

CHUYÊN ĐỀ 5: NĂNG LƯỢNG CỦA PHẢN ỨNG HÓA HỌC

Phần I: HỆ THỐNG LÝ THUYẾT CƠ BẢN VÀ NÂNG CAO

I. NHIỆT HÓA HỌC

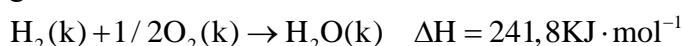
1. Nhiệt phản ứng (kí hiệu ΔH , là biến thiên enthalpy)

Trong phản ứng hóa học, vì tổng năng lượng của các chất tham gia và các chất tạo thành không bằng nhau, nghĩa là có sự biến đổi năng lượng. Sự biến đổi năng lượng (tỏa ra hoặc hấp thụ) được thể hiện dưới dạng nhiệt năng, quang năng hoặc điện năng, trong đó nhiệt năng đóng vai trò quan trọng nhất. Nhiệt phản ứng là nhiệt lượng tỏa ra hay hấp thụ trong một phản ứng hoá học. Phản ứng tỏa nhiệt $\Delta H < 0$, phản ứng thu nhiệt $\Delta H > 0$. Theo định luật bảo toàn năng lượng, nếu tổng năng lượng của các chất tham gia phản ứng lớn hơn tổng năng lượng của các chất tạo thành (sản phẩm) thì phản ứng tỏa nhiệt và ngược lại.

Ví dụ:



Chiều ngược lại là chiều thu nhiệt.

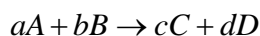


2. Năng lượng liên kết

Năng lượng liên kết là năng lượng cần thiết để phá vỡ một liên kết hóa học giữa hai nguyên tử thành các nguyên tử riêng lẻ ở trong pha khí, Năng lượng tạo thành liên kết có trị số bằng năng lượng phá vỡ liên kết nhưng trái dấu. Đối với phân tử có nhiều liên kết giống nhau (ví dụ như CH có 4 liên kết C-H) thì năng lượng liên kết được lấy giá trị trung bình.

Như chúng ta đã biết, bản chất của phản ứng hóa học là sự phá vỡ các liên kết cũ của các chất tham gia phản ứng và sự tạo thành các liên kết mới của sản phẩm phản ứng. Như vậy, phản ứng sẽ giải phóng năng lượng (tỏa nhiệt) nếu tổng năng lượng tạo thành các liên kết mới lớn hơn tổng năng lượng phá vỡ các liên kết cũ.

Do đó ΔH của phản ứng:



được tính theo công thức:

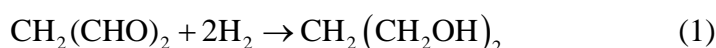
$$\Delta H = a\Delta H_A + b\Delta H_B - c\Delta H_C - d\Delta H_D$$

Trong đó ΔH_A , ΔH_B là tổng năng lượng tất cả các liên kết trong A, B, còn ΔH_C , ΔH_D là tổng năng lượng tất cả các liên kết trong C, D.

Ví dụ: Thực nghiệm cho biết năng lượng liên kết, kí hiệu là E, (theo kJ.mol/l) của một số liên kết như sau:

Liên kết	O-H (alcohol)	C=O (RCHO)	C-H (alkane)	C-C (alkane)
E	437,6	705,2	412,6	331,5
Liên kết	C-O (ancol)	C-C (RCHO)	C-H (RCHO)	H-H
E	332,8	350,3	415,5	430,5

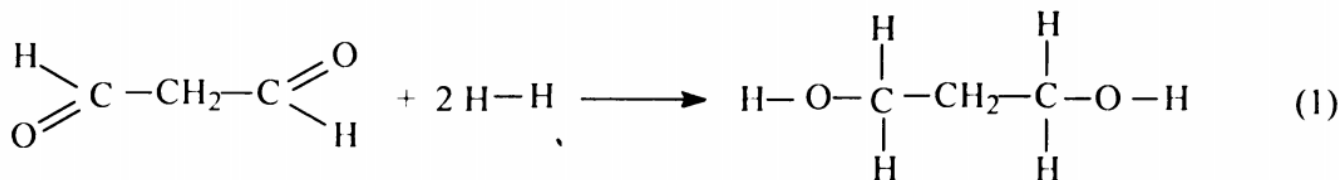
a) Tính nhiệt phản ứng (ΔH^0_{pr}) của phản ứng:



b) ΔH^0_{pr} tính được ở trên liên hệ như thế nào với độ bền của liên kết hóa học trong chất tham gia và sản phẩm của phản ứng (1)?

Giải

a) Phương trình phản ứng:



$$\Delta H_{\text{pu}}^0 = \sum_i^m v_i E_i - \sum_j^n v_j E_j$$

i là liên kết thứ trong chất đầu; v_i là số mol liên kết i

j là liên kết thứ j trong chất cuối; v_j là số mol liên kết j

$$\text{Vậy} \quad \Delta H_{\text{pur}}^0 = (2E_{\text{C=O}} + 2E_{\text{H-H}} + 2E_{\text{C-H(RCHO)}} + 2E_{\text{C-H(Ankan)}} + 2E_{\text{C-C(RCHO)}}) -$$

$$(2E_{\text{C-O}} + 2E_{\text{O-H}} + 6E_{\text{C-H(Ankan)}} + 2E_{\text{C-C(Ankan)}})$$

$$= (2.705,2 + 2.430,5 + 2.415,5 + 2.412,6 + 2.350,3) - (2.332,8 + 2.437,6 + 6.412,6 + 2.331,5)$$

$$= 2(705,2 + 430,5 + 415,5 + 350,3) - 2(332,8 + 437,6 + 2.412,6 + 331,5)$$

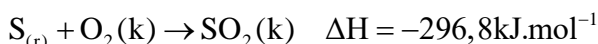
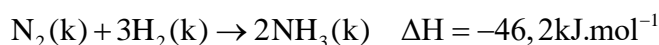
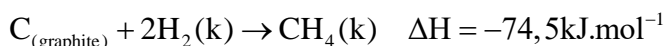
$$= -51,2 \text{ (kJ)}$$

b) Phản ứng tỏa nhiệt vì tổng năng lượng cần thiết để phá hủy các liên kết ở các phân tử chất đầu nhỏ hơn tổng năng lượng tỏa ra khi hình thành các liên kết ở phân tử chất cuối.

3. Nhiệt tạo thành

Nhiệt tạo thành của một chất là nhiệt lượng tỏa ra hay hấp thụ trong phản ứng tạo thành 1 mol chất đó từ các đơn chất.

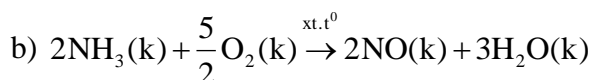
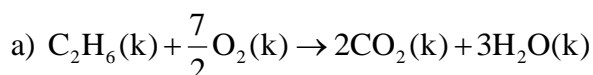
Ví dụ 1: Ở $P = 1 \text{ atm}$, $T = 298 \text{ K}$



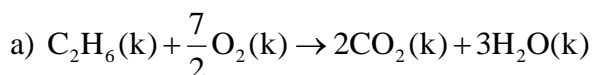
Đối với phản ứng hóa học thì nhiệt phản ứng ΔH bằng tổng nhiệt tạo thành của sản phẩm trừ tổng nhiệt tạo thành của các chất tham gia:

$$\Delta H = \Delta H(\text{sản phẩm}) - \Delta H(\text{tham gia})$$

Ví dụ 2: Tính API của các phản ứng sau:

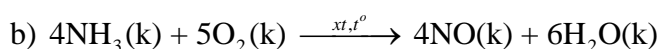


Giải



Ta có:

$$\begin{aligned}
 \Delta H &= \Delta H_{(\text{sp})} - \Delta H_{(\text{tg})} = 2\Delta H_{\text{CO}_2} + 3\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6} - \frac{7}{2}\Delta H_{\text{O}_2} \\
 &= 2.(-393,5) + 3.(-241,8) - (-84,7) - 3,5.0 = -1427,7 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$



Tương tự ta cũng có:

$$\begin{aligned}
 \Delta H &= \Delta H_{(\text{sp})} - \Delta H_{(\text{tg})} = 4\Delta H_{\text{NO}} + 6\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} - 4\Delta H_{\text{NH}_3} - 5\Delta H_{\text{O}_2} \\
 &= 4.90,3 + 6.(-241,8) - 4.(-46,2) - 5.0 = -904,8 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

Chú ý: - Bảng nhiệt tạo thành của một số chất ở điều kiện chuẩn ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) (1 bar, 25°C).

Chất	NH ₃ (k)	SO ₂ (k)	SO ₃ (k)	CO(k)	CO ₂ (k)	H ₂ O(k)	H ₂ O(l)	NO(k)
ΔH°	-46,2	-296,8	-395,7	-110,5	-393,5	-241,8	-285,8	+90,3
Chất	NO ₂ (k)	C ₂ H ₄ (k)	C ₂ H ₆ (k)	C ₂ H ₂ (k)	C ₆ H ₆ (k)	CH ₄ (k)	H ₂ SO ₄ (l)	NaOH(r)
ΔH°	+90,3	+52,3	-84,7	+226,8	-48,6	-74,5	-814,0	-425,6

- Tất cả các đơn chất và nguyên tố bền đều có nhiệt tạo thành bằng 0.

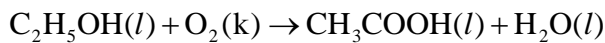
Ví dụ 3: Đốt cháy một lượng xác định C₂H₅OH (l) ở P = const = 1 atm và 273K trong sự có mặt của 22,4 dm³ oxygen toả ra 343 kJ:

- Tính số mol C₂H₅OH đã dùng, biết rằng sau phản ứng còn lại 5,6 dm³ oxygen ở điều kiện chuẩn (273K và 1 atm);

- Tính nhiệt cháy chuẩn của C₂H₅OH ở 273K

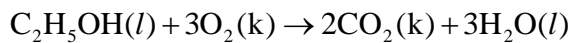
- Ở 273K nhiệt cháy chuẩn của acetic acid là - 874,5 kJ.mol⁻¹.

Tính ΔH₂₇₃⁰ của phản ứng:



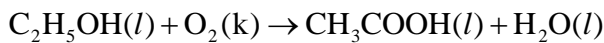
Giải

$$n_{\text{O}_2} \text{ phản ứng} = \frac{22,4 - 5,6}{22,4} = 0,75 \text{ mol}$$



$$0,25 \leftarrow 0,75$$

$$\Rightarrow \Delta H_{223,c}^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l)) = \frac{1}{0,25} \times (-343) = -1372 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



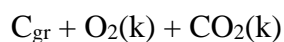
Vì nhiệt cháy của O₂ và H₂O ở 273K bằng không nên:

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta H_{273}^0 &= \Delta H_{273,c}^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l)) - \Delta H_{273,c}^0(\text{CH}_3\text{COOH}(l)) \\ &= -1372 - (-874,5) = -497,5 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

Chú ý:

(1) **Nhiệt sinh chuẩn của một chất:** Là nhiệt phản ứng tạo thành 1 mol chất đó từ các đơn chất trong điều kiện các chất tham gia phản ứng và sản phẩm của phản ứng phải là nguyên chất ở 1 atm và giữ nguyên P, T, thường T = 298K và được kí hiệu ΔH_{298,s}⁰.

Ví dụ: ΔH_{298,s}⁰(CO₂) = -393,5 kJ.mol⁻¹. Nó là nhiệt của phản ứng sau ở 25°C khi P_{O₂} = P_{CO₂} = 1atm

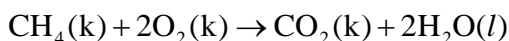


- Từ định nghĩa trên ta suy ra rằng nhiệt sinh chuẩn của đơn chất bền bằng không.

- ΔH₂₉₈⁰ phản ứng = ΔH_{298,s}⁰ (sản phẩm) - ΔH_{298,s}⁰ (tham gia)

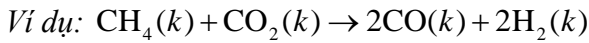
(2) **Nhiệt cháy chuẩn của một chất:** Là nhiệt phản ứng đốt cháy hoàn toàn 1 mol chất đó bằng oxygen tạo thành các oxide bền với hoá trị cao nhất của các nguyên tố khi các chất trong phản ứng đều nguyên chất ở P = 1 atm và giữ áp suất và nhiệt độ không đổi, thường T = 298K và được kí hiệu là ΔH_{298,c}⁰.

Ví dụ: ΔH_{298,c}⁰(CH₄) = -890,34 kJ.mol⁻¹ ứng với nhiệt phản ứng sau ở 25°C và P_{CH₄} = P_{O₂} = P_{CO₂} = 1atm



- ΔH₂₉₈⁰ phản ứng = ΔH_{298,c}⁰ (tham gia) - ΔH_{298,c}⁰ (sản phẩm)

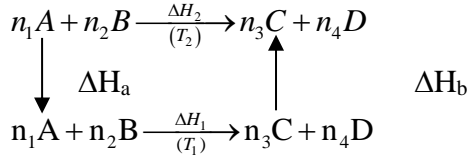
(3) **Điều kiện chuẩn của một phản ứng:** Các chất trong phản ứng phải là nguyên chất ở P = 1atm, nếu là chất tan trong dung dịch thì nồng độ mol của nó (hoặc ion) là 1 M và phản ứng phải tiến hành ở áp suất không đổi (hoặc thể tích không đổi) và T = const, thường thì T = 298K. Trong trường hợp này nhiệt phản ứng được kí hiệu là ΔH₂₉₈⁰.



- Điều kiện chuẩn của phản ứng này là $P_{\text{CH}_4} = P_{\text{CO}_2} = P_{\text{CO}} = P_{\text{H}_2} = 1\text{atm}$ và duy trì áp suất và nhiệt độ không đổi.

4. Định luật Hess (Hexơ)

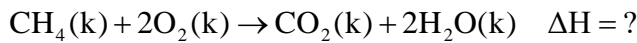
Nhiệt phản ứng (biến thiên ΔH) của một phản ứng hóa học chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối của các chất, không phụ thuộc vào các giai đoạn trung gian của quá trình, nghĩa là vào con đường đi tới sản phẩm cuối cùng. Chẳng hạn, xét phản ứng sau đây thực hiện bằng 2 con đường:



Theo định luật Hess ta có: $\Delta H_2 = \Delta H_a + \Delta H_1 + \Delta H_b$

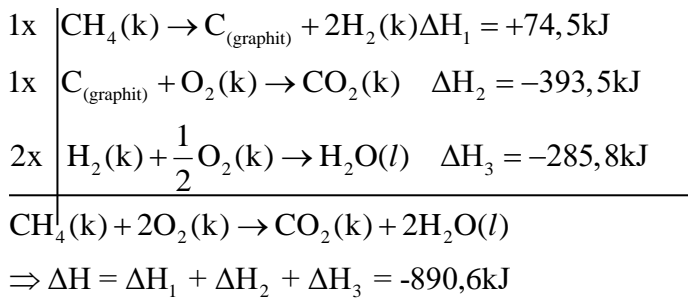
Phương trình phản ứng có viết kèm theo nhiệt phản ứng gọi là phương trình nhiệt hóa học.

Ví dụ 1: Tính nhiệt của phản ứng đốt cháy metan:



Giải

Ta có thể viết:



Ví dụ 2: Ở 25°C phản ứng sau: $2\text{H}_2(k) + \text{O}_2(k) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} \quad (\text{h})$

toả ra một nhiệt lượng là 483,66 kJ trong điều kiện áp suất riêng phần của mỗi khí trong phản ứng bằng 1 atm và phản ứng thực hiện ở áp suất là hằng số. Nhiệt bay hơi của nước lỏng ở 25°C và 1 atm là 44,01 kJ.mol⁻¹

- Tính nhiệt sinh chuẩn của H₂O (h) và H₂O (l) ở 25°C
- Tính nhiệt lượng toả ra khi dùng 6 gam H₂ để phản ứng tạo thành H₂O (l)

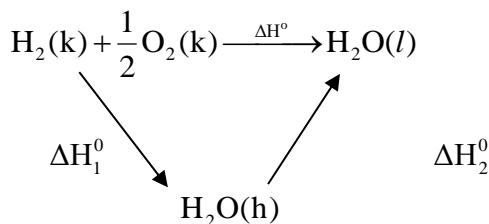
Giải

Điều kiện chuẩn của sự tạo thành 1 mol H₂O (h) từ các đơn chất bền ở T = const là $P_{\text{H}_2} = P_{\text{O}_2} = P_{\text{H}_2\text{O}(\text{h})} = 1\text{atm}$

- Vậy nhiệt sinh chuẩn của H₂O (h) ở 25°C là:

$$\Delta H_{298}^0 = -\frac{483,66}{2} = -241,83 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

- Nhiệt sinh chuẩn của H₂O (l) ở 25°C là:



Theo định luật Hess:

$$\Delta H^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 = -241,83 + (-44,01) = -285,84\text{kJ.mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{298,s}^0(\text{H}_2\text{O}) = -285,84 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

- Nhiệt lượng tỏa ra khi 6 gam H_2 phản ứng với O_2 ở điều kiện chuẩn và 25°C tạo thành $\text{H}_2\text{O} (l)$ là

$$\Delta H_{298}^0 = \frac{6}{2} \times (-285,84) = -857,52 \text{ kJ}$$

Chú ý: Ở $P = \text{const}$ khi một chất nguyên chất chuyển pha (đông đặc, nóng chảy, sôi, hoá lỏng, thăng hoa, chuyển dạng tinh thể) thì trong suốt quá trình chuyển pha nhiệt độ là không đổi. Nhiệt lượng trao đổi với một trường khi 1 mol chất chuyển pha được gọi là nhiệt chuyển pha.

5. Các hệ quả của định luật Hess

- Nhiệt phản ứng của phản ứng thuận bằng phản ứng của phản ứng nghịch nhưng ngược dấu.
- Nhiệt phản ứng 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.

$$\Delta H = \Sigma \Delta H_s (\text{sản phẩm}) - \Sigma \Delta H_s (\text{tham gia})$$

- Nhiệt phản ứng của một phản ứng bằng tổng nhiệt cháy của các chất tham gia phản ứng trừ đi tổng nhiệt cháy của các sản phẩm phản ứng.

$$\Delta H = \Sigma \Delta H_c (\text{tham gia}) - \Sigma \Delta H_c (\text{sản phẩm})$$

Ví dụ: Tính nhiệt của phản ứng sau ở 25°C và áp suất của các chất đều không đổi và bằng 1 atm:

Biết $\Delta H_{298,c}^0$ của C_2H_2 , H_2 và C_2H_6 lần lượt là:

$$- 1299,63; - 285,84; - 1559,88 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Giải

$$\begin{aligned} \text{Ta có: } \Delta H_{298}^0 &= \Delta H_{298,c}^0(\text{C}_2\text{H}_2) + 2\Delta H_{298,c}^0(\text{H}_2) - \Delta H_{298,c}^0(\text{C}_2\text{H}_6) \\ &= - 1299,63 - 2.285,84 - (-1559,88) = -311,43 \text{ kJ} \end{aligned}$$

II. NHIỆT ĐỘNG HỌC

1. Nguyên lí thứ nhất của nhiệt động học

"Năng lượng không tự sinh ra hoặc tự mất đi mà chỉ có thể biến đổi từ một dạng này thành một dạng khác". Có thể phát biểu nguyên lí thứ nhất theo cách khác: "Năng lượng của một hệ cô lập với môi trường xung quanh là một hằng số".

Sự trao đổi năng lượng của hệ với môi trường xung quanh có thể thực hiện bằng hai con đường: hệ nhận một lượng nhiệt (+Q) của môi trường bên ngoài và thực hiện một công (-A) hoặc hệ nhận một công (+A) từ môi trường bên ngoài và tỏa ra một lượng nhiệt (-Q). Như vậy sự biến đổi năng lượng của hệ (ΔE) được biểu diễn dưới dạng biểu thức toán học:

$$\Delta E = Q + A$$

Đây là dạng toán học của nguyên lí thứ nhất nhiệt động học.

2. Nội năng, U

Nội năng U của một hệ là tổng động năng và thế năng của tất cả các hạt vi mô trong hệ (phân tử, nguyên tử, electron, hạt nhân, dao động, quay, tịnh tiến,...) Ta không thể đo được giá trị tuyệt đối của nội năng, nhưng có thể biết được sự biến đổi nội năng của hệ nhờ nhiệt và công mà hệ trao đổi với môi trường xung quanh. Một hệ được xác định bởi những tính chất đặc trưng là: thành phần, nhiệt độ, áp suất và thể tích.

Nội năng U là một hàm trạng thái, tức là nội năng chỉ phụ thuộc vào trạng thái của hệ không phụ thuộc vào hệ đó được hình thành như thế nào.

Ví dụ: Khi đun nóng pittong (truyền nhiệt cho CO_2 , làm tăng động năng của khí tức tăng nội năng U), khí giãn nở và đẩy pittong từ trạng thái 1 đến trạng thái 2 (hình bên) thì dừng lại (cân bằng áp suất trong và ngoài pittong). Gọi Q là lượng nhiệt hệ hấp thụ: