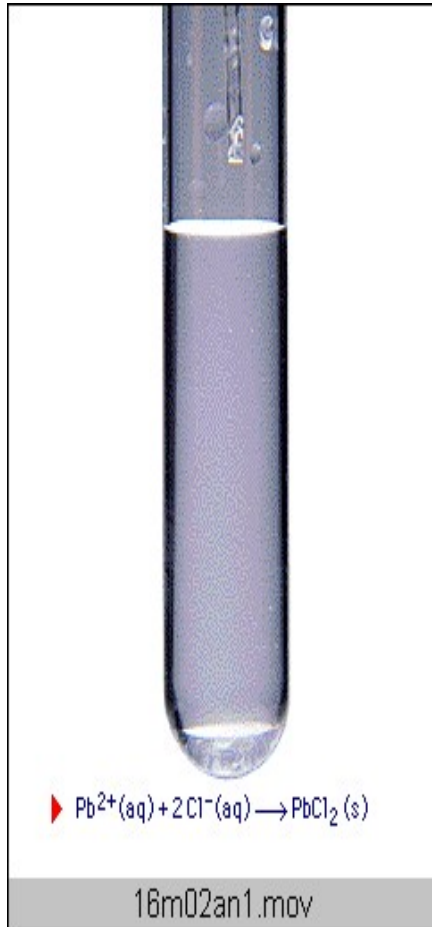


CÂN BẰNG HOÁ HỌC

CHƯƠNG 8



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

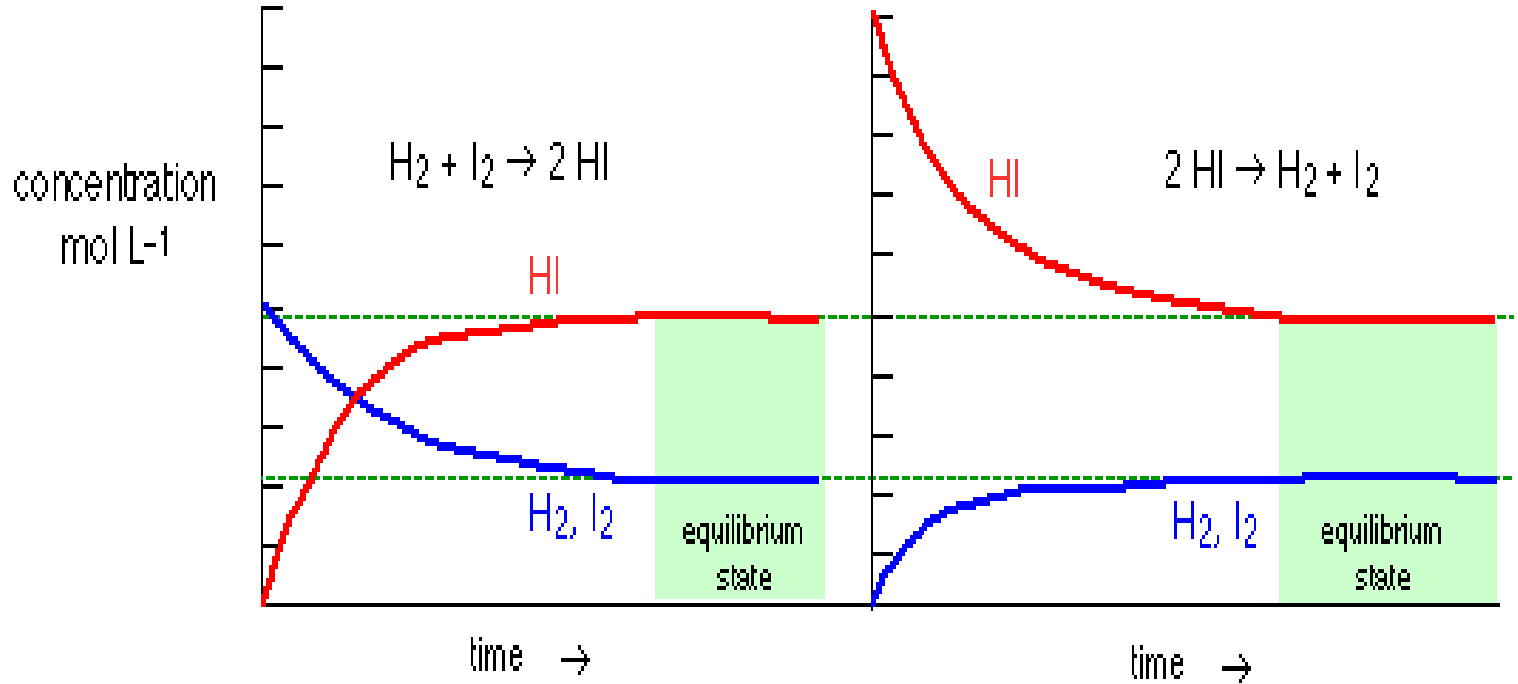
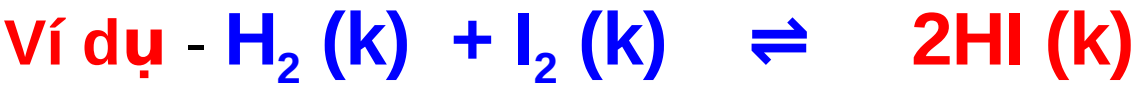
Requests for permission to make copies of any part
of the work should be mailed to: Permissions
Department, Harcourt Brace & Company, 6277 Sea
Harbor Drive, Orlando, Florida

• Phản ứng một chiều (phản ứng hoàn toàn): = hay →

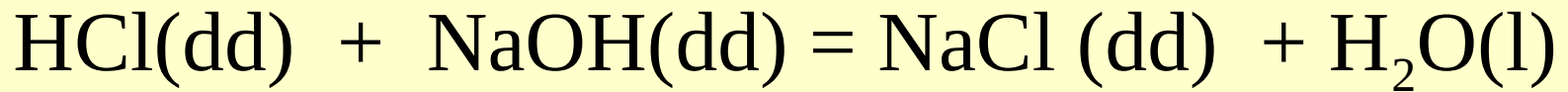


• Phản ứng thuận nghịch (phản ứng không hoàn toàn): ⇌

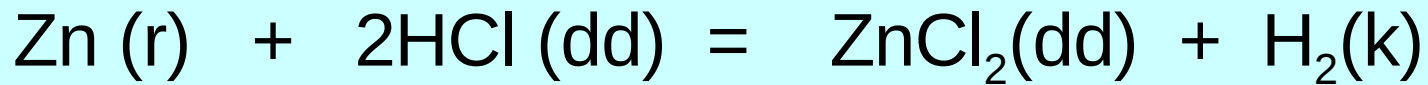
Ở cùng đk, pư xảy ra đồng thời theo hai chiều ngược nhau



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...

Phân tử số - là số tiểu phân của chất phản ứng tương tác gây nên biến đổi hoá học trong 1 tác dụng cơ bản. (nguyên dương, ≤ 3)

Đối với pư đơn giản

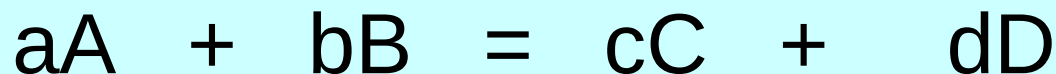
PTS=1 \rightarrow pư đơn phân tử $I_2(k) = 2I(k)$

PTS=2 \rightarrow pư lưỡng phân tử $H_2(k) + I_2(k) = 2HI(k)$

PTS=3 \rightarrow pư tam phân tử $2NO(k) + O_2(k) = 2NO_2(k)$

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

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



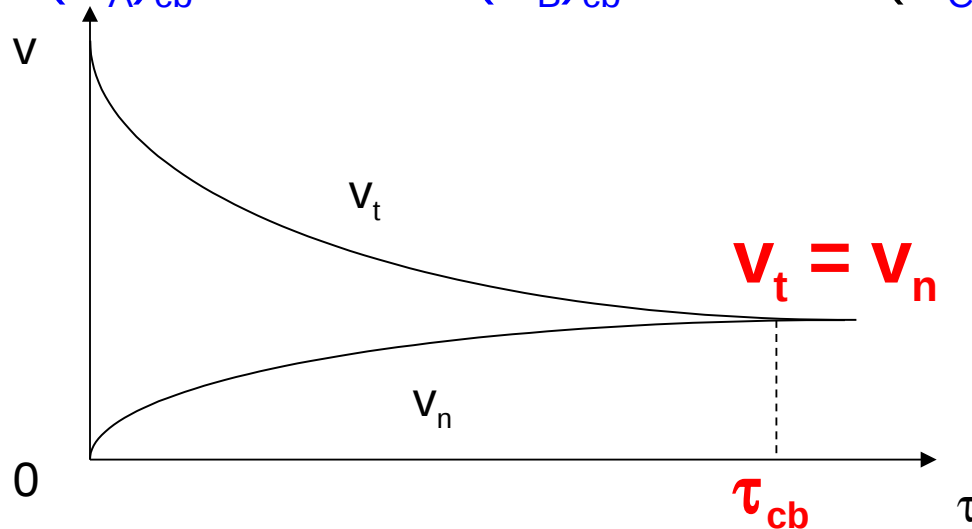
Tốc độ phản ứng: $v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$

Cân bằng hóa học

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



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



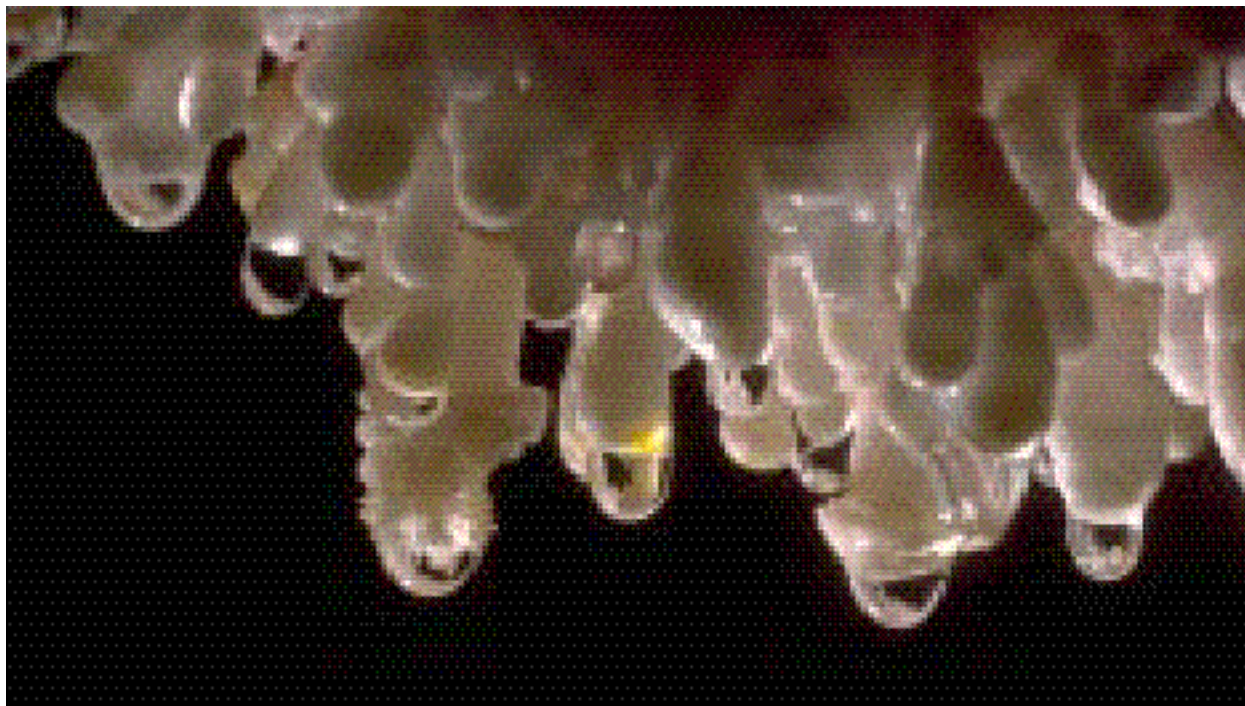
$$v_t = k_t C_A^a C_B^b$$

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

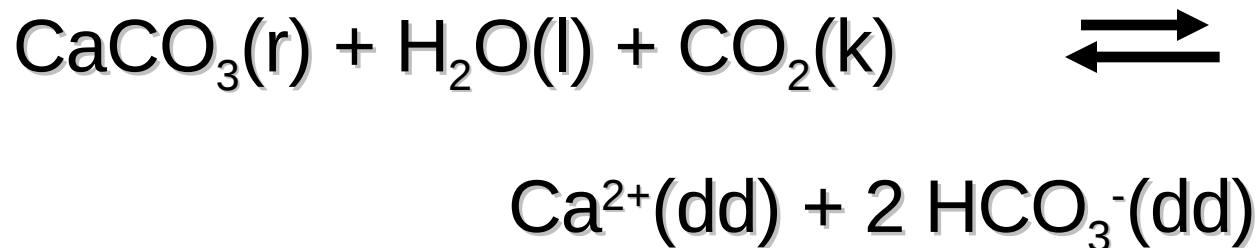
Nhận xét về trạng thái cân bằng hoá học

- 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.**

Examples of Chemical Equilibria

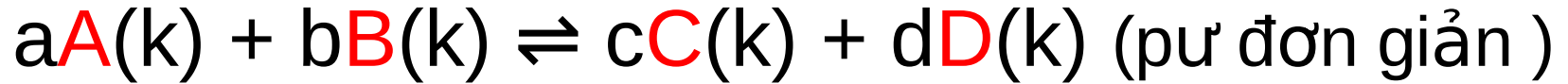


Sự tạo thành thạch nhũ



Hằng số cân bằng cho phản ứng đồng thể

Hệ khí lý tưởng



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

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

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

- 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



	[NOCl]	[NO]	[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)



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

Phản ứng dị pha



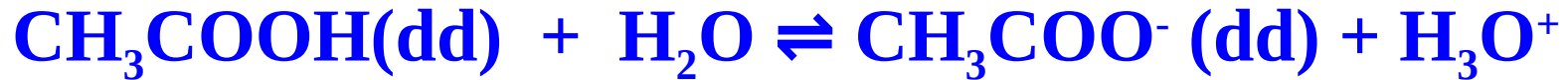
$$K'_p = \left(\frac{P_{\text{CaO}} P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CaCO}_3}} \right)_{\text{cb}} \quad K_p = K'_p \frac{P_{\text{CaCO}_3}}{P_{\text{CaO}}} = \left(P_{\text{CO}_2} \right)_{\text{cb}}$$

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

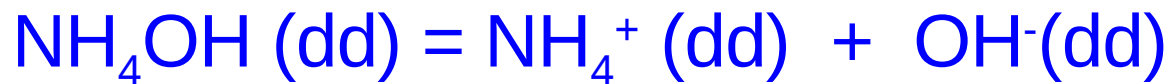
Trong biểu thức của hằng số cân bằng K không xuất hiện các thành phần sau: chất rắn nguyên chất, chất lỏng nguyên chất, dung môi.



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



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



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

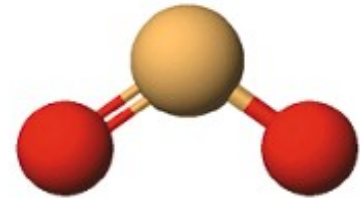


$$K_t = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad \text{Hằng số thủy phân}$$

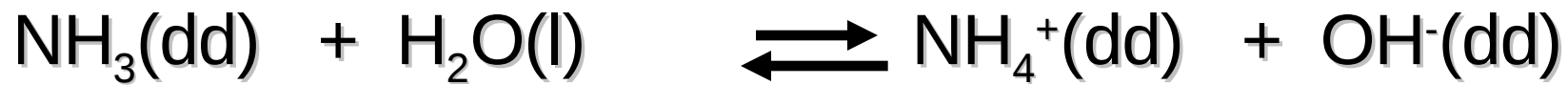
NHẬN XÉT về K_p và K_c

- 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.

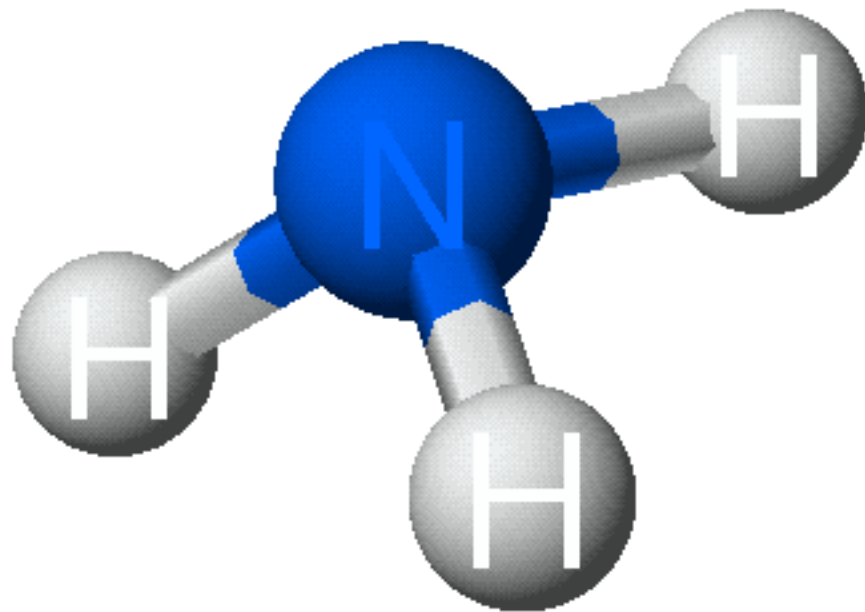
Viết biểu thức hằng số cân bằng

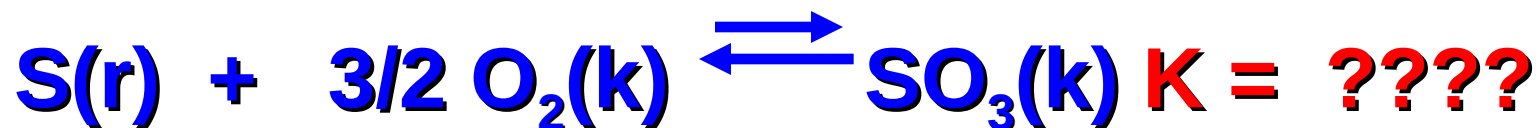


$$K = \frac{[\text{SO}_2]}{[\text{O}_2]}$$



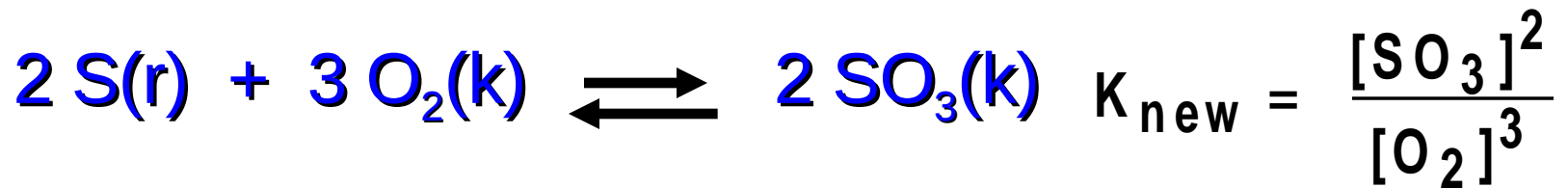
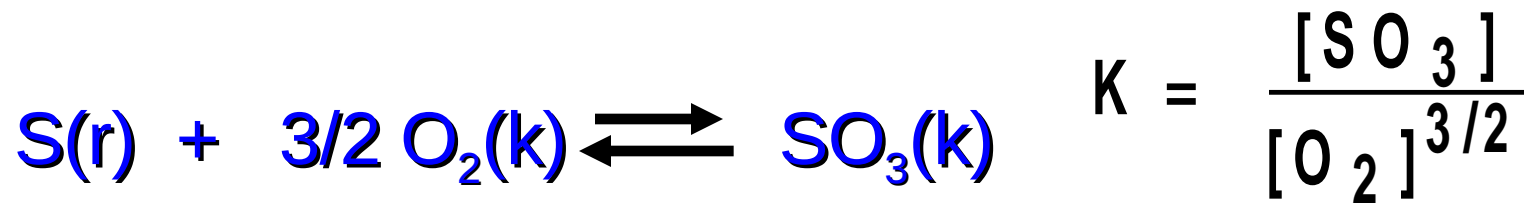
$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$





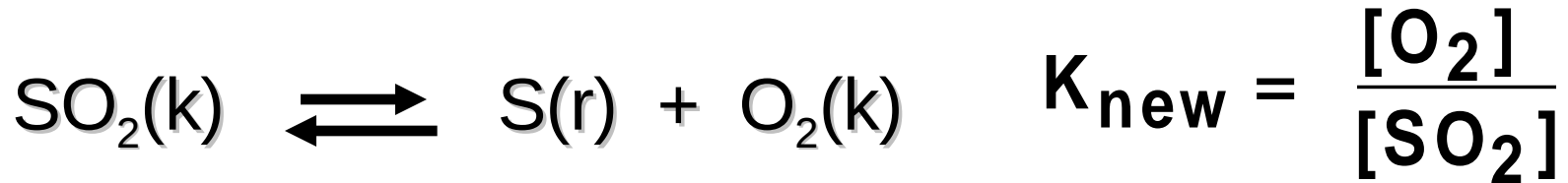
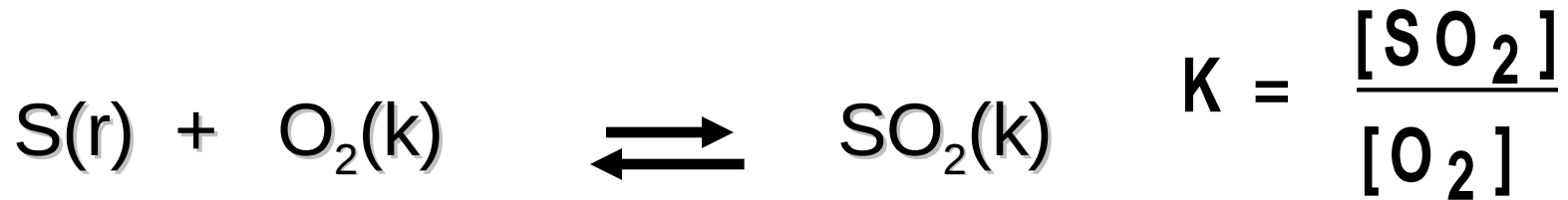
$$K_{\text{net}} = \frac{[\text{SO}_3]}{[\text{O}_2]^{3/2}} = K_1 \cdot K_2$$

Thay đổi hệ số tỉ lệ



$$K_{\text{new}} = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{O}_2]^3} = (K_{\text{old}})^2$$

Đổi chiều phản ứng



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

Quan hệ giữa hằng số cân bằng và ΔG

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

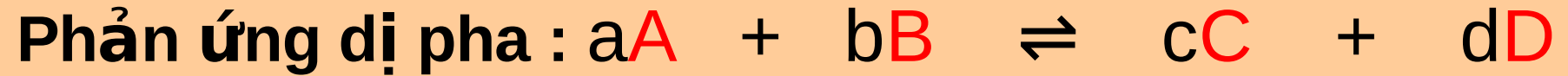
$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \left(\frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \right)_\tau = \Delta G_T^0 + RT \ln Q_c = RT \ln \frac{Q_c}{K_c}$$

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

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

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

Quan hệ giữa hằng số cân bằng và ΔG



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

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

Chất khí $\square \rightarrow P$ (atm)

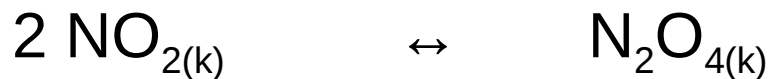
Dung dịch loãng $\square \rightarrow C$ (mol/l)

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

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

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

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

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

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

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

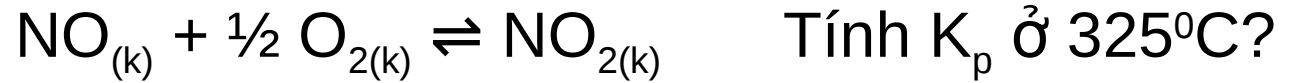
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

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

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

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

Ví dụ



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

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

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

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

$$K_{325} = 14.02$$

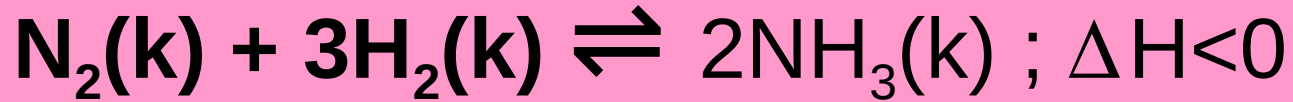
Nguyên lý chuyển dịch cân bằng Le Chatelier



Henri 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.

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



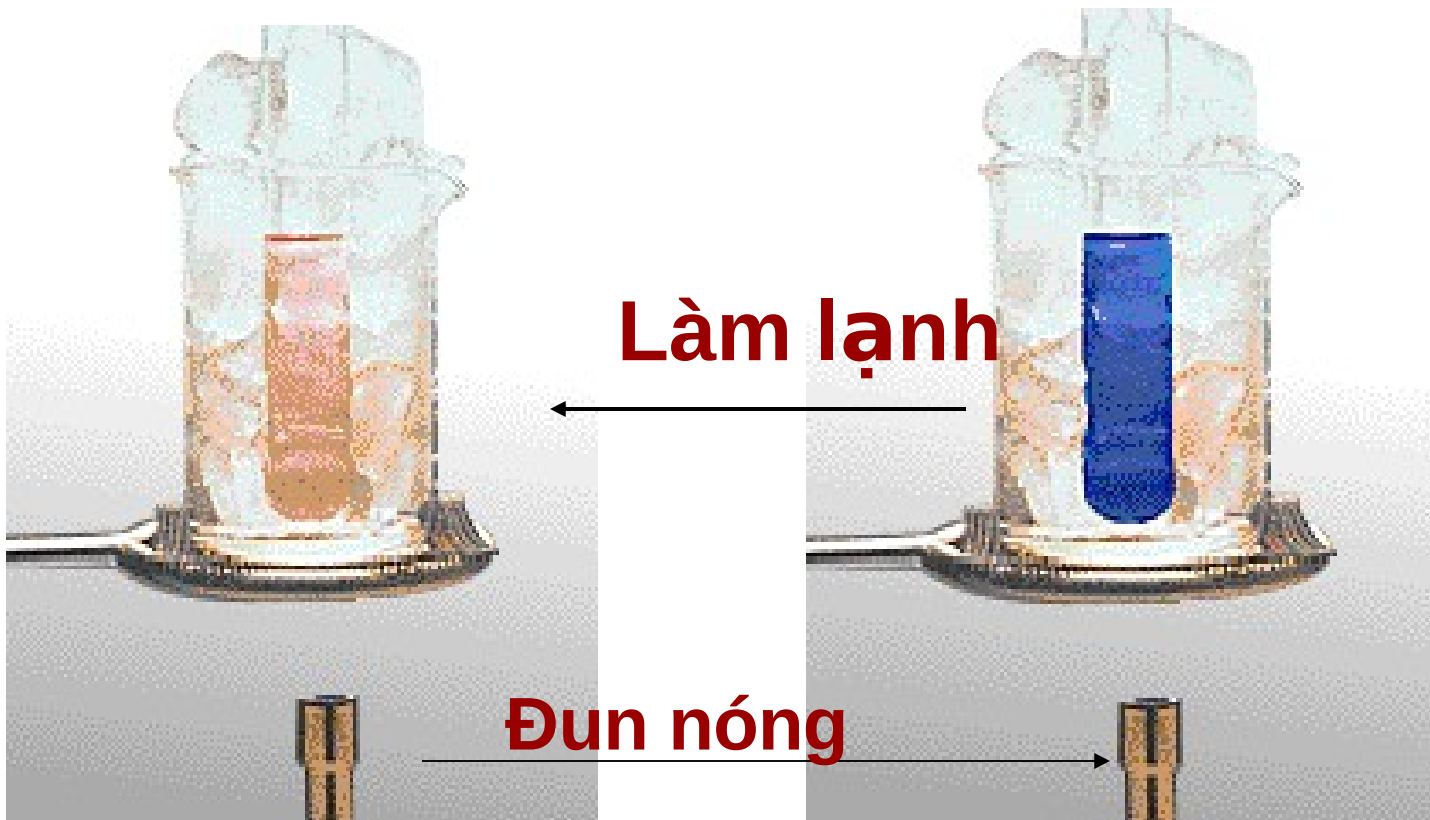
$[\text{N}_2] \uparrow$ cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận

$[\text{NH}_3] \downarrow$ 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



Le Chatelier's Principle