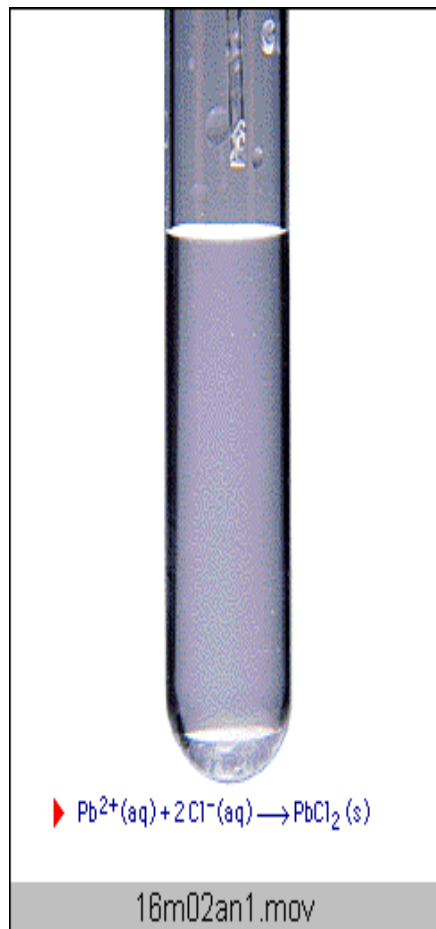


# CÂN BẰNG HOÁ HỌC

## CHƯƠNG VI



Copyright © 1999 by Harcourt Brace & Company  
All rights reserved.

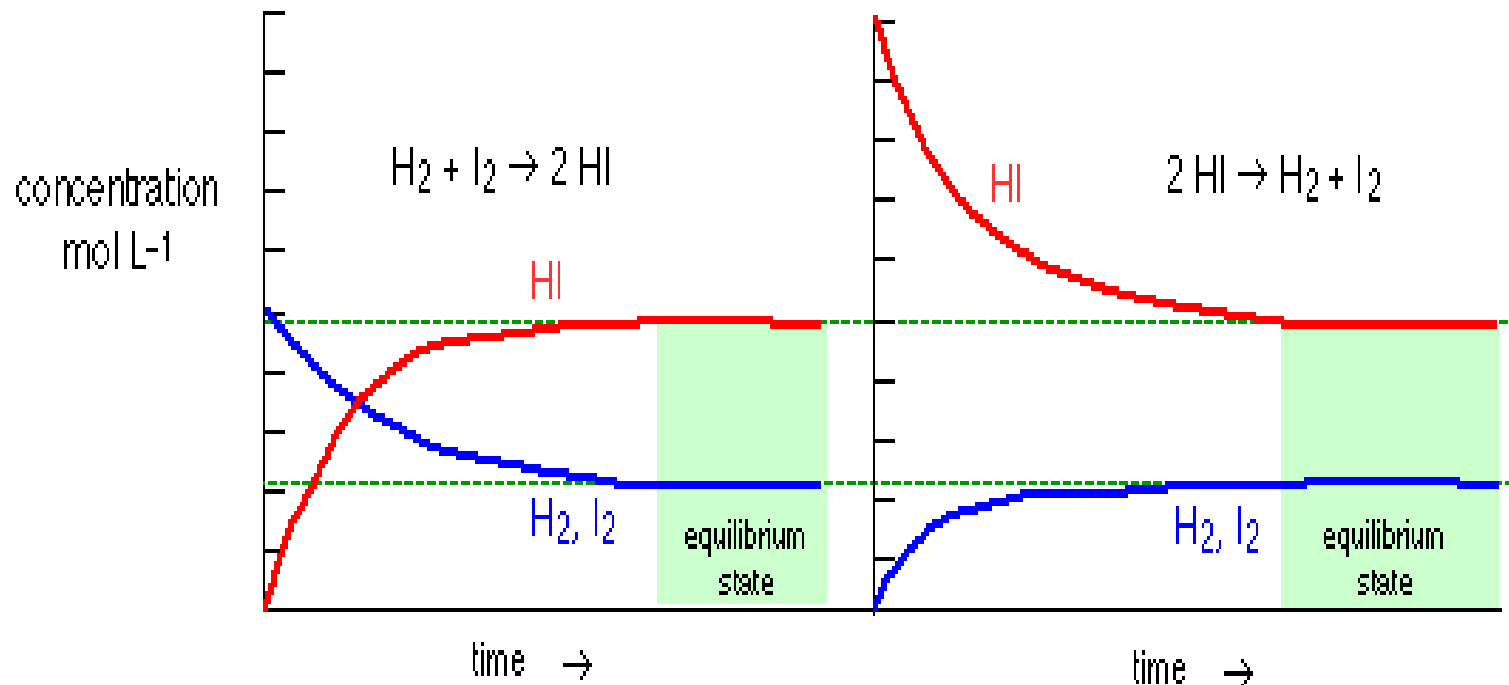
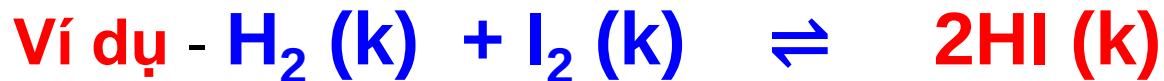
Requests for permission to make copies of any part  
of the work should be mailed to: Permissions  
Department, Harcourt Brace & Company, 6277  
Sea Harbor Drive, Orlando, Florida

• **Phản ứng một chiều (pư hoàn toàn):** = hay  $\rightarrow$

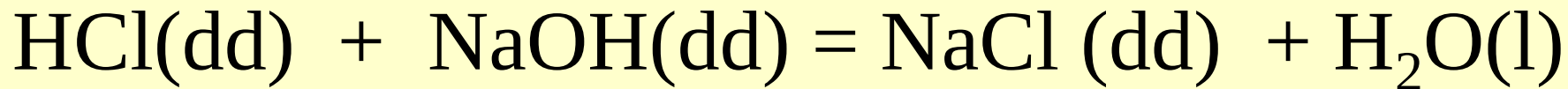


• **Phản ứng thuận nghịch (pư không hoàn toàn):**  $\rightleftharpoons$

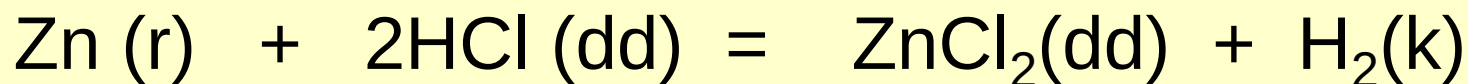
Ở cùng đk, pư xảy ra đồng thời theo hai chiều ngược nhau



**Phản ứng đồng thể** - pư trong thể tích 1 pha



**Phản ứng dị thể** -pư diễn ra trên bề mặt phân chia pha



**Phản ứng đơn giản** - pư diễn ra qua 1 giai đoạn

(1 tác dụng cơ bản) Ví dụ:  $\text{H}_2(\text{k}) + \text{I}_2(\text{k}) = 2\text{HI}(\text{k})$

**Phản ứng phức tạp** – pư diễn ra qua nhiều giai đoạn

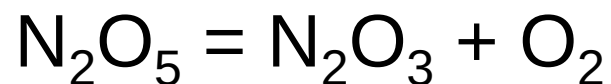
(nhiều tác dụng cơ bản)

Các giai đoạn : nối tiếp , song song, thuận nghịch...

**Ví dụ**

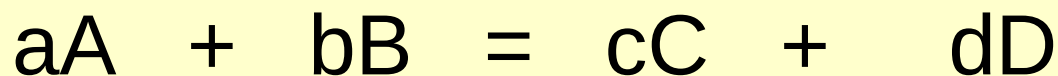


**Có hai giai đoạn:**



## **Định luật tác dụng khối lượng** (M.Guldberg và P. Waage )

Ở nhiệt độ không đổi, pư đồng thể, đơn giản:

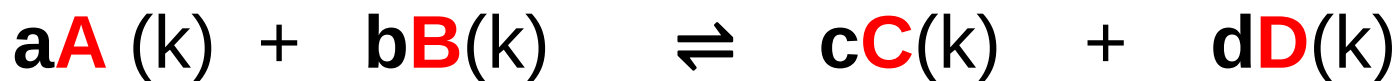


Tốc độ phản ứng :  $v = k.C_A^a.C_B^b$

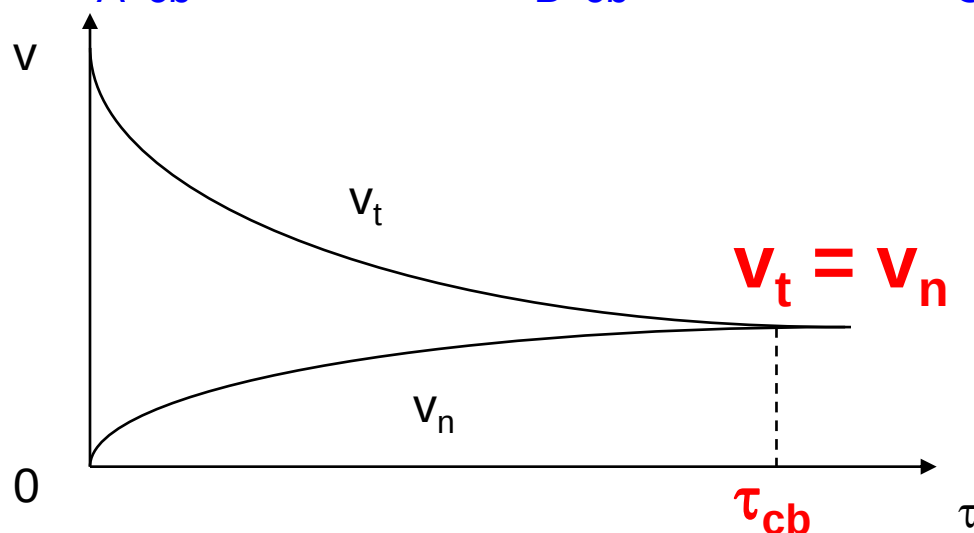
***Định luật tác dụng khối lượng của Guldberg-waage nghiệm đúng cho các pư đơn giản và cho từng tác dụng cơ bản của pư phức tạp.***

# Cân bằng hóa học

Phản ứng của hệ khí lý tưởng (phư đơn giản):



|                 |                             |                             |                             |                             |
|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $\tau = 0$      | $C_A^0$                     | $C_B^0$                     | 0                           | 0 (mol/l)                   |
| $\tau \uparrow$ | $C_A \downarrow$            | $C_B \downarrow$            | $C_C \uparrow$              | $C_D \uparrow$              |
| $v_t = v_n$     | $(C_A)_{cb} = \text{const}$ | $(C_B)_{cb} = \text{const}$ | $(C_C)_{cb} = \text{const}$ | $(C_D)_{cb} = \text{const}$ |
| $\Delta G = 0$  | $(P_A)_{cb} = \text{const}$ | $(P_B)_{cb} = \text{const}$ | $(P_C)_{cb} = \text{const}$ | $(P_D)_{cb} = \text{const}$ |



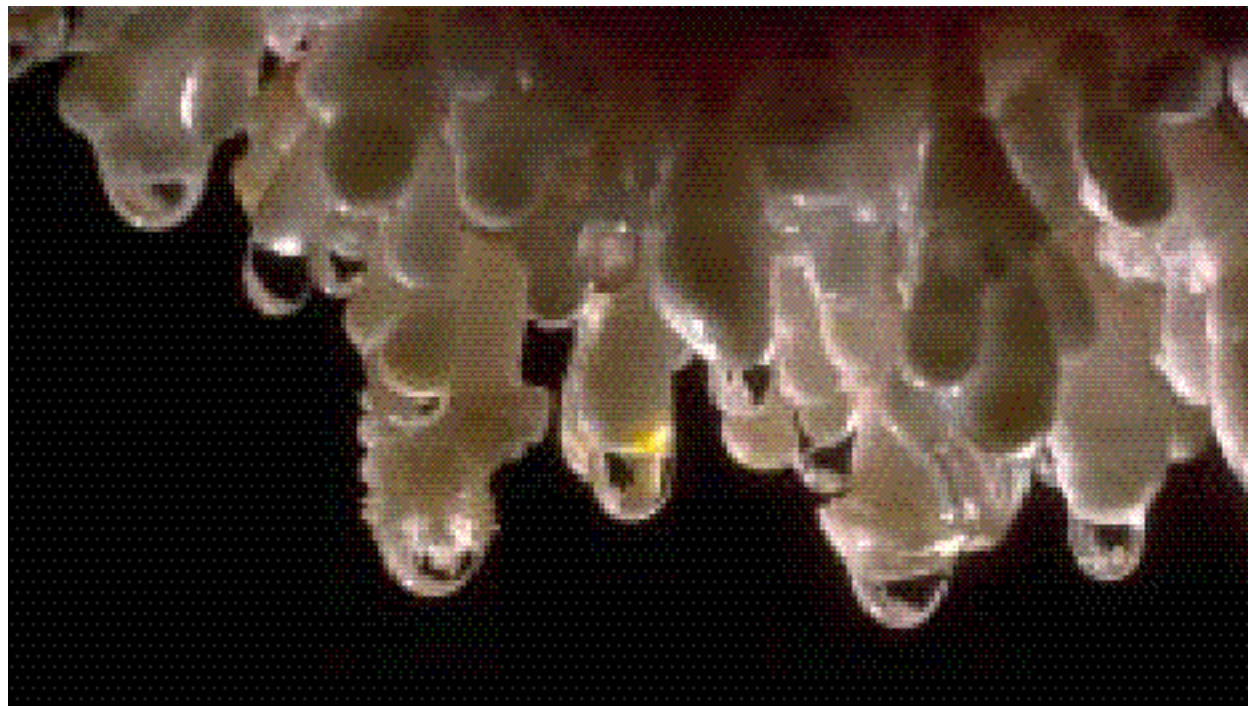
$$v_t = k_t C_A^a C_B^b$$

$$v_n = k_n C_C^c C_D^d$$

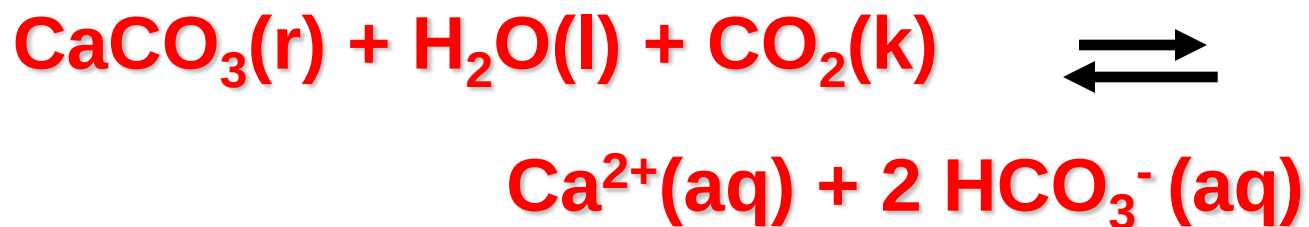
# ***Nhận xét về trạng thái cân bằng hoá học***

- Trạng thái cbhh là trạng thái cân bằng động.
- Trạng thái cân bằng ứng với  $\Delta G_{pu} = 0$  . (A'=0)
- Dấu hiệu của trạng thái cân bằng hoá học:
  - **Tính bất biến theo thời gian**
  - **Tính linh động**
  - **Tính hai chiều.**

# Ví dụ về trạng thái cân bằng hoá học



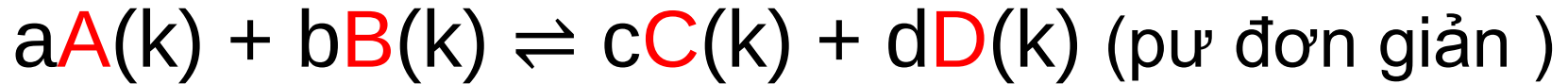
Sự tạo thành thạch nhũ





# Hằng số cân bằng cho phản ứng đồng thể

## Hệ khí lý tưởng



Khi trạng thái đạt cân bằng:  $v_t = v_n$

$$k_t \cdot (C_A^a)_{cb} \cdot (C_B^b)_{cb} = k_n \cdot (C_C^c)_{cb} \cdot (C_D^d)_{cb}$$

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

K – hằng số ở nhiệt độ xác định: hằng số cân bằng.

$$K_p = \left( \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right)_{cb} = \left( \frac{(C_C RT)^c (C_D RT)^d}{(C_A RT)^a (C_B RT)^b} \right)_{cb} = \left( \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \right)_{cb} (RT)^{(c+d-a-b)}$$

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

## Xác định K

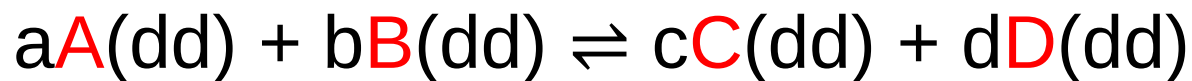


|          | $[\text{NOCl}]$ | $[\text{NO}]$ | $[\text{Cl}_2]$ |
|----------|-----------------|---------------|-----------------|
| Ban đầu  | 2.00            | 0             | 0               |
| Phản ứng | - 0.66          | +0.66         | +0.33           |
| Cân bằng | 1.34            | 0.66          | 0.33            |

$$K = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]}{[\text{NOCl}]^2}$$

$$K = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]}{[\text{NOCl}]^2} = \frac{(0.66)^2 (0.33)}{(1.34)^2} = 0.080$$

# Hằng số cân bằng cho phản ứng đồng thể (Dung dịch lỏng , loãng)



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

## Phản ứng dị pha



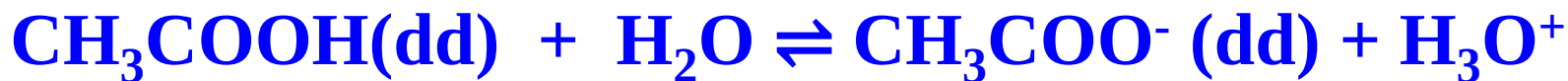
$$K'_p = \left( \frac{p_{\text{CaO}} p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CaCO}_3}} \right)_{\text{cb}} \quad K_p = K'_p \frac{p_{\text{CaCO}_3}}{p_{\text{CaO}}} = \left( p_{\text{CO}_2} \right)_{\text{cb}}$$

$$K_p = K_c RT \quad K_c = \left( C_{\text{CO}_2} \right)_{\text{cb}}$$

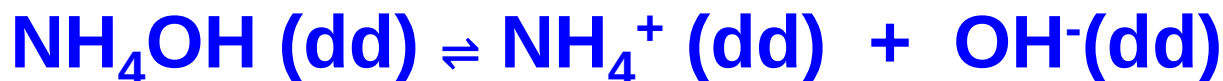
Trong biểu thức của hằng số cân bằng K không xuất hiện các thành phần sau: **chất rắn nguyên chất, chất lỏng nguyên chất, dung môi.**



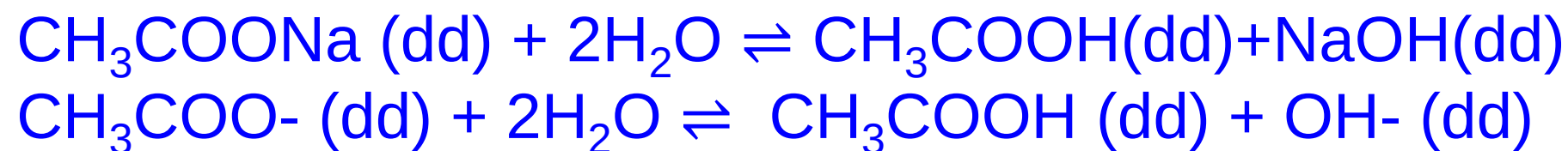
$$K = [\text{Mg}^{2+}]_{\text{cb}} \cdot [\text{OH}^-]_{\text{cb}}^2 = T_{\text{Mg(OH)}_2} - \text{Tích số tan}$$



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \text{Hằng số điện ly của axit}$$



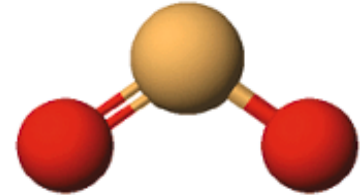
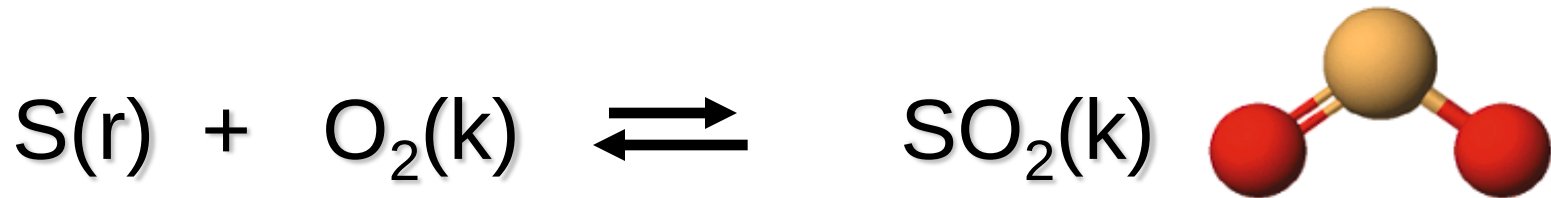
$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \quad \text{Hằng số điện ly của baze}$$



$$K_t = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

**Hằng số thủy phân**

# Viết biểu thức hằng số cân bằng

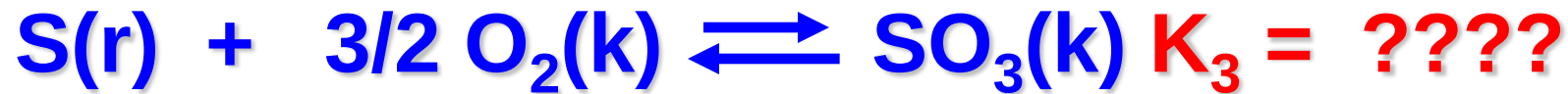
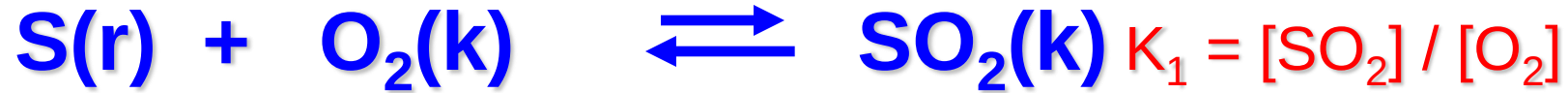


$$K_p = \left( \frac{P_{\text{SO}_2}}{P_{\text{O}_2}} \right)_{cb}$$

$$K_c = \left( \frac{C_{\text{SO}_2}}{C_{\text{O}_2}} \right)_{cb}$$

$$K_p = K_c$$

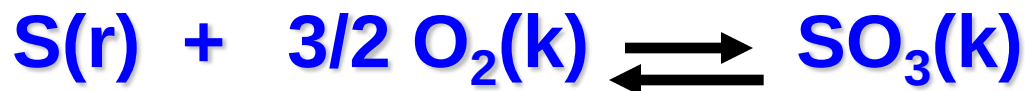




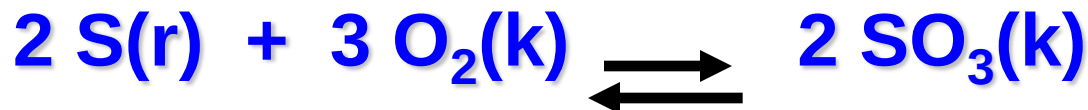
$$K_3 = \frac{[\text{SO}_3]_{cb}}{[\text{O}_2]_{cb}^{3/2}} = \frac{[\text{SO}_2]_{cb}}{[\text{O}_2]_{cb}^{1/2}} \cdot \frac{[\text{SO}_3]_{cb}}{[\text{O}_2]_{cb} [\text{SO}_2]_{cb}} = K_1 \cdot K_2$$



# Thay đổi hệ số tỉ lệ



$$K_1 = \frac{[\text{SO}_3]_{cb}}{[\text{O}_2]_{cb}^{3/2}}$$



$$K_2 = \frac{[\text{SO}_3]_{cb}^2}{[\text{O}_2]_{cb}^3}$$

$$K_2 = K_1^2$$

# Đổi chiều phản ứng



$$K_1 = \frac{[\text{SO}_2]_{cb}}{[\text{O}_2]_{cb}}$$



$$K_2 = \frac{[\text{O}_2]_{cb}}{[\text{SO}_2]_{cb}} = \frac{1}{K_1}$$

$$K_{\text{thuận}} = 1/K_{\text{nghịch}}$$

# Quan hệ giữa hằng số cân bằng và $\Delta G$

Phản ứng dị pha :  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q}{K}$$

$$Q = \left[ \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right]_\tau \quad K = Q_{cb} = \left[ \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right]_{cb}$$

Chất khí lý tưởng  $[] \rightarrow P \text{ (atm)}/P^0(1\text{atm})$

Dung dịch loãng  $[] \rightarrow C \text{ (mol/l)}/C^0(1\text{mol/l})$

Rắn nc, lỏng nc, dung môi ( $H_2O$ )  $\rightarrow 1$

# Quan hệ giữa hằng số cân bằng và $\Delta G$

## PHẢN ỨNG ĐỒNG THỂ



### ✓ Khí lý tưởng

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \left( \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right)_\tau = \Delta G_T^0 + RT \ln Q_p = RT \ln \frac{Q_p}{K_p} = RT \ln \frac{Q_c}{K_c}$$

Khi phản ứng đạt trạng thái cân bằng:  $\Delta G_T = 0$

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \left( \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right)_{cb} = -RT \ln K_p$$

### ✓ Dung dịch lỏng, loãng

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \left( \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \right)_\tau = \Delta G_T^0 + RT \ln Q_c = RT \ln \frac{Q_c}{K_c}$$

Khi phản ứng đạt trạng thái cân bằng:  $\Delta G_T = 0$

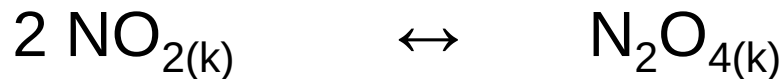
$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \left( \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \right)_{cb} = -RT \ln K_c$$

$$\Rightarrow K_p = f(p, T) \quad K_p \neq f(C)$$

$$\Delta G_T = RT \ln \frac{Q}{K}$$

- Nếu  $Q < K \rightarrow \Delta G < 0 \rightarrow$  phản ứng xảy ra theo chiều thuận
- Nếu  $Q > K \rightarrow \Delta G > 0 \rightarrow$  phản ứng xảy ra theo chiều nghịch
- Nếu  $Q = K \rightarrow \Delta G = 0 \rightarrow$  hệ đạt trạng thái cân bằng

**Ví dụ :** Tính hằng số cân bằng của phản ứng:



ở 298K khi biết  $\Delta H_{298 \text{ pu}}^0 = -58,040 \text{ kJ}$  và  $\Delta S_{298 \text{ pu}}^0 = -176,6 \text{ J / K}$

Giải:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 = -58040 + 298 \times 176,6 = -5412,3 \text{ J}$$

$$\ln K_p = - \frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{5412,3}{8,314 \times 298} = 2,185 \qquad K_p = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2} = 8,9$$

# NHẬN XÉT về $K_p$ và $K_c$

- Là hằng số ở nhiệt độ nhất định, chỉ phụ thuộc vào bản chất pư và nhiệt độ, chứ không phụ thuộc vào nồng độ hoặc áp suất riêng phần của chất pư
- Phụ thuộc vào cách thiết lập các hệ số trong ptpư.
- Hằng số cân bằng  $K_p$ ,  $K_c$  không có thứ nguyên.
- Hằng số cân bằng không phụ thuộc vào chất xúc tác
- Hằng số cân bằng có giá trị càng lớn thì hiệu suất pư càng cao.

## ➤ Quan hệ của $K_p$ với nhiệt độ và nhiệt phản ứng

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$

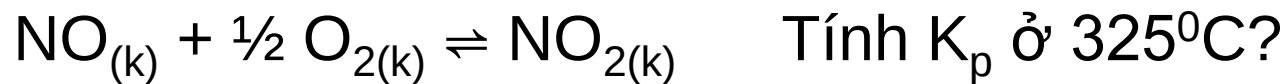
$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p$$

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT_1} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R}$$

$$\ln K_2 = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT_2} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R}$$

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

## Ví dụ



- Biết:  $\Delta H^0 = -56,484\text{kJ}$  và  $K_p = 1,3 \cdot 10^6$  ở  $25^\circ\text{C}$

$$\ln \frac{K_{598}}{K_{298}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_{298}} - \frac{1}{T_{598}} \right)$$

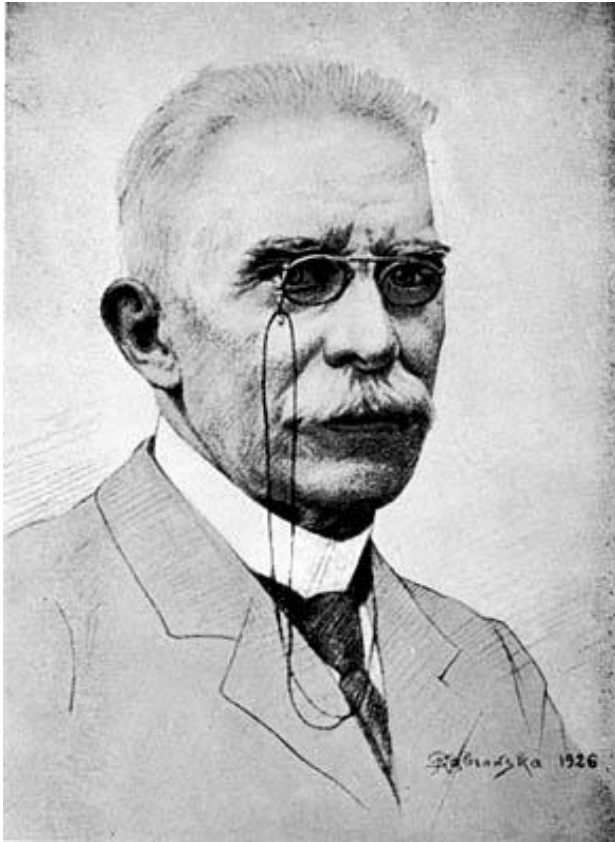
$$\ln \frac{K_{598}}{1,3 \cdot 10^6} = -\frac{56484}{8,314} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{598} \right) = -11,437$$

$$\ln K_{325} = 2.64$$

$$K_{325} = 14.02$$



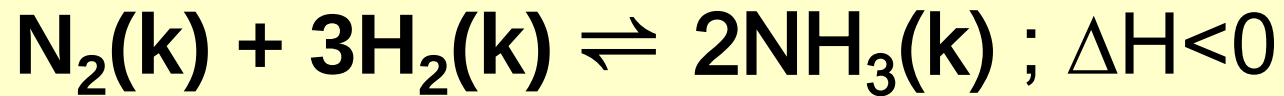
# Nguyên lý chuyển dịch cân bằng Le Chatelier



Henri LeChatelier (1850-1936)

Phát biểu: Một hệ đang ở trạng thái cân bằng mà ta thay đổi một trong các thông số trạng thái của hệ (nồng độ, nhiệt độ, áp suất) thì cân bằng sẽ dịch chuyển theo chiều có tác dụng chống lại sự thay đổi đó.

$\Delta n = 0$  áp suất chung không ảnh hưởng đến trạng thái cân bằng.



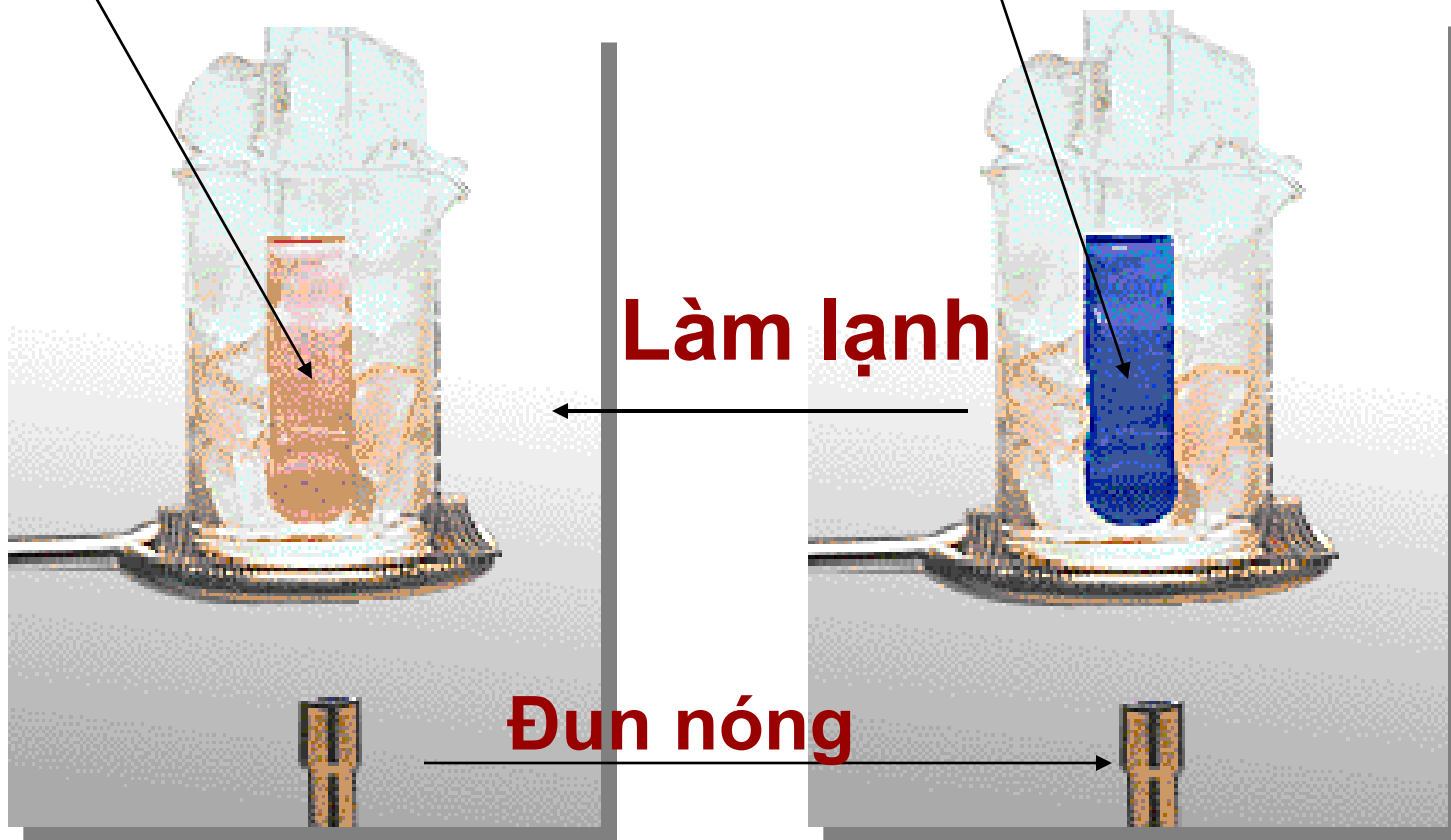
$[\text{N}_2] \uparrow$       cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận

$[\text{NH}_3] \downarrow$       cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận

$P \uparrow$       cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận

$T \downarrow$       cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận

# Chuyển dịch cân bằng





$$\Delta G_{1100} = 0; \quad 0,1\text{mol} \quad 0,316\text{ mol} \quad 1\text{ mol} \quad 1\text{mol}$$

1) Tính  $K_c, K_p$  ở 1100K

$$K_c = \frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2} = \frac{1}{[0.316]^2} = 10 = K_p$$

2) Tính  $(\Delta G^0_{1100})_{\text{pư}}$  và xác định chiều pư :



$$V=1\text{ lit}; \quad 0,01\text{ mol} \quad 0,1\text{ mol} \quad 0,1\text{ mol} \quad 1\text{mol}$$

$$\Delta G^0_{1100} = -RT \cdot 2,303 \cdot \lg K_c = -8,314 \cdot 1100 \cdot 2,303 \cdot \lg 10 = -21062 \text{ J} < 0$$

$$\Delta G = \Delta G^0_{1100} + RT \cdot 2,303 \cdot \lg \frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2} = RT \cdot 2,303 \cdot \lg \frac{Q_c}{K_c} < 0$$

3) Cân bằng sẽ chuyển dịch về phía nào trong các trường hợp

➤ Tăng nhiệt độ. Cho biết  $K_p = 1,5$  ở 900K.  $\Delta H^0 > 0$ , chiều thuận

➤ Tăng thể tích bình phản ứng lên 10 lần.  $\Delta n = 0$ , cân bằng không dịch chuyển

# DUNG DỊCH LỎNG

## Cơ chế tạo thành dd lỏng

Quá trình vật lý – quá trình chuyển pha

$$\Delta H_{cp}, \Delta S_{cp}$$

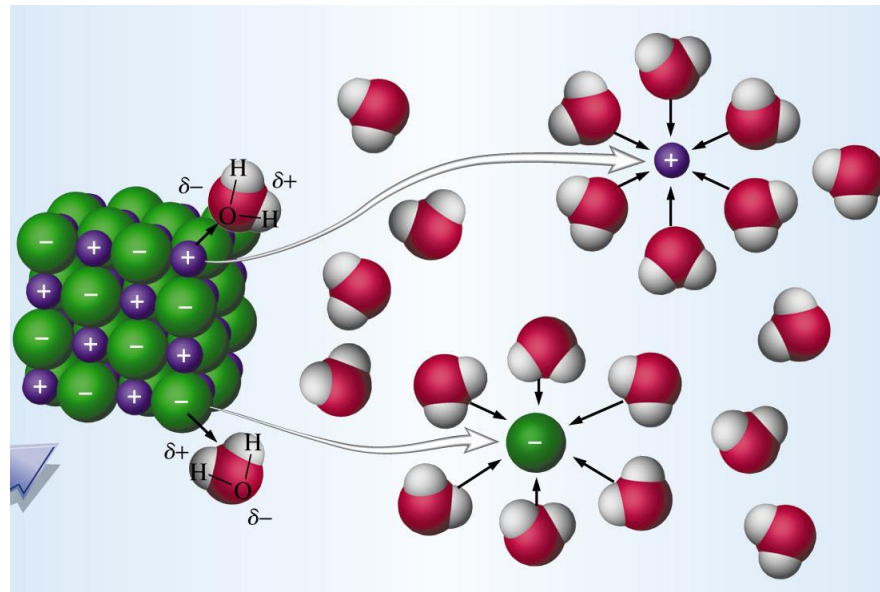
Quá trình hoá học - quá trình solvat hoá  
tương tác giữa chất tan và dung môi

$$\Delta H_{sol} < 0, \Delta S_{sol} < 0$$

Solvat hoá vật lý

Solvat hoá hoá học

Tương tác giữa tiểu phân và chất tan là yếu tố hàng đầu quyết định sự tạo thành dd



# QUÁ TRÌNH HOÀ TAN VÀ CÂN BẰNG HOÀ TAN



$$\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K} = RT \ln \frac{C}{C_{bh}}$$

|                   |                |                                |                              |
|-------------------|----------------|--------------------------------|------------------------------|
| Dung dịch bão hoà | $\Delta G = 0$ | Cân bằng $\longleftrightarrow$ | $C = C_{bh} = \text{độ tan}$ |
| Dd chưa bão hòa   | $\Delta G < 0$ | $\longrightarrow$              | $C < C_{bh}$                 |
| Dd quá bão hoà    | $\Delta G > 0$ | $\longleftarrow$               | $C > C_{bh}$                 |

# Khái niệm về độ tan S

**Độ tan** - nồng độ của chất tan trong dd bão hòa

## CÁC DUNG DỊCH BÃO HOÀ Ở 20°C và 50°C

| CHẤT TAN                                        | ĐỘ TAN<br>(g solute/100 g H <sub>2</sub> O) |       |
|-------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------|
|                                                 | 20°C                                        | 50°C  |
|                                                 |                                             |       |
| NaCl                                            | 36.0                                        | 37.0  |
| KCl                                             | 34.0                                        | 42.6  |
| NaNO <sub>3</sub>                               | 88.0                                        | 114.0 |
| KClO <sub>3</sub>                               | 7.4                                         | 19.3  |
| AgNO <sub>3</sub>                               | 222.0                                       | 455.0 |
| C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> | 203.9                                       | 260.4 |

# Chất tan là chất rắn

S- thường biểu diễn số gam chất tan **tan tối đa** trong 100g dung môi

- $S > 10g$  - chất dễ tan
- $S < 1g$  - chất khó tan
- $S < 0,01g$  - chất gần như không tan

## ĐỘ TAN CỦA CÁC HALOGENUA KIM LOẠI KIỀM TRONG H<sub>2</sub>O

ĐỘ TAN (số gam muối/100g dung môi)

| Salt | 0°C            | 100°C          |
|------|----------------|----------------|
| LiF  | 0.12           | 0.14 (at 35°C) |
| LiCl | 67             | 127.5          |
| LiBr | 143            | 266            |
| LiI  | 151            | 481            |
| NaF  | 4              | 5              |
| NaCl | 35.7           | 39.8           |
| NaBr | 79.5           | 121            |
| NaI  | 158.7          | 302            |
| KF   | 92.3 (at 18°C) | Very soluble   |
| KCl  | 27.6           | 57.6           |
| KBr  | 53.5           | 104            |
| KI   | 127.5          | 208            |



## **Chất tan là chất khí**

S- thường biểu diễn bằng số ml khí (**tan tối đa**)  
tan trong 100g dung môi hoặc 100ml dung môi

## **Chất tan là chất điện ly khó tan**

S – thường biểu diễn bằng số mol chất điện ly  
khó tan (**tan tối đa**) trong 1lit dung dịch

# Độ tan của một số ion thông dụng trong nước

| TAN                                                                                |            | KHÔNG TAN                                                                                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$                                           |            |                                                                                                                            |
| Nitrates, $\text{NO}_3^-$<br>Acetates, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$          |            |                                                                                                                            |
| Chlorides, $\text{Cl}^-$<br>Bromides $\text{Br}^-$<br>Iodides, $\text{I}^-$        | Ngại trừ → | $\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$                                                                            |
| Sulfates, $\text{SO}_4^{2-}$<br>$\text{Ag}^+, \text{Ca}^{2+}$ are slightly soluble | Ngại trừ → | $\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$                                                                           |
| $\text{NH}_4^+$<br>alkali metal cations                                            | ← Ngại trừ | Carbonates, $\text{CO}_3^{2-}$<br>Phosphates, $\text{PO}_4^{3-}$<br>Hydroxides, $\text{OH}^-$<br>Sulfides, $\text{S}^{2-}$ |

# **CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN ĐỘ TAN**

- **Bản chất của dung môi và chất tan**
- **Nhiệt độ, áp suất**
- **Môi trường**

# ẢNH HƯỞNG CỦA BẢN CHẤT CHẤT TAN VÀ DUNG MÔI

## Chất tương tự tan trong chất tương tự.

- Các hợp chất có cực tan tốt trong dung môi có cực hơn là dung môi không cực  
– NaCl thì

Độ phân cực của dung môi tăng dần

- Tan tốt trong nước
- Tan ít trong ethyl alcohol
- Không tan trong ether và benzene

- Các chất không cực thì tan tốt trong dung môi không cực hơn là các dung môi có cực.

– Benzene thì

Độ phân  
cực của  
dung môi  
giảm dần

- Không tan trong nước
- Tan trong ether.

# Ảnh hưởng của nhiệt độ và áp suất đến độ tan

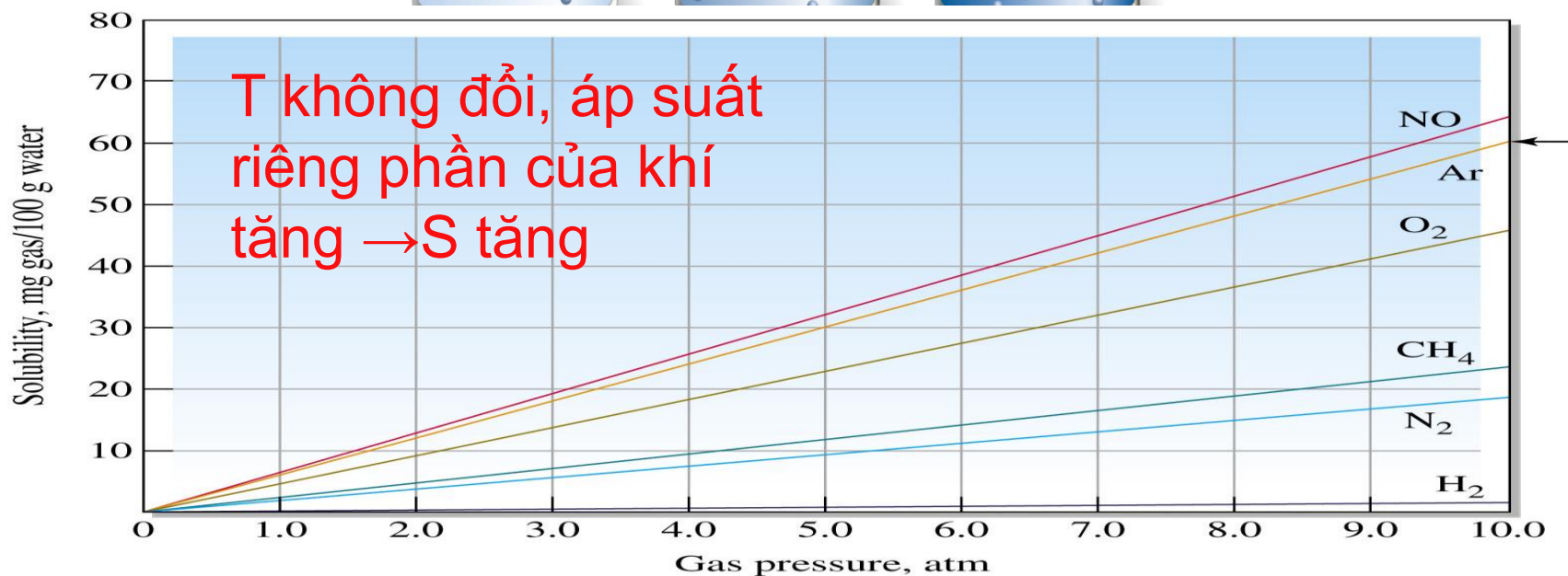
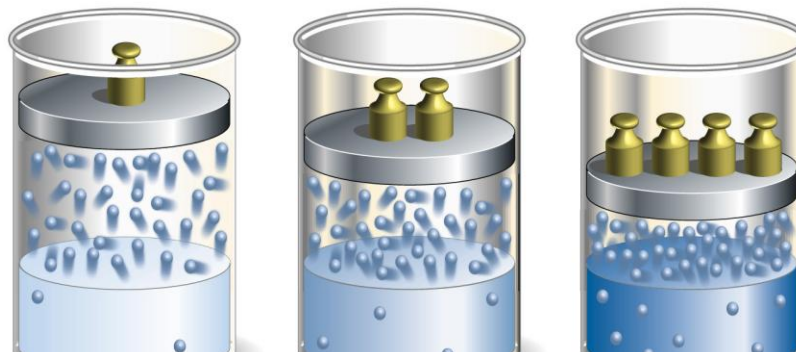
Khí + dung môi(l)  $\rightleftharpoons$  dung dịch  $\Delta H_{cp} < 0$   $\Delta H_s < 0$

$\Delta G = 0$  P

$$K_{ht} = \frac{S}{P} \quad \text{độ tan } S$$

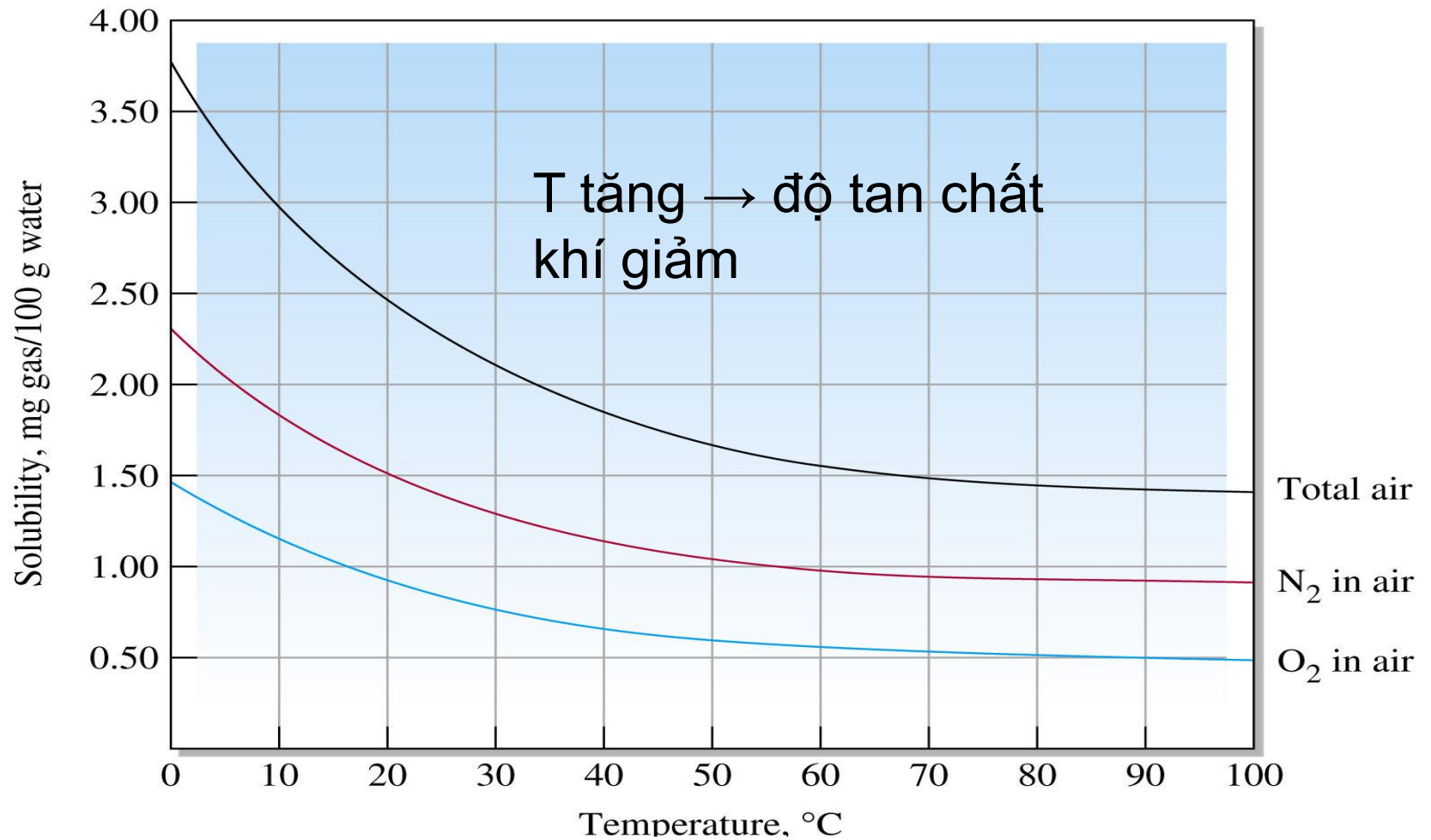
$\Delta H_{ht} < 0$

Định luật  
Henry



**Khí + dung môi (l)  $\rightleftharpoons$  dung dịch**

**$\Delta H_{ht} < 0$**



# Chất rắn + dung môi $\rightleftharpoons$ dung dịch $\Delta H_{ht}$

Áp suất hầu như không ảnh hưởng đến độ tan của chất rắn ở đk bình thường.

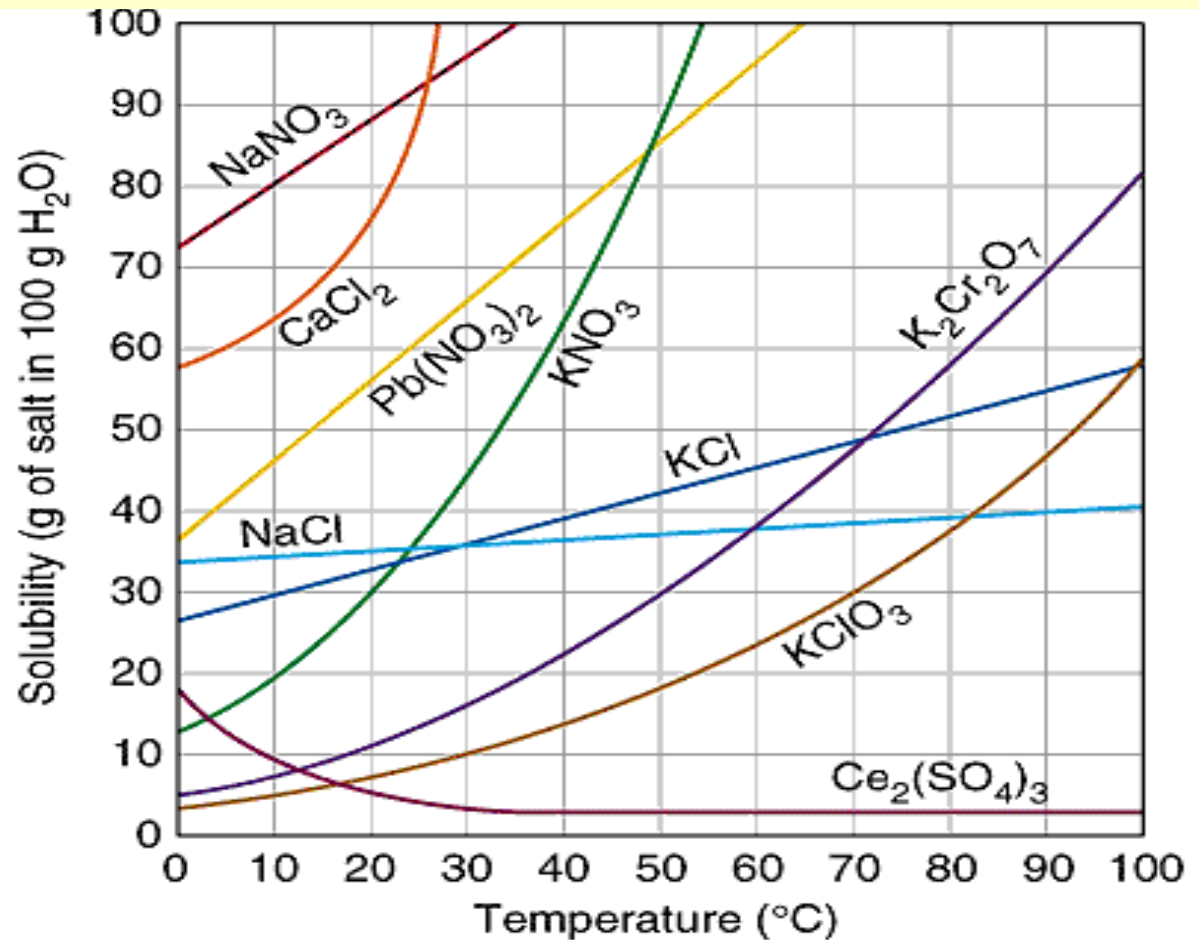
$$\Delta H_{ht} < 0$$

$$T \uparrow \text{thì } S \downarrow$$

$$\Delta H_{ht} > 0$$

$$T \uparrow \text{thì } S \uparrow$$

Khoảng 95%  
hợp chất ion có  
độ tan tăng theo  
nhiệt độ.





# SỰ THAY ĐỔI TÍNH CHẤT NHIỆT ĐỘNG KHI TẠO THÀNH DUNG DỊCH

$$\Delta G_{ht} = \Delta H_{ht} - T\Delta S_{ht}$$

Khí + dm(l) = dung dịch(l)

Rắn + dm(l) = dung dịch (l)

$$\Delta H_{ht} = \Delta H_{cp} (-) + \Delta H_{sol} (-) < 0$$

$$\Delta H_{ht} = \Delta H_{cp} (+) + \Delta H_{sol} (-) < 0 \text{ hay } > 0$$

$$\Delta S_{ht} = \Delta S_{cp} (-) + \Delta S_{sol} (-) < 0$$

$$\Delta S_{ht} = \Delta S_{cp} (+) + \Delta S_{sol} (-) > 0$$

# Nồng độ dung dịch

a. Nồng độ phần trăm:

$$C \% = \frac{m_i}{\sum m_i} \times 100 \%$$

b. Nồng độ mol:

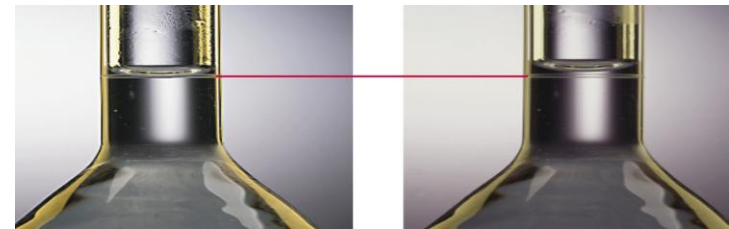
$$C_M = \frac{n_{ct}}{1000 \text{ ml dd}}$$

c. Nồng độ molan:

$$C_m = \frac{n_{ct}}{1000 \text{ g dm}}$$

d. Nồng độ phần mol:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$



## CÂN BẰNG PHA (CÂN BẰNG VẬT LÝ)

$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{h})$  cân bằng lỏng - hơi

$\text{H}_2\text{O}(\text{r}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{h})$  cân bằng rắn - hơi

$\text{H}_2\text{O}(\text{r}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  cân bằng rắn - lỏng

## ĐIỀU KIỆN CÂN BẰNG PHA

1mol chất (pha a)  $\rightleftharpoons$  1 mol chất (pha b)

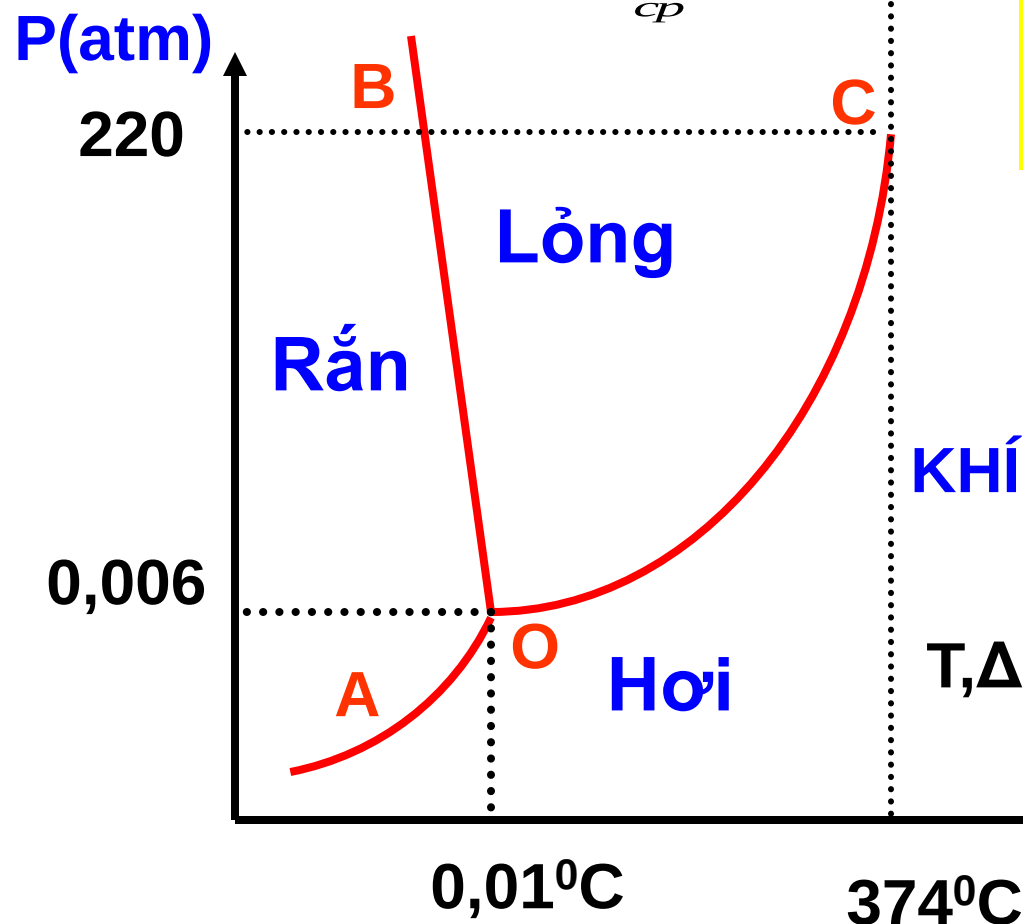
$$T_a = T_b$$

$$P_a = P_b$$

$$G_a = G_b$$

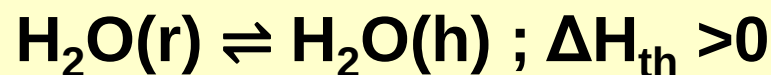
# GIẢN ĐỒ TRẠNG THÁI CỦA H<sub>2</sub>O ( HỆ 1 CẤU TỬ )

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{cp}}{T_{cp} \Delta V}$$



$$T, \Delta G = 0 \quad P_{cb} = K = f(t)$$

$P_{cb} \rightarrow \text{OC}$  đường hóa hơi



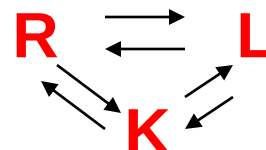
$$T, \Delta G = 0 \quad P_{cb} = K = f(t)$$

$P_{cb} \rightarrow \text{OA}$  đường thăng hoa



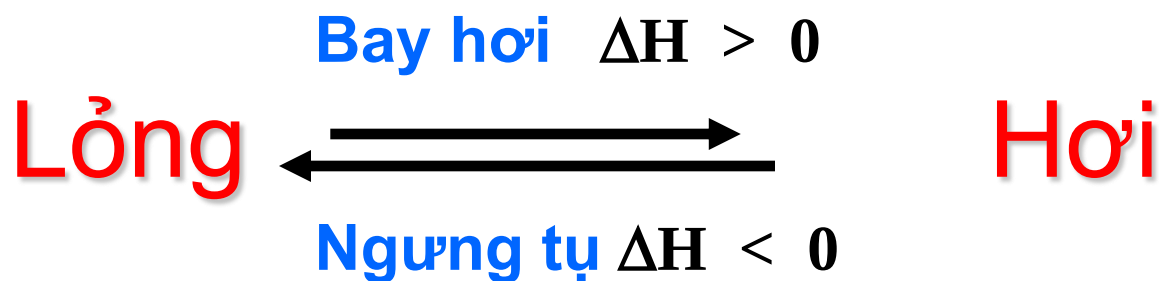
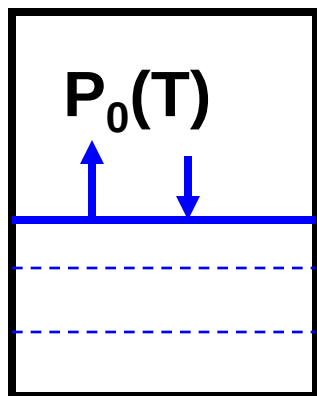
$$T, \Delta G = 0 \quad P_{h/r} = P_{h/l} = f(t)$$

$P_{cb} \rightarrow \text{OB}$  đường nóng chảy  
t(°C)



O- là điểm ba của nước

# ÁP SUẤT HƠI BẢO HOÀ CỦA CHẤT LỎNG NGUYÊN CHẤT



$$T, \Delta G = 0$$

$$K_p = (P)_{cb} = P_0$$

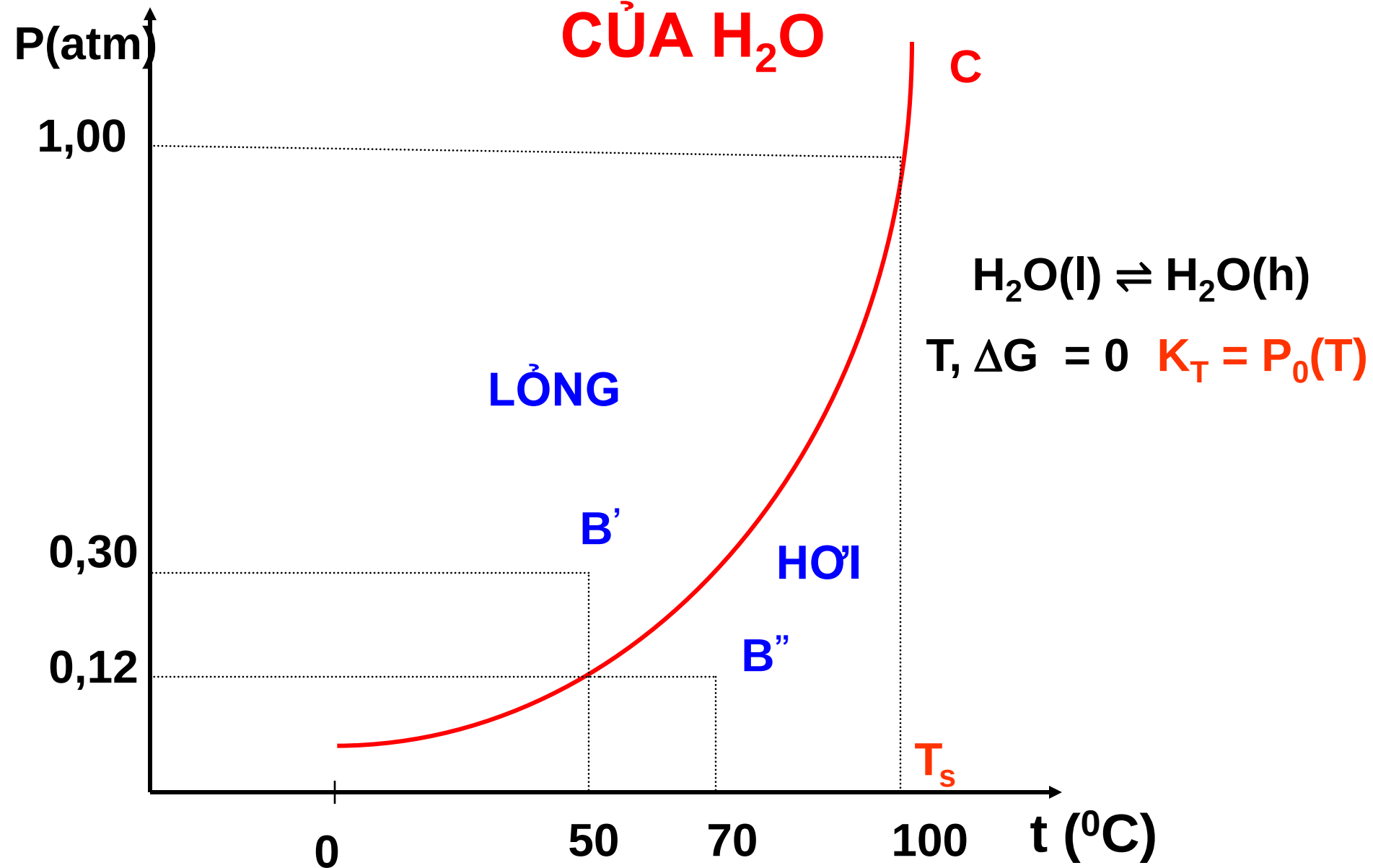
$$P_{cb} = P_0(T)$$

Áp suất hơi bão hoà của chất lỏng là hằng số ở nhiệt độ xác định và tăng theo nhiệt độ

**Nhiệt độ sôi của bất cứ pha lỏng nào (nguyên chất hay dung dịch) cũng đều bắt đầu sôi ở nhiệt độ mà tại đó áp suất hơi bão hoà của nó bằng áp suất ngoài.**

**Đối với chất lỏng nguyên chất, khi áp suất ngoài không đổi, nhiệt độ sôi không thay đổi trong suốt quá trình sôi cho đến khi toàn bộ chất lỏng chuyển hết thành hơi.**

# ĐƯỜNG CONG CÂN BẰNG LỎNG - HƠI CỦA H<sub>2</sub>O

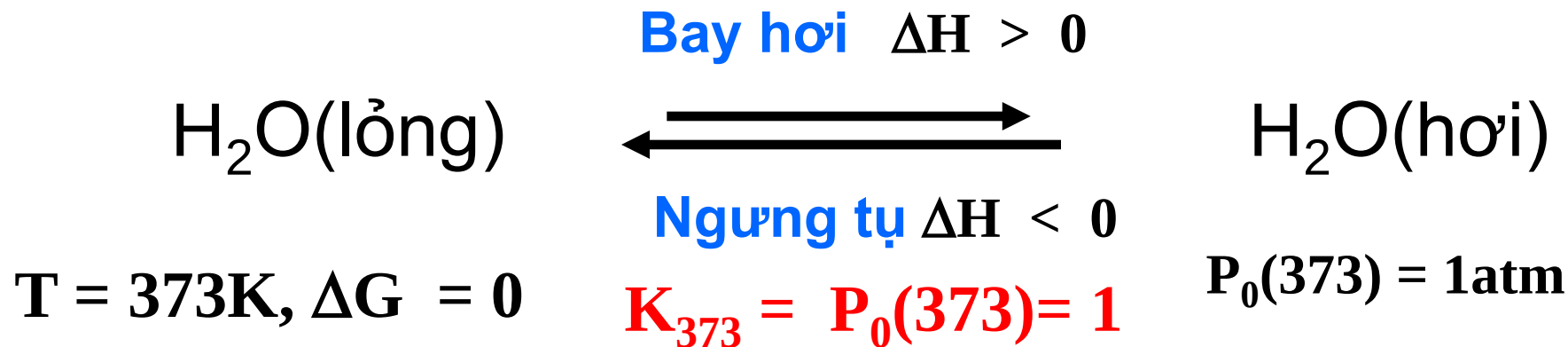


# ỨNG DỤNG

Ở áp suất 1atm nước sôi ở  $100^{\circ}\text{C}$ .

Ở áp suất 2atm nhiệt độ sôi của nước là bao nhiêu?

Cho biết nhiệt hóa hơi của nước là :  $\Delta H = 40,65\text{kJ/mol}$ .



$$P_{\text{ngoài}} = P_0(373) = 1\text{atm} \rightarrow T_{\text{sôi}} = 373\text{K} = 100^{\circ}\text{C}$$

$$P_{\text{ngoài}} = P_0(T_2) = 2\text{atm} \rightarrow K_{T_2} = 2 \rightarrow T_{\text{sôi}} = ?^{\circ}\text{C}$$

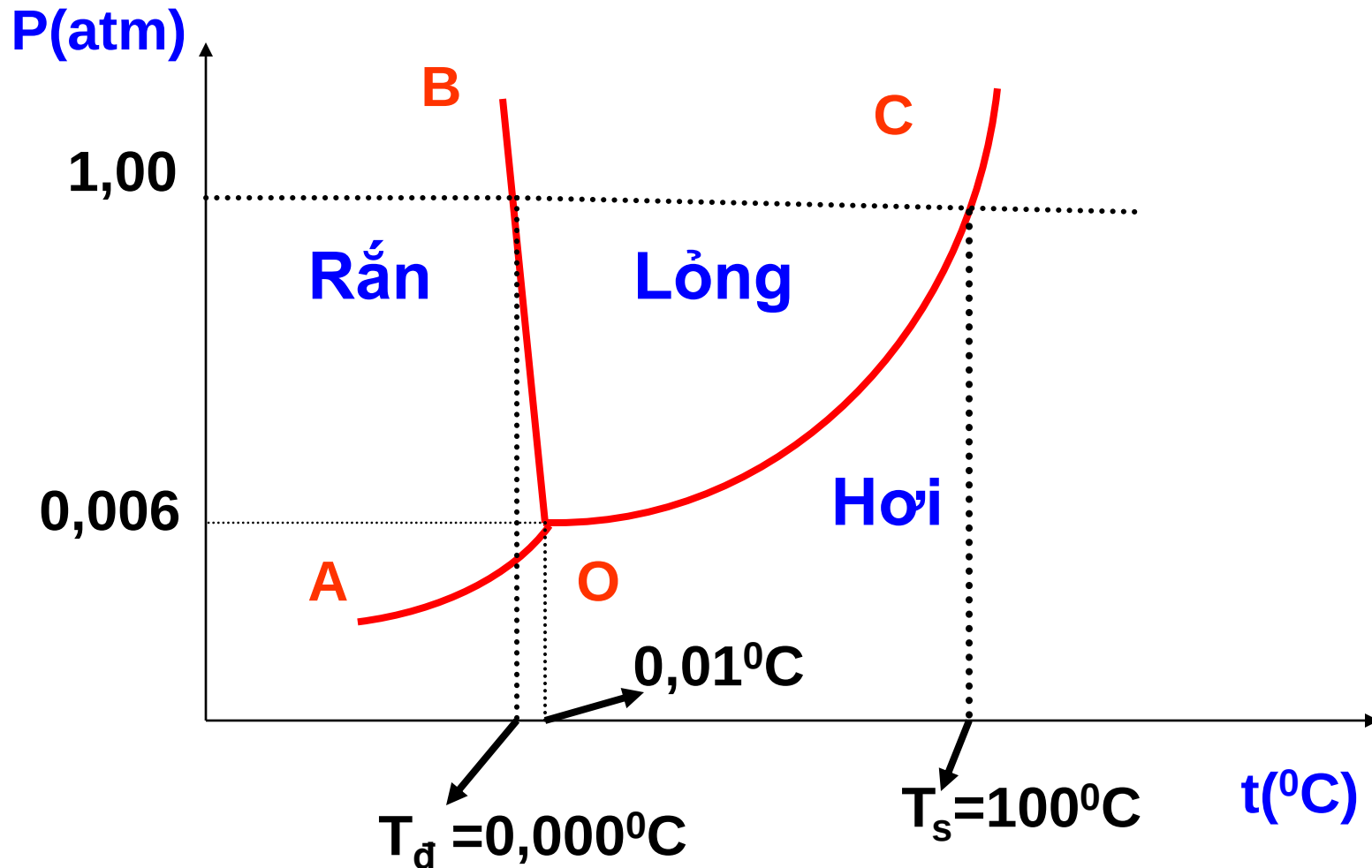
$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{373}} = \frac{40,65 \cdot 10^3}{8,314} \left( \frac{1}{373} - \frac{1}{T_2} \right) = \ln \frac{2}{1} \Rightarrow T_2 = 493,8\text{K} = 120,8^{\circ}\text{C}$$



**Nhiệt độ đông đặc của bất cứ pha lỏng nào (nguyên chất hay dung dịch) cũng đều bắt đầu đông đặc ở nhiệt độ mà tại đó áp suất hơi bão hoà trên pha lỏng bằng với áp suất hơi bão hoà trên pha rắn =  $P$  ngoài**

**Đối với chất lỏng nguyên chất, khi áp suất ngoài không đổi nhiệt độ đông đặc không thay đổi trong suốt quá trình đông đặc.**

# NHIỆT ĐỘ ĐÔNG ĐẶC CỦA NƯỚC NGUYÊN CHẤT



# Áp suất hơi bão hoà của dung dịch lỏng

Áp suất hơi bão hoà của dd là hơi cân bằng với dung dịch lỏng.

Áp suất hơi bão hoà của dd bằng tổng áp suất hơi bão hoà của tất cả các cấu tử có trong hệ.

$$P_{dd} = \sum P_i$$

Áp suất hơi bão hoà của dd lỏng, loãng chứa chất tan không điện ly, không bay hơi chính là áp suất hơi bão hoà của dung môi trong dung dịch.

# ÁP SUẤT HƠI BẢO HOÀ

## của dung dịch lỏng loãng phân tử chứa chất tan không điện ly không bay hơi



Ngưng tụ  $\Delta H_{nt} < 0$

Định luật

**RAOULT I**

$$N_1 = N_{dm} = 1$$

$$K = P_0$$

$$P_0$$

$$p_1 = p_0 N_1$$

$$N_1 = N_{dm} < 1 \text{ (dung dịch)} \quad K = P_1 / N_1 \quad P_1$$

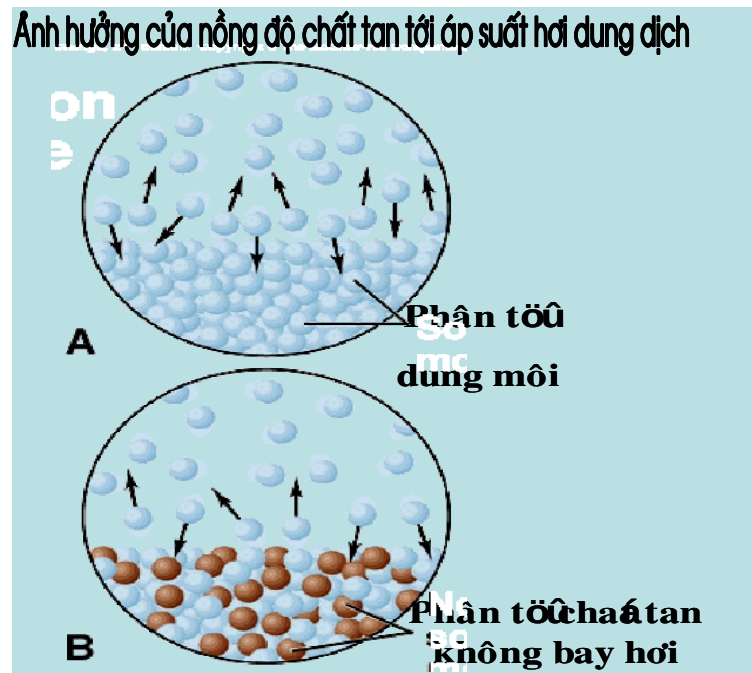
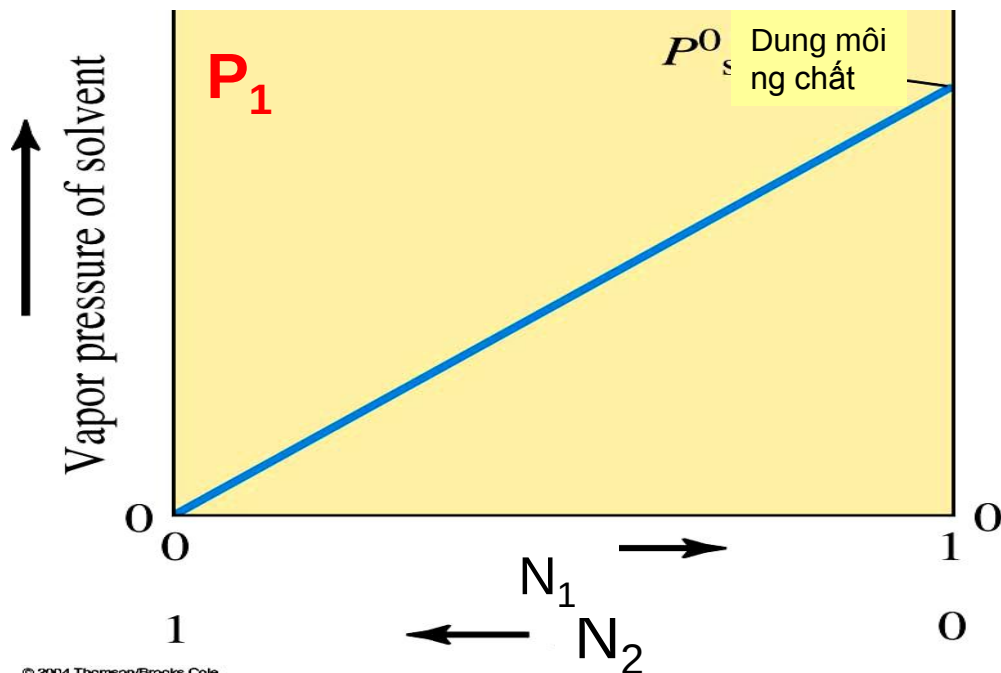
$$p_1 = p_0(1 - N_2) = p_0 - p_0 N_2$$

$$N_1 = 1 - N_2$$

$$N_2 = \frac{(p_0 - p_1)}{p_0} = \frac{\Delta p}{p_0}$$

Chú ý:  $P_0$  và  $P_1$  ở cùng nhiệt độ  $T$

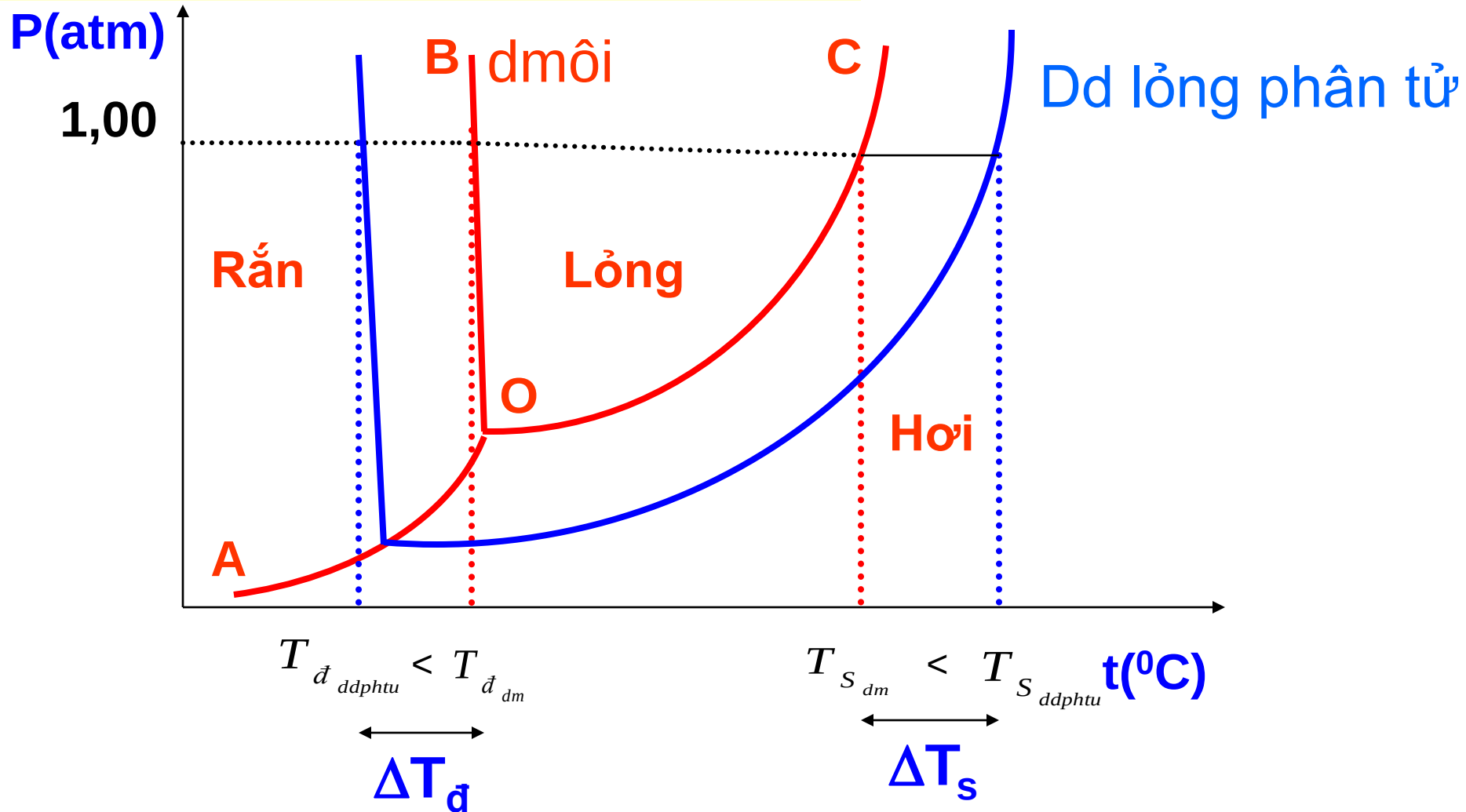
$P_1$  – áp suất hơi bão hoà của dd lỏng, loãng chứa chất tan không điện ly , không bay hơi cũng chính là áp suất hơi bão hoà của dung môi trong dung dịch



**Áp suất hơi bão hoà của dung môi trong dung dịch luôn nhỏ hơn áp suất hơi bão hoà của dung môi nguyên chất ở cùng nhiệt độ .  $P_1 < P_0$**

$$\Delta T_{\vec{d}} = T_{\vec{d}_{dm}} - T_{\vec{d}_{ddphtu}} = k_{\vec{d}} C_m$$

## Định luật Raoult II

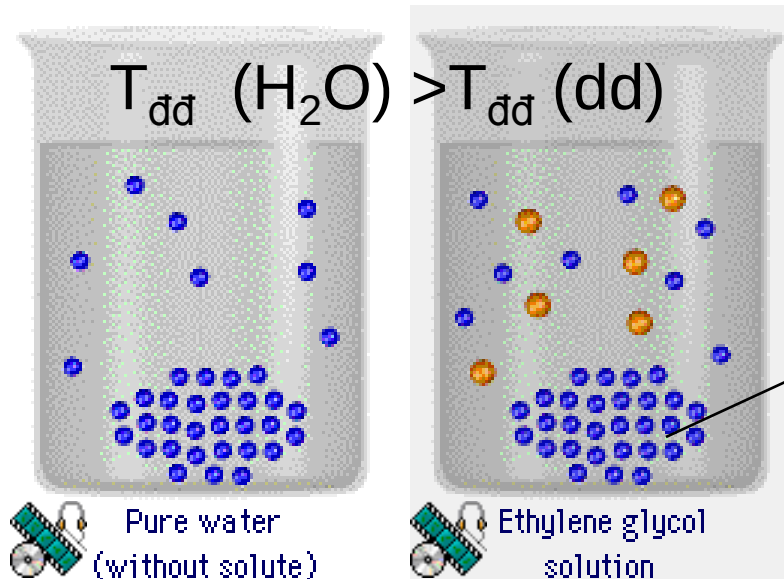


| Dung môi                                   | $T_{\text{sôi}} (^{\circ}\text{C})$ | $K_s (^{\circ}\text{C/m})$ | $T_{\text{đđ}} (^{\circ}\text{C})$ | $K_{\text{đ}} (^{\circ}\text{C/m})$ |
|--------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| Water, $\text{H}_2\text{O}$                | 100.0                               | 0.52                       | 0.00                               | 1.86                                |
| Benzen,<br>$\text{C}_6\text{H}_6$          | 80.1                                | 2.53                       | 5.5                                | 5.12                                |
| Ethanol,<br>$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ | 78.4                                | 1.22                       | -114.0                             | 1.99                                |
| Carbon tetrachloride,<br>$\text{CCl}_4$    | 76.8                                | 5.02                       | -22                                | 29.8                                |
| Chloroform,<br>$\text{CHCl}_3$             | 61.2                                | 3.63                       | -63.5                              | 4.68                                |

**Nhiệt độ sôi của dung dịch lỏng phân tử cao hơn nhiệt độ sôi của dung môi nguyên chất**

$$T_s (\text{ddlpt}) > T_s (\text{dm})$$

**Nhiệt độ đông đặc của dung dịch lỏng phân tử thấp hơn nhiệt độ đông đặc của dung môi nguyên chất**

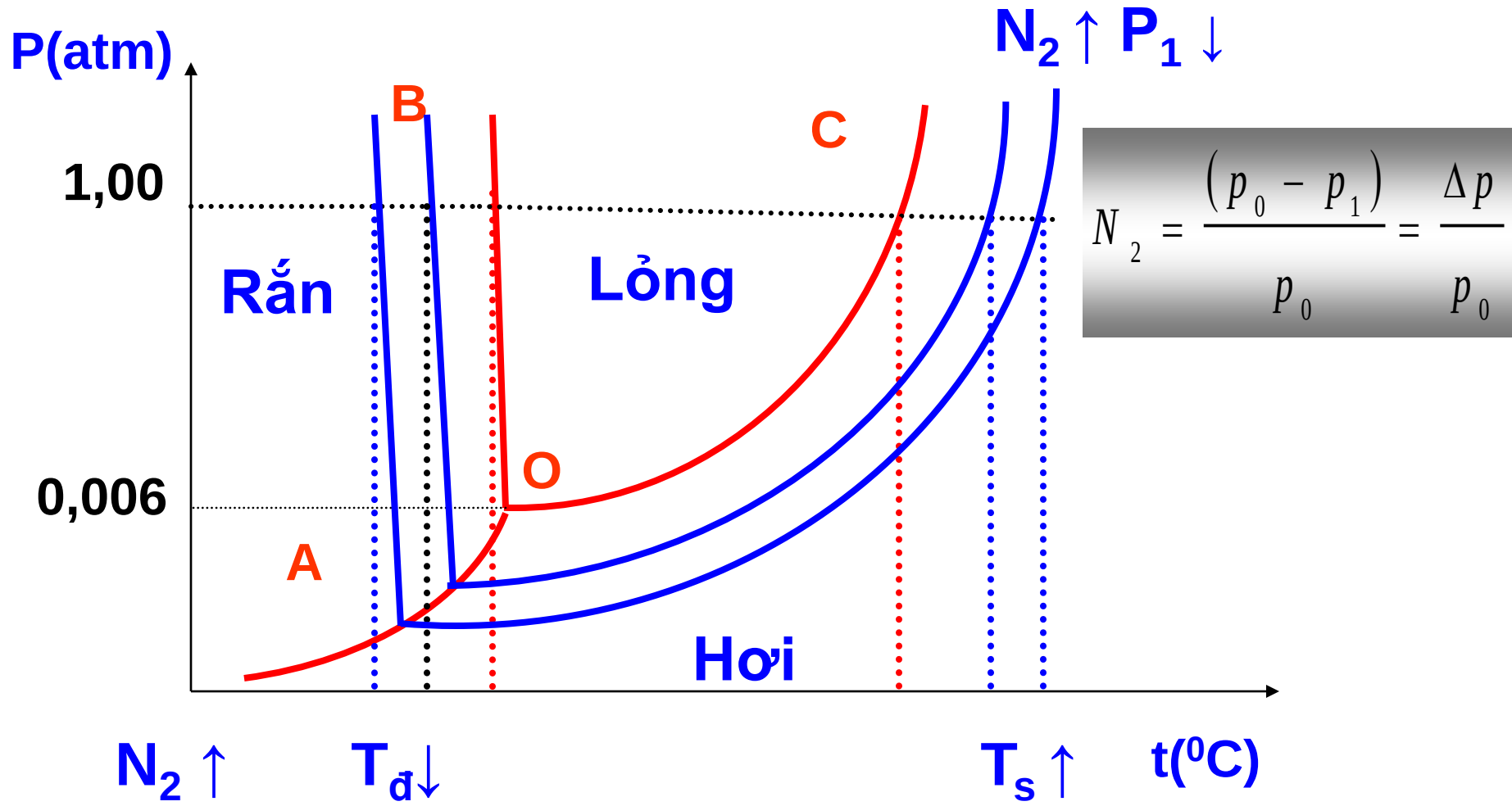


$$T_{\text{đ}} (\text{ddlpt}) < T_{\text{đ}} (\text{dm})$$

**Tinh thể dung môi nguyên chất**



# ẢNH HƯỞNG NỒNG ĐỘ CHẤT TAN ĐẾN $T_s$ , $T_d$



# Nhận xét

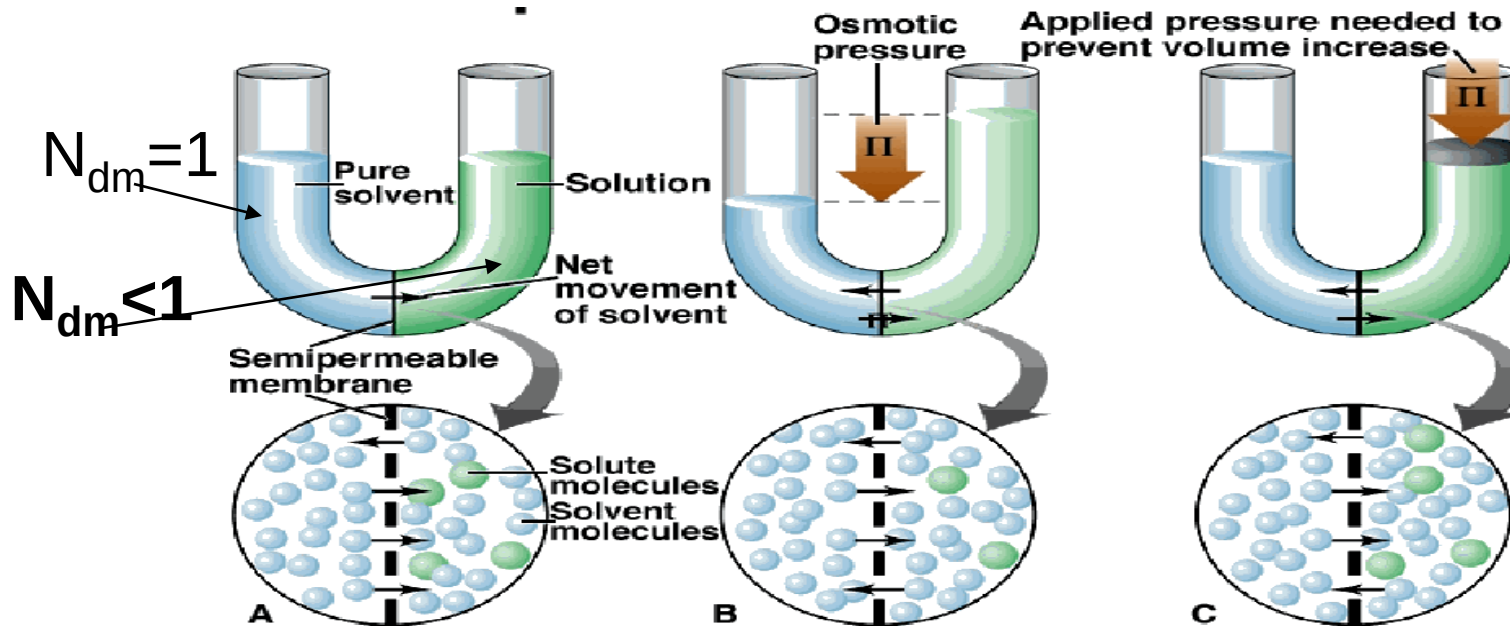
- Đối với dung dịch chưa bão hoà, nhiệt độ sôi là nhiệt độ bắt đầu sôi, nhiệt độ đông đặc là nhiệt độ bắt đầu đông đặc. Trong quá trình sôi hay đông đặc do nồng độ dd tăng liên tục nên nhiệt độ sôi tăng liên tục, nhiệt độ đông đặc giảm liên tục.
- Khi dung dịch bão hoà, nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông đặc mới là hằng số. Nhiệt độ đông đặc này gọi là nhiệt độ  $\sigma$ tecti, cả dm và chất tan đồng thời kết tinh tạo thành hỗn hợp  $\sigma$ tecti (hỗn hợp cơ học hai loại tinh thể )

$$\Delta T_s = T_{s_{ddphtu}} \uparrow - 100 = k_s C_m \uparrow$$

$$\Delta T_{\vec{d}} = 0 - T_{\vec{d}_{ddphtu}} \downarrow = k_{\vec{d}} C_m \uparrow$$

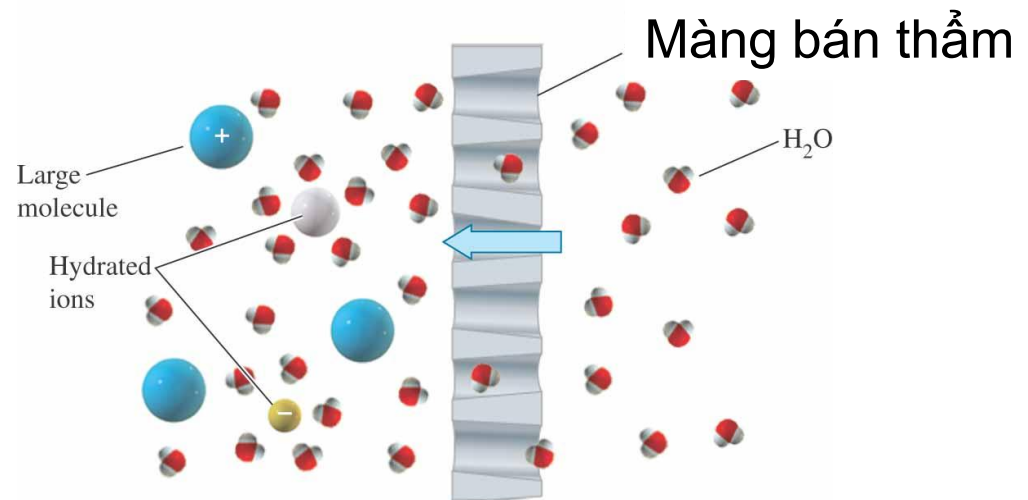
# Áp suất thẩm thấu $\pi$

## Sự thẩm thấu và áp suất thẩm thấu



## Định luật Van't Hoff

$$\pi = C_M RT$$



# Nhận xét

**Định luật Raoult và Van't Hoff chỉ đúng cho dd lỏng lý tưởng và các dd thực có nồng độ chất tan rất nhỏ (dd loãng)**