

IV. CÂN BẰNG HÓA HỌC

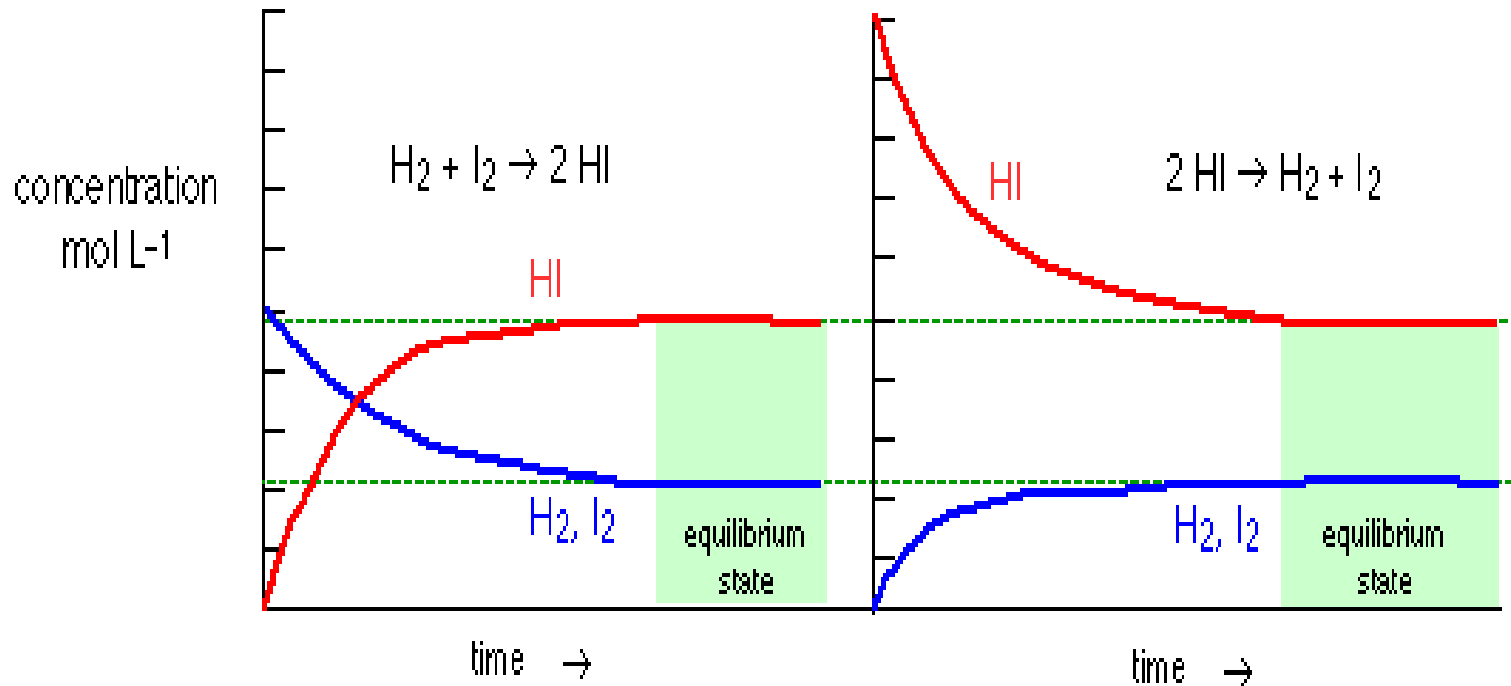
1. Phản ứng thuận nghịch và trạng thái cân bằng hóa học
2. Hằng số cân bằng và mức độ diễn ra của phản ứng hóa học
3. Các yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng hóa học

1. Phản ứng thuận nghịch và trạng thái cân bằng hóa học

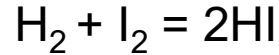
- a. Khái niệm về phản ứng thuận nghịch
- b. Trạng thái cân bằng hóa học

a. Khái niệm về phản ứng thuận nghịch

- Phản ứng một chiều (phản ứng hoàn toàn): \rightarrow
- Phản ứng thuận nghịch (phản ứng không hoàn toàn): \rightleftharpoons



b. Trạng thái cân bằng hóa học



$$v_t = k_t C_{\text{I}_2} C_{\text{H}_2}$$

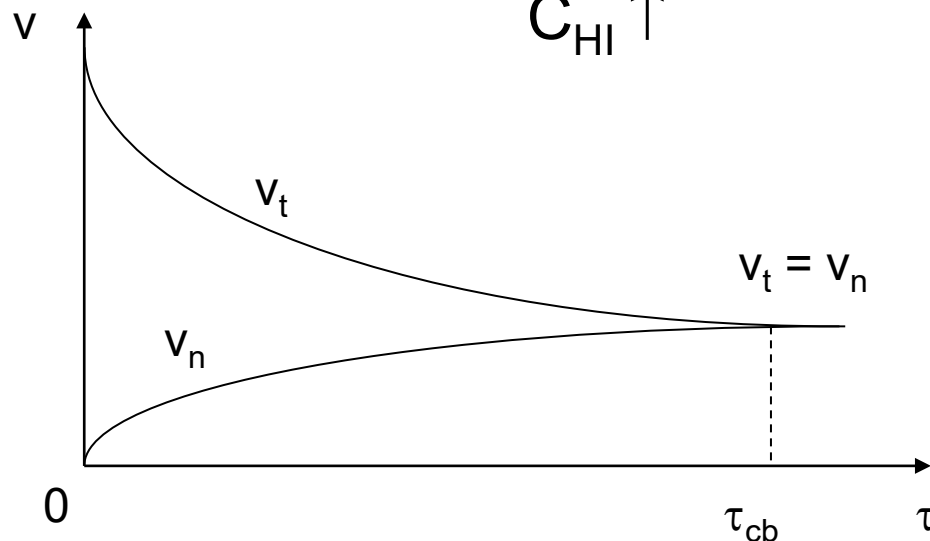
$$v_n = k_n C_{\text{HI}}^2$$

✓ Ở thời điểm ban đầu: $\tau = 0$: $C_{\text{H}_2}, C_{\text{I}_2} = \max \rightarrow v_t = \max$

$$C_{\text{HI}} = 0 \rightarrow v_n = 0$$

✓ Theo thời gian: $\tau: \uparrow$ $C_{\text{H}_2}, C_{\text{I}_2} \downarrow \rightarrow v_t \downarrow$

$$C_{\text{HI}} \uparrow \rightarrow v_n \uparrow$$



✓ **Nhận xét về đặc điểm của phản ứng thuận nghịch:**

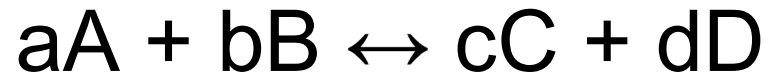
- Ở cùng đk, pư có thể xảy ra theo cả chiều thuận và nghịch
- Kết quả pư không phụ thuộc vào hướng đi tới.
- Nếu điều kiện phản ứng không thay đổi thì dù kéo dài phản ứng đến bao lâu, trạng thái cuối cùng của hệ vẫn giữ nguyên: *trạng thái cân bằng hóa học*
- Trạng thái cân bằng hóa học là trạng thái cân bằng động
- Trạng thái cân bằng ứng với $G = 0$



2. Hằng số cân bằng và mức độ diễn ra của phản ứng hóa học

- a. Hằng số cân bằng
- b. Hằng số cân bằng và các đại lượng nhiệt động

a. Hằng số cân bằng



- Khi trạng thái đạt cân bằng: $v_t = v_n$
$$k_t \cdot C_A^a \cdot C_B^b = k_n \cdot C_C^c \cdot C_D^d$$

$$K_C = \frac{k_t}{k_n} = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}$$

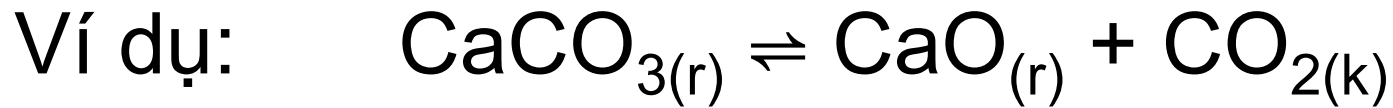
- K – hằng số ở nhiệt độ xác định: hằng số cân bằng.

- Cân bằng giữa các chất khí

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = \frac{(C_C RT)^c (C_D RT)^d}{(C_A RT)^a (C_B RT)^b} = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} (RT)^{(c+d-a-b)}$$
$$K_p = K_C (RT)^{\Delta n}$$



- Đối với phản ứng dị thể



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

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

- Quan hệ giữa hằng số cân bằng và độ thay đổi thế đẳng áp



✓ Khí

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

Khi phản ứng đạt trạng thái cân bằng:

$$\Delta G_T = 0$$

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

✓ Lỏng

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

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

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

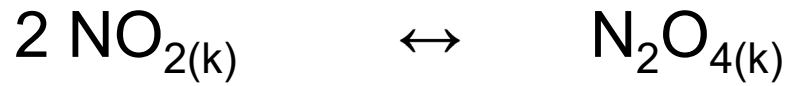
$$\Rightarrow K_p = f(\text{bc pư}, T) \quad K_p \neq f(C)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q}{K_p} \quad Q = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

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



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



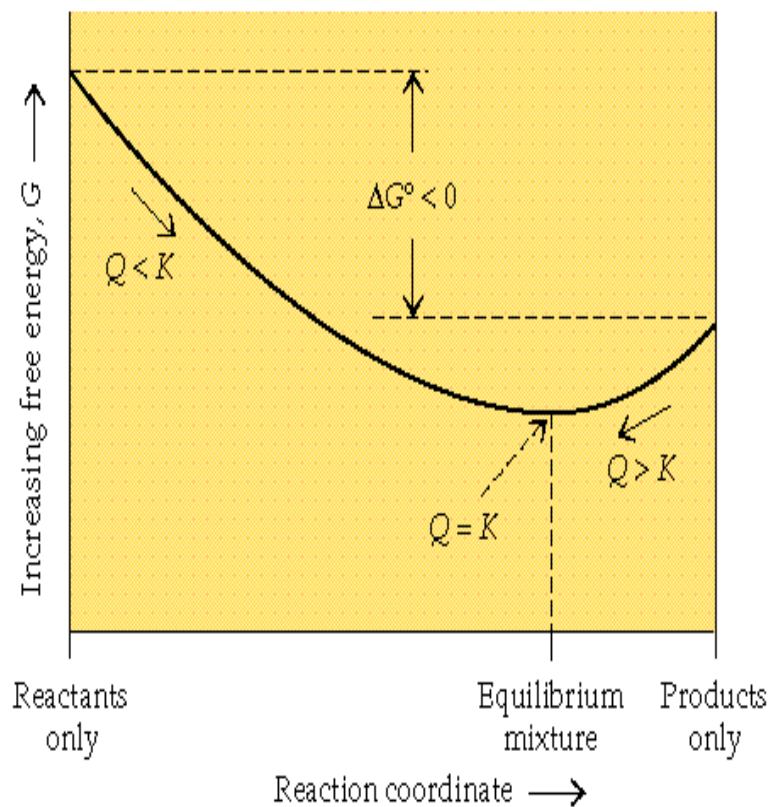
ở 298K khi biết $\Delta H_{298\text{pu}}^0 = -58,040 \text{ kJ}$ và $\Delta S_{298\text{pu}}^0 = -176,6 \text{ J/K}$

Giải:

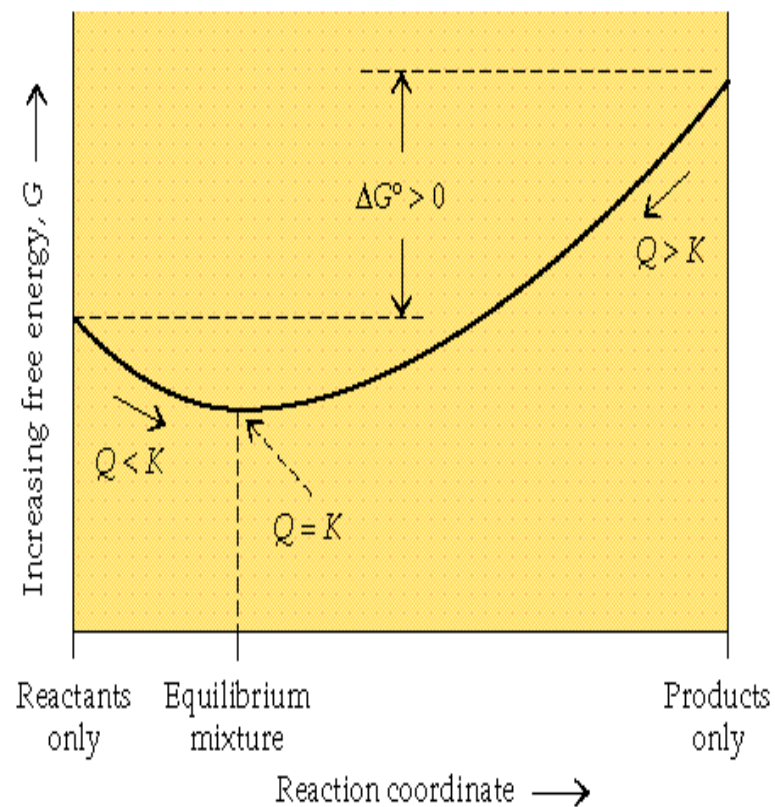
$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 = -58040 + 298 \times 176,6 = -5412,3 \text{ J}$$

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

Reaction is product-favored
 ΔG° is negative, $K > 1$



Reaction is reactant-favored
 ΔG° is positive, $K < 1$



➤ *Quan hệ của K_p với nhiệt độ và nhiệt phản ứng*

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$$

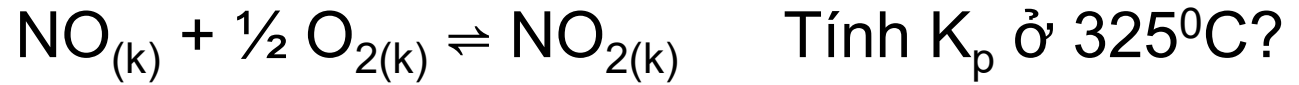
$$\Delta G^o = -RT \ln K_p$$

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

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

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

Ví dụ



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

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

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

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

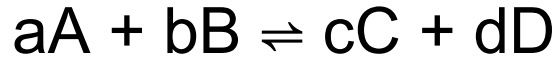
$$K_{325} = 14.02$$



3. Các yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng hóa học

- a. Sự dịch chuyển cân bằng
- b. Ảnh hưởng của nồng độ tới sự dịch chuyển cân bằng
- c. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới sự dịch chuyển cân bằng
- d. Ảnh hưởng của áp suất tới sự dịch chuyển cân bằng
- e. Nguyên lý chuyển dịch cân bằng Le Chatelier (1850 – 1936, người Pháp).

a. Sự dịch chuyển cân bằng



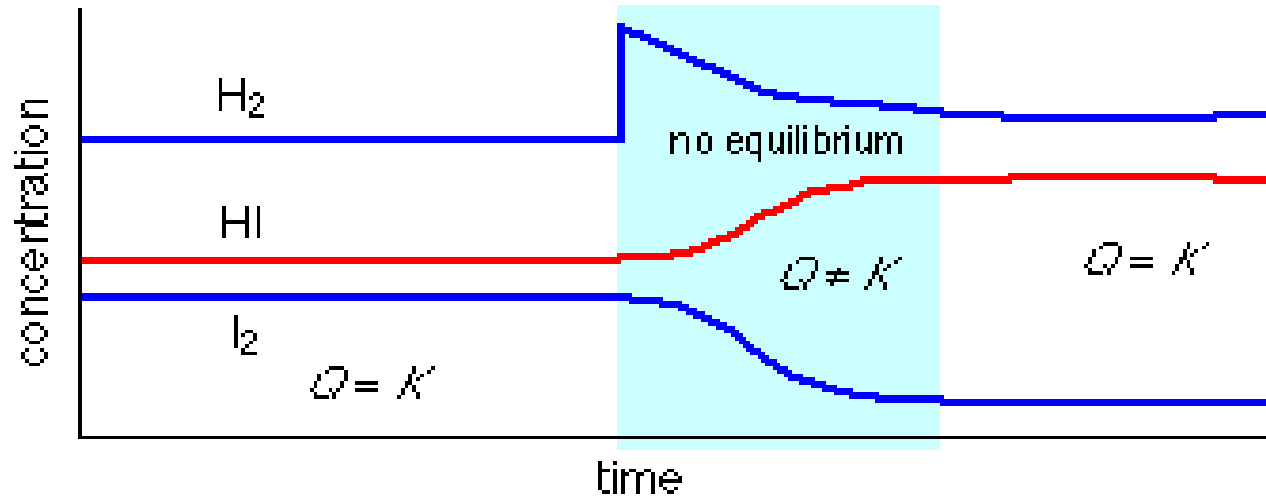
- Khi hệ đạt trạng thái cb: $\Delta G_T = -RT \left(\ln K_p - \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right) = 0$
- Nếu p, C, T... thay đổi $\rightarrow \Delta G_T \neq 0 \rightarrow$ hệ \neq cb $\rightarrow v_t \neq v_n \rightarrow$

Phản ứng xảy ra cho đến khi hệ đạt trạng thái cb mới.

\rightarrow sự chuyển dịch cân bằng.



b. Ảnh hưởng của C tới sự dịch chuyển cb



- $$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

$$v_t = k_t C_{H_2} C_{I_2}$$

$$v_n = k_n C_{HI}^2$$
- Khi hệ đạt trạng thái cân bằng: $v_t = v_n$
- Nếu tăng nồng độ H_2 lên 2 lần:

$$v'_t = k_t 2C_{H_2} C_{I_2} = 2v_t$$

$$v'_n = v_n$$
- Khi $C_{H_2} \uparrow \rightarrow v_t \uparrow \rightarrow$ cb chuyển dịch theo chiều thuận $\rightarrow C_{H_2} \downarrow$

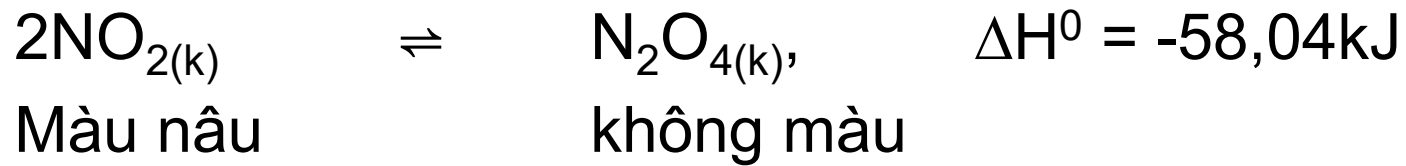


c. Ảnh hưởng của T tới sự dịch chuyển cb

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

- Nếu $\Delta H^0 > 0$: khi $T \uparrow \rightarrow K \uparrow \rightarrow \text{cb: thuận (thu nhiệt)}$.
Khi $T \downarrow \rightarrow K \downarrow \rightarrow \text{cb: nghịch (tỏa nhiệt)}$.
- Nếu $\Delta H^0 < 0$: Khi $T \uparrow \rightarrow K \downarrow \rightarrow \text{cb: nghịch (thu nhiệt)}$.
Khi $T \downarrow \rightarrow K \uparrow \rightarrow \text{cb: thuận (tỏa nhiệt)}$.

Ví dụ



- Ở 298K ta có $K_p = 8,9 \rightarrow p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 8,9 p_{\text{NO}_2}^2$

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

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

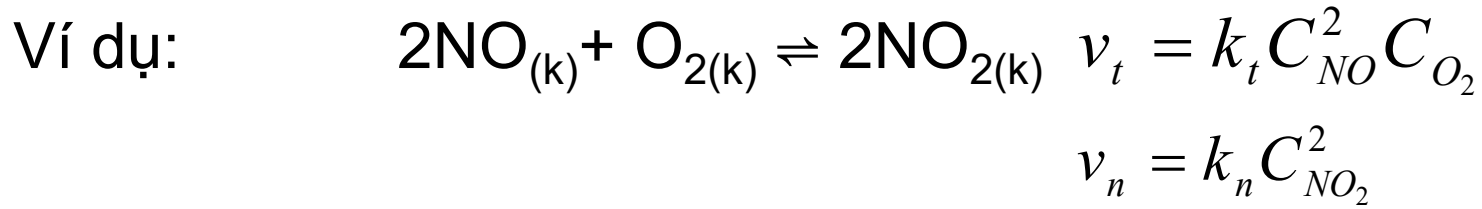
$$\ln K_{273} = 2,186 + 2,145 = 4,331$$

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

$$\text{Ở } 273\text{K} \quad p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 76,02 p_{\text{NO}_2}^2$$



d. Ảnh hưởng của p tới sự dịch chuyển cb



- Khi tăng P lên 2 lần nồng độ các chất đều tăng gấp đôi.

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

$$v'_n = k_n (2C_{\text{NO}_2})^2 = 4k_n C_{\text{NO}_2}^2 = 4v_n$$

- $P \uparrow$ 2 lần \rightarrow cb: phải \rightarrow tạo thêm $\text{NO}_2 \rightarrow \sum n \downarrow \rightarrow P \downarrow$.
- $P \downarrow$ 2 lần \rightarrow cb: trái \rightarrow tạo thêm NO và $\text{O}_2 \rightarrow \sum n \uparrow \rightarrow P \uparrow$.



e. Nguyên lý chuyển dịch cb Le Chatelier



Henri Le Chatelier (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.

