

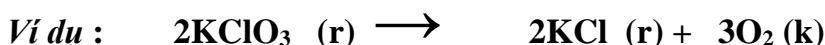
CHƯƠNG VI : CÂN BẰNG HÓA HỌC & MỨC ĐỘ DIỄN RA CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HÓA HỌC

I. MỘT SỐ KHÁI NIỆM VỀ PHẢN ỨNG HÓA HỌC.

1. Khái niệm về phản ứng một chiều và phản ứng thuận nghịch.

- a. **Phản ứng một chiều** – (phản ứng hoàn toàn) là phản ứng trong đó có ít nhất một chất phản ứng (chất đầu) phản ứng cho đến hết.

➤ Khi viết phương trình phản ứng ta dùng dấu → hay dấu =



- b. **Phản ứng thuận nghịch** – (phản ứng không hoàn toàn) là phản ứng mà ở cùng điều kiện như nhau phản ứng xảy ra đồng thời theo hai chiều ngược nhau, trong đó không một chất đầu nào mất hẳn khi phản ứng dừng lại.

➤ Khi viết phương trình phản ứng ta dùng dấu =



Trong đó :

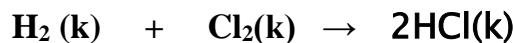
Phản ứng thuận – là phản ứng theo chiều mũi tên từ trái sang phải.

Phản ứng nghịch – là phản ứng theo chiều mũi tên từ phải sang trái.

➤ Nếu một chiều nào đó của phản ứng thuận nghịch rất yếu (xem như không đáng kể) thì phản ứng trở thành phản ứng một chiều.



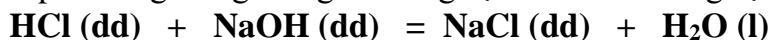
Khi thực hiện phản ứng ở 1000°C độ phân huỷ của HCl là 0,014% nên phản ứng xem như là phản ứng một chiều.



2. Phản ứng đồng thể, dị thể, đồng pha, dị pha.

- a. **Phản ứng đồng thể** - là phản ứng chỉ diễn ra trong thể tích một pha. Khi hệ hóa học được chứa trong một bình kín không quá lớn thì phản ứng đồng thể xảy ra đồng thời khắp nơi như nhau trong toàn thể tích của pha.

Ví dụ - phản ứng trung hòa giữa dung dịch HCl với dung dịch NaOH.



- b. **Phản ứng dị thể** - là phản ứng chỉ diễn ra trên bề mặt phân chia pha, không diễn ra trong thể tích một pha nào.

Ví dụ - Phản ứng oxy hóa khí SO_2 bởi khí O_2 thành khí SO_3 diễn ra trên bề mặt xúc tác platin là phản ứng dị thể.

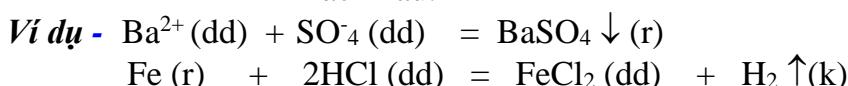
✚ NHẬN XÉT -

- Phản ứng đồng thể là phản ứng diễn ra trong thể tích tíc trong không gian ba chiều. Còn phản ứng dị thể là phản ứng trên bề mặt tíc trong không gian hai chiều.
- Phản ứng đồng thể chỉ có thể diễn ra trong pha khí (hơi) hoặc trong pha lỏng.

3. Phản ứng đồng pha , phản ứng dị pha .

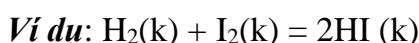
✚ **Phản ứng đồng pha** – là phản ứng trong hệ hóa học chỉ làm thành một pha từ đầu đến cuối.

✚ **Phản ứng dị pha** – là phản ứng trong đó hệ hóa học làm thành hai hay nhiều pha khác nhau.

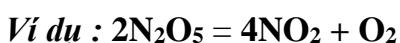


4. Phản ứng đơn giản và phản ứng phức tạp.

✚ **Phản ứng đơn giản** - pú diễn ra qua 1 giai đoạn (1 tác dụng cơ bản) , tức là đi từ đầu đến cuối không có sự hình thành các chất trung gian.



✚ **Phản ứng phức tạp** – pú diễn ra qua nhiều giai đoạn (nhiều tác dụng cơ bản) Các giai đoạn này có thể nối tiếp hoặc song song hay thuận nghịch...



Phản ứng này gồm hai giai đoạn nối tiếp nhau :



II. ĐỊNH LUẬT TÁC DỤNG KHÔI LUỢNG (M.Guldberg và P.Waage, 1867)

“Đối với các phản ứng đồng thể đơn giản, ở nhiệt độ không đổi , tốc độ phản ứng tỉ lệ với tích nồng độ của các chất phản ứng với các số mũ bằng các hệ số tỉ lượng của chúng trong phương trình phản ứng “

Phản ứng đồng thể đơn giản : $a\text{A} (\text{k}) + b\text{B} (\text{k}) \rightarrow c\text{C}(\text{k}) + d\text{D}(\text{k})$
 $v = k.[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b$

Trong đó : v – tốc độ phản ứng.

k - hằng số tốc độ phản ứng . k phụ thuộc vào các yếu tố sau đây:

➤ Bản chất phản ứng

➤ Nhiệt độ .

Khi nhiệt độ không đổi thì k là hằng số . Khi nhiệt độ tăng thì k tăng .

➤ Xúc tác .

Khi dùng xúc tác thì k tăng nhanh

Ví dụ : Xét phản ứng thuận nghịch , đồng thể . $\text{H}_2(\text{k}) + \text{I}_2(\text{k}) \rightleftharpoons 2\text{HI} (\text{k})$

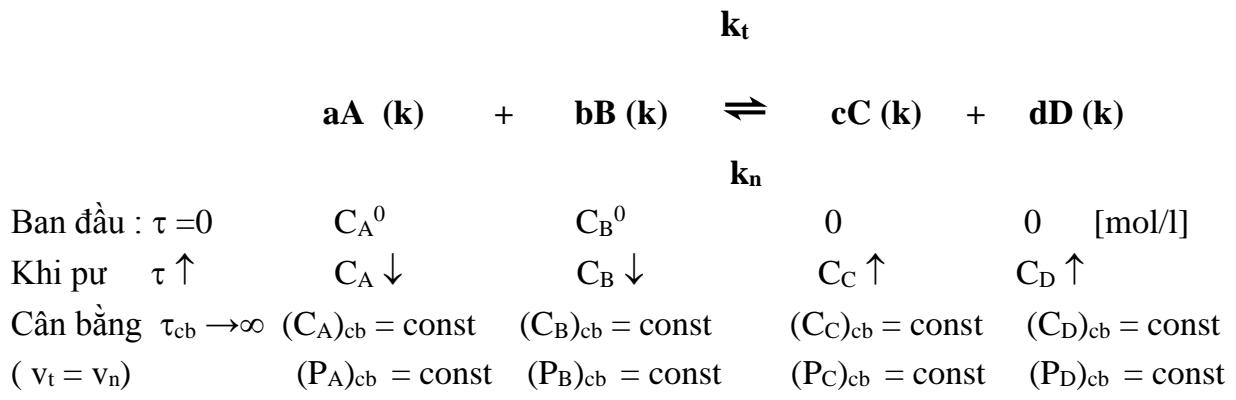
Pur thuận và nghịch đều là phản ứng đơn giản có hằng số tốc độ phản ứng là k_t và k_n .

Tốc độ pur thuận là : $v_t = k_t \cdot [H_2] \cdot [I_2]$; Tốc độ pur nghịch là : $v_n = k_n \cdot [HI]^2$

III. CÂN BẰNG HÓA HỌC

1. Trạng thái cân bằng hóa học :

Xét phản ứng thuận nghịch, đồng thể, đơn giản (cả hai chiều) của hệ khí lý tưởng :

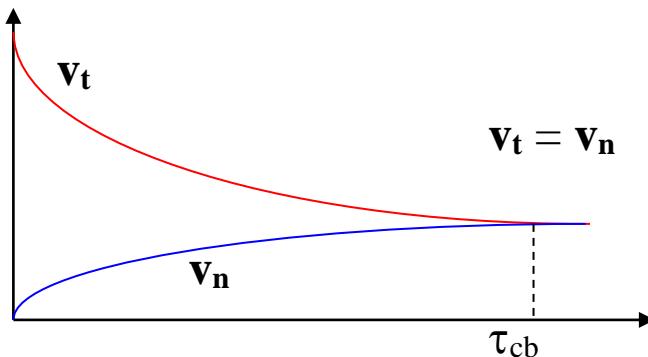


Theo định luật tác dụng khối lượng ta có:

Tốc độ phản ứng thuận là : $v_t = k_t \cdot C_A^a \cdot C_B^b$

Tốc độ phản ứng nghịch là : $v_n = k_n \cdot C_C^c \cdot C_D^d$

Do nồng độ các chất trong quá trình phản ứng thay đổi nên tốc độ phản ứng biến đổi theo thời gian như sau:



✚ Khi phản ứng : do nồng độ A và B giảm dần nên tốc độ phản ứng thuận v_t giảm; nồng độ C và D tăng dần nên tốc độ phản ứng nghịch v_n tăng dần .

✚ Khi $v_t = v_n$, hệ ở trạng thái cân bằng, lúc đó trong một đơn vị thời gian và một đơn vị thể tích có bao nhiêu phân tử C và D được tạo thành thì cũng có bấy nhiêu phân tử C và D bị phân ly, tương tự với A và B cũng vậy. Cho nên nồng độ cũng như áp suất riêng phần của các chất khí trong phản ứng là hằng số.

✚ **TRẠNG THÁI CÂN BẰNG HÓA HỌC** - là trạng thái của hệ phản ứng hóa học khi có tốc độ phản ứng thuận bằng tốc độ phản ứng nghịch và nồng độ các chất phản

ứng cũng như sản phẩm phản ứng không thay đổi ở những điều kiện bên ngoài nhất định.

✚ Trạng thái cân bằng này là trạng thái cân bằng động vì quá trình thuận và nghịch vẫn tiếp tục xảy ra ($V_t = V_n$).

✚ Trên phương diện nhiệt động học thì trạng thái cân bằng hóa học tương ứng với độ biến thiên thế đẳng áp của phản ứng tại điều kiện đang xét (nhiệt độ, nồng độ, áp suất..) bằng không $\Delta G_T = 0$

✚ Dấu hiệu của trạng thái cân bằng hóa học:

- ❖ **Tính bất biến theo thời gian** : khi điều kiện bên ngoài không thay đổi thì trạng thái cân bằng không đổi , nồng độ các chất là hằng số.
- ❖ **Tính linh động** : khi thay đổi điều kiện bên ngoài thì trạng thái cân bằng thay đổi , nhưng khi các điều kiện bên ngoài được tái lập thì trạng thái cân bằng cũng được thiếp lập lại.
- ❖ **Tính hai chiều** : ở cùng điều kiện bên ngoài dù đi từ phía nào lại để đạt trạng thái cân bằng thì trạng thái này chỉ là một.

2. Biểu thức hằng số cân bằng trong các trường hợp khác nhau .

a) Cân bằng đồng thể, đơn giản trong pha khí lý tưởng .

$$\begin{array}{ccccccc}
 & & & & & k_t & \\
 aA(k) & + & bB(k) & \rightleftharpoons & cC(k) & + & dD(k) \\
 & & & & k_n & & \\
 \text{Cân bằng} & (C_A)_{cb} = \text{const} & (C_B)_{cb} = \text{const} & (C_C)_{cb} = \text{const} & (C_D)_{cb} = \text{const} & & \\
 & (P_A)_{cb} = \text{const} & (P_B)_{cb} = \text{const} & (P_C)_{cb} = \text{const} & (P_D)_{cb} = \text{const} & &
 \end{array}$$

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

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

k_t và k_n phụ thuộc vào nhiệt độ . Nên ở nhiệt độ xác định k_t và k_n là hằng số, ta có:

$$K_c(T) = \frac{k_t}{k_n} = \left(\frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \right)_{cb} = \text{const} \quad \left. \begin{array}{l} \text{Biểu thức của định luật} \\ \text{tác dụng khối lượng} \end{array} \right\}$$

✚ K_c – hằng số ở nhiệt độ xác định – gọi là hằng số cân bằng

✚ Hằng số cân bằng cũng có thể được xác định theo áp suất riêng phần của các chất khí tại trạng thái cân bằng.

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

Trong đó : $\Delta n = (c + d - a - b)$; ($R = 0,082 \text{ atm.l/mol.K}$; $P [\text{atm}]$; $C[\text{mol/l}]$; $T [\text{K}]$)

$$K_p(T) = K_C(T)(RT)^{\Delta n} \quad \Delta n = 0 \rightarrow K_p = K_C$$

Chú ý : Nếu phản ứng có nhiều pha khác nhau (khí, lỏng, rắn) thì Δn chỉ tính cho chất khí.

b) Cân bằng đồng thể trong pha lỏng (dd loãng)



Cân bằng $(C_A)_{cb} = \text{const}$ $(C_B)_{cb} = \text{const}$ $(C_C)_{cb} = \text{const}$ $(C_D)_{cb} = \text{const}$

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

Chú ý : Nếu phản ứng có sự hiện diện của nước (dung môi) thì trong biểu thức hằng số cân bằng không có mặt của nước.



Hằng số điện ly : $K_a(T) = \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right)_{cb}$

c) Cân bằng trong hệ phản ứng có nhiều pha

Khi thiết lập hằng số cân bằng K, các thành phần sau đây không xuất hiện :

- Chất rắn nguyên chất, lỏng nguyên chất
- Dung môi H_2O

- **Ví dụ:** Xét phản ứng dị thê (xem CaCO_3 và CaO nguyên chất)



Ở nhiệt độ không đổi, do áp suất riêng phần của chất rắn thăng hoa là hằng số nên

$(P_{\text{CaCO}_3})_{cb} = \text{const}$ và $(P_{\text{CaO}})_{cb} = \text{const}$, nên ta có:

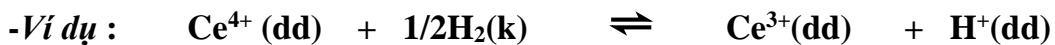
$$K'_p = \left(\frac{P_{\text{CaO}} P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CaCO}_3}} \right)_{cb} \rightarrow K_p(T) = K'_p \frac{P_{\text{CaCO}_3}}{P_{\text{CaO}}} = \left(P_{\text{CO}_2} \right)_{cb}$$

$$K_p = K_c(RT) = (C_{\text{CO}_2})_{cb}(RT) \quad (\Delta n=1) \rightarrow K_c(T) = (C_{\text{CO}_2})_{cb}$$

- **Ví dụ :** Xét cân bằng trong dd chất điện ly khó tan .



$$K(T) = T_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+]_{cb} \cdot [\text{Cl}^-]_{cb} \quad (\text{T}_{\text{AgCl}} - \text{tích số tan})$$

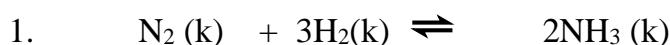


$$K(T) = \left(\frac{\left[\text{Ce}^{3+} \right] \left[\text{H}^+ \right]}{\left[\text{Ce}^{4+} \right] P_{\text{H}_2}^{1/2}} \right)_{cb}$$

■ NHẬN XÉT VỀ HẰNG SỐ CÂN BẰNG K_p & K_c

- *Hằng số cân bằng là đại lượng không đổi ở nhiệt độ nhất định. Hay nói cách khác hằng số cân bằng hóa học chỉ phụ thuộc vào bản chất phản ứng và nhiệt độ chứ không phụ thuộc vào nồng độ và áp suất riêng phần của các chất tham gia phản ứng tại trạng thái cân bằng hóa học.*
- *Hằng số cân bằng phụ thuộc vào cách thiết lập các hệ số tỉ lượng trong phương trình phản ứng.*

Ví dụ : Phản ứng tổng hợp NH_3 từ H_2 và N_2 thiết lập theo hai cách sau :



$$K_p = \left(\frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} \right)_{cb}$$



$$K'_p = \left(\frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{3/2}} \right)_{cb}$$

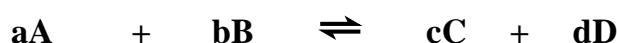
Ta có : $K_p = (K'_p)^2$

- Hằng số cân bằng 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 phản ứng càng cao .
- Nếu $K_{cb} \rightarrow \infty$ thì phản ứng được xem phản ứng hoàn toàn .

IV. HẰNG SỐ CÂN BẰNG VÀ CÁC ĐẠI LƯỢNG NHIỆT ĐỘNG.

1. Quan hệ giữa hằng số cân bằng và độ thay đổi thế đằng áp của phản ứng trong điều kiện đằng nhiệt đằng áp.

PHƯƠNG TRÌNH ĐẰNG NHIỆT VAN'T HOFF



$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \left(\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right)_\tau = \Delta G_T^0 + RT \ln Q$$

Trong đó :

- ΔG_T^0 – là biến thiên thế đẳng áp của phản ứng (thuận) ở nhiệt độ T ở điều kiện chuẩn (nếu chất trong pù là : khí lý tưởng thì $P_k^0 = 1$ atm; dung dịch lỏng thì $C^0 = 1\text{mol/l}$; nếu là chất rắn hay lỏng phải bùn và nguyên chất).
 - ΔG_T - là biến thiên thế đẳng áp của phản ứng (thuận) ở điều kiện thực tế (pù ở nhiệt độ T với nồng độ, áp suất của các chất trong phản ứng ở thời điểm τ đang xét)
 - Trong biểu thức Q :tùy thuộc vào trạng thái các chất trong phản ứng mà sự hiện diện của chúng trong phương trình trên sẽ là:
 - Nếu là khí lý tưởng thì biểu diễn theo áp suất riêng phần của khí .
Giả sử A là khí lý tưởng thì $[A]^a = [P_A(\text{atm})/P_A^0(1\text{atm})]^a = [P_A]^a \rightarrow$ không có thứ nguyên .
 - Nếu là dung dịch lỏng , loãng thì biểu diễn theo nồng độ (mol/l).
Giả sử A là dd lỏng, loãng thì $[A]^a = [C_A(\text{mol/l})/C_A^0(1\text{mol/l})]^a = [C_A]^a \rightarrow$ không có thứ nguyên .
 - Nếu A là chất rắn (nguyên chất) hay lỏng (nguyên chất) hay H_2O (dung môi) thì không xuất hiện trong phương trình trên .
 - Q không có thứ nguyên
→Trong biểu thức Q , các chất trong phản ứng được xác định bằng nồng độ hay áp suất tai thời điểm τ đang xét.
- Nếu thời điểm đang xét là tại trạng thái cân bằng hóa học thì ta có : $Q_{cb} = K_{cb}$

a) **Phản ứng đồng thể của hệ khí lý tưởng:**



$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \left(\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right)_\tau = \Delta G_T^0 + RT \ln Q_p$$

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

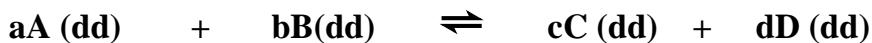
$$\rightarrow \Delta G_T^0 = -RT \ln \left(\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right)_{cb} = -RT \ln K_p(T)$$

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \left(\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right)_\tau = \Delta G_T^0 + RT \ln Q_p = RT \ln \frac{Q_p}{K_p} = RT \ln \frac{Q_c}{K_c}$$

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p(T) \quad \begin{cases} \text{Nếu } \Delta G_T^0 [\text{cal}] \text{ thì } R = 1,987 \text{ cal/mol.K} \\ \text{Nếu } \Delta G_T^0 [\text{J}] \text{ thì } R = 8,314 \text{ J/mol.K} \\ \text{T[K]} ; \ln = 2,303 \cdot \lg \end{cases}$$

Hay $\Delta G_T^0 = -2,303 \cdot RT \lg K_p(T)$

b) Phản ứng đồng thể của dung dịch lỏng, loãng .



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

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

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

$$\Delta G = -RT \ln K_C + RT \ln Q_C = RT \ln \frac{Q_C}{K_C}$$

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_C(T)$$

$$\Delta G_T^0 = -2,303.RT \lg K_C(T)$$

TỔNG QUÁT

$$\Delta G_T = RT \ln \frac{Q}{K(T)} \quad \Delta G_T^0 = -RT \ln K(T)$$

+ Nhận xét :

- Biến thiên thế đẳng áp chuẩn của phản ứng (ΔG_T^0) ở nhiệt độ T có quan hệ với hằng số cân bằng $K(T)$ (trong hệ khí lý tưởng là K_p ; trong dd lỏng, loãng là K_c)
- Hằng số cân bằng $K(T)$ phụ thuộc vào bản chất phản ứng và nhiệt độ.
- ΔG_T^0 của phản ứng có giá trị càng âm thì hằng số cân bằng $K(T)$ có giá trị càng lớn tức hiệu suất phản ứng ở nhiệt độ T càng cao.

Ví dụ : Ở 298K, nếu phản ứng có $\Delta G_{298}^0 < -40 \text{ kJ}$ thì $K_{cb} > 10^7$ tức phản ứng xem như diễn ra hoàn toàn ở 298K (phản ứng trở thành 1 chiều).

+ Xét chiều phản ứng theo Q và 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 K_p của phản ứng ở 298K :



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

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

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{5412,3}{8,314 \times 298} = 2,185 \rightarrow K_p = \frac{p_{N_2O_4}}{p_{NO_2}^2} = 8,9$$

2. Quan hệ giữa hằng số cân bằng với nhiệt độ và nhiệt phản ứng

$$\left. \begin{array}{l} \Delta G^o(T) = \Delta H^o - T\Delta S^o \\ \Delta G^o(T) = -RT \ln K_T \end{array} \right\} \text{(Xem } \Delta H^0 \text{ và } \Delta S^0 \text{ không thay đổi theo T)}$$

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

$$\ln K_{T_1} = -\frac{\Delta H^0}{RT_1} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

$$\ln K_{T_2} = -\frac{\Delta H^0}{RT_2} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

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

$$\text{Hay } \lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\Delta H^0}{R \cdot 2,303} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Nếu ΔH^0 [cal] thì $R = 1,987 \text{ cal/mol.K}$
 Nếu ΔH^0 [J] thì $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$
 T_1 [K], T_2 [K]; $\ln = 2,303 \lg$

NHẬN XÉT :

- ✚ Phản ứng thu nhiệt $\Delta H^0 > 0$: khi nhiệt độ tăng thì K tăng ($T_2 > T_1 \rightarrow K_{T_2} > K_{T_1}$)
 khi nhiệt độ giảm thì K giảm ($T_2 < T_1 \rightarrow K_{T_2} < K_{T_1}$)
- ✚ Phản ứng tỏa nhiệt $\Delta H^0 < 0$: khi nhiệt độ tăng thì K giảm ($T_2 > T_1 \rightarrow K_{T_2} < K_{T_1}$)
 khi nhiệt độ giảm thì K tăng ($T_2 < T_1 \rightarrow K_{T_2} > K_{T_1}$)

Ví dụ: $\text{NO (k)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 (k) \rightleftharpoons \text{NO}_2(k)$ Tính K_p ở 325°C?

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

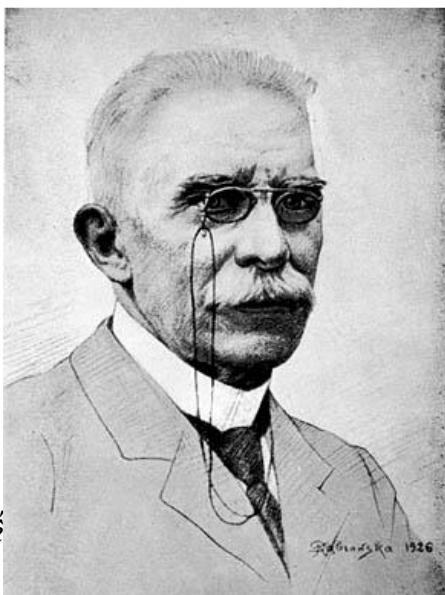
$$\ln \frac{K_{598}}{K_{298}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_{298}} - \frac{1}{T_{598}} \right)$$

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

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

$$K_{325} = 14.02$$

V. NGUYÊN LÝ CHUYỂN DỊCH CÂN BẰNG LE CHATELIER (1850 – 1936)



Chú ý : Né

cân bằng.

Phát biểu : Một hệ đang ở trạng thái cân bằng nếu 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.

Henri Le Chatelier (1850-1936)