

CÂN BẰNG HOÁ HỌC ***Chemical Equilibrium***

Khái niệm về cân bằng động (Dynamic Equilibrium)

- Quan sát khí bay hơi trong một bình kín. Sau một thời gian, các phân tử khí ngưng tụ thành trạng thái lỏng với tốc độ bằng với tốc độ bay hơi. Áp suất hơi lúc này không đổi theo thời gian. **Vậy, áp suất hơi (vapor pressure) là một tính chất được gây ra bởi điều kiện cân bằng.**
- Khi hòa tan một chất tan (solute) trong dung môi (solvent), hệ thống có thể đạt tới trạng thái mà tốc độ hòa tan (rate of dissolution) bằng với tốc độ kết tinh (rate of crystallizing) tức là dung dịch bão hòa. **Độ tan của một chất tan (solubility of a solute) là một tính chất được gây ra bởi điều kiện cân bằng.**
- Khi dung dịch nước (aqueous solution) của iodine được lắc với CCl_4 nguyên chất (pure), các phân tử iodine di chuyển sang lớp CCl_4 . Khi nồng độ của iodine trong lớp CCl_4 đủ lớn, vận tốc di chuyển về lại lớp nước trở nên đáng kể. Khi tốc độ di chuyển qua lại của iodine giữa hai lớp bằng nhau, trạng thái cân bằng được thiết lập. Tỷ số nồng độ iodine giữa hai lớp gọi là hệ số phân bố. **Hệ số phân bố (distribution coefficient) là một tính chất được gây ra bởi điều kiện cân bằng.**
- Nung một mẫu khí PCl_5 tại áp suất 1 atm và 250°C trong bình kín. Quan sát thấy áp suất tăng lên rất nhanh và không thay đổi sau khi đạt 1,7 atm. **Sự phân hủy (decomposition) của PCl_5 này là một phản ứng thuận nghịch (reversible reaction) đạt tới điều kiện cân bằng (reaches an equilibrium condition)**

Khái niệm về cân bằng động (Dynamic Equilibrium)



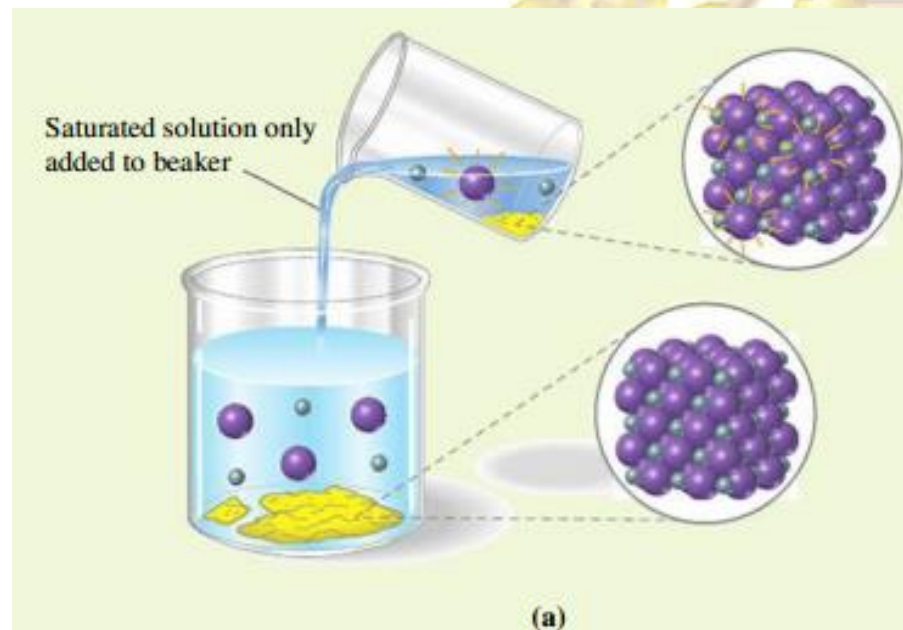
(a)

(b)

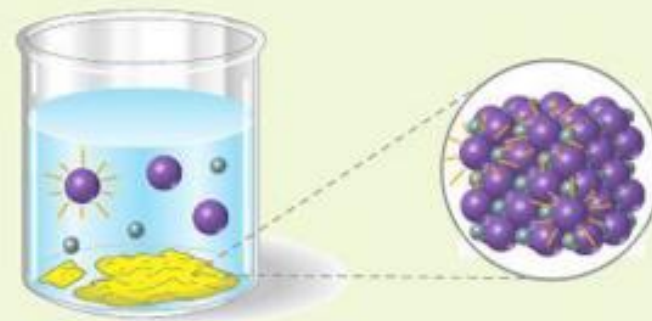
▲ FIGURE 15-1

Dynamic equilibrium in a physical process

(a) A yellow-brown saturated solution of I_2 in water (top layer) is brought into contact with colorless $CCl_4(l)$ (bottom layer), (b) I_2 molecules distribute themselves between the H_2O and CCl_4 . When equilibrium is reached, $[I_2]$ in the CCl_4 (violet, bottom layer) is about 85 times as great as in the water (colorless, top layer).



(a)



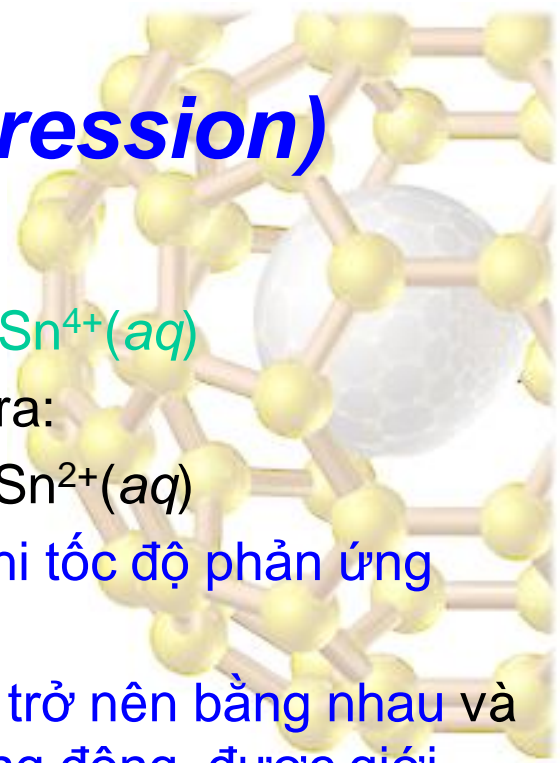
(b)

▲ FIGURE 15-2

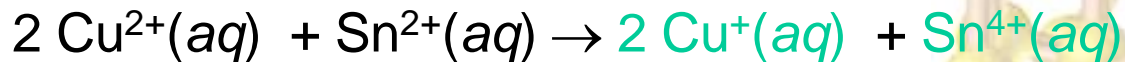
Dynamic equilibrium illustrated

(a) A saturated solution of radioactive AgI is added to a saturated solution of AgI . (b) The radioactive iodide ions distribute themselves throughout the solution and the solid AgI , showing that the equilibrium is dynamic.

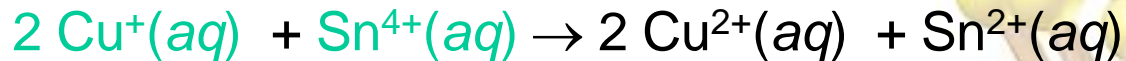
Biểu thức hằng số cân bằng (The Equilibrium Constant Expression)



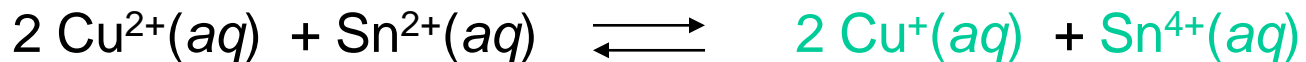
- Quan sát phản ứng:



Khi Cu^{+} và Sn^{4+} được tạo thành, phản ứng nghịch xảy ra:



- Theo thời gian, tốc độ phản ứng thuận giảm trong khi tốc độ phản ứng nghịch tăng lên.
- Cuối cùng, tốc độ cả hai phản ứng thuận và nghịch trở nên bằng nhau và hỗn hợp phản ứng đạt tới điều kiện của một cân bằng động, được giới thiệu với mũi tên hai chiều (double arrow).



- Cân bằng hoá học là điểm mà tại đó nồng độ các chất không thay đổi theo thời gian nữa.

Biểu thức hằng số cân bằng



TABLE 15.1 Three Approaches to Equilibrium in the Reaction^a



	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$	$\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	$\text{Cu}^{+}(\text{aq})$	$\text{Sn}^{4+}(\text{aq})$
Experiment 1				
Initial amounts, mol	0.100	0.100	0.000	0.000
Equilibrium amounts, mol	0.0360	0.0680	0.0640	0.0320
Equilibrium concentrations, mol/L	0.0360	0.0680	0.0640	0.0320
Experiment 2				
Initial amounts, mol	0.000	0.000	0.100	0.100
Equilibrium amounts, mol	0.0567	0.0283	0.0433	0.0717
Equilibrium concentrations, mol/L	0.0567	0.0283	0.0433	0.0717
Experiment 3				
Initial amounts, mol	0.100	0.100	0.100	0.100
Equilibrium amounts, mol	0.0922	0.0961	0.1078	0.1039
Equilibrium concentrations, mol/L	0.0922	0.0961	0.1078	0.1039

The concentrations printed in blue are used in the calculations in Table 15.2.

^a Reaction carried out in 1.00 L of solution at 298 K.

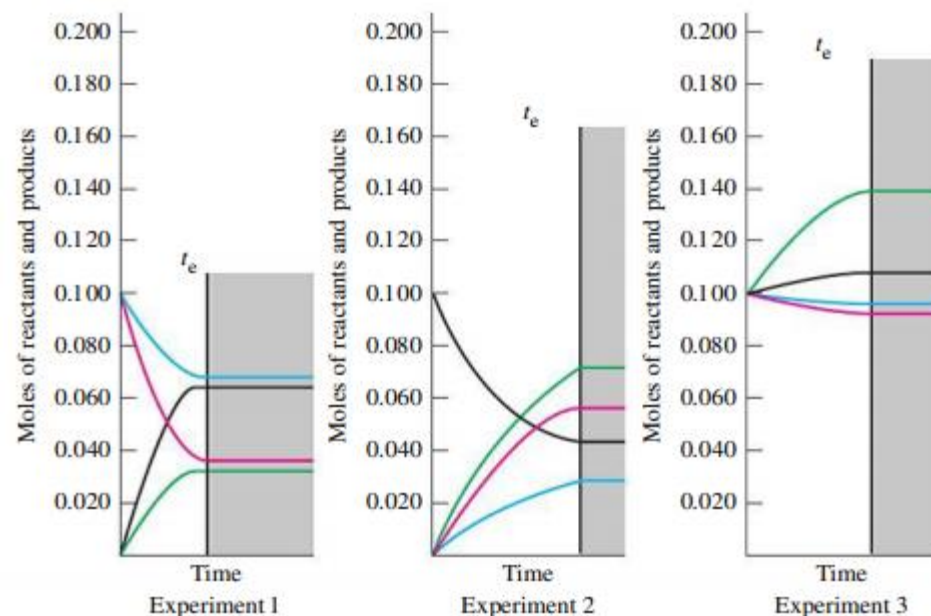


TABLE 15.2

Expt	Trial 1: $\frac{[\text{Cu}^{+}][\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Sn}^{2+}]}$	Trial 2: $\frac{(2 \times [\text{Cu}^{+}])[\text{Sn}^{4+}]}{(2 \times [\text{Cu}^{2+}])[\text{Sn}^{2+}]}$	Trial 3: $\frac{[\text{Cu}^{+}]^2[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Cu}^{2+}]^2[\text{Sn}^{2+}]}$
1	$\frac{0.0640 \times 0.0320}{0.0360 \times 0.0680} = 0.837$	$\frac{(2 \times 0.0640) \times 0.0320}{(2 \times 0.0360) \times 0.0680} = 0.837$	$\frac{0.0640^2 \times 0.0320}{0.0360^2 \times 0.0680} = 1.49$
2	$\frac{0.0433 \times 0.0717}{0.0567 \times 0.0283} = 1.93$	$\frac{(2 \times 0.0433) \times 0.0717}{(2 \times 0.0567) \times 0.0283} = 1.93$	$\frac{0.0433^2 \times 0.0717}{0.0567^2 \times 0.0283} = 1.48$
3	$\frac{0.1078 \times 0.1039}{0.0922 \times 0.0961} = 1.26$	$\frac{(2 \times 0.1078) \times 0.1039}{(2 \times 0.0922) \times 0.0961} = 1.26$	$\frac{0.1078^2 \times 0.1039}{0.0922^2 \times 0.0961} = 1.48$

Equilibrium concentration data are from Table 15.1. In Trial 1, the equilibrium concentration of Cu^{+} and Sn^{4+} are placed in the numerator and the equilibrium concentration of Cu^{2+} and Sn^{4+} , in the denominator. In Trial 2, each concentration is multiplied by its stoichiometric coefficient. In Trial 3, each concentration is raised to a power equal to its stoichiometric coefficient. Trial 3 has essentially the same value for each experiment. This value is the equilibrium constant K .

Biểu thức hằng số cân bằng

- a) Nếu ta bắt đầu bằng một hỗn hợp Cu^{2+} , Sn^{2+} , Cu^+ , và Sn^{4+} tỷ lệ bất kỳ (Exp 3), phản ứng sẽ đạt tới cân bằng tương ứng với nồng độ không đổi của Cu^{2+} , Sn^{2+} , Cu^+ , và Sn^{4+} .
- b) Tuy nhiên nếu ban đầu ta chỉ có Cu^+ và Sn^{4+} (Exp 2) hoặc chỉ có Cu^{2+} và Sn^{2+} (Exp 1), phản ứng vẫn xảy ra. N_2 và H_2 được tạo thành cho tới khi các nồng độ của Cu^{2+} , Sn^{2+} , Cu^+ , và Sn^{4+} đạt tới cân bằng.
- c) Tại 300 K, phản ứng trên có biểu thức hằng số cân bằng (equilibrium constant expression):

$$K = \frac{[\text{Cu}^+]_{\text{eq}}^2 [\text{Sn}^{4+}]_{\text{eq}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}}^2 [\text{Sn}^{2+}]_{\text{eq}}} = 1.48$$

Với **K : hằng số cân bằng (equilibrium constant)**

Hằng số cân bằng và hoạt độ (Equilibrium Constant and Activity)

G N Lewis đề nghị một cách biểu diễn phù hợp hơn cho biểu thức hằng số cân bằng sử dụng **hoạt độ (activity, a)** của các tác chất và sản phẩm thay cho nồng độ. (**Xem lại định nghĩa hoạt độ ở p 844, Chap 19**)

$$a = \gamma[X]/c^\circ$$

Với γ là hệ số hoạt độ (activity coefficient), $[X]$ là nồng độ đã cho, và c° là nồng độ tại trạng thái chuẩn (concentration in a chosen reference state, 1M cho dung dịch).

Cho chất khí: $a = \gamma P/P^\circ$

Với γ là hệ số hoạt độ (activity coefficient), P là áp suất đã cho, và P° liên hệ với áp suất tại trạng thái chuẩn (pressure in the chosen reference state, 1 bar cho dung dịch).

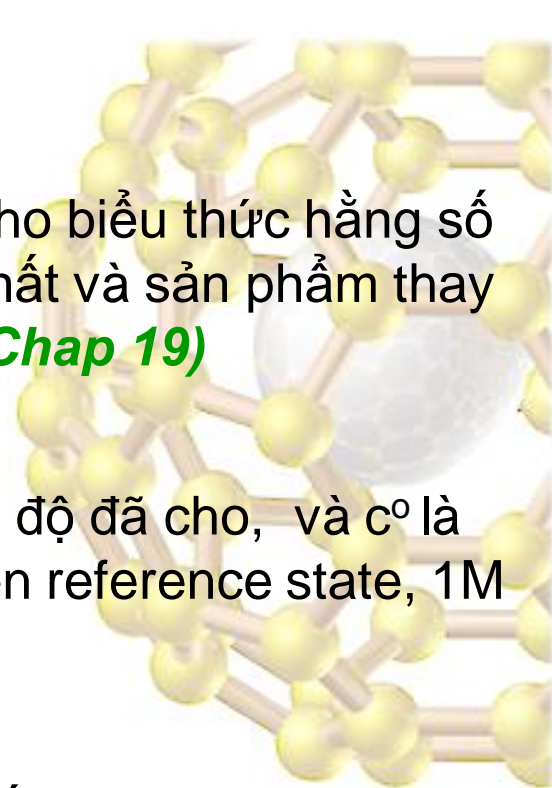
Chất lỏng hay rắn tinh khiết có $a = 1$

Trong phản ứng trên, biểu thức hằng số cân bằng được viết lại:

$$K = \frac{a_{\text{Cu}^+}^2 a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}^2 a_{\text{Sn}^{2+}}} = 1.48$$

với

$$a_{\text{Cu}^+} = \frac{\gamma_{\text{Cu}^+} [\text{Cu}^+]}{c^\circ}; \quad a_{\text{Sn}^{4+}} = \frac{\gamma_{\text{Sn}^{4+}} [\text{Sn}^{4+}]}{c^\circ}$$
$$\text{Chế } a_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{\gamma_{\text{Cu}^{2+}} [\text{Cu}^{2+}]}{c^\circ}; \quad a_{\text{Sn}^{2+}} = \frac{\gamma_{\text{Sn}^{2+}} [\text{Sn}^{2+}]}{c^\circ}$$



Hằng số cân bằng và hoạt độ (Equilibrium Constant and Activity)

Trong phản ứng trên, biểu thức hằng số cân bằng được viết lại:

$$K = \frac{a_{\text{Cu}^+}^2 a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}^2 a_{\text{Sn}^{2+}}} = 1.48 \quad \text{với} \quad \begin{aligned} a_{\text{Cu}^+} &= \frac{\gamma_{\text{Cu}^+} [\text{Cu}^+]}{c^\circ}, & a_{\text{Sn}^{4+}} &= \frac{\gamma_{\text{Sn}^{4+}} [\text{Sn}^{4+}]}{c^\circ} \\ a_{\text{Cu}^{2+}} &= \frac{\gamma_{\text{Cu}^{2+}} [\text{Cu}^{2+}]}{c^\circ}, & a_{\text{Sn}^{2+}} &= \frac{\gamma_{\text{Sn}^{2+}} [\text{Sn}^{2+}]}{c^\circ} \end{aligned}$$

Chọn $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$, $\gamma \approx 1$, ta có:

$$K = \frac{\left(\frac{\gamma_{\text{Cu}^+} [\text{Cu}^+]_{\text{eq}}}{c^\circ} \right)^2 \frac{\gamma_{\text{Sn}^{4+}} [\text{Sn}^{4+}]_{\text{eq}}}{c^\circ}}{\left(\frac{\gamma_{\text{Cu}^{2+}} [\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}}}{c^\circ} \right)^2 \frac{\gamma_{\text{Sn}^{2+}} [\text{Sn}^{2+}]_{\text{eq}}}{c^\circ}} \approx \frac{[\text{Cu}^+]_{\text{eq}}^2 [\text{Sn}^{4+}]_{\text{eq}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}}^2 [\text{Sn}^{2+}]_{\text{eq}}} = 1.48$$

Biểu thức tổng quát của hằng số cân bằng:



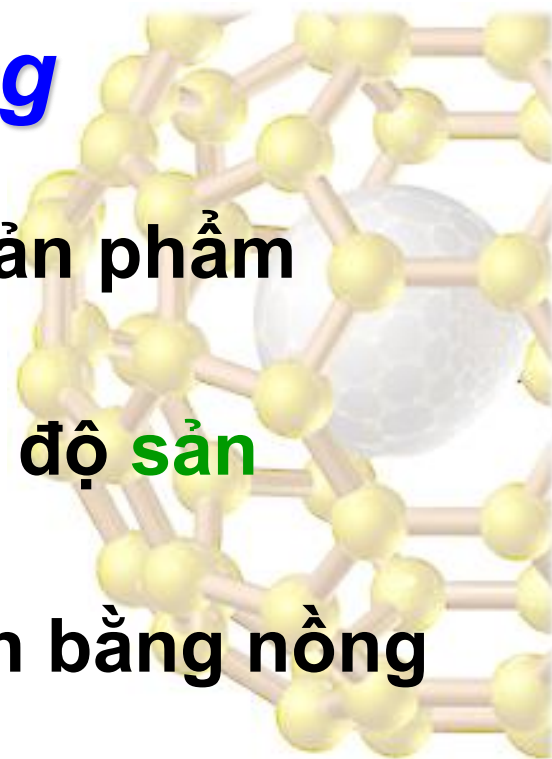
$$K = \frac{(a_G)^g (a_H)^h \cdots}{(a_A)^a (a_B)^b \cdots} \approx \left(\frac{1}{c^\circ} \right)^{\Delta n} \frac{[G]^g [H]^h \cdots}{[A]^a [B]^b \cdots} = \left(\frac{1}{c^\circ} \right)^{\Delta n} K_c$$

với $\Delta n = (g+h+\dots) - (a+b+\dots)$

Độ lớn của hằng số cân bằng

Hằng số cân bằng, K , là tỷ lệ của sản phẩm trên tác chất. Do đó:

- K càng lớn thì tại cân bằng nồng độ sản phẩm càng lớn.
- Ngược lại, K càng nhỏ thì tại cân bằng nồng độ tác chất càng lớn
- Nếu $K \gg 1$, các sản phẩm chiếm ưu thế tại cân bằng và cân bằng chuyển sang phải
- Nếu $K \ll 1$, các tác chất chiếm ưu thế tại cân bằng và cân bằng chuyển sang trái



Quan hệ của hằng số cân bằng với hằng số tốc độ

Relationship Between the Equilibrium Constant and Rate Constant

Xem phản ứng tổng quát sau:



Giả sử cả phản ứng thuận và nghịch đều là phản ứng cơ bản, ta có thể viết:

$$\text{rate of forward reaction} = k_1[A]^a[B]^b \dots$$

$$\text{rate of reverse reaction} = k_{-1}[G]^g[H]^h \dots$$

$$\text{hay } k_1[A]^a[B]^b \dots = k_{-1}[G]^g[H]^h \dots$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[G]^g[H]^h \dots}{[A]^a[B]^b \dots}$$

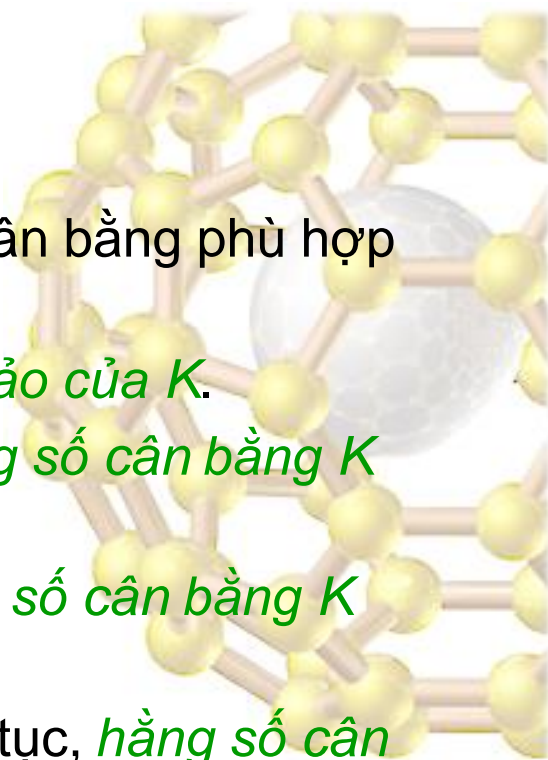
với

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K$$

Hằng số cân bằng

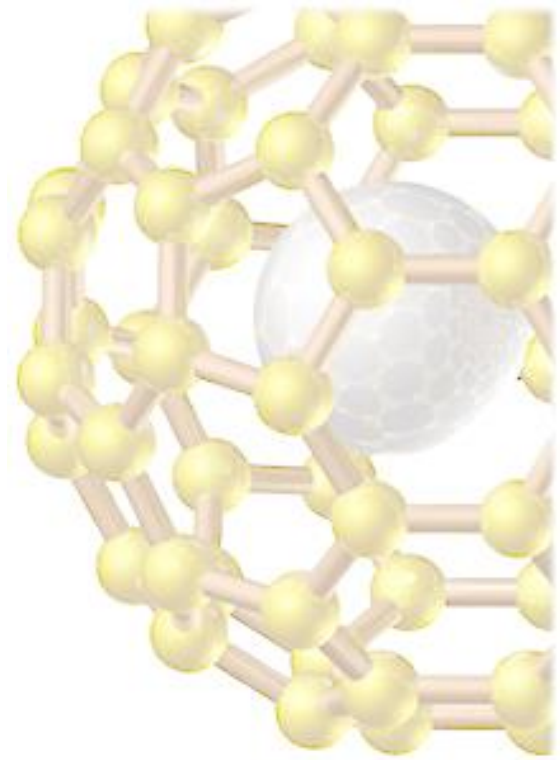
Chúng ta luôn phải chắc chắn rằng biểu thức hằng số cân bằng phù hợp với hệ số tỷ lượng của phương trình phản ứng.

- Cho phản ứng nghịch, hằng số cân bằng là nghịch đảo của K .
- Khi nhân hệ số cả hai vế của pt phản ứng n lần, hằng số cân bằng K thay đổi với số mũ tương ứng.
- Khi chia hệ số cả hai vế của pt phản ứng n lần, hằng số cân bằng K thay đổi theo căn bậc tương ứng.
- Với các phản ứng nối tiếp trong chuỗi phản ứng liên tục, hằng số cân bằng K là tích của các hằng số cân bằng trong chuỗi phản ứng đã cho.

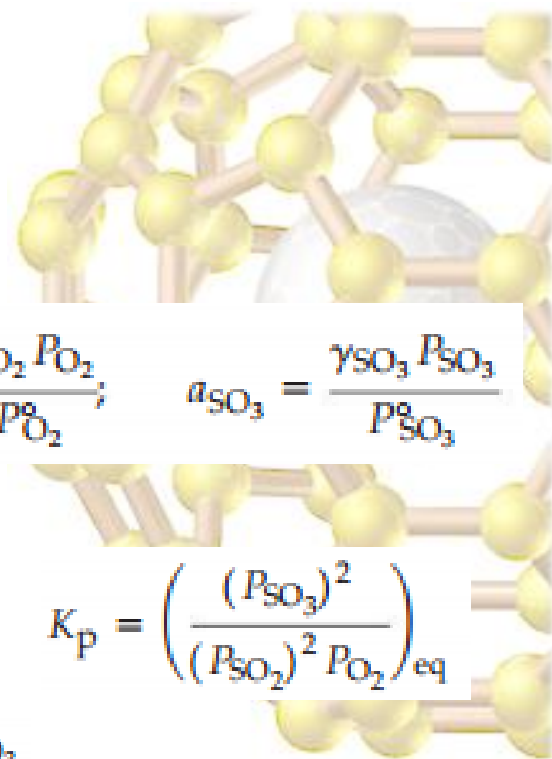


Bài tập

Bài tập 1-4 trang 6.



Cân bằng trong pha khí (Equilibria Involving Gases)



- Xem phản ứng: $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$

$$K = \left(\frac{(a_{\text{SO}_3})^2}{(a_{\text{SO}_2})^2 a_{\text{O}_2}} \right)_{\text{eq}} \quad \text{với} \quad a_{\text{SO}_2} = \frac{\gamma_{\text{SO}_2} P_{\text{SO}_2}}{P_{\text{SO}_2}^\circ}; \quad a_{\text{O}_2} = \frac{\gamma_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2}^\circ}; \quad a_{\text{SO}_3} = \frac{\gamma_{\text{SO}_3} P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_3}^\circ}$$

Vậy:
$$K = \left(\frac{\left(\frac{P_{\text{SO}_3}}{P^\circ} \right)^2}{\left(\frac{P_{\text{SO}_2}}{P^\circ} \right)^2 \frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ}} \right)_{\text{eq}} = P^\circ \left(\frac{(P_{\text{SO}_3})^2}{(P_{\text{SO}_2})^2 P_{\text{O}_2}} \right)_{\text{eq}} = P^\circ \times K_p \quad \text{với} \quad K_p = \left(\frac{(P_{\text{SO}_3})^2}{(P_{\text{SO}_2})^2 P_{\text{O}_2}} \right)_{\text{eq}}$$

Thay $[\text{SO}_2] = \frac{n}{V} = \frac{P_{\text{SO}_2}}{RT}; \quad [\text{O}_2] = \frac{n}{V} = \frac{P_{\text{O}_2}}{RT}; \quad [\text{SO}_3] = \frac{n}{V} = \frac{P_{\text{SO}_3}}{RT}$ vào, ta có:

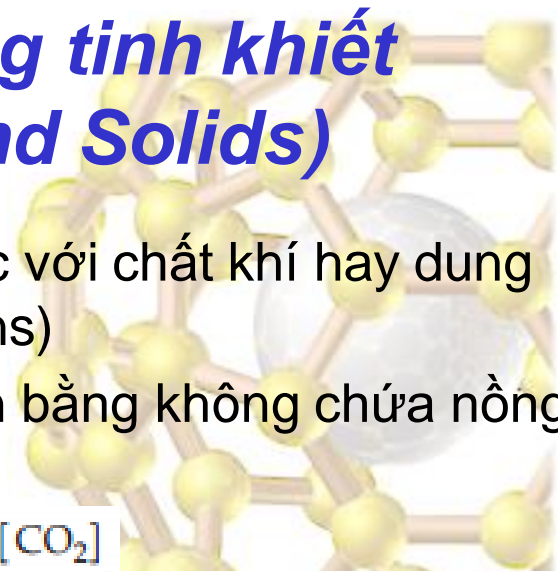
$$K_p = \left(\frac{(P_{\text{SO}_3})^2}{(P_{\text{SO}_2})^2 P_{\text{O}_2}} \right)_{\text{eq}} = \left(\frac{([\text{SO}_3]RT)^2}{([\text{SO}_2]RT)^2 [\text{O}_2]RT} \right)_{\text{eq}} = \frac{1}{RT} \left(\frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} \right)_{\text{eq}}$$

Cho phản ứng tổng quát: $a\text{A}(\text{g}) + b\text{B}(\text{g}) + \dots \rightleftharpoons g\text{G}(\text{g}) + h\text{H}(\text{g}) + \dots$

$$K = \frac{(a_{\text{G}})^g (a_{\text{H}})^h \dots}{(a_{\text{A}})^a (a_{\text{B}})^b \dots} \approx \left(\frac{1}{P^\circ} \right)^{\Delta n} \frac{P_{\text{G}}^g P_{\text{H}}^h \dots}{P_{\text{A}}^a P_{\text{B}}^b \dots} = \left(\frac{1}{P^\circ} \right)^{\Delta n} K_p \quad \text{và}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n_{\text{gas}}}$$

Cân bằng liên hệ với chất rắn và lỏng tinh khiết (Equilibria Involving Pure Liquids and Solids)



- Gồm những phản ứng có mặt chất rắn, lỏng tiếp xúc với chất khí hay dung dịch, gọi là phản ứng dị thể (heterogeneous reactions)
- Đối với những phản ứng này, biểu thức hằng số cân bằng không chứa nồng độ của chất rắn hay lỏng.
- Xem phản ứng: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ $K_c = [\text{CO}_2]$

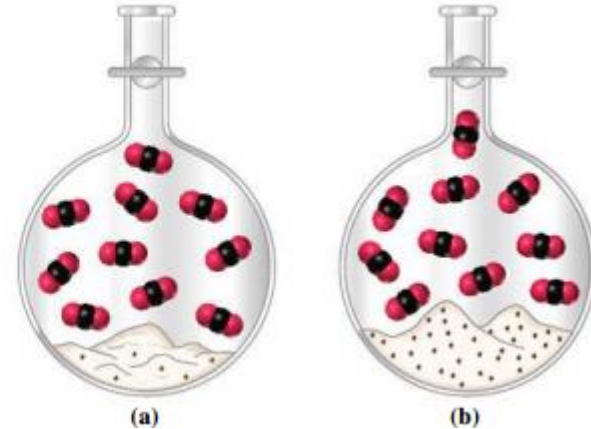
$$K_p = P_{\text{CO}_2} \quad \text{and} \quad K_p = K_c(RT)$$

Trong biểu thức hằng số cân bằng không có CaCO_3 và CaO
Vì thêm bớt hai chất này không làm thay đổi P_{CO_2} tại CB

► FIGURE 15-4
Equilibrium in the reaction

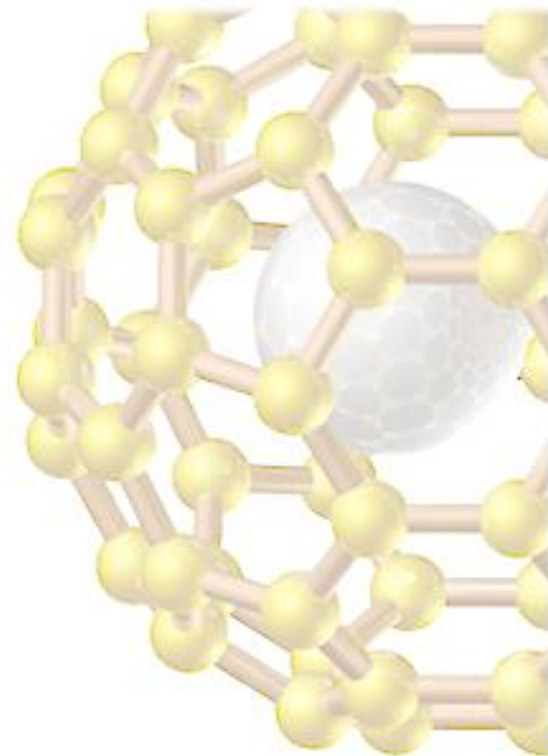


(a) Decomposition of $\text{CaCO}_3(\text{s})$ upon heating in a closed vessel yields a few granules $\text{CaO}(\text{s})$, together with $\text{CO}_2(\text{g})$, which soon exerts its equilibrium partial pressure. (b) Introduction of additional $\text{CaCO}_3(\text{s})$ and/or more $\text{CaO}(\text{s})$ has no effect on the partial pressure of the $\text{CO}_2(\text{g})$, which remains the same as in (a).



Bài tập

- **Bài 5-8 trang 6-7 phần Bài tập**



Độ lớn của hằng số cân bằng

The Magnitude of an Equilibrium Constant

TABLE 15.3 Equilibrium Constants of Some Common Reactions

Reaction	Equilibrium Constant, K_p
$2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.4×10^{83} at 298 K
$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	1.9×10^{-23} at 298 K 1.0 at about 1200 K
$2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$	3.4 at 1000 K
$\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	1.6×10^{-21} at 298 K 10.0 at about 1100 K

- Một phản ứng được coi là xảy ra hoàn toàn khi $K > 10^{10}$
- Một phản ứng được coi là không xảy khi $K < 10^{-10}$

Thương số phản ứng, Q: dự đoán chiều biến đổi

Reaction Quotient, Q: Predicting the Direction of Net Change

Xem lại phản ứng : $2 \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2 \text{Cu}^{+}(\text{aq}) + \text{Sn}^{4+}(\text{aq})$

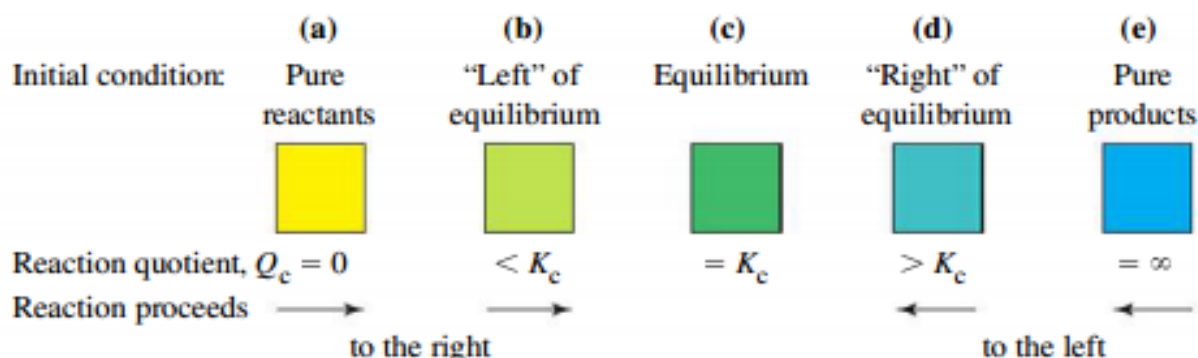
Thực hiện với các nồng độ đầu khác nhau (Table 15.1).

Gọi Q là thương số phản ứng (Reaction Quotient)

$$Q_c = \frac{(a_{\text{init}})^g (a_{\text{init}})^h}{(a_{\text{init}})^a (a_{\text{init}})^b} \quad Q_c = \frac{[\text{G}]_{\text{init}}^g [\text{H}]_{\text{init}}^h}{[\text{A}]_{\text{init}}^a [\text{B}]_{\text{init}}^b}$$

- Exp 1: $Q_c = \frac{[\text{Cu}^{+}]_{\text{init}}^2 [\text{Sn}^{4+}]_{\text{init}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{init}}^2 [\text{Sn}^{2+}]_{\text{init}}} = \frac{0 \times 0}{(0.100)^2 (0.100)} = 0$, phản ứng xảy ra sang phải.
- Exp 2: $Q_c = \frac{[\text{Cu}^{+}]_{\text{init}}^2 [\text{Sn}^{4+}]_{\text{init}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{init}}^2 [\text{Sn}^{4+}]_{\text{init}}} = \frac{(0.100)^2 (0.100)}{0 \times 0} = \infty$, phản ứng xảy ra sang trái.
- Exp 2: $Q_c = \frac{[\text{Cu}^{+}]_{\text{init}}^2 [\text{Sn}^{4+}]_{\text{init}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{init}}^2 [\text{Sn}^{2+}]_{\text{init}}} = \frac{(0.100)^2 (0.100)}{(0.100)^2 (0.100)} = 1.00$ phản ứng theo chiều thuận

(Vì $Q_c < K_c$, $K_c = 1.48$)



Thay đổi điều kiện cân bằng. Nguyên lý Le Châtelier

Altering Equilibrium Conditions: Le Châtelier's Principle

Ảnh hưởng của việc thay đổi lượng tác chất lên cân bằng
(Effect of Changing the Amounts of Reacting Species on Equilibrium)

Xem phản ứng: $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$ $K_c = 2.8 \times 10^2$ at 1000 K



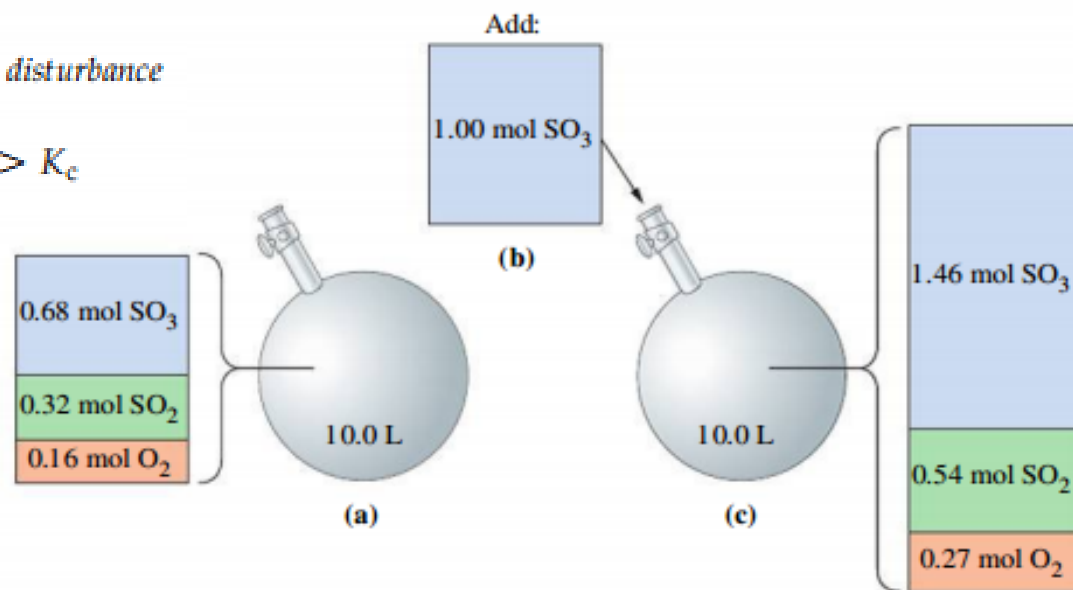
Original equilibrium

$$Q_c = \frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} = K_c$$

Immediately following disturbance

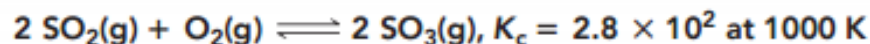
$$Q_c = \frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} > K_c$$

Thêm SO_3 vào hỗn hợp
cân bằng làm cho $Q_c > K_c$.
Cân bằng dịch chuyển sang
trái theo hướng làm giảm SO_3



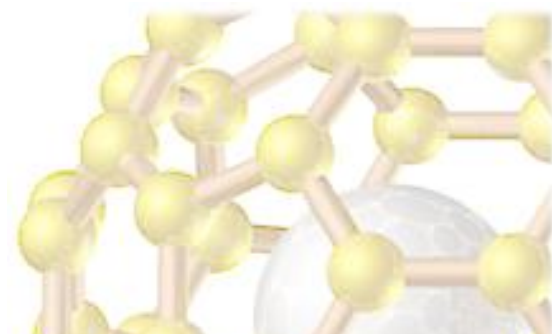
▲ FIGURE 15-6

Changing equilibrium conditions by changing the amount of a reactant



(a) The original equilibrium condition. (b) Disturbance caused by adding 1.00 mol SO_3 . (c) The new equilibrium condition. The amount of SO_3 in the new equilibrium mixture, 1.46 mol, is greater than the original 0.68 mol but it is not as great as immediately after the addition of 1.00 mol SO_3 . The effect of adding SO_3 to an equilibrium mixture is partially offset when equilibrium is restored.

Bài tập



1. Ex A (p 672)

2. Ex B (p 672)

PRACTICE EXAMPLE A: In Example 15-5, equal masses of CO, H₂O, CO₂, and H₂ are mixed at a temperature of about 1100 K. When equilibrium is established, which substance(s) will show an increase in quantity and which will show a decrease compared with the initial quantities?

PRACTICE EXAMPLE B: For the reaction $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, $K_c = 0.0454$ at 261 °C. If a vessel is filled with these gases such that the initial partial pressures are $P_{\text{PCl}_3} = 2.19$ atm, $P_{\text{Cl}_2} = 0.88$ atm, $P_{\text{PCl}_5} = 19.7$ atm, in which direction will a net change occur?



3. Ex A (p 674)

4. Ex B (p 674)

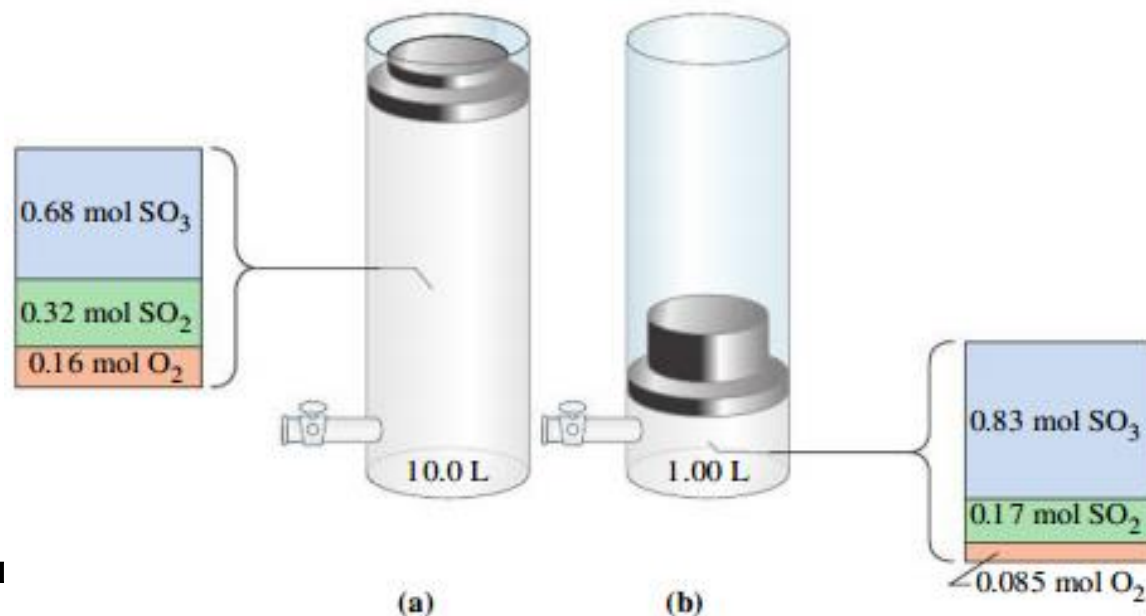
PRACTICE EXAMPLE A: Given the reaction $2 \text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2(\text{g})$, what is the effect of adding O₂(g) to a constant-volume equilibrium mixture?

PRACTICE EXAMPLE B: Calcination of limestone (decomposition by heating), $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, is the commercial source of quicklime, CaO(s). After this equilibrium has been established in a constant-temperature, constant-volume container, what is the effect on the equilibrium amounts of materials caused by adding some (a) CaO(s); (b) CO₂(g); (c) CaCO₃(s)?

Ảnh hưởng của việc thay đổi áp suất hoặc thể tích lên cân bằng (Effects of changes in Pressure or Volume on Equilibrium)

Có 3 cách thay đổi áp suất lên một hỗn hợp cân bằng tại nhiệt độ không đổi:

1. **Thêm vào hoặc lấy đi một lượng sản phẩm hoặc tác chất pha khí:** tác động tương tự việc thay đổi lượng tác chất hoặc sản phẩm.
2. **Thêm một khí trơ vào hỗn hợp phản ứng trong điều kiện đẳng tích:** việc này làm tăng áp suất tổng, nhưng áp suất riêng phần của các chất không đổi, do vậy không tác động lên cân bằng.
3. **Thay đổi áp suất bằng cách thay đổi thể tích của hệ thống:** Giảm thể tích sẽ làm tăng áp suất và ngược lại. **Ảnh hưởng này tương tự việc thay đổi thể tích.** Khi **thể tích giảm**, cân bằng dịch chuyển theo chiều làm **giảm số mol khí** và ngược lại.



◀ FIGURE 15-7
Effect of pressure change on equilibrium in the reaction
 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$

An increase in external pressure causes a decrease in the reaction volume and a shift in equilibrium "to the right." (See Exercise 77 for a calculation of the new equilibrium amounts.)

Ảnh hưởng của việc thay đổi nhiệt độ lên cân bằng

Effects of Temperature on Equilibrium

Chúng ta có thể coi việc thay đổi nhiệt độ tương tự như thêm bớt nhiệt lượng. Theo nguyên lý Le Chatelier, thêm nhiệt lượng sẽ làm cân bằng dịch chuyển theo chiều hấp thụ nhiệt (endothermic reaction).

Vậy khi tăng nhiệt độ (thêm nhiệt lượng) cân bằng dịch chuyển về phía phản ứng thu nhiệt. Khi giảm nhiệt độ, cân bằng dịch chuyển về phía phản ứng tỏa nhiệt

Ảnh hưởng của xúc tác lên cân bằng

Thêm xúc tác vào hỗn hợp phản ứng làm tăng tốc độ của cả phản ứng thuận và nghịch, cân bằng sẽ nhanh chóng được thiết lập hơn nhưng không làm thay đổi lượng số của các chất tại cân bằng.

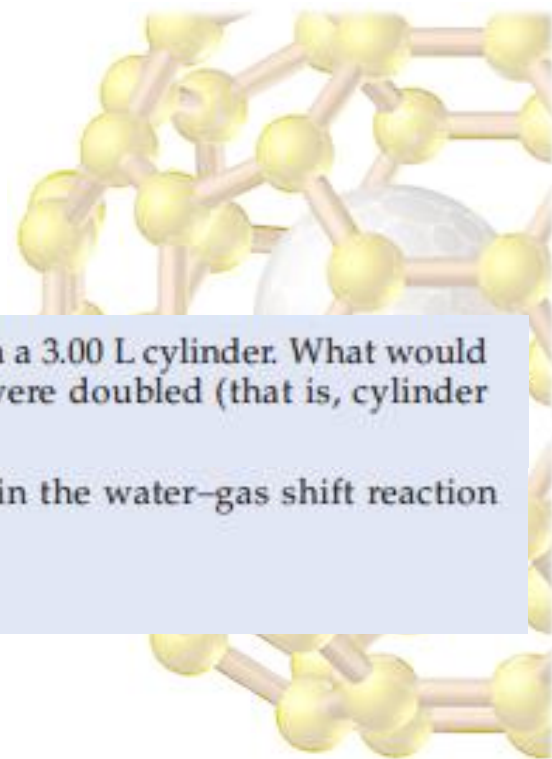
Giải thích:

- Xúc tác làm thay đổi cơ chế phản ứng nên làm giảm năng lượng hoạt hóa.
- Xúc tác không ảnh hưởng lên điều kiện cân bằng của một phản ứng thuận nghịch.

Nghĩa là **điều kiện cân bằng không phụ thuộc vào cơ chế phản ứng.**

Hằng số cân bằng, do vậy, là một đại lượng nhiệt động.

Bài tập



1. Ex A (p 676)

2. Ex B (p 677)

PRACTICE EXAMPLE A: The reaction $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ is at equilibrium in a 3.00 L cylinder. What would be the effect on the concentrations of $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ and $\text{NO}_2(\text{g})$ if the pressure were doubled (that is, cylinder volume decreased to 1.50 L)?

PRACTICE EXAMPLE B: How is the equilibrium amount of $\text{H}_2(\text{g})$ produced in the water–gas shift reaction affected by changing the total gas pressure or the system volume? Explain.



3. Ex A (p 678)

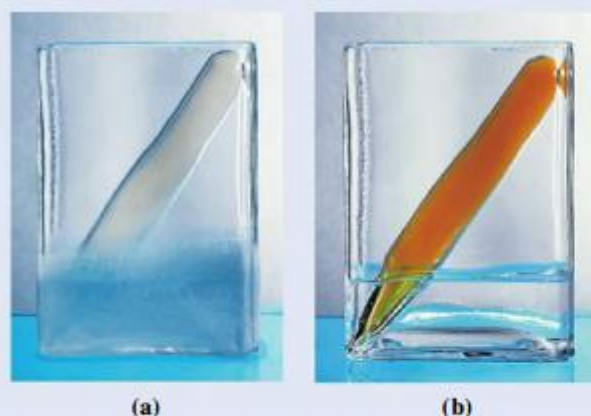
4. Ex B (p 678)

PRACTICE EXAMPLE A: The reaction $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ has $\Delta H^\circ = +57.2 \text{ kJ}$. Will the amount of $\text{NO}_2(\text{g})$ formed from $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ be greater at high or low temperatures?

PRACTICE EXAMPLE B: The enthalpy of formation of NH_3 is $\Delta H_f^\circ[\text{NH}_3(\text{g})] = -46.11 \text{ kJ/mol NH}_3$. Will the concentration of NH_3 in an equilibrium mixture with its elements be greater at 100 or at 300 °C? Explain.

Bài tập

1. Ex A (p 680)
2. Ex B (p 680)

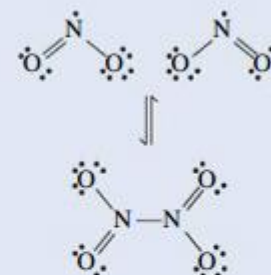


▲ FIGURE 15-8

The equilibrium $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$

(a) At dry ice temperatures, N_2O_4 exists as a solid. The gas in equilibrium with the solid is mostly colorless N_2O_4 , with only a trace of brown NO_2 .

(b) When warmed to room temperature and above, the N_2O_4 melts and vaporizes. The proportion of $\text{NO}_2(\text{g})$ at equilibrium increases over that at low temperatures, and the equilibrium mixture of $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ and $\text{NO}_2(\text{g})$ has a red-brown color.



▲ The Lewis structures of N_2O_4 and $\text{NO}_2(\text{g})$

Nitrogen dioxide is a free radical that combines exothermically to form dinitrogen tetroxide.

PRACTICE EXAMPLE A: Equilibrium is established in a 3.00 L flask at 1405 K for the reaction $2 \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{S}_2(\text{g})$. At equilibrium, there is 0.11 mol $\text{S}_2(\text{g})$, 0.22 mol $\text{H}_2(\text{g})$, and 2.78 mol $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$. What is the value of K_c for this reaction?

PRACTICE EXAMPLE B: Equilibrium is established at 25 °C in the reaction $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$, $K_c = 4.61 \times 10^{-3}$. If $[\text{NO}_2] = 0.0236 \text{ M}$ in a 2.26 L flask, how many grams of N_2O_4 are also present?

3. Ex A (p 681)
4. Ex B (p 681)

PRACTICE EXAMPLE A: A 5.00 L evacuated flask is filled with 1.86 mol NOBr . At equilibrium at 25 °C, there is 0.082 mol of Br_2 present. Determine K_c and K_p for the reaction $2 \text{NOBr}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g})$.

PRACTICE EXAMPLE B: 0.100 mol SO_2 and 0.100 mol O_2 are introduced into an evacuated 1.52 L flask at 900 K. When equilibrium is reached, the amount of SO_3 found is 0.0916 mol. Use these data to determine K_p for the reaction $2 \text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$.

Bài tập

1. Ex A (p 682)

2. Ex B (p 682)

PRACTICE EXAMPLE A: Sodium hydrogen carbonate (baking soda) decomposes at elevated temperatures and is one of the sources of $\text{CO}_2(\text{g})$ when this compound is used in baking.



What is the partial pressure of $\text{CO}_2(\text{g})$ when this equilibrium is established starting with $\text{NaHCO}_3(\text{s})$?

PRACTICE EXAMPLE B: If enough additional $\text{NH}_3(\text{g})$ is added to the flask in Example 15-11 to raise its partial pressure to 0.500 atm at equilibrium, what will be the *total* gas pressure when equilibrium is re-established?

3. Ex A (p 684)

4. Ex B (p 684)

PRACTICE EXAMPLE A: If 0.150 mol $\text{H}_2(\text{g})$ and 0.200 mol $\text{I}_2(\text{g})$ are introduced into a 15.0 L flask at 445°C and allowed to come to equilibrium, how many moles of $\text{HI}(\text{g})$ will be present?

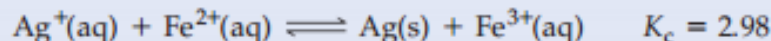


PRACTICE EXAMPLE B: Suppose the equilibrium mixture of Example 15-12 is transferred to a 10.0 L flask. (a) Will the equilibrium amount of N_2O_4 increase or decrease? Explain. (b) Calculate the number of moles of N_2O_4 in the new equilibrium condition.

5. Ex A (p 685)

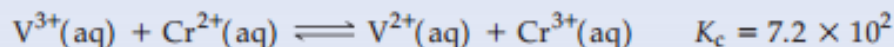
6. Ex B (p 685)

PRACTICE EXAMPLE A: Excess $\text{Ag}(\text{s})$ is added to 1.20 M $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$. Given that



what are the equilibrium concentrations of the species in solution?

PRACTICE EXAMPLE B: A solution is prepared with $[\text{V}^{3+}] = [\text{Cr}^{2+}] = 0.0100 \text{ M}$ and $[\text{V}^{2+}] = [\text{Cr}^{3+}] = 0.150 \text{ M}$. The following reaction occurs.



What are the ion concentrations when equilibrium is established? [Hint: The algebra can be greatly simplified by extracting the square root of both sides of an equation at the appropriate point.]

ΔG° và K như hàm của nhiệt độ

ΔG° and K as Functions of Temperature

Ta có : $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$

Và : $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

Vậy: $-RT \ln K = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$

Chia 2 vế cho $-RT$, ta có: $\ln K = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$

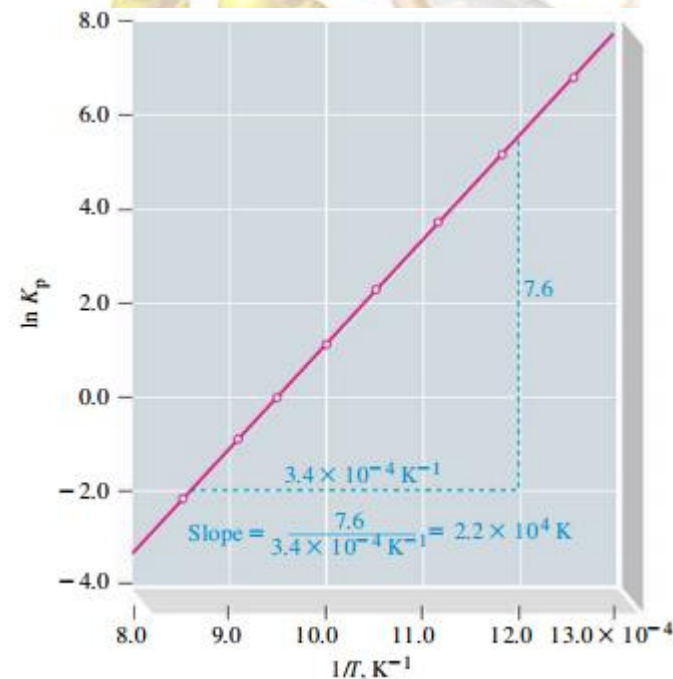
TABLE 19.3 Equilibrium Constants, K_p , for the Reaction $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$ at Several Temperatures

T, K	$1/T, \text{K}^{-1}$	K_p	$\ln K_p$
800	12.5×10^{-4}	9.1×10^2	6.81
850	11.8×10^{-4}	1.7×10^2	5.14
900	11.1×10^{-4}	4.2×10^1	3.74
950	10.5×10^{-4}	1.0×10^1	2.30
1000	10.0×10^{-4}	3.2×10^0	1.16
1050	9.52×10^{-4}	1.0×10^0	0.00
1100	9.09×10^{-4}	3.9×10^{-1}	-0.94
1170	8.5×10^{-4}	1.2×10^{-1}	-2.12

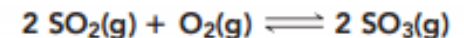
Tìm K khi nhiệt độ thay đổi, Van't Hoff equation:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

- Đối với phản ứng thu nhiệt, K và T đồng biến
- Đối với phản ứng tỏa nhiệt, K và T nghịch biến



Temperature dependence of the equilibrium constant K_p for the reaction



This graph can be used to establish the enthalpy of reaction, ΔH° (see equation 19.14).

$$\text{slope} = \Delta H^\circ / R = 2.2 \times 10^4 \text{ K}$$

$$\Delta H^\circ = -8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 2.2 \times 10^4 \text{ K}$$

$$= -1.8 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$$

$$= -1.8 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

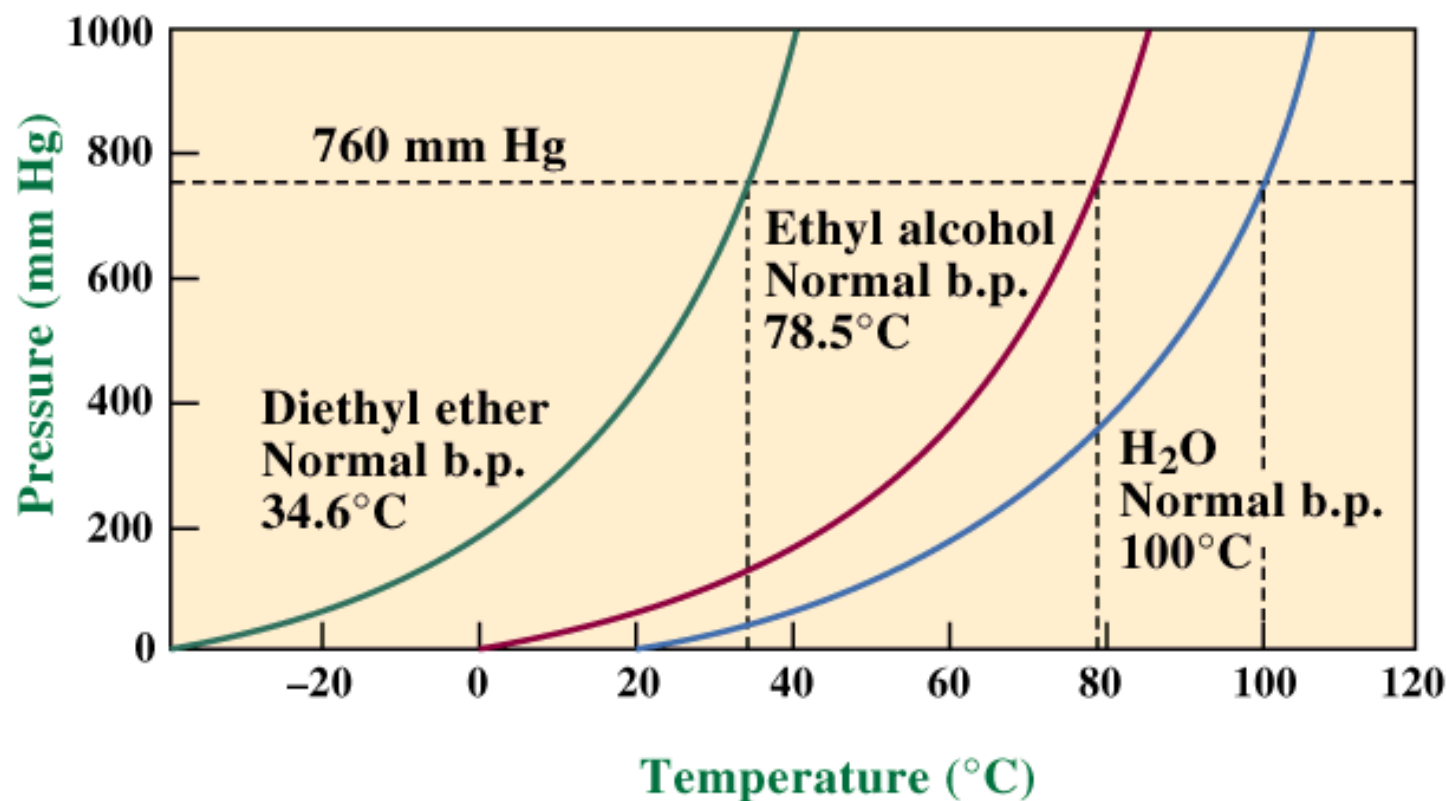
Bài tập

1. Ex A (p 851)
2. Ex B (p 851)

PRACTICE EXAMPLE A: Estimate the temperature at which $K_p = 5.8 \times 10^{-2}$ for the reaction in Example 19-10. Use data from Table 19.3 and Figure 19-12.

PRACTICE EXAMPLE B: What is the value of K_p for the reaction $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$ at 235°C ? Use data from Table 19.3, Figure 19-12 and the van't Hoff equation (19.15).

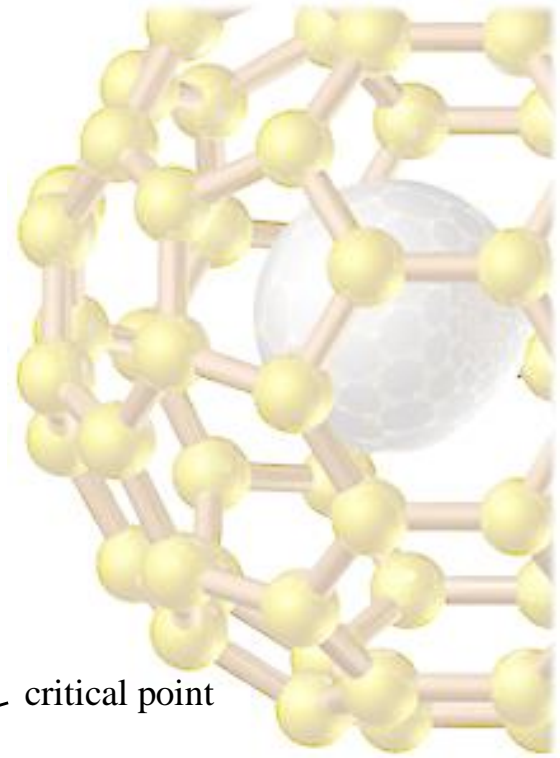
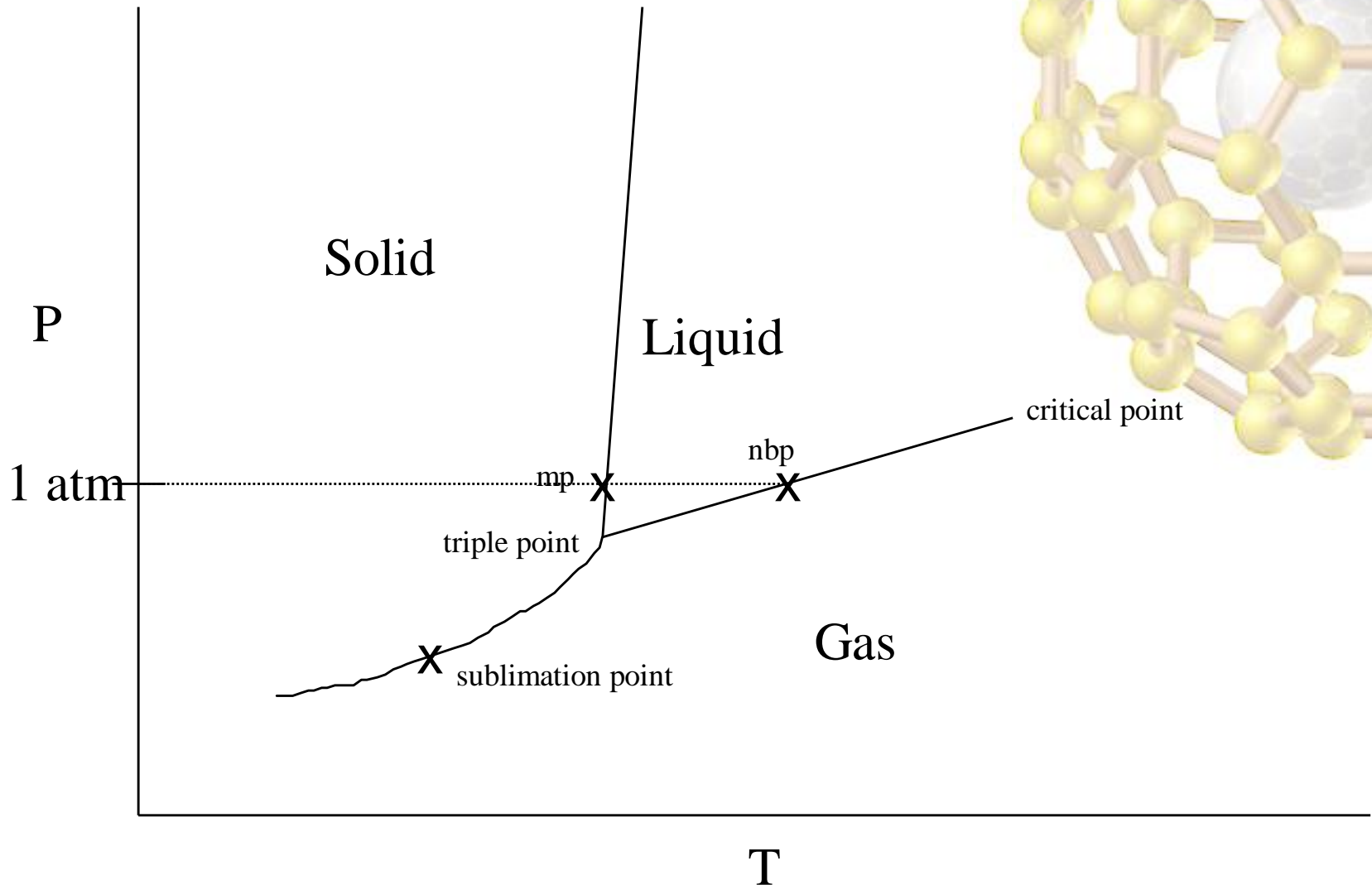
Vapor pressure curves for diethyl ester, ethyl alcohol, and water



Harcourt Brace & Company items and derived items copyright ©1998 by Harcourt Brace & Company

MR15_03.PIC

Phase Diagram - General



Phase Diagrams

label axes

label phase regions

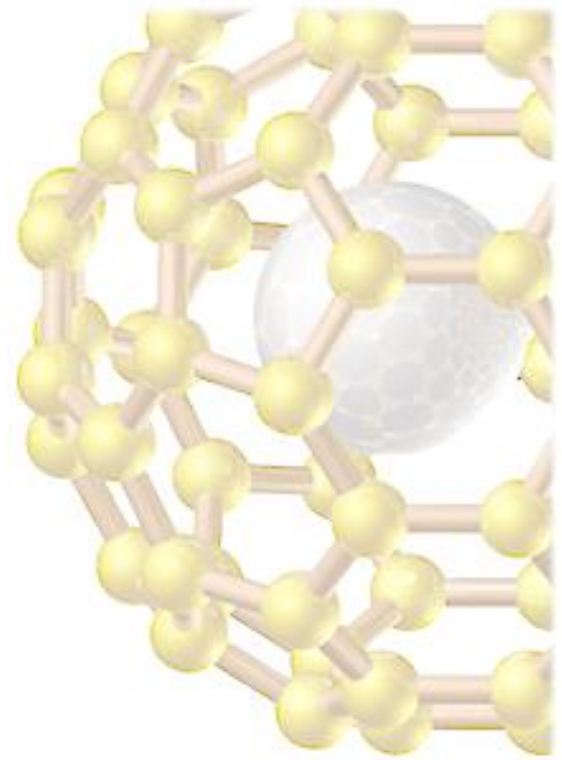
label: triple point

critical point

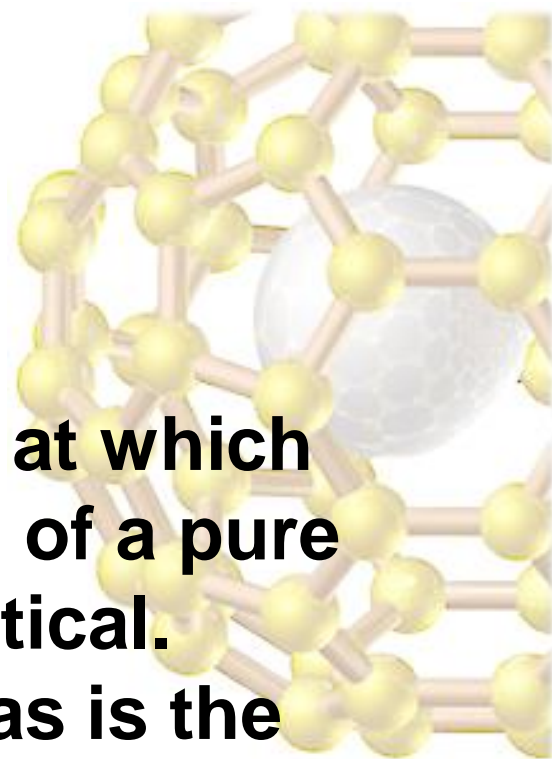
melting point

boiling point

sublimation point

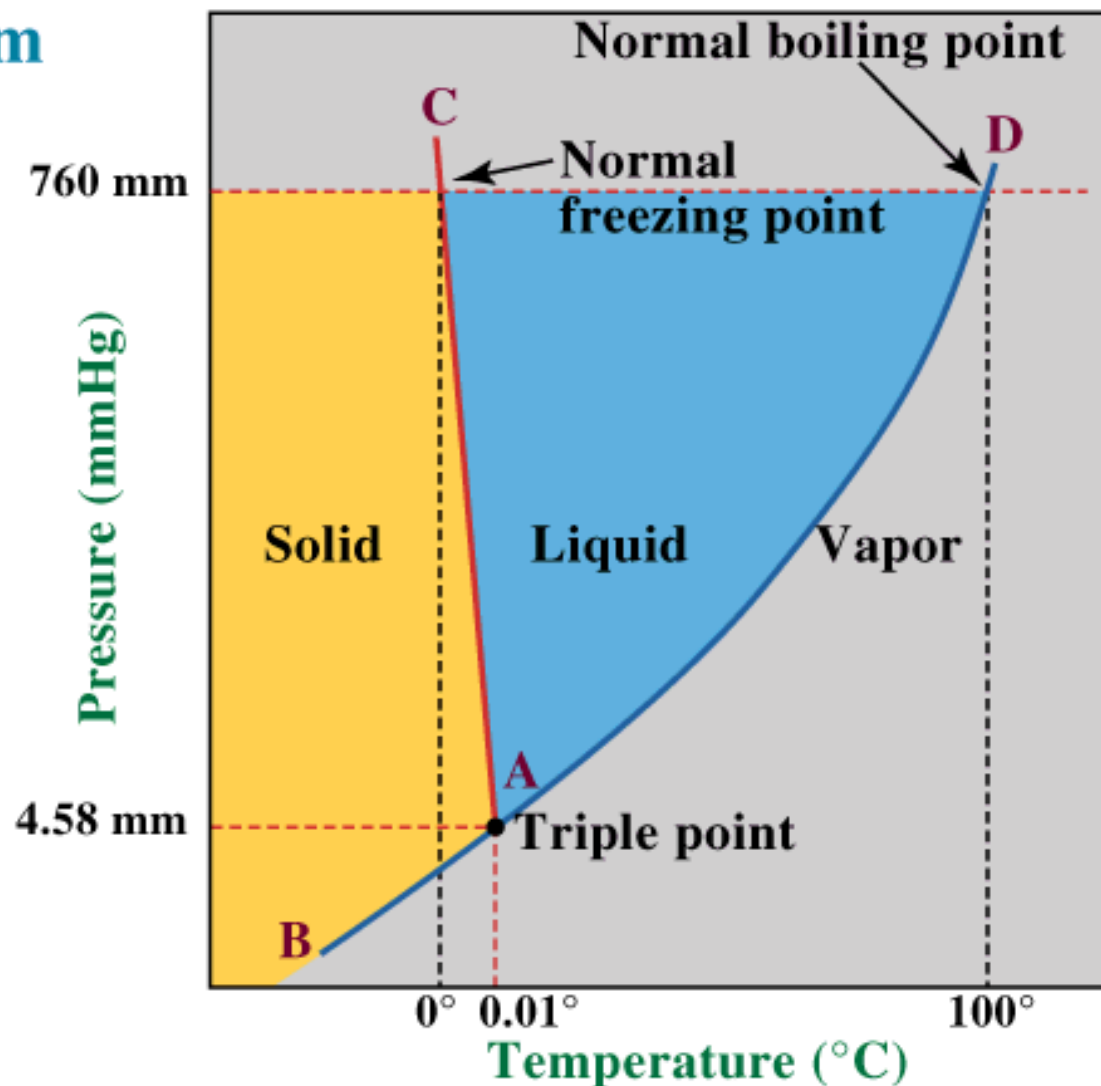


Critical Point



- **The temperature and pressure at which the liquid and gaseous phases of a pure stable substance become identical.**
- **The critical temperature of a gas is the maximum temperature at which the gas can be liquefied; the critical pressure is the pressure necessary to liquefy the gas at the critical temperature.**

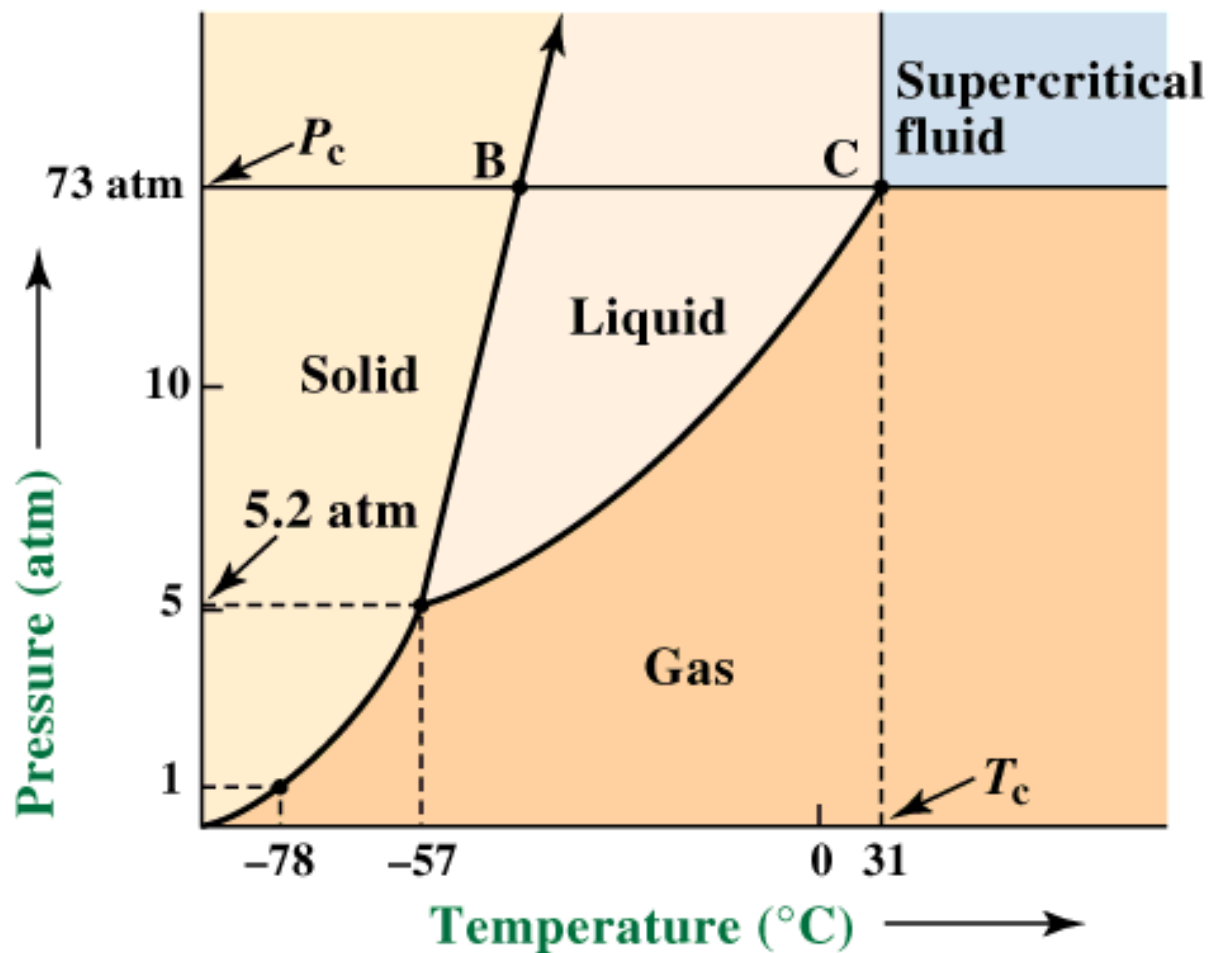
Phase diagram for water



Harcourt Brace & Company items and derived items copyright ©1998 by Harcourt Brace & Company

MR15_09.PIC

Phase diagram for carbon dioxide



Harcourt Brace & Company items and derived items copyright ©1998 by Harcourt Brace & Company

MR15_11.PIC



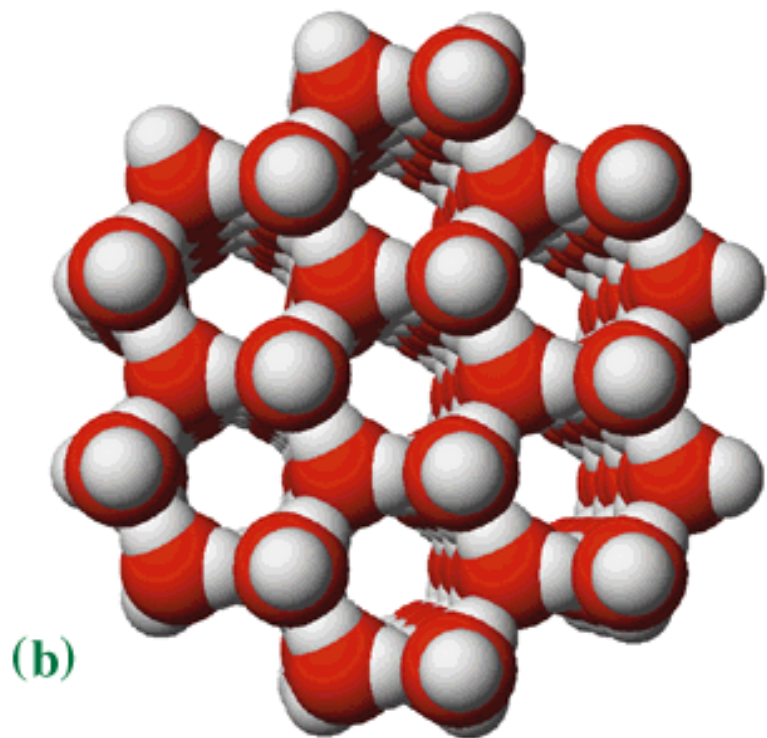
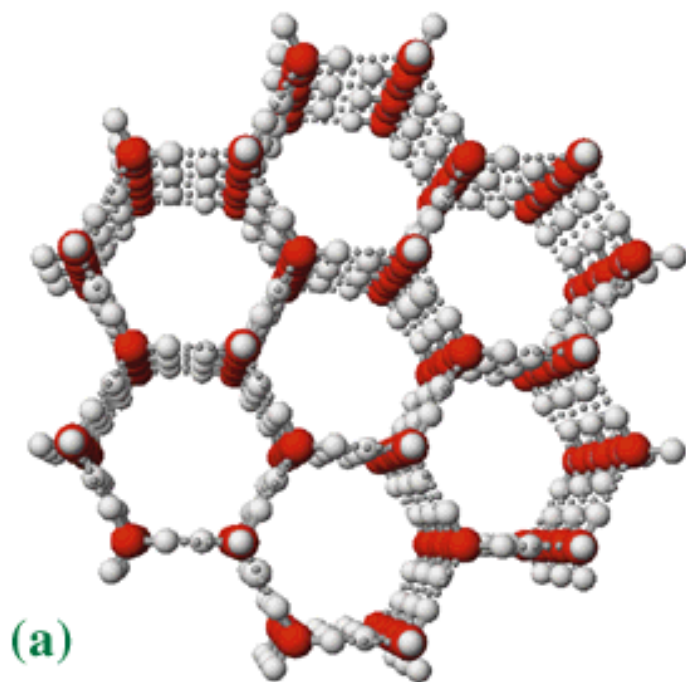
Unusual properties of water

Property	Comparison with Other Substances	Importance in Physical and Biological Environment
Specific heat capacity (4.18 J/g·K)	Highest of all liquids and solids except NH ₃	Moderates temperature in the environment and in organisms; climate affected by movement of water (e.g., Gulf Stream)
Heat of fusion (333 J/g)	Highest of all molecular solids except NH ₃	Freezing water releases large quantity of thermal energy; used to save crops from freezing by spraying them with liquid water
Heat of vaporization (2250 J/g)	Highest of all molecular substances	Condensation of water vapor in clouds releases large quantities of thermal energy, fueling storms
Surface tension (7.3×10^{-2} J/m ²)	Highest of all molecular liquids	Contributes to capillary action in plants; causes formation of spherical droplets; supports insects on water surfaces
Thermal conductivity (0.6 J/s·m·K)	Highest of all molecular liquids	Provides for transfer of thermal energy within organisms; rapidly cools organisms immersed in cold water, causing hypothermia

Harcourt Brace & Company items and derived items copyright ©1998 by Harcourt Brace & Company

MR15TD4.PIC

Open-cage structure of ice



Harcourt Brace & Company items and derived items copyright ©1998 by Harcourt Brace & Company

MR15U11.PIC