

## CÂN BẰNG HÓA HỌC

- Nhiều phản ứng không trọn vẹn, ngừng lại mặc dù còn tác chất. Đó là những phản ứng cân bằng.
- Trong trường hợp này, nhiệt động hóa học đóng vai trò quan trọng trong việc dự đoán và thay đổi mức cân bằng sao cho thuận lợi nhất.
- Trong các hệ đẳng nhiệt, đẳng áp, quá trình tự xảy ra sẽ làm thay đổi thành phần của hỗn hợp phản ứng và khi phản ứng đạt cân bằng thì tỷ lệ thành phần này sẽ đạt đến 1 giá trị không đổi, được đặc trưng bởi hằng số cân bằng  $K_{cb}$ .
- Như vậy, ở 1 nhiệt độ nhất định, dù phản ứng xảy ra theo chiều nào cũng làm cho tỷ lệ áp suất (hoặc tỷ lệ nồng độ) của các tác chất thay đổi để đạt được giá trị xác định của hằng số cân bằng.

## I. Biểu thức cân bằng hóa học

### 1. Phản ứng đơn giản $A \leftrightarrow B$

- Xét phản ứng đồng phân hóa alcol trans và cis:  $A \leftrightarrow B$
- Giả sử có một lượng nhỏ dξ của A biến thành B, ta có:  
 $dn_A = -d\xi$  ;  $dn_B = d\xi$   
 Với ξ là mức độ phản ứng
- Năng lượng Gibbs được định nghĩa là độ dốc của đường G theo ξ.

$$\Delta G = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P, T}$$

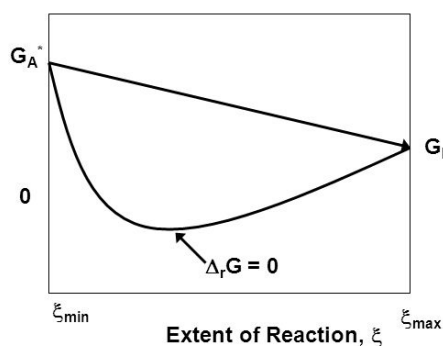
- Mà  $dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi = (\mu_B - \mu_A) d\xi$
- Nên ta có:

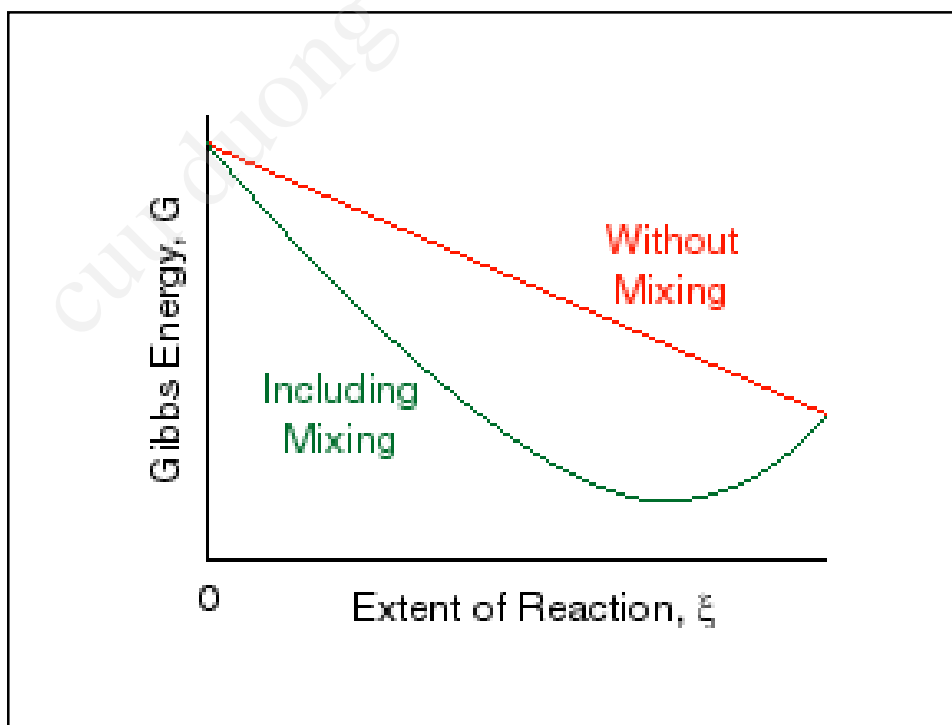
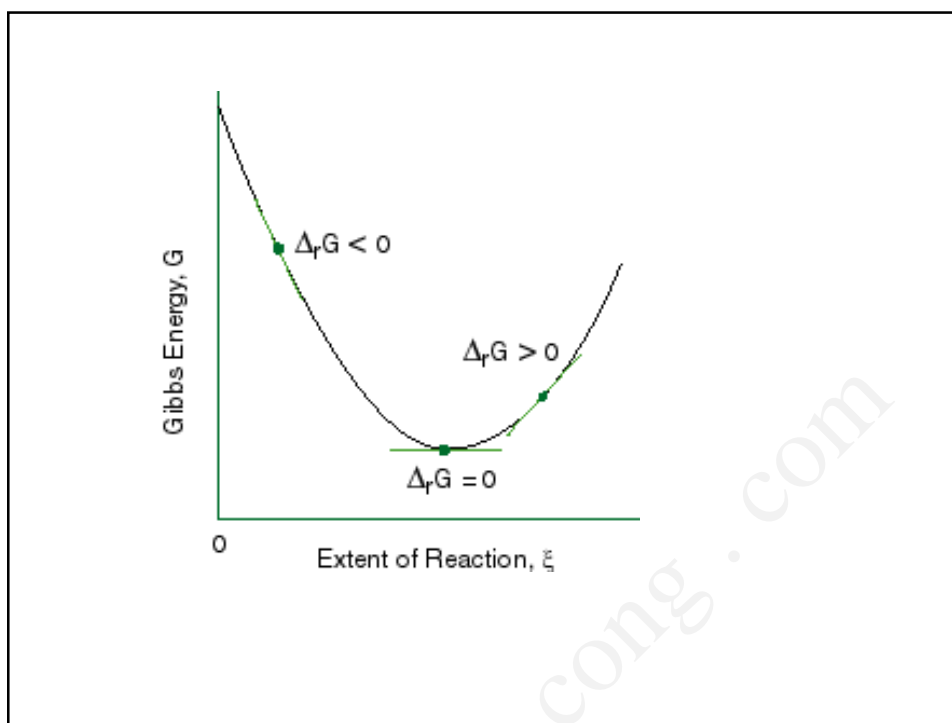
$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P, T} = \Delta G = \mu_B - \mu_A$$

## I. Biểu thức cân bằng hóa học

### 1. Phản ứng đơn giản $A \leftrightarrow B$

- Phản ứng xảy ra theo chiều làm giảm năng lượng tự do.
- Khi  $\mu_B - \mu_A = 0$ ,  $\Delta G = 0$ , phản ứng đạt mức cân bằng.
- Phản ứng thuận xảy ra tự nhiên khi  $\Delta G < 0$  (tức  $\mu_B < \mu_A$ )
- Phản ứng nghịch xảy ra tự nhiên khi  $\Delta G > 0$  (tức  $\mu_B > \mu_A$ )
- $\mu_B$  và  $\mu_A$  tùy thuộc điều kiện thí nghiệm và nồng độ hóa chất hiện diện A và B.





## I. Biểu thức cân bằng hóa học

### 1. Phản ứng đơn giản $A \leftrightarrow B$

- Giả sử A và B là khí lý tưởng:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln p_A$$

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln p_B$$

- Ở mức cân bằng  $\mu_A = \mu_B$ , suy ra:

$$\Delta G = \mu_B^\circ - \mu_A^\circ = RT \ln \left( \frac{p_A}{p_B} \right)_{cb}$$

$$\ln \left( \frac{p_A}{p_B} \right)_{cb} = - \frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

$$\left( \frac{p_A}{p_B} \right)_{cb} = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = K_p$$

- $K_p$  là hằng số cân bằng chỉ tùy thuộc nhiệt độ T.

## I. Biểu thức cân bằng hóa học

### 2. Phản ứng tổng quát $mA + nB \leftrightarrow pC + qD$

- Tương tự:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D$$

$$dG = \mu_A (-m d\xi) + \mu_B (-n d\xi) + \mu_C (p d\xi) + \mu_D (q d\xi)$$

$$dG = (p\mu_C + q\mu_D - m\mu_A - n\mu_B) d\xi$$

$$\Delta G = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P, T} = \Delta G = p\mu_C + q\mu_D - m\mu_A - n\mu_B = \sum v_i \mu_i$$

- Điều kiện cân bằng:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P, T} = 0 \quad \rightarrow \quad \sum v_i \mu_i = 0$$

## I. Biểu thức cân bằng hóa học

### 2. Phản ứng tổng quát $mA + nB \leftrightarrow pC + qD$

- Giả sử A, B, C, D là khí lý tưởng.
- Điều kiện cân bằng là:

$$\sum v_i [\mu_i^\circ + RT \ln(p_i)_{cb}] = 0$$

$$\sum v_i \mu_i^\circ = -\sum v_i RT \ln(p_i)_{cb} = -RT \ln \pi (p_i)_{cb}^{v_i}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \sum \ln (p_i)_{cb}^{v_i} = -RT \ln \pi (p_i)_{cb}^{v_i}$$

- Đặt  $K_p = \pi (p_i)_{cb}^{v_i} = \left[ \frac{(P_c)^p (P_D)^q}{(P_A)^m (P_B)^n} \right]_{cb}$
- Ta có :

$$\Delta G^\circ = \sum v_i \mu_i^\circ = -RT \ln K_p$$

$$K_p = \pi (p_i)_{cb}^{v_i}$$

## I. Biểu thức cân bằng hóa học

### 3. Phản ứng của khí thật

- Thay  $p_i$  bằng  $f_i$  ta có:

$$K_f = \pi (f_i)_{cb}^{v_i}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_f$$

- Vì  $f_i = \gamma_i \cdot p_i$  nên có thể viết:

$$K_f = \pi (f_i)_{cb}^{v_i} = \pi (p_i)_{cb}^{v_i} \pi (\gamma_i)_{cb}^{v_i}$$

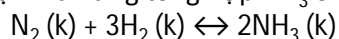
$$K_f = K_p K_\gamma$$

- $K_f$  tùy thuộc nhiệt độ. Nếu áp suất không quá lớn, thí nghiệm cho thấy  $K_f$  xem như không tùy thuộc áp suất.

## I. Biểu thức cân bằng hóa học

### 3. Phản ứng của khí thật

- Ví dụ: Phản ứng tổng hợp  $\text{NH}_3$  ở  $450^\circ\text{C}$  và áp suất lớn:



$$\text{Với } [\text{H}_2]/[\text{N}_2] = 3$$

- Bảng trị số  $K_p$ ,  $K_\gamma$  và  $K_f$  theo áp suất:

P tổng quát	% $\text{NH}_3$ ở CB	$K_p \times 10^3$	$K_\gamma$	$K_f \times 10^3$
10	2,04	6,59	0,995	6,55
30	5,80	6,76	0,975	6,59
50	9,17	6,90	0,945	6,50
100	16,36	7,25	0,880	6,36
300	35,5	8,84	0,688	6,08
600	53,6	12,94	0,497	6,42

## I. Biểu thức cân bằng hóa học

### 4. Phản ứng tổng quát trong dung dịch

- Tương tự, ta có dung dịch:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i$$

- Suy ra:

$$\Delta G^\circ = \sum \nu_i \mu_i^* = -RT \ln K_a$$

- Với

$$K_a = \pi (a_i)_{cb}^{\nu_i} = \left[ \frac{(a_c)^p (a_d)^q}{(a_A)^m (a_B)^n} \right]_{cb}$$

- Với  $a_i = x_i \gamma_i$ , ta cũng có thể viết:

$$K_a = \pi (a_i)_{cb}^{\nu_i} = \pi (x_i)_{cb}^{\nu_i} \pi (\gamma_i)^{\nu_i}$$

$$K_a = K_x K_\gamma$$

## I. Biểu thức cân bằng hóa học

### 5. Hệ thức giữa $K_p$ , $K_C$ , $K_x$ cho khí lý tưởng

- Với

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} = C_i RT$$

- Suy ra:

$$K_p = \pi (p_i)_{cb}^{v_i} = \pi (C_i)_{cb}^{v_i} \pi (RT)^{v_i}$$

$$K_p = \pi (C_i)_{cb}^{v_i} (RT)^{\sum v_i}$$

$$K_p = \pi (C_i)_{cb}^{v_i} (RT)^{\Delta v}$$

- Hay  $K_p = K_C (RT)^{\Delta v}$

- Ngoài ra với  $p_i = x_i p_i$ , ta cũng có thể viết:

$$K_a = \pi (p_i)_{cb}^{v_i} = \pi (x_i)_{cb}^{v_i} (p)^{\sum v_i} = K_x (p)^{\Delta v}$$

## I. Biểu thức cân bằng hóa học

### 6. Cân bằng dị thể có chất rắn

- VD:  $\text{CaCO}_3 (r) \leftrightarrow \text{CaO} (r) + \text{CO}_2 (k)$

- Điều kiện cân bằng:

$$\sum v_i \mu_i = 0$$

- Tức:  $(\mu_{\text{CaO}} + \mu_{\text{CO}_2} - \mu_{\text{CaCO}_3})_{cb} = 0$

- Mà  $\mu_{\text{CaO}} = \mu_{\text{CaO}(r)}^*$ ,  $\mu_{\text{CaCO}_3(r)}^*$

$$\mu_{\text{CO}_2} = \mu_{\text{CO}_2}^* + RT \ln p_{\text{CO}_2}$$

- Đặt  $\Delta G = \mu_{\text{CO}_2}^* + \mu_{\text{CaO}(r)}^* - \mu_{\text{CaCO}_3(r)}^*$

- Suy ra:

$$\Delta G^\circ + RT \ln p_{\text{CO}_2} = 0$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln p_{\text{CO}_2} \rightarrow K_p = p_{\text{CO}_2}$$

## II. Biến đổi hằng số cân bằng theo nhiệt độ T

### \*Phương trình Van't Hoff:

- Từ hệ thức Gibbs-Helmholtz ta có:

$$\frac{d(\Delta G^\circ / T)}{dT} = - \frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

- Kết hợp với phương trình vi phân của  $\ln K$  theo T ta được:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad \text{Hệ thức Van't Hoff}$$

- Hay  $\ln K = \int \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT + C$

## II. Biến đổi hằng số cân bằng theo nhiệt độ T

- Nếu  $\Delta H^\circ$  không phụ thuộc nhiệt độ T trong khoảng nhiệt độ khảo sát, ta có:

$$\ln K = - \frac{\Delta H^\circ}{RT} + C'$$

- Biết K ở nhiều nhiệt độ, ta có thể xác định  $\Delta H^\circ$  bằng cách vẽ  $\ln K$  theo  $1/T$ , hệ số góc của đường thẳng  $a = - \Delta H^\circ / R$



- Trong 1 phản ứng cân bằng xảy ra với sự trao đổi nhiệt, khi nhiệt độ tăng, mức cân bằng sẽ dời theo chiều thu nhiệt.
- Nếu  $\Delta H^\circ = 0$  phản ứng vô nhiệt, K không tùy thuộc nhiệt độ.

### III. Biến đổi hằng số cân bằng theo áp suất P

- Hằng số cân bằng phụ thuộc vào giá trị của  $\Delta G^\circ$ . Giá trị này là xác định tại áp suất chuẩn. Do đó,  $\Delta G^\circ$  và K không phụ thuộc vào áp suất:

$$\left(\frac{\partial K}{\partial p}\right)_T = 0$$

- Lưu ý:
  - Áp suất không ảnh hưởng đến K, nhưng có ảnh hưởng đến mức cân bằng.
  - Mức cân bằng sẽ dời theo chiều làm giảm tổng số phân tử khí của hệ thống khi áp suất p tăng.

#### IV. Sự phân phối dung chất trong hai chất lỏng không hòa tan vào nhau

- Xem một lượng nhỏ dung chất hòa tan trong hỗn hợp hai dung môi  $\alpha$  và  $\beta$  không hòa tan vào nhau để tạo thành hai lớp dung dịch lỏng. Ở trạng thái cân bằng:  $\mu_A = \mu_B$

- Suy ra :

$$\mu_{\alpha}^{\circ} + RT \ln x_{\alpha} = \mu_{\beta}^{\circ} + RT \ln x_{\beta}$$

- $x_{\alpha}$  và  $x_{\beta}$  là phân mol của dung chất trong hai dung môi  $\alpha$  và  $\beta$

$$\ln\left(\frac{x_{\beta}}{x_{\alpha}}\right) = \frac{\mu_{\alpha}^{\circ} - \mu_{\beta}^{\circ}}{RT}$$

$$\frac{x_{\beta}}{x_{\alpha}} = K \text{ với } K = e^{\frac{\mu_{\alpha}^{\circ} - \mu_{\beta}^{\circ}}{RT}}$$

- K là hằng số chỉ tùy thuộc nhiệt độ, gọi là hằng số phân bố.