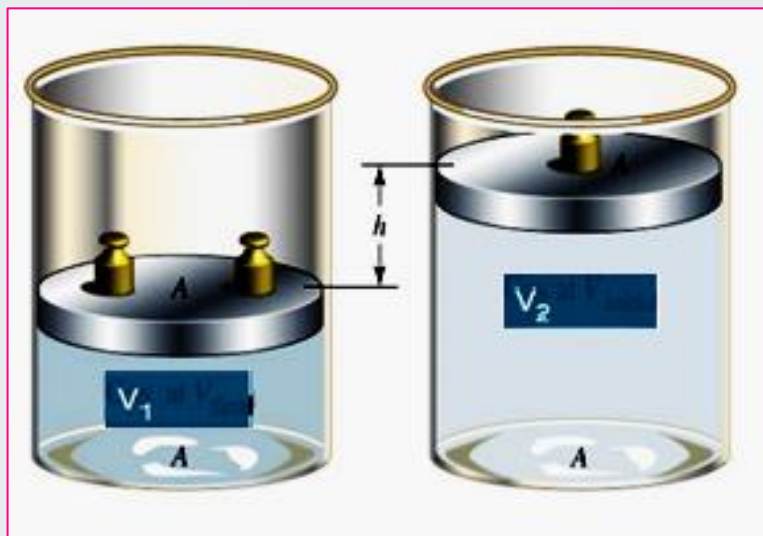
$$Q = mC(t_2 - t_1)$$

C: nhiệt dung riêng, là nhiệt lượng cần thiết để nâng nhiệt độ của 1g chất lên 1K. Đơn vị: Kcal/g.K, cal/g.K, J/g.K.

1.2. Nguyên lí I nhiệt động học

1.2.2. Nhiệt và công

✓ Công W :



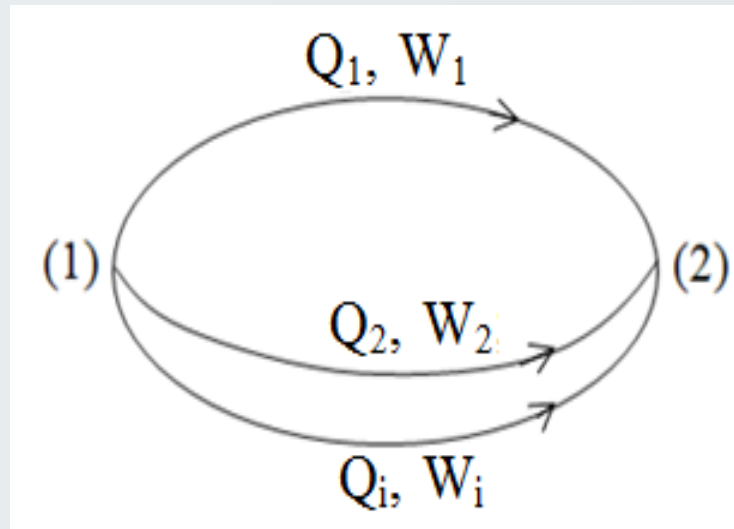
Công thực hiện giãn nở khí:

$$W = F \cdot h = P_{\text{ngoài}} \cdot A \cdot h$$

$$W = - P_{\text{ngoài}} \cdot \Delta V$$

1.2. Nguyên lí I nhiệt động học

1.2.3. Nguyên lí 1 nhiệt động



$Q_1, W_1; Q_2, W_2; \dots; Q_i, W_i$ là nhiệt và công trao đổi giữa hệ với môi trường ngoài theo các đường biến đổi 1, 2, ..., i.

$$Q_1 + W_1 = Q_2 + W_2 = \dots = Q_i + W_i = \text{const}$$

1.2. Nguyên lí I nhiệt động học

1.2.3. Nguyên lí 1 nhiệt động

$$\Delta U = Q + W = Q - P\Delta V$$

Nội dung của nguyên lí I có thể được phát biểu: *Năng lượng nội tại của một hệ cô lập là không đổi.*

Hay: *Năng lượng không tự sinh ra cũng không tự mất đi, nó chỉ chuyển từ dạng này sang dạng khác.*

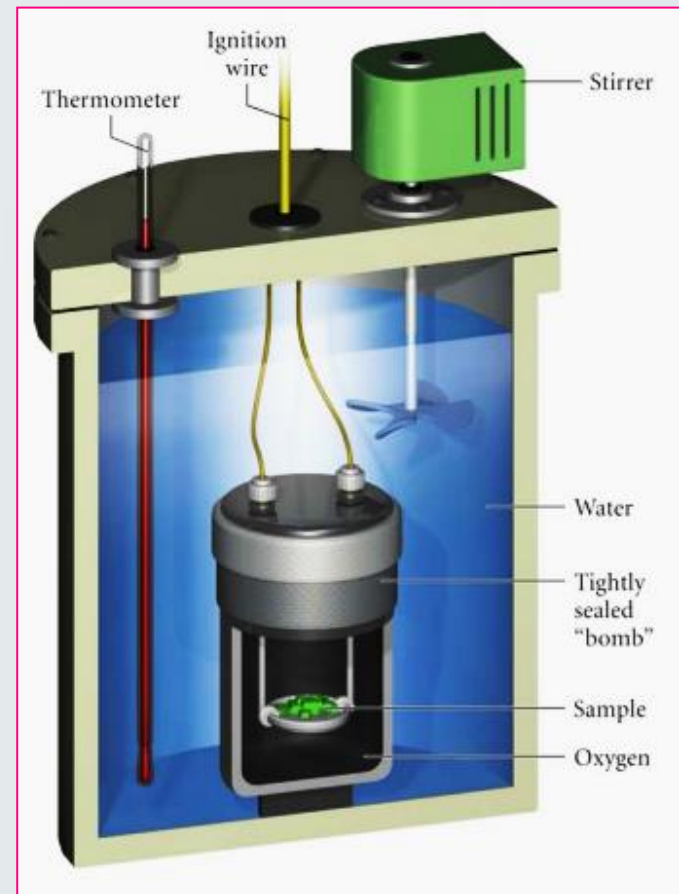
1.3. Nhiệt đẳng tích, nhiệt đẳng áp

1.3.1. Nhiệt đẳng tích Q_v

Nhiệt đẳng tích là nhiệt lượng thoát ra hay thu vào của hệ trong quá trình biến đổi đẳng tích ($V = \text{const}$).

$$\Delta U = Q_v$$

Vậy nhiệt đẳng tích chính là sự biến đổi nội năng.



1.3. Nhiệt đẳng tích, nhiệt đẳng áp

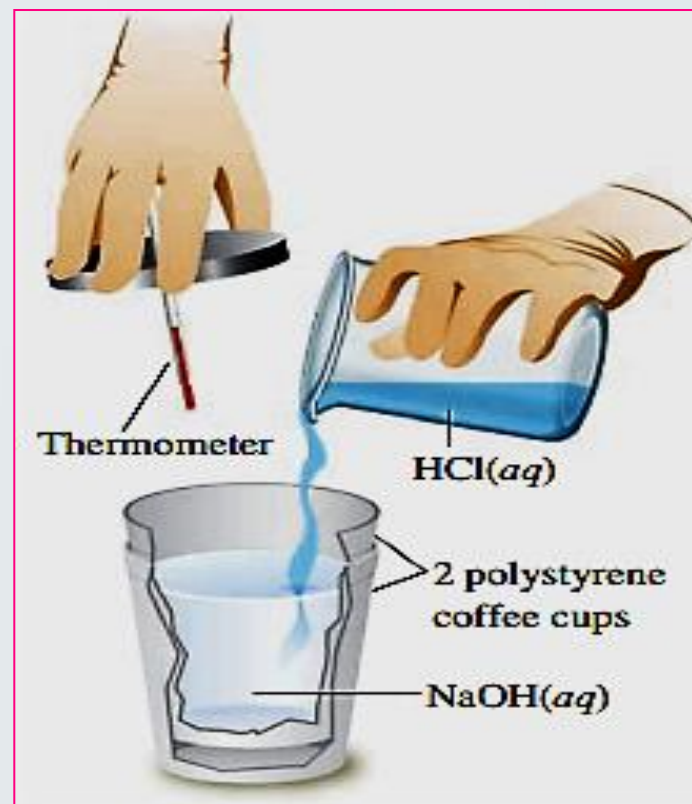
1.3.2. Nhiệt đẳng áp (Q_p)

Nhiệt đẳng áp là nhiệt lượng thoát ra hay thu vào của hệ trong quá trình biến đổi đẳng áp ($P = \text{const}$).

$$\Delta H = Q_p$$

Vậy nhiệt đẳng áp chính bằng sự biến thiên entanpi của hệ.

Entanpi chuẩn: Kí hiệu ΔH_{298}^0 (ΔH^0).



1.3. Nhiệt đẳng tích, nhiệt đẳng áp

1.3.3. Quan hệ giữa Q_v và Q_p

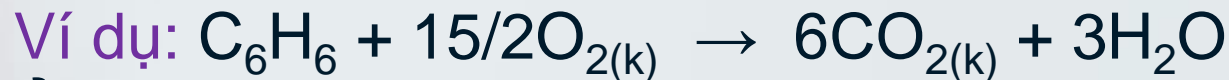
- Đối với chất rắn, lỏng: $\Delta H = \Delta U$ và $Q_p = Q_v$
- Đối với chất khí, xem là khí lý tưởng:

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

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$



Thì: $\Delta n = (c+d) - (a+b)$



Ở 300K có $Q_p - Q_v = 1245J$. Hỏi C_6H_6 và H_2O trong phản ứng ở trạng thái lỏng hay hơi. Cho $R = 8,314 J/mol.K$

1.4. Nhiệt hóa học

1.4.1. Hiệu ứng nhiệt của phản ứng

Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng hóa học là nhiệt lượng tỏa ra hay thu vào khi một mol chất tham gia vào phản ứng (hay một mol sản phẩm được tạo thành).

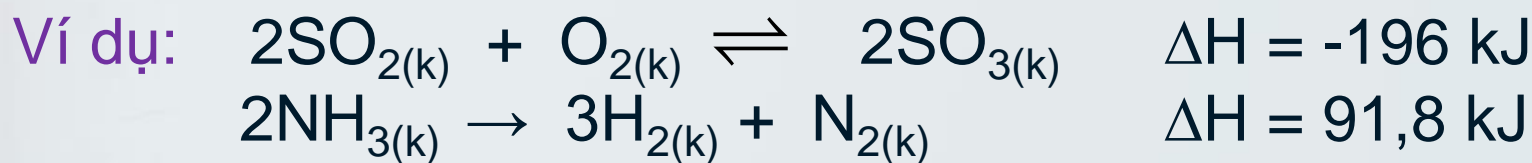
- Ở điều kiện đẳng tích: ΔU
- Ở điều kiện đẳng áp: ΔH

Phản ứng tỏa nhiệt: $\Delta H < 0$, Phản ứng thu nhiệt: $\Delta H > 0$

1.4. Nhiệt hóa học

1.4.1. Hiệu ứng nhiệt của phản ứng

Phương trình nhiệt hóa là phương trình có ghi thêm nhiệt lượng tỏa ra hay thu vào và kèm theo trạng thái tập hợp của các chất.



* **Lưu ý:** Khi viết phương trình nhiệt hóa cần chú ý đến hệ số của phương trình.

1.4. Nhiệt hóa học

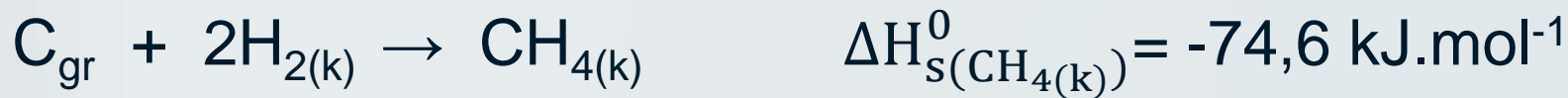
1.4.2. Nhiệt sinh (nhiệt tạo thành)

Nhiệt sinh của một chất là hiệu ứng nhiệt của phản ứng tạo thành một mol của chất đó từ các đơn chất bền vững ở điều kiện đó.

Kí hiệu: $\Delta H_{298,s}^0$ (ΔH_s^0).

Nhiệt sinh chuẩn của đơn chất bền bằng 0.

Ví dụ:

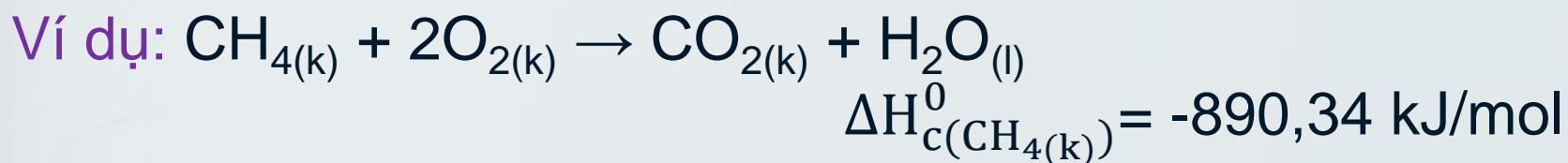


1.4. Nhiệt hóa học

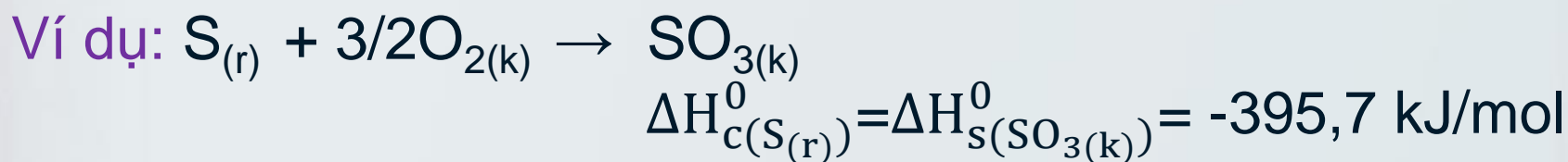
1.4.3. Nhiệt cháy (nhiệt đốt cháy)

Nhiệt cháy của một chất là hiệu ứng nhiệt của phản ứng khi đốt cháy hoàn toàn 1 mol chất thành các oxit cao nhất bền ở điều kiện đó.

Kí hiệu: $\Delta H_{298,c}^0$ hay ΔH_c^0



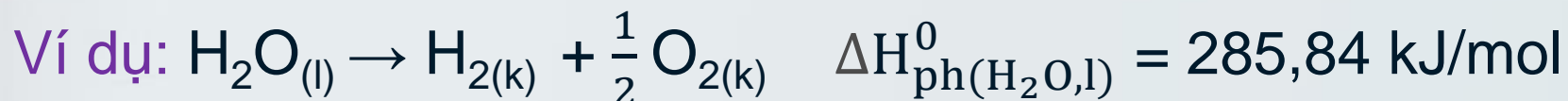
Lưu ý: Nhiệt cháy của nguyên tố cũng chính là nhiệt sinh của các oxit bền của nó.



1.4. Nhiệt hóa học

1.4.4. Nhiệt phân hủy

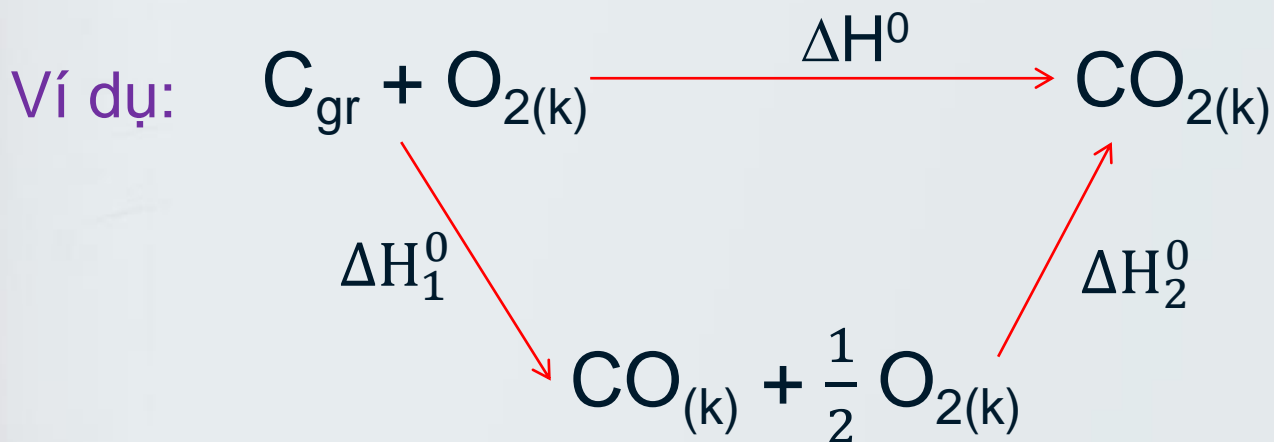
Nhiệt phân hủy của một hợp chất là hiệu ứng nhiệt của phản ứng phân hủy một mol hợp chất đó tạo thành các đơn chất bền ở điều kiện đó.



1.5. Định luật Hess và hệ quả

1.5.1. Định luật Hess

Hiệu ứng nhiệt của quá trình hóa học chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu của chất tham gia phản ứng và trạng thái cuối của chất tạo thành mà không phụ thuộc vào các giai đoạn trung gian.



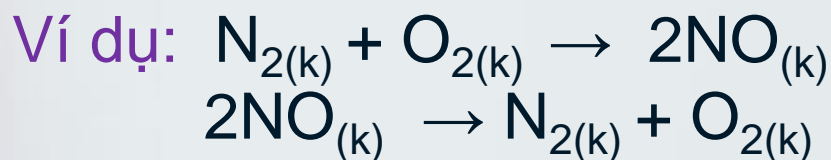
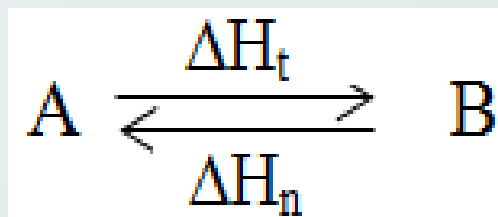
Khi đó: $\Delta H^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0$

1.5. Định luật Hess và hệ quả

1.5.2. Hệ quả của định luật Hess

✓ *Hệ quả 1 :*

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



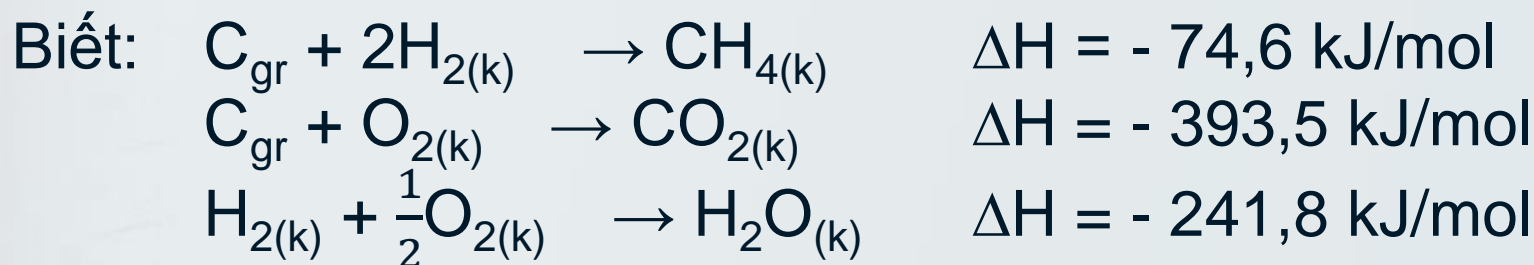
$$\Delta H = 182,6 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = -182,6 \text{ kJ}$$

1.5. Định luật Hess và hệ quả

1.5.2. Hệ quả của định luật Hess

Luyện tập: Tìm ΔH của phản ứng:



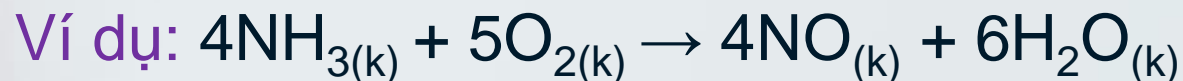
1.5. Định luật Hess và hệ quả

1.5.2. Hệ quả của định luật Hess

✓ Hệ quả 2 :

Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng bằng tổng nhiệt sinh của các chất sản phẩm trừ đi tổng nhiệt sinh của các chất tham gia phản ứng (có kể các hệ số hợp thức của phương trình phản ứng).

$$\Delta H = \sum(\Delta H_s)_{sp} - \sum(\Delta H_s)_{tg}$$



Tìm ΔH^0 của phản ứng biết: $\Delta H_{s(\text{NH}_{3(k)})}^0 = -45,9 \text{ kJ/mol}$,

$\Delta H_{s(\text{H}_2\text{O}_{(k)})}^0 = -241,8 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{s(\text{NO}_{(k)})}^0 = 91,3 \text{ kJ/mol}$

1.5. Định luật Hess và hệ quả

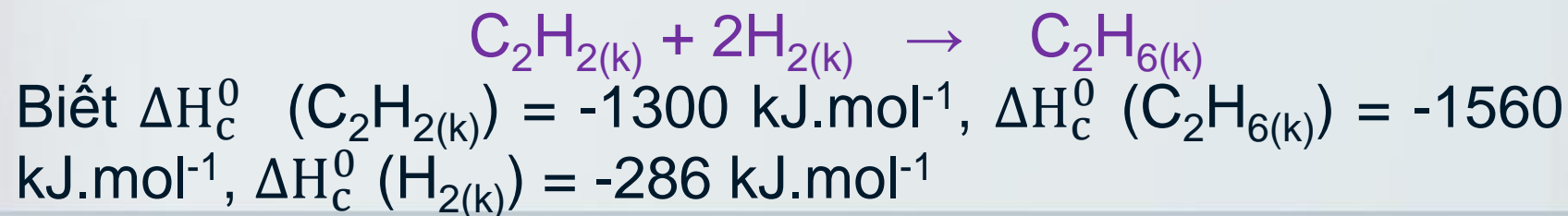
1.5.2. Hệ quả của định luật Hess

✓ *Hệ quả 3:*

Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng bằng tổng nhiệt cháy của các chất tham gia trừ đi tổng nhiệt cháy của các chất sản phẩm (có kể các hệ số hợp thức của phương trình phản ứng).

$$\Delta H = \sum(\Delta H_c)_{\text{tg}} - \sum(\Delta H_c)_{\text{sp}}$$

Ví dụ: Tính ΔH của phản ứng:



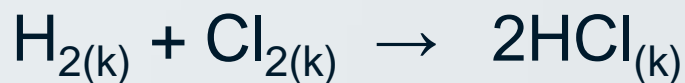
1.5. Định luật Hess và hệ quả

1.5.3. Năng lượng liên kết

Độ mạnh của liên kết hóa học được biểu diễn bằng năng lượng liên kết, kí hiệu ΔH_B

$$\Delta H = \sum \Delta H_B(\text{chất phản ứng}) - \sum \Delta H_B(\text{chất sản phẩm})$$

Ví dụ: Xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng:



Biết: $\Delta H_{B(\text{H-H})} = 436 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta H_{B(\text{Cl-Cl})} = 243 \text{ kJ.mol}^{-1}$,
 $\Delta H_{B(\text{H-Cl})} = 432 \text{ kJ.mol}^{-1}$

1.5. Định luật Hess và hệ quả

1.5.4. Sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ

Nhiệt dung mol đẳng tích (C_v):

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

Nhiệt dung mol đẳng áp (C_p):

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

Ví dụ: $3H_{2(k)} + N_{2(k)} \rightarrow 2NH_{3(k)}$. Tính ΔH phản ứng ở 400K
Biết $\Delta H_s^0 (NH_3) = -46,2 \text{ kJ/mol}$ và trong khoảng nhiệt độ từ
250K – 450K nhiệt dung mol đẳng áp của các chất như

sau: $C_p(H_2) = 2,91 + 0,002T \text{ J/K.mol}$

$C_p(N_2) = 27,1 + 0,006T \text{ J/K.mol}$

$C_p(NH_3) = 25,5 + 0,032T \text{ J/K.mol}$