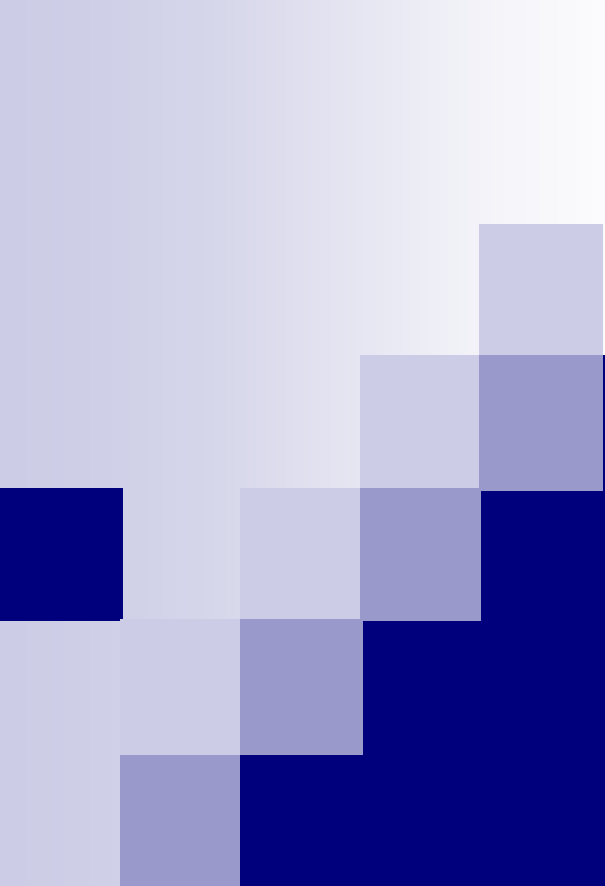




CÂN BẰNG HÓA HỌC

1. PHẢN ỨNG THUẬN NGHỊCH VÀ TRẠNG THÁI CÂN BẰNG

- Phản ứng thuận nghịch là phản ứng xảy ra theo 2 chiều: chiều tạo sản phẩm và chiều tạo tác chất.
- Đa số các phản ứng trong thực tế đều thuận nghịch.
- Trong phản ứng thuận nghịch, luôn tồn tại đồng thời tác chất và sản phẩm tại bất kỳ thời điểm nào.

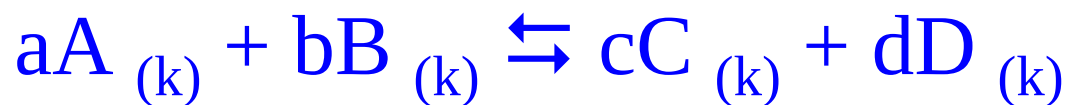
- Ví dụ: sự phân hủy khí không màu N_2O_4 ở điều kiện phòng thành NO_2 màu nâu:



- Sau một thời gian, màu hỗn hợp N_2O_4 và NO_2 không đổi $\rightarrow$ hệ đạt cân bằng.
- **Cân bằng hóa học:** là điểm mà tại đó các thông số của hệ không đổi theo thời gian.
- Khi tốc độ phản ứng thuận và nghịch bằng nhau $\rightarrow$ hệ đạt cân bằng.

2. HẰNG SỐ CÂN BẰNG

- Phản ứng tổng quát:



Tốc độ phản ứng thuận và nghịch::

$$V_T = k_T P_A^a P_B^b$$

$$V_N = k_N P_C^c P_D^d,$$

P_X : áp suất riêng phần của khí X

- Khi $V_T = V_N$, phản ứng đạt cân bằng, ta có:

$$\frac{k_T}{k_N} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = K$$

K phụ thuộc: bản chất phản ứng, nhiệt độ, không phụ thuộc vào nồng độ các chất trong phản ứng.

- Với phản ứng trong dung dịch:

$$K = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}$$

C_X : nồng độ của X trong dung dịch loãng.

Định luật tác dụng khối lượng

“Khi một hệ đồng thể đạt tới cân bằng thì tích nồng độ các chất sản phẩm với số mũ là hệ số tỷ lượng chia tích nồng độ các chất tham gia với số mũ là hệ số tỷ lượng- luôn là hằng số ở nhiệt độ không đổi”.

■ Liên hệ giữa K_p và K_c :

- Đối với phản ứng trong pha khí, liên hệ này được suy ra từ phương trình trạng thái khí lý tưởng:

$$PV = nRT$$

$$\Rightarrow P = (n/V)RT = CRT$$

$$\Rightarrow (\text{Vì } n/V = C, \text{ nồng độ mol/lit}).$$

- Thay vào biểu thức tính K_p , ta có::

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$$

Với $\Delta n = (c+d)-(a+b)$, chỉ áp dụng cho các chất khí trong phản ứng.

3. Tính chất của hằng số cân bằng

- K_p hoặc K_C được tính dựa trên áp suất riêng phần của khí hoặc nồng độ mol của các chất trong phản ứng, tại thời điểm cân bằng.
- K có đơn vị, nhưng thường bỏ qua cho đơn giản.
- K biểu diễn tỷ lệ tác chất so với sản phẩm:
 - $K \gg 1$: sản phẩm chiếm ưu thế.
 - $K \ll 1$: tác chất chiếm ưu thế.

- K của phản ứng nghịch bằng nghịch đảo K của phản ứng thuận:



Tại điều kiện cân bằng nào đó:

$$K_{eq} = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = 6.46$$

→ hằng số cân bằng K của phản ứng nghịch là:



$$K_{eq} = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2} = 0.155 = \frac{1}{6.46}$$

■ Hằng số cân bằng bội:

- Ví dụ:



$$K = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$



$$K = \frac{P_{\text{NO}_2}^4}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}^2}$$

- Quy ước: Khi viết biểu thức tính K thì viết cho các hệ số tỷ lệ tối giản nhất.

4. CÂN BẰNG DỊ THỂ

- Khi chất phản ứng và sản phẩm cùng pha, ta có cân bằng đồng thể.
- Nếu một hay nhiều tác chất ở pha khác nhau, ta có cân bằng dị thể.
- Xét phản ứng:



Thực nghiệm cho thấy lượng CO_2 không phụ thuộc vào lượng CaO và CaCO_3 .

- Nồng độ chất rắn và lỏng tinh khiết là hằng số.
- Với phản ứng phân hủy CaCO_3 :

$$K_{eq} = \frac{[\text{CaO}]}{[\text{CaCO}_3]} \times [\text{CO}_2] = \text{constant} \times [\text{CO}_2]$$

$K_{eq}/\text{const} = K_C$, nên $K_C = [\text{CO}_2]$ hay $K_P = P_{\text{CO}_2}$.

Liên hệ K và ΔG

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K_p = -2.303RT \lg K_p$$

- Khi $\Delta n = 0$ hoặc phản ứng trong dung dịch:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K_c = -2.303RT \lg K_c$$

- Ta có:

$$\begin{aligned}\Delta G^0 &= -RT \ln K, \text{ và } \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \\ \Rightarrow RT \ln K &= -\Delta H^0 + T\Delta S^0\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

- Với K_1 và K_2 ứng với T_1 và T_2 , ta có:

$$\begin{aligned}\Rightarrow \ln K_1 - \ln K_2 &= -\frac{\Delta H^0}{RT_1} + \frac{\Delta H^0}{RT_2} \\ \Rightarrow \lg \frac{K_2}{K_1} &= -\frac{\Delta H^0}{4.576} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)\end{aligned}$$

- Có thể tính K_T nếu biết K ở một nhiệt độ cho trước.

5. NGUYÊN LÝ CHUYỂN DỊCH CÂN BẰNG LE CHATELIER

“Khi tác dụng từ ngoài vào hệ cân bằng bằng cách thay đổi một điều kiện nào đó ảnh hưởng đến vị trí cân bằng, hệ sẽ dịch chuyển về phía giảm hiệu quả tác dụng đó.”



1850 - 1936

5.1 Ảnh hưởng của nồng độ

- Ví dụ:



Khi cân bằng a b c (mol/l)

$$V_T = V_N$$

$$\Leftrightarrow k_T.ab = k_N.c^2$$

Giả sử tăng nồng độ H_2 lên 2 lần $\rightarrow$ tốc độ phản ứng thuận là:

$$V'_T = k_T.2ab > V_T \Rightarrow V'_T > V_N$$

- Chiều thuận là chiều chuyển dịch của phản ứng làm giảm H_2 thêm vào.

Khi tăng nồng độ một chất của hệ đang ở trạng thái cân bằng, hệ sẽ dịch chuyển theo chiều làm giảm nồng độ chất đó, cân bằng mới được thiết lập.

5.2 Ảnh hưởng của áp suất

- Đối với hệ phản ứng có chất khí và $\Delta n_{(k)} \neq 0$:



Khi cân bằng a b c (atm)

$$k_T a b^3 = k_N c^2, \text{ ở } t = \text{const.}$$

Giả sử nén hệ để tăng áp suất tổng lên 2 lần, tức là áp suất riêng phần các khí tăng 2 lần.

Ta có:

$$V'_N = k_N(2c)^2 = 4k_Nc^2 = 4V_N$$

$$V'_T = k_T(2a)(2b)^3 = 16k_Nab^3 = 16V_T$$

Mà $V_T = V_N$

$\Rightarrow V'_T > V'_N$, hay phản ứng dịch chuyển theo chiều thuận.

Khi tăng áp suất của hệ đang ở cân bằng, hệ sẽ dịch chuyển theo chiều giảm số mol khí, đạt cân bằng mới.

5.3 Ảnh hưởng của nhiệt độ

- Một phản ứng khi đạt cân bằng ta có:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -4.576T \lg K = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

(cal/mol)

$$\Rightarrow K = 10^{-\frac{\Delta H^0}{4.576T}} 10^{\frac{\Delta S^0}{4.576}}$$

Phản ứng tỏa nhiệt, $\Delta H < 0$.

- Nếu T tăng thì K giảm, hay cân bằng dịch chuyển theo chiều nghịch, tức là chiều thu nhiệt, nhằm làm giảm nhiệt đi.

Phản ứng thu nhiệt, $\Delta H > 0$.

- Nếu T tăng thì K tăng, hay cân bằng dịch chuyển theo chiều thuận, tức là chiều thu nhiệt, nhằm làm giảm nhiệt đi.

- Khi tăng nhiệt độ của hệ cân bằng, hệ sẽ dịch chuyển theo chiều thu nhiệt.

- Khi hạ nhiệt độ của hệ cân bằng, hệ sẽ dịch chuyển theo chiều tỏa nhiệt.

5.4 Ảnh hưởng của xúc tác

- Xúc tác làm giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng → làm giảm thời gian đạt cân bằng → tăng hiệu suất.
- Xúc tác không ảnh hưởng đến thành phần và tỷ lệ các chất khi hệ đạt cân bằng.