

Chương 3

CÂN BẰNG HÓA HỌC

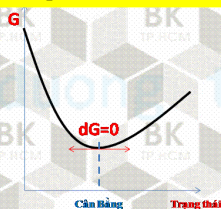
Nội dung

1. Khái quát chung
2. CBHH trong các hệ khác nhau
3. Các yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng hóa học
4. Định lý nhiệt NERNST
5. Các phương pháp xác định HSCB
6. CBHH trong hệ thực (TỰ ĐỌC)

1. Khái quát chung

Trạng thái cân bằng

- Hệ đẳng nhiệt, đẳng áp
quá trình tự xảy kèm theo
sự giảm G đến giá trị cực
tiểu \rightarrow đạt trạng thái cân
bằng.

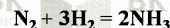


1. Khái quát chung

Hằng số cân bằng

- Phản ứng hóa học:** khi đạt cân bằng thì tỉ lệ thành phần đạt giá trị không đổi, được đặc trưng bởi hằng số cân bằng (HSCB) K_{cb}

- Ví dụ HSCB:**



HSCB theo áp suất:

$$K_P = \left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3} \right)_{cb} = 6,31 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-2}$$

HSCB theo nồng độ:

$$K_P = \left(\frac{C_{NH_3}^2}{C_{N_2} \cdot C_{H_2}^3} \right)_{cb} = 3,77 \cdot 10^{-2} (\text{mol/l})^{-2}$$

1. Khái quát chung

Hằng số cân bằng

- Xét phản ứng pha khí: $aA + bB = dD$
Theo tính chất của đại lượng thế đẳng áp mol riêng phần μ , áp dụng đối với PƯHH:

$$\Delta G_T = d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B$$

Do: $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln P_i$

$$\Delta G_T = (d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0) + RT \ln \left(\frac{P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right)$$

1. Khái quát chung

Hằng số cân bằng

$$\Delta G_T = (d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0) + RT \ln \left(\frac{P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right)$$

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \Pi_P \quad (\text{PT đẳng nhiệt Van't Hoff})$$

ΔG_T^0 : **Biến thiên thế đẳng áp chuẩn** của phản ứng, chỉ phụ thuộc NHIỆT ĐỘ (= ΔG_T khi $\Pi_P = 1$)

- Khi cân bằng ($\Delta G_T = 0$): $\Delta G_T^0 = -RT \ln(\Pi_P)_{cb}$

1. Khái quát chung

Hằng số cân bằng

- Hằng số cân bằng:

$$K_p = (\Pi_p)_{cb} = \left(\frac{P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right)_{cb} \rightarrow \Delta G_T^0 = -RT \ln K_p$$

- Do: ΔG_T^0 chỉ phụ thuộc nhiệt độ $\rightarrow K_p$ chỉ phụ thuộc nhiệt độ.
- PT đẳng nhiệt Van't Hoff:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \Pi_p \rightarrow \Delta G_T = RT \ln \frac{\Pi_p}{K_p}$$

1. Khái quát chung

Hằng số cân bằng

- Xét chiều dựa trên HSCB: $\Delta G_T = RT \ln \frac{\Pi_p}{K_p}$

Hệ đẳng nhiệt, đẳng áp

Nếu $K_p > \Pi_p$	$\Delta G_T < 0$	Phản ứng theo chiều thuận
Nếu $K_p < \Pi_p$	$\Delta G_T > 0$	Phản ứng theo chiều nghịch
Nếu $K_p = \Pi_p$	$\Delta G_T = 0$	Phản ứng đạt cân bằng

1. Khái quát chung

Các loại HSCB

- Phản ứng:



- HSCB theo áp suất phân:

$$K_p = \left(\frac{P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right)_{cb}$$

- HSCB theo nồng độ mol/l:

$$K_c = \left(\frac{C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \right)_{cb}$$

- HSCB theo phân mol:

$$K_x = \left(\frac{x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} \right)_{cb}$$

- HSCB theo số mol:

$$K_n = \left(\frac{n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} \right)_{cb}$$

1. Khái quát chung

Các loại HSCB

- Phản ứng:



- Quan hệ:

$$K_p = \left(\frac{P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right)_{cb}$$

$$K_c = \left(\frac{C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \right)_{cb}$$

$$K_x = \left(\frac{x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} \right)_{cb}$$

$$K_n = \left(\frac{n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} \right)_{cb}$$

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = K_x \cdot P^{\Delta n} = K_n \cdot \left(\frac{P}{\sum n_i} \right)^{\Delta n}$$

$$(\Delta n = d - a - b) \quad (P: \text{Áp suất tổng})$$

1. Khái quát chung

Các loại HSCB

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = K_x \cdot P^{\Delta n} = K_n \cdot \left(\frac{P}{\sum n_i} \right)^{\Delta n}$$

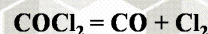
Do K_p là hằng số chỉ phụ thuộc Nhiệt Độ nên:

- K_c chỉ phụ thuộc Nhiệt Độ
- K_x chỉ phụ thuộc Nhiệt Độ và Áp Suất
- K_n chỉ phụ thuộc Nhiệt Độ, Áp Suất, Tổng Số mol khí ở CB
- Nếu $\Delta n = 0$ thì $K_p = K_c = K_x = K_n$

1. Khái quát chung

Ví dụ

- a. Xác định K_p , K_c của phản ứng phân ly fotgen ở 400°C , 1 atm:



Biết 0,1 mol fotgen chiếm thể tích 6,73lit.

- b. Hỗn hợp sau sẽ phản ứng theo chiều nào:

1/ 0,5 mol COCl_2 ; 0,3 mol CO; và 0,2 mol Cl_2

2/ 0,8 mol COCl_2 ; 0,1 mol CO; và 0,1 mol Cl_2

1. Khái quát chung

Ví dụ

• Giải:



Ban đầu 0,1 mol 0 0

Phản ứng y mol y y

Cân bằng (0,1-y) mol y y

$$\Sigma n_i = 0,1 + y \text{ (mol)}$$

1. Khái quát chung

Ví dụ

• Giải (tt):

– Áp dụng PT khí lý tưởng: $\Sigma n_i = 0,1 + y = PV/(RT)$
 $\rightarrow y = 0,022 \text{ mol}$

$$K_p = K_n \left(\frac{P}{\Sigma n_i} \right)^{\Delta n} = \left(\frac{n_{\text{CO}} \cdot n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{COCl}_2}} \right) \left(\frac{P}{\Sigma n_i} \right)^{\Delta n}$$

$$K_p = \left(\frac{n_{\text{CO}} \cdot n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{COCl}_2}} \right) \left(\frac{P}{\Sigma n_i} \right)^{\Delta n} = \left(\frac{y^2}{0,1 - y} \right) \left(\frac{1}{0,1 + y} \right)^1 = 0,0509 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{0,0509}{0,082 \cdot 673} = 9,23 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

1. Khái quát chung

Ví dụ

• Giải (tt):

b. Xét chiều của phản ứng bằng cách so sánh K_p và Π_p

$$\Pi_p = \Pi_n \left(\frac{P}{\Sigma n_i} \right)^{\Delta n} = \left(\frac{n_{\text{CO}} \cdot n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{COCl}_2}} \right) \left(\frac{P}{\Sigma n_i} \right)^{\Delta n}$$

Hỗn hợp 1: 0,5 mol COCl_2 ; 0,3 mol CO ; và 0,2 mol Cl_2

$$\Pi_p = \left(\frac{0,3 \cdot 0,2}{0,5} \right) \left(\frac{1}{1} \right)^1 = 0,12 > 0,0509 = K_p \rightarrow \text{Phản ứng xảy ra theo chiều nghịch}$$

1. Khái quát chung

Ví dụ

• Giải (tt):

b. Xét chiều của phản ứng bằng cách so sánh K_p và Π_p

$$\Pi_p = \Pi_n \left(\frac{P}{\Sigma n_i} \right)^{\Delta n} = \left(\frac{n_{\text{CO}} \cdot n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{COCl}_2}} \right) \left(\frac{P}{\Sigma n_i} \right)^{\Delta n}$$

Hỗn hợp 2: 0,8 mol COCl_2 ; 0,1 mol CO ; và 0,1 mol Cl_2

$$\Pi_p = \left(\frac{0,1 \cdot 0,1}{0,8} \right) \left(\frac{1}{1} \right)^1 = 0,0125 < 0,0509 = K_p \rightarrow \text{Phản ứng xảy ra theo chiều thuận}$$

1. Khái quát chung

Nhận xét về HSCB

- Một phản ứng có thể tiến hành theo chiều THUẬN hoặc NGHỊCH tùy sự khác biệt hỗn hợp đầu và hỗn hợp cân bằng.
- Mọi phản ứng đều là THUẬN NGHỊCH, phản ứng được xem là hoàn toàn khi HSCB của nó rất lớn \rightarrow hàm lượng chất đầu không đáng kể trong hỗn hợp cân bằng.
- Một phản ứng có thể tiến hành đến hoàn toàn nếu một sản phẩm được tách ra khỏi hỗn hợp cân bằng (đang tủa, bay hơi, điện ly yếu).

2. CBHH trong các hệ khác nhau

CBHH trong dung dịch lý tưởng

- Hóa thế cho các dung dịch lý tưởng:

$$\mu_i = \mu_i^*(T) + RT \ln x_i$$

$$\Delta G_T = \Delta G_T^* + RT \ln \Pi_x \quad \text{với} \quad \Delta G_T^* = -RT \ln K_x$$

- ΔG_T^* , K_x : chỉ phụ thuộc nhiệt độ

2. CBHH trong các hệ khác nhau

CBHH trong dung dịch lý tưởng

- Trong dung dịch còn dùng K_C , K_n :

$$K_n = K_x (\sum n_i)_{cb}^{\Delta n} = K_C \cdot V^{\Delta n}$$

Với:

$$\Delta n = \sum (\text{hệ số cuối}) - \sum (\text{hệ số đầu})$$

$$C_i = n_i / V$$

$$x_i = n_i / \sum n_i$$

- Khi $\Delta n = 0$: $K_n = K_x = K_C$

2. CBHH trong các hệ khác nhau

CBHH trong dung dịch lý tưởng

- Ví dụ: $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

– Ban đầu:	1 mol	1 mol	0 mol	0 mol
– Cân bằng:	2/3 mol	2/3 mol	1/3 mol	1/3 mol

- Xác định HSCB
- Tính % este bị thủy phân khi ban đầu $n_{\text{H}_2\text{O}} = 10 n_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}$
- Tính $n_{\text{H}_2\text{O}} / n_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}$ để khi cân bằng 99% este bị thủy phân.

2. CBHH trong các hệ khác nhau

CBHH trong dung dịch lý tưởng

- Giải:**

$$\text{a. } K_n = K_x = K_C = 0,25 \rightarrow K_n = \frac{y^2}{(1-y)(n-y)} = 0,25$$

- Hỗn hợp đầu có 1 mol este, n mol H_2O :

$$3y^2 + (n+1)y - n = 0$$

với $n=10 \rightarrow y = 0,759 \rightarrow 75,9\%$ este bị thủy phân.

$$\text{c. } y=0,99 \rightarrow n=393$$

2. CBHH trong các hệ khác nhau

CBHH trong hệ dị thể

- Biểu diễn HSCB:

$$\text{– Hóa thể trong pha khí: } \mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln P_i$$

$$\text{– Hóa thể trong pha lỏng, rắn: } \mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln x_i$$

$$\rightarrow \text{HSCB: } K_{P,x} = (P_{P,x})_{cb}$$

- Ví dụ: $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{r}) + 3\text{CO}(\text{k}) = 2\text{Fe}(\text{r}) + 3\text{CO}_2(\text{k})$

$$K_{P,x} = \left(\frac{x_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^2 P_{\text{CO}_2}^3}{x_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^2 P_{\text{CO}}^3} \right)_{cb}$$

2. CBHH trong các hệ khác nhau

CBHH trong hệ dị thể

- Nếu các chất trong pha lỏng, rắn không hòa tan vào nhau (không tạo thành dung dịch) thì $x_i = 1 \rightarrow$ giá trị của chúng không ảnh hưởng đến HSCB: $K_{P,x} = (P_{P,x})_{cb}$

- Ví dụ: $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{r}) + 3\text{CO}(\text{k}) = 2\text{Fe}(\text{r}) + 3\text{CO}_2(\text{k})$

$$K_{P,x} = \left(\frac{x_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^2 P_{\text{CO}_2}^3}{x_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^2 P_{\text{CO}}^3} \right)_{cb} \rightarrow K_P = \left(\frac{P_{\text{CO}_2}^3}{P_{\text{CO}}^3} \right)_{cb}$$

2. CBHH trong các hệ khác nhau

CBHH trong hệ dị thể

- Ví dụ: $\text{CaCO}_3(\text{r}) = \text{CaO}(\text{r}) + \text{CO}_2(\text{k})$

- HSCB: $K_P = (P_{\text{CO}_2})_{cb} \rightarrow$ chỉ phụ thuộc nhiệt độ.

- Khi nhiệt độ tăng, $(P_{\text{CO}_2})_{cb}$ tăng.

- Khi $(P_{\text{CO}_2})_{cb} = (P_{\text{CO}_2})_{\text{khí quyển}} \rightarrow$ **Nhiệt độ Phân Ly** (với CaCO_3 $T_{pl} = 512^\circ\text{C}$)

- Khi $(P_{\text{CO}_2})_{cb} = 1 \text{ atm} \rightarrow$ **Nhiệt độ Phân Hủy** (với CaCO_3 $T_{ph} = 880^\circ\text{C}$)

2. CBHH trong các hệ khác nhau

CBHH trong hệ dị thể

- **Áp suất phân ly:** là áp suất hơi do sự phân ly của một chất tạo thành, là đặc trưng cho chất đó ở mỗi nhiệt độ.
- Các muối ngậm nước (ví dụ: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) sẽ phân ly các nước khác nhau tùy theo độ ẩm của không khí.

3. Các yếu tố ảnh hưởng đến CBHH

Ảnh hưởng của Nhiệt Độ đến HSCB

- PT Gibbs-Helmholtz: $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$
- PT đẳng nhiệt Van't Hoff: $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p$
- $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{-RT \ln K_p}{T} \right)_p = -\frac{\Delta H^0}{T^2} \rightarrow \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$ (PT đẳng áp Van't Hoff)
- Do ảnh hưởng của áp suất đến ΔH và K_p là không đáng kể nên:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \int \ln K_p = \int \frac{\Delta H}{RT^2} dT + I$$

3. Các yếu tố ảnh hưởng đến CBHH

Ảnh hưởng của Nhiệt Độ đến HSCB

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

- Với phản ứng thu nhiệt: $\Delta H > 0$ nên $\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$

T tăng → K_p tăng → Phản ứng chuyển dịch theo chiều THUẬN (chiều thu nhiệt) (NL Le Chatelier)

- Với phản ứng tỏa nhiệt: $\Delta H < 0$ nên

T tăng → K_p giảm → Phản ứng chuyển dịch theo chiều NGHỊCH (chiều thu nhiệt) (NL Le Chatelier)

3. Các yếu tố ảnh hưởng đến CBHH

Ảnh hưởng của Nhiệt Độ đến HSCB

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

- Trong khoảng nhiệt độ tương đối hẹp: ΔH không phụ thuộc Nhiệt Độ:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + I$$

Do:

$$-RT \ln K_p = \Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \rightarrow \ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

Xem $\Delta H^0 \approx \Delta H$: $\rightarrow I = \Delta S^0/R \rightarrow K_p = \exp \left(\frac{\Delta S^0}{R} \right) \cdot \exp \left(-\frac{\Delta H}{RT} \right)$

- Áp dụng cho 2 nhiệt độ:

$$\ln \frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

3. Các yếu tố ảnh hưởng đến CBHH

Ảnh hưởng của Nhiệt Độ đến HSCB

- Áp dụng thể đẳng áp rút gọn:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_0^0 - T \Delta g_{pu} \rightarrow \ln K_p = \frac{1}{R} \left(-\frac{\Delta H_0^0}{T} + \Delta g_{pu} \right)$$

3. Các yếu tố ảnh hưởng đến CBHH

Ảnh hưởng của Nhiệt Độ đến HSCB

- **Ví dụ:** $\text{C (r)} + \text{CO}_2 \text{ (k)} = 2\text{CO (k)}$

– Biết $K_{p(1000K)} = 1,85 \text{ atm}$, $\Delta H_{\text{(trung bình)}} = 41130 \text{ cal}$, áp suất tổng $P = 1 \text{ atm}$

– Xác định thành phần pha khí cân bằng ở 1000K và 1200K

3. Các yếu tố ảnh hưởng đến CBHH

Ảnh hưởng của Nhiệt Độ đến HSCB

• Giải:

- Pha khí gồm CO và CO₂ nên:

Phần mol CO là x → Phần mol CO₂ là $(1-x)$

- HSCB:

$$K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = K_x \cdot P^{\Delta n} = \frac{x_{CO}^2 \cdot 1}{1-x} \cdot P$$

- Ở 1000 K: $K_{p,1000} = 1,85 \text{ atm} \rightarrow x = 0,72$

- Ở 1200 K:

$$\ln \frac{K_{p,1200}}{K_{p,1000}} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \rightarrow \ln \frac{K_{p,1200}}{K_{p,1000}} = -\frac{41.130}{1,987} \left(\frac{1}{1200} - \frac{1}{1000} \right)$$

$$K_{p,1200} = 58,28 \text{ atm} \rightarrow x = 0,98$$

3. Các yếu tố ảnh hưởng đến CBHH

Ảnh hưởng của Áp Suất Tổng

- Đối với hệ ngưng tụ (lỏng, rắn): ảnh hưởng không đáng kể

- Đối với hệ khí: khi nhiệt độ không đổi thì K_p không đổi, nhưng:

$$K_p = K_x \cdot P^{\Delta n}$$



3. Các yếu tố ảnh hưởng đến CBHH

Ảnh hưởng của Áp Suất Tổng

$$K_p = K_x \cdot P^{\Delta n}$$

- ✓ Nếu $\Delta n > 0$: Khi P tăng → K_x giảm → cân bằng chuyển dịch theo chiều NGHỊCH (giảm số mol)
- ✓ Nếu $\Delta n < 0$: Khi P tăng → K_x tăng → cân bằng chuyển dịch theo chiều THUẬN (giảm số mol)
- ✓ Nếu $\Delta n = 0$: $K_p = K_x$ → áp suất tổng không ảnh hưởng.

3. Các yếu tố ảnh hưởng đến CBHH

Ảnh hưởng của Chất Trơ

- Trong dung dịch: khi nhiệt độ không đổi

$$K_c = K_n \cdot V^{-\Delta n} = \text{const}$$

Khi THÊM chất trơ, hay dung môi → V tăng. Nên:

- Nếu $\Delta n > 0$: K_n tăng → cân bằng chuyển dịch theo chiều THUẬN (tăng số mol)
- Nếu $\Delta n < 0$: K_n giảm → cân bằng chuyển dịch theo chiều NGHỊCH (tăng số mol)
- Nếu $\Delta n = 0$: $K_c = K_x$ → chất trơ không ảnh hưởng

3. Các yếu tố ảnh hưởng đến CBHH

Ảnh hưởng của Chất Trơ

- Trong hệ khí: khi nhiệt độ không đổi:

$$K_p = K_n \left(\frac{P}{\sum n_i} \right)^{\Delta n} = \text{const} \rightarrow \frac{P}{(\sum n_i)_{cb}} = \frac{RT}{V}$$

KHÍ LÝ TƯỞNG: $PV = RT \cdot \sum (n_i)_{cb}$

$$K_p = K_n \left(\frac{RT}{V} \right)^{\Delta n} = \text{const}$$

3. Các yếu tố ảnh hưởng đến CBHH

Ảnh hưởng của Chất Trơ

$$K_p = K_n \left(\frac{RT}{V} \right)^{\Delta n} = \text{const}$$

Nếu THÊM chất trơ ở điều kiện áp suất không đổi → V tăng. Nên:

- Nếu $\Delta n > 0$: K_n tăng → cân bằng chuyển dịch theo chiều THUẬN (tăng số mol)
- Nếu $\Delta n < 0$: K_n giảm → cân bằng chuyển dịch theo chiều NGHỊCH (tăng số mol)
- Nếu $\Delta n = 0$: $K_p = K_n$ → chất trơ không ảnh hưởng

3. Các yếu tố ảnh hưởng đến CBHH

Ảnh hưởng của Chất Trơ

Ví dụ: $C(r) + CO_2(k) = 2CO(k)$

Biết $K_p(1000K) = 1,85$ atm. Xác định thành phần hỗn hợp cân bằng tại 1000 K, 0,1atm:

- CO_2 nguyên chất tác dụng với C dư.
- Hỗn hợp đẳng phân tử ($CO_2 + N_2$) tác dụng với C dư.

3. Các yếu tố ảnh hưởng đến CBHH

Ảnh hưởng của Chất Trơ

Giải: a. $C(r) + CO_2(k) = 2CO(k)$ ($\Delta n = 2 - 1 = 1$)

Ban đầu (mol) 1 0
Cân bằng (mol) 1-y 2y ($\Sigma n_i = 1-y+2y=1+y$)

$$K_p = K_c \left(\frac{P}{\Sigma n_i} \right)^{\Delta n} \Rightarrow 1,85 = \frac{(2y)^2}{1-y} \left(\frac{0,1}{1+y} \right)^1 \Rightarrow y = 0,906$$

Tỉ lệ mol ở cân bằng: $CO/CO_2 = 2y/(1-y) = 19,3$

3. Các yếu tố ảnh hưởng đến CBHH

Ảnh hưởng của Chất Trơ

Giải (tt): b. $C(r) + CO_2(k) = 2CO(k)$ ($\Delta n = 2 - 1 = 1$)

Ban đầu (mol) 1 0
Cân bằng (mol) 1-y 2y

$$\Sigma n_i = 1-y+2y+1=2+y$$

$$K_p = K_c \left(\frac{P}{\Sigma n_i} \right)^{\Delta n} \Rightarrow 1,85 = \frac{(2y)^2}{1-y} \left(\frac{0,1}{2+y} \right)^1 \Rightarrow y = 0,953$$

Tỉ lệ mol ở cân bằng: $CO/CO_2 = 2y/(1-y) = 40,6$

3. Các yếu tố ảnh hưởng đến CBHH

Ảnh hưởng của Thành Phần Hỗn Hợp Đầu

– Hiệu suất h%: phần phân tử sản phẩm trong hỗn hợp cân bằng

– Độ chuyển hóa α : của một chất đầu là tỉ lệ phần đã phản ứng của chất đầu đó so với lượng ban đầu.

3. Các yếu tố ảnh hưởng đến CBHH

Ảnh hưởng của Thành Phần Hỗn Hợp Đầu

– Ví dụ về h, α :

$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$
Hỗn hợp đầu: a b 0 (mol)
Hỗn hợp CB: a-y b-3y 2y (mol)

$$\text{Hiệu suất: } h\% = \frac{2y}{(a-y) + (b-3y) + 2y} 100\% = \frac{2y}{a+b-2y} 100\%$$

$$\text{Độ chuyển hóa: } \alpha_{N_2} = \frac{y}{a} \text{ và } \alpha_{H_2} = \frac{3y}{b}$$

3. Các yếu tố ảnh hưởng đến CBHH

Ảnh hưởng của Thành Phần Hỗn Hợp Đầu

✓ Hiệu suất sẽ cực đại khi Thành Phần Hỗn Hợp Đầu tỉ lệ với Hệ số phương trình phản ứng.

✓ Độ chuyển hóa của một chất sẽ tăng khi tăng thành phần các chất phản ứng khác trong hỗn hợp.

3. Các yếu tố ảnh hưởng đến CBHH

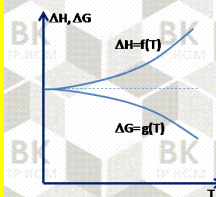
Ảnh hưởng của Thành Phần Hỗn Hợp Đầu

– *Ví dụ:* Phản ứng $\text{O}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NO}$
có $K_p = 1$ ở 1500K.

Hỗn hợp Đầu	h (%)	α_{O_2}	α_{N_2}
3 mol O_2 + 3 mol N_2	33,33	0,33	0,33
5 mol O_2 + 2 mol N_2	28,57	0,50	0,20
2 mol O_2 + 5 mol N_2	28,57	0,20	0,50

4. Định lý nhiệt NERNST

- *Định lý:* trong hệ ngưng tụ lý tưởng, cấu tạo từ những chất rắn nguyên chất, tinh thể hoàn chỉnh và không tạo dung dịch rắn thì đường biểu diễn $\Delta H=f(T)$ và $\Delta G=g(T)$ sẽ gặp nhau và có tiếp tuyến chung ở 0 K.



$$(\Delta G)_{T \rightarrow 0} = (\Delta H)_{T \rightarrow 0}$$

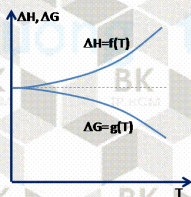
$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{T \rightarrow 0} = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_{T \rightarrow 0}$$

4. Định lý nhiệt NERNST

Hệ quả

- (i) Tiếp tuyến chung của 2 đường $\Delta H=f(T)$ và $\Delta G=g(T)$ song song với trục nhiệt độ.

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{T \rightarrow 0} = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_{T \rightarrow 0} = 0$$



4. Định lý nhiệt NERNST

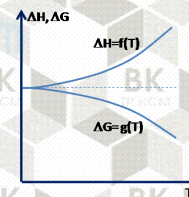
Hệ quả

- (ii) Entropy của các chất rắn nguyên chất, có cấu tạo tinh thể hoàn chỉnh, ở 0 K thì bằng nhau.

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S \quad \text{và} \quad \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = -\Delta C_P$$

$$(\Delta S)_{T \rightarrow 0} = (\Delta C_P)_{T \rightarrow 0} = 0$$

- (iii) Tiên đề Planck: tại $T = 0 \text{ K}$, $S = 0$



4. Định lý nhiệt NERNST

Áp dụng

- Xét hệ ngưng tụ (lỏng, rắn) gần 0 K:

$$\Delta C_P = 0 \quad \rightarrow \quad \Delta a_i = 0$$

$$\rightarrow \Delta H = \text{const}$$

4. Định lý nhiệt NERNST

Áp dụng

– *Đối với hệ khí:*

– PT Gibbs-Helmholtz: $\int d\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\int \frac{\Delta H}{T^2} dT + J$

$$J = -R \cdot \Delta j$$

Với j : hằng số hóa học thực (số tay HL)

$$\Delta j = \sum j_{\text{cuối}} - \sum j_{\text{đầu}}$$

– PT Van't Hoff:

$$\int \ln K_P = \int \frac{\Delta H}{RT^2} dT + I$$

Do: $I = -J/R \quad \rightarrow \quad I = \Delta j$

4. Định lý nhiệt NERNST

Áp dụng

– Công thức gần đúng NERNST:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H_{298}^0}{4,575T} + 1,75 \Delta n \lg T + \Delta i$$

Với i : hằng số hóa học qui ước (số tay HL)

$$\Delta i = \sum i_{\text{cuối}} - \sum i_{\text{đầu}}$$

5. Các phương pháp xác định HSCB

Phương pháp trực tiếp

Xác định áp suất phần (P_i) hay nồng độ (C_i) các chất ở trạng thái cân bằng.

– Yêu cầu:

- Xác định (P_i) hay (C_i) tại đúng trạng thái CB: có thể khảo sát 2 hướng THUẬN & NGHỊCH, nếu kết quả xấp xỉ nhau \rightarrow đạt cân bằng.
- Khi phân tích hỗn hợp cân bằng thì cân bằng không được phép chuyển dịch: làm lạnh đột ngột, dùng chất ức chế,...

5. Các phương pháp xác định HSCB

Phương pháp gián tiếp

- (i) Một số phản ứng khi xảy ra làm thay đổi một số tính chất hóa lý chung của hệ: áp suất, thể tích, khối lượng riêng, cường độ màu, độ dẫn điện, độ khúc xạ, ... \rightarrow có thể phân tích thành phần dựa vào các tính chất HL bên ngoài.

5. Các phương pháp xác định HSCB

Phương pháp gián tiếp

- (ii) Tính HSCB thông qua HSCB của các phản ứng khác có liên quan dựa vào số tay HL.

Ví dụ: (1) $C(r) + O_2 = CO_2$

(2) $2CO + O_2 = 2CO_2$

(3) $2C(r) + O_2 = 2CO$

Phản ứng (3) = 2* Phản ứng (1) – Phản ứng (2)

$$K_p(3) = K_p^2(1) \cdot K_p^{-1}(2)$$

5. Các phương pháp xác định HSCB

Phương pháp nhiệt động

– Dựa vào PT đẳng nhiệt Van't Hoff.

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p$$

– Tính ΔG_T^0 ở các nhiệt độ khác nhau dựa vào:

- PT Gibbs-Helmholtz:
$$\frac{\Delta G_{T_2}^0}{T_2} = \frac{\Delta G_{T_1}^0}{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\Delta H_T^0}{T^2} + \int_{T_1}^T \frac{\Delta C_p}{T^3} dT \right) dT$$
- PT Chomkin-Svartsman:
$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - T \sum \Delta a_i M_i$$
- Thể đẳng áp rút gọn:
$$\Delta G_T^0 = \Delta H_0^0 - T \Delta g_{pu}$$

5. Các phương pháp xác định HSCB

Phương pháp điện hóa

- Xác định HSCB dựa trên sức điện động của pin điện hóa

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

$$\ln K_p = \frac{nFE^0}{RT}$$

Với E^0 : sức điện động chuẩn của pin
 F : Hằng số Faraday
 n : số electron trao đổi trong phản ứng

6. Cân bằng hóa học trong hệ thực

Khí thực

các PT mô tả quan hệ giữa các đại lượng nhiệt động được thiết lập cho KHÍ LÝ TƯỜNG, dựa theo PT trạng thái :

$$PV = RT \quad (n=1 \text{ mol})$$

– Đối với hệ KHÍ THỰC, PT trạng thái thay đổi.

Ví dụ:

$$P = \frac{nRT}{V-nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \quad (\text{PT Van der Waals})$$

a, b: hằng số thực nghiệm

6. Cân bằng hóa học trong hệ thực

Khí thực

– **Fugac – hoạt áp** (Lewis, 1901) : là hàm số của áp suất mà khí **thay vào vị trí của áp suất** trong các PT nhiệt động thì những PT này vẫn **giữ nguyên dạng** như đối với KHÍ LÝ TƯỜNG.

Ví dụ:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln P_i \quad (\text{KHÍ LÝ TƯỜNG})$$

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln f_i \quad (\text{KHÍ THỰC})$$

6. Cân bằng hóa học trong hệ thực

Khí thực

– **Ý nghĩa của Fugac**: là phần áp suất hữu hiệu mà khí phải có để gây ra tác dụng như một khí lý tưởng. Fugac là một đại lượng hình thức.

6. Cân bằng hóa học trong hệ thực

Khí thực

– **Hệ số fugac**: $\gamma = \frac{f}{P}$

- Với KHÍ LÝ TƯỜNG : $\gamma = 1$
- Với KHÍ THỰC: $\gamma \neq 1$ (phụ thuộc vào T, P và bản chất khí)
- (áp suất càng cao, nhiệt độ càng thấp) \rightarrow sai khác f và P càng lớn
- (áp suất càng thấp, nhiệt độ càng cao) \rightarrow sai khác f và P càng nhỏ

– **HSCB**: $f_i = \gamma_i \cdot P_i \rightarrow K_f = K_\gamma K_P$

K_γ : phụ thuộc chủ yếu vào nhiệt độ

6. Cân bằng hóa học trong hệ thực

Khí thực

– **Xác định Fugac bằng thực nghiệm**:

$$G = G^0 + RT \ln f \rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_T$$

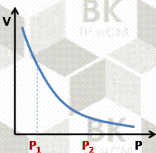
$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \rightarrow \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{RT}$$

• Nếu T = const thì :

$$d \ln f = \frac{V}{RT} dP \rightarrow \ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{1}{RT} \int_{P_1}^{P_2} V dP$$

• Khi $P_1 \rightarrow 0$: $f_1 = P_1$ nên

$$\ln \frac{f_2}{P_1} = \frac{1}{RT} \int_{P_1}^{P_2} V dP \quad (\text{Với } P_1 \rightarrow 0)$$



6. Cân bằng hóa học trong hệ thực

Khí thực

– **Xác định Fugac bằng “nguyên lý trạng thái tương ứng”**:

• **Nguyên lý (có tính gần đúng)**: Ở điều kiện tới hạn, mọi khí thực đều tuân theo cùng một phương trình trạng thái.

• Thông số rút gọn:

Nhiệt độ rút gọn	Áp suất rút gọn	Thể tích rút gọn
$\tau = T/T_k$	$\pi = P/P_k$	$\phi = V/V_k$

• Các thông số tới hạn của khí thực: T_k, P_k, V_k (số tay HL)

• Các đường thực nghiệm: $\gamma = \gamma(\pi, \tau)$ trong số tay HL.



6. Cân bằng hóa học trong hệ thực

Dung dịch thực

- **Hoạt độ** (a_i): là một hàm số của phần mol (x_i) hay nồng độ (C_i) mà khi thay nó vào vị trí của x_i (hoặc C_i) thì các PT vẫn giữ nguyên dạng như đối với DD LÝ TƯỞNG.

Ví dụ: $\mu_i = \mu_i^*(T) + RT \ln x_i$ (DD LÝ TƯỞNG)
 $\mu_i = \mu_i^{ch}(T) + RT \ln a_i$ (DD THỰC)

$\mu_i^{ch}(T)$: hóa thế của cấu tử i ở một trạng thái được chọn làm **trạng thái chuẩn** của dung dịch để khi $a_i = 1$ thì $\mu_i = \mu_i^{ch}(T)$

6. Cân bằng hóa học trong hệ thực

Dung dịch thực

– HSCB: $\Delta G_T = \Delta G_T^{ch} + RT \ln \Pi_a \Rightarrow \Delta G_T^{ch} = RT \ln K_a$

– Hệ số hoạt độ: $\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \Rightarrow K_a = K_\gamma \cdot K_x$

γ_i : phụ thuộc nhiệt độ, nồng độ
 $\rightarrow K_\gamma, K_x$: phụ thuộc nhiệt độ, nồng độ.

K_a : chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ (về nguyên tắc)

6. Cân bằng hóa học trong hệ thực

Dung dịch thực

Quan hệ Hoạt độ (a) và Fugat (f):

- Xét cân bằng dung dịch- khí của cấu tử i :

$$\mu_i = \mu_i(l) = \mu_i(k) = \mu_i^0 + RT \ln f_i$$

- Chọn một trạng thái (tùy ý) làm **trạng thái chuẩn**:

$$\mu_i^{ch} = \mu_i^0 + RT \ln f_i^{ch}$$

$$\mu_i - \mu_i^{ch} = RT \ln \frac{f_i}{f_i^{ch}} \Rightarrow \mu_i = \mu_i^{ch} + RT \ln \frac{f_i}{f_i^{ch}}$$



6. Cân bằng hóa học trong hệ thực

Dung dịch thực

– Quan hệ Hoạt độ (a) và Fugat (f):

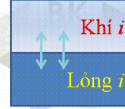
$$\mu_i = \mu_i^{ch} + RT \ln \frac{f_i}{f_i^{ch}}$$

- Do:

$$\mu_i = \mu_i(l) = \mu_i^{ch} + RT \ln a_i \Rightarrow a_i = \frac{f_i}{f_i^{ch}}$$

- Nếu ở vùng áp suất thấp, xem khí là KLT $\rightarrow a_i = \frac{P_i}{P_i^{ch}}$

a_i : đại lượng cường độ, Không Thứ Nguyên
 a_i : giá trị phụ thuộc Trạng Thái Chuẩn



6. Cân bằng hóa học trong hệ thực

Dung dịch thực

- **Chọn trạng thái chuẩn**: Khi tính chất dung dịch thực trở nên giống tính chất của dung dịch lý tưởng thì:

$$a_i = x_i ; \quad \gamma = 1$$

- **Dung môi**: TTC là trạng thái *dung môi nguyên chất*
- **Chất tan**: TTC là trạng thái *dung dịch vô cùng loãng*
- **Khí các cấu tử có vai trò gần giống nhau trong dung dịch**: TTC là trạng thái của các cấu tử nguyên chất ở cùng điều kiện T, P với dung dịch.

6. Cân bằng hóa học trong hệ thực

Dung dịch thực

- **Phương pháp xác định hoạt độ**: Bằng thực nghiệm

6. Cân bằng hóa học trong hệ thực

Dung dịch thực

– Ví dụ: Xác định hoạt độ của nước và đường sacaro của dung dịch nước đường ở 50°C biết quan hệ áp suất hơi và nồng độ phần mol nước:

x_1	1,0000	0,9940	0,9864	0,9762	0,9559	0,9439	0,9098
P_1 (mmHg)	92,52	91,95	90,97	89,71	87,86	86,03	81,02

6. Cân bằng hóa học trong hệ thực

Dung dịch thực

– Giải: tính hoạt độ nước (a_1)

- Trong dung dịch đường, đường thực tế không bay hơi, nên áp suất hơi dd là áp suất hơi của nước. Ở vùng áp suất thấp ($f_i = P_i$) nên, hoạt độ của nước:

$$a_1 = a_1(l) = \frac{P_1}{P_1^{ch}} = \frac{P_1}{P_1^o}$$

x_1	1,0000	0,9940	0,9864	0,9762	0,9559	0,9439	0,9098
a_1	1,0000	0,9939	0,9834	0,9697	0,9467	0,9299	0,8758

6. Cân bằng hóa học trong hệ thực

Dung dịch thực

– Giải (tt): tính hoạt độ đường (a_2)

- PT Gibbs-Duhem: $\sum x_i \cdot d\mu_i = 0$

- Hóa thế:

$$\mu_1 = \mu_1^{ch}(T) + RT \ln a_1 \quad \rightarrow \quad d\mu_1 = RT \cdot d(\ln a_1)$$

$$\rightarrow \sum x_i d(\ln a_i) = 0 \quad \rightarrow \quad x_1 d(\ln a_1) + x_2 d(\ln a_2) = 0$$

$$\rightarrow \int_{(1)}^{(2)} d \ln a_2 = - \int_{(1)}^{(2)} \frac{x_1}{x_2} d \ln a_1 = - \int_{(1)}^{(2)} \frac{x_1}{1-x_1} d \ln a_1$$

$$\rightarrow (\ln a_2)^{(2)} - (\ln a_2)^{(1)} = - \int_{(1)}^{(2)} \frac{x_1}{1-x_1} d \ln a_1$$

6. Cân bằng hóa học trong hệ thực

Dung dịch thực

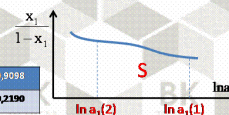
– Giải (tt): tính hoạt độ đường (a_2)

$$(\ln a_2)^{(2)} - (\ln a_2)^{(1)} = - \int_{(1)}^{(2)} \frac{x_1}{1-x_1} d \ln a_1$$

- Chọn trạng thái (1): $x_1 = 0,9940$ (dung dịch được xem vô cùng loãng), khi đó : $a_2(1) = x_2 = (1-x_1) = 0,0060$; $a_1(1) = 0,9939$

$$(\ln a_2)^{(2)} = \ln 0,0060 + S$$

x_1	1,0000	0,9940	0,9864	0,9762	0,9559	0,9439	0,9098
a_2	0,0000	0,0060	0,0136	0,0302	0,0716	0,1038	0,2190



Bài tập

2,3,5,8,9,10,11,13,14,17,19
sách “ Nhiệt Động Hóa Học”