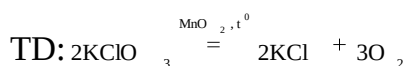


CHƯƠNG VIII: CÂN BẰNG HÓA HỌC

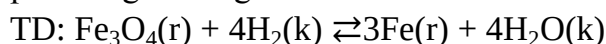
I. Cân bằng hóa học:

1. Phản ứng thuận nghịch:

- Phản ứng một chiều (phản ứng hoàn toàn): là phản ứng hóa học xảy ra cho đến khi có ít nhất một chất tham gia phản ứng hết. Khi viết phương trình phản ứng ta dùng dấu “=”



- Phản ứng thuận nghịch (phản ứng không hoàn toàn): là phản ứng có thể xảy ra theo hai chiều ngược nhau trong cùng một điều kiện. Khi viết phương trình phản ứng ta dùng dấu “ $\rightleftharpoons$ ”



Phản ứng theo chiều mũi tên từ trái sang phải được gọi là **phản ứng thuận**.
Phản ứng theo chiều ngược lại được gọi là **phản ứng nghịch**.

***Đặc điểm của phản ứng thuận nghịch là:** không có chất ban đầu nào tham gia phản ứng hết, hỗn hợp phản ứng lúc nào cũng có đủ các chất của phương trình phản ứng, hay nói cách khác **phản ứng không có thời điểm kết thúc mà chỉ đạt đến trạng thái cân bằng hóa học**.

2. Trạng thái cân bằng hóa học

a. Định nghĩa: *Cân bằng hóa học là trạng thái của phản ứng thuận nghịch tại đó tốc độ phản ứng của hai chiều là bằng nhau hay nồng độ các chất không thay đổi nữa ứng với điều kiện bên ngoài xác định không thay đổi.*



Trước phản ứng (mol/l): 1 1 0

Cân bằng (mol/l): 0,2 0,2 1,6

Đến một lúc nào đó tốc độ phản ứng thuận bằng tốc độ phản ứng nghịch nghĩa là trong một đơn vị thời gian và một đơn vị thể tích có bao nhiêu phân tử HI được tạo thành thì cũng sẽ có bấy nhiêu phân tử HI bị phân hủy, lý luận tương tự cho H_2 và I_2 . Do đó nồng độ tất cả các chất không thay đổi nữa, hay tỉ lệ số mol hoặc nồng độ giữa các chất là hằng số (10% H_2 , 10% I_2 , 80% HI). Hệ đạt đến trạng thái cân bằng. Từ đó dù có để phản ứng diễn ra bao lâu đi nữa tỉ lệ này vẫn không đổi nếu giữ nguyên các điều kiện bên ngoài.

b. Đặc điểm của phản ứng thuận nghịch:

- Trong cùng một điều kiện (nhiệt độ, áp suất, chất xúc tác) phản ứng thuận nghịch có thể xảy ra theo cả chiều thuận lẫn chiều nghịch.
- Trạng thái cân bằng không thay đổi theo thời gian nếu không có điều kiện bên ngoài nào thay đổi.

Chương VIII: Cân bằng hóa học Nguyễn Sơn Bạch

- Dù xuất phát từ các chất đầu hay từ các sản phẩm cuối, người ta cũng thu được cùng một kết quả như nhau:

Thí nghiệm 2 (ngược TN1)	2HI(k)	$\xleftarrow{-360^{\circ}\text{C}}$	H₂(k) + I₂(k)
Trước phản ứng (mol/l)	2		0 0
Cân bằng (mol/l)	1,6		0,2 0,2
	80%		10% 10%

- Trạng thái cân bằng hóa học là trạng thái **cân bằng động** (phản ứng vẫn diễn ra)
- Trạng thái cân bằng ứng với **$\Delta G = 0$**

II. Hằng số cân bằng và mức độ diễn ra của các quá trình hóa học:

1. Hằng số cân bằng:

Xét phản ứng đồng thể đơn giản tổng quát: **$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$**

- Khi hệ đạt trạng thái cân bằng: $V_t = V_n$

$$k_t \cdot C_A^a \cdot C_B^b = k_n \cdot C_C^c \cdot C_D^d$$

$$K_c = \frac{k_t}{k_n} = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \quad (K_c \text{ và } K_p \text{ chỉ phụ thuộc nhiệt độ})$$

Với k_t , k_n là hằng số tốc độ của phản ứng thuận và phản ứng nghịch.

- Vì k_t và k_n là những hằng số ở nhiệt độ xác định nên K_c cũng là hằng số ở nhiệt độ xác định. Hằng số K_c được gọi là hằng số cân bằng biểu diễn theo nồng độ.

- Trường hợp cân bằng được thiết lập giữa các chất khí, ta có thể thay nồng độ các chất bằng **áp suất riêng phần** của các chất đó trong biểu thức tính hằng số cân bằng:

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \frac{\left(\frac{C_C}{C_A} RT\right)^c \left(\frac{C_D}{C_B} RT\right)^d}{\left(\frac{C_A}{C_A} RT\right)^a \left(\frac{C_B}{C_B} RT\right)^b} = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} (RT)^{+(d) - (a+b)}$$

$$\Rightarrow \boxed{K_p = K_c (RT)^{\Delta n}} \quad \text{Trong đó: } \Delta n = \sum n_{\text{khí(sản phẩm)}} - \sum n_{\text{khí(chất đầu)}}$$

Và $R = 0,082 \text{ L.atm/mol.K}$

$\Rightarrow$ Khi $\Delta n = 0$ (phản ứng không có chất khí hoặc số mol khí không đổi) thì **$K_p = K_c$**

*Nhắc lại:

- Áp suất riêng phần của một chất khí (P_i): là áp suất mà khí đó có được khi một mình nó chiếm toàn bộ thể tích của hỗn hợp ở cùng nhiệt độ (cùng V, T).
- Áp suất riêng phần tỉ lệ thuận với tỉ lệ mol khí đó (x_i) trong hỗn hợp: $\boxed{P_i = x_i \cdot P_{hh}}$
- Tổng các áp suất riêng phần thì bằng áp suất chung của hỗn hợp: $\boxed{P_{hh} = \sum_i P_i}$

TD: Ở 375°C , phản ứng thuận nghịch dưới đây có hằng số cân bằng:



Chương VIII: Cân bằng hóa học Nguyễn Sơn Bạch

Nồng độ ban đầu(M): 1 3

Xác định nồng độ các chất ở trạng thái cân bằng ?

Giải:

Tính hằng số cân bằng theo nồng độ:

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} = 4,3 \cdot 10^{-4} (0,082 \cdot (375+273))^{-(2-(1+3))} = 1,214$$

Thiết lập 3 dòng:



Ban đầu(M):	1	3	0
Phản ứng:	x	3x	2x
Cân bằng:	1-x	3-3x	2x

Tại cân bằng, quan hệ được thiết lập:

$$K_C = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{(2x)^2}{(1-x) \cdot (3-3x)^3} = 1,214 \quad (\text{Điều kiện: } 0 < x < 1)$$

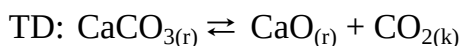
Nghiệm phù hợp của phương trình trên là $x = 0,558$.

Vậy nồng độ các chất ở trạng thái cân bằng là:

$[\text{N}_2] = 1 - x$	=	0,4420	M
$[\text{H}_2] = 3 - 3x$	=	1,3260	M
$[\text{NH}_3] = 2x$	=	1,1160	M

2. Cân bằng trong hệ dị thể:

- Đối với phản ứng dị thể có sự tham gia của các chất khí, do áp suất riêng phần của chất rắn thăng hoa và chất lỏng bay hơi ở nhiệt độ xác định là hằng số nên hằng số cân bằng K_p , K_C chỉ phụ thuộc các chất ở pha khí:



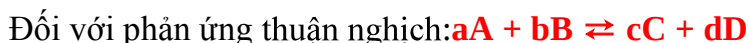
$$K_p' = \frac{p_{\text{CaO}} p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CaCO}_3}}$$

$$K_p = K_p' \frac{p_{\text{CaCO}_3}}{p_{\text{CaO}}} = p_{\text{CO}_2}$$

- Đối với phản ứng dị thể diễn ra trong dung dịch, do độ tan của chất khí và chất rắn khó tan là hằng số ở nhiệt độ xác định, nồng độ của dung môi coi như không thay đổi trong quá trình phản ứng, nên hằng số cân bằng K_C chỉ phụ thuộc vào nồng độ các chất tan trong dung dịch.

3. Hằng số cân bằng và các đại lượng nhiệt động

a. Quan hệ giữa hằng số cân bằng và độ thay đổi thế đẳng áp:



Chương VIII: Cân bằng hóa học Nguyễn Sơn Bạch

- Nếu phản ứng diễn ra trong pha khí: $\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \left(\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right)_T$ (ở mọi thời điểm τ)

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

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \left(\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right)_{cb} = -RT \ln K_p \quad (1)$$

- Nếu phản ứng diễn ra trong pha dung dịch: $\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \left(\frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \right)_\tau$

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

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \left(\frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \right)_{cb} = -RT \ln K_c \quad (2)$$

Biểu thức (1) và (2) cho biết mối quan hệ giữa hằng số cân bằng K_p và K_c với độ biến đổi thể đẳng áp. Hằng số cân bằng không những phụ thuộc vào bản chất phản ứng (ΔG^0) mà còn phụ thuộc vào nhiệt độ. Khi ΔG^0 càng âm ($\Delta G^0 < 0$), hằng số cân bằng càng > 1 , quá trình diễn ra càng sâu, hiệu suất quá trình càng cao.

TD: **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: Ta có: $\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 = -58040 + 298,176,6 = -5412,3 \text{ J}$

$$\Rightarrow \ln K_p = -\frac{\Delta G}{RT} = \frac{5412,3}{8,314 \times 298} = 2,185$$

$$K_p = 8,9$$

Hay: $\frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2} = 8,9$

Như vậy nếu lúc ban đầu ta lấy $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = p_{\text{NO}_2} = 1 \text{ atm}$, ở nhiệt độ thường phản ứng tự xảy ra tạo nên N_2O_4 với tỉ lệ lớn hơn.

b. Quan hệ của hằng số cân bằng với nhiệt độ và nhiệt phản ứng

Từ phương trình: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$

Và hệ thức: $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$

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

Gọi K_1 và K_2 là hằng số cân bằng ở các nhiệt độ T_1 và T_2 , ta có:

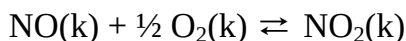
Chương VIII: Cân bằng hóa học Nguyễn Sơn Bạch

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta H^0}{RT_1} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

$$\ln K_2 = -\frac{\Delta H^0}{RT_2} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

TD: Tính hằng số cân bằng K_p ở 325°C của phản ứng:



Biết: $\Delta H^0 = -57,07 \text{ kJ/mol}$ và $K_p = 1,3 \cdot 10^6$ ở 25°C

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

$$\ln \frac{K_{598}}{1,3 \cdot 10^6} = -\frac{57070}{8,314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{598} \right) \Rightarrow K_{p598} = 12,45$$

II. Các yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng hóa học:

1. Sự chuyển dịch cân bằng:

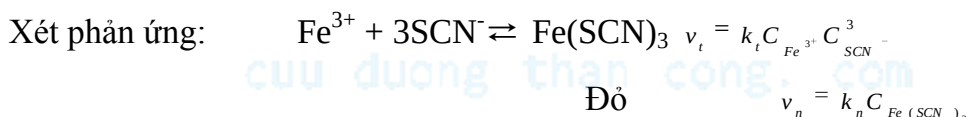
Nếu hệ đang ở trạng thái cân bằng mà ta thay đổi một trong các thông số trạng thái của hệ (p , C , T ...) thì nói chung hệ thức trên sẽ thay đổi ($\Delta G_T \neq 0$) và hệ sẽ trở nên không cân bằng, tức là $v_t \neq v_n$. Phản ứng xảy ra (theo chiều thuận hoặc chiều nghịch) cho đến khi hệ đạt trạng thái cân bằng mới, tương ứng với các điều kiện mới.

Sự chuyển từ trạng thái cân bằng này sang trạng thái cân bằng khác dưới ảnh hưởng của tác động bên ngoài lên hệ được gọi là *sự chuyển dịch cân bằng*.

2. Nguyên lý chuyển dịch cân bằng Le Châtelier (1850 – 1936)

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

a. Ảnh hưởng của nồng độ tới sự chuyển dịch cân bằng



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

✓ Nếu tăng nồng độ Fe^{3+} lên 2 lần: $v_t' = k_t 2 C_{\text{Fe}^{3+}} C_{\text{SCN}^-}^3 = 2 v_t$

$$v_n' = v_n$$

Khi tăng nồng độ Fe^{3+} , v_t tăng lên làm tăng nồng độ của $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ (màu đỏ của dung dịch đậm hơn) $\rightarrow$ cân bằng đã chuyển dịch theo chiều thuận $\rightarrow$ nồng độ $\text{Fe}^{3+} \downarrow$.

Như vậy:

Chương VIII: Cân bằng hóa học Nguyễn sơn Bạch

Một hệ đang ở trạng thái cân bằng, nếu ta làm tăng nồng độ của chất nào lên thì cân bằng sẽ dịch chuyển theo chiều làm giảm nồng độ của chất đó xuống và ngược lại.

b. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới sự chuyển dịch cân bằng

Dựa vào hệ thức: $\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$

Ta thấy rằng biến đổi của hằng số cân bằng theo nhiệt độ được quyết định bởi dấu của ΔH^0 .

- ✓ Nếu $\Delta H^0 > 0$ (phản ứng thu nhiệt), khi $T \uparrow \rightarrow K_{cb} = \frac{k_t}{k_n} \uparrow \rightarrow$ Khi $T \uparrow$: k_t tăng mạnh hơn k_n , nghĩa là $v_t > v_n$ và cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận (*chiều của phản ứng thu nhiệt*). Ngược lại, khi *giảm nhiệt độ*, K giảm, nghĩa là cân bằng dịch chuyển theo chiều nghịch (*chiều của phản ứng tỏa nhiệt*).
- ✓ Nếu $\Delta H^0 < 0$ (phản ứng tỏa nhiệt), khi $T \uparrow \rightarrow K_{cb} = \frac{k_t}{k_n} \downarrow \rightarrow$ Khi $T \uparrow$: k_n tăng mạnh hơn k_t , nghĩa là $v_n > v_t$ và cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch (*chiều của phản ứng thu nhiệt*). Ngược lại, khi *giảm nhiệt độ*, K tăng, nghĩa là cân bằng dịch chuyển theo chiều thuận (*chiều của phản ứng tỏa nhiệt*).

→ Một hệ đang ở trạng thái cân bằng, nếu tăng nhiệt độ của hệ, cân bằng sẽ dịch chuyển theo chiều phản ứng thu nhiệt và ngược lại.

- ✓ TD: Xét cân bằng : $2\text{NO}_2(\text{k}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{k}), \Delta H^0 = -58,04\text{kJ}$
Màu nâu không màu

Ở 298⁰K ta có $K_p = 8,9$, nghĩa là $p_{N_2O_4} = 8,9 p_{NO_2}^2$

Khi làm lạnh hỗn hợp cân bằng đó bằng cách nhúng bình đựng hỗn hợp vào nước đá, màu nâu nhạt đi vì cân bằng đã dịch chuyển về phía tạo thành phân tử N_2O_4 không màu.

Thật vậy, ở 273^0K ta có:

$$\ln \frac{K_{273}}{K_{298}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{273} \right)$$

$$\ln \frac{K_{273}}{8,9} = \frac{-58040}{8,314} \cdot x (-3,07 \cdot 10^{-4}) = 2,145$$

$$\ln K_{273} = 2,186 + 2,145 = 4,331$$

$$K_{273} = 76,02$$

nghĩa là $p_{N_2O_4} = 76,02 p_{NO_2}^2$

Như vậy ở 0°C , tỷ lệ N_2O_4 trong hỗn hợp tăng lên so với khi ở 25°C .

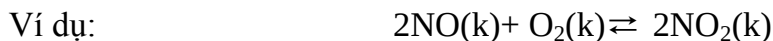
=> Như vậy đối với 2 yếu tố **nồng độ** và **nhiệt độ** ta có thể tóm tắt theo sơ đồ sau:





c. Ảnh hưởng của áp suất tới sự chuyển dịch cân bằng

Giả sử có một hệ phản ứng gồm các chất khí ở trạng thái cân bằng:



$$v_t = k_t C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2} \quad v_n = k_n C_{\text{NO}_2}^2$$

- ✓ Lúc cân bằng có: $v_t = v_n$
- ✓ Khi tăng áp suất chung của hệ lên 2 lần bằng cách giảm thể tích xuống một nửa, nồng độ các chất đều tăng gấp đôi. Lúc này:

$$v_t' = k_t \cdot 2 C_{\text{NO}}^2 \cdot 2 C_{\text{O}_2} = 8 k_t C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2} = 8 v_t$$

$$v_n' = k_n \cdot 2 C_{\text{NO}_2}^2 = 4 k_n C_{\text{NO}_2}^2 = 4 v_n$$

→ Khi tăng áp suất chung của hệ lên 2 lần, $v_t' > v_n'$, cân bằng chuyển dịch về bên phải → tạo thêm NO_2 → tổng số phân tử trong hỗn hợp ↓ → áp suất chung của hệ ↓.

- ✓ Ngược lại, khi giảm áp suất chung của hệ xuống 2 lần bằng cách tăng thể tích lên gấp đôi. Lập luận tương tự ta thấy cân bằng dịch chuyển về phía phân hủy NO_2 thành NO và O_2 , phía làm tăng áp suất của hệ.

Như vậy:

- Một hệ phản ứng của các chất khí đang ở trạng thái cân bằng, nếu tăng áp suất chung của hệ, cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều nào có tác dụng làm giảm số mol khí của hệ và ngược lại.
- Đối với các phản ứng không có chất khí (ở trạng thái dung dịch hoặc rắn) hoặc có chất khí nhưng số mol khí không đổi thì sự thay đổi áp suất (hoặc thể tích) không làm ảnh hưởng đến trạng thái cân bằng.