

## CHƯƠNG VI

# CÂN BẰNG HOÁ HỌC

### I. Phản ứng thuận nghịch và phản ứng một chiều

#### 1. Phản ứng một chiều

Là phản ứng xảy ra đến cùng cho đến khi tiêu thụ hết hoàn toàn một trong các chất tham gia phản ứng.

Ví dụ:

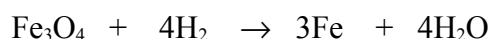
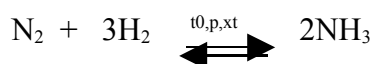


Khi lượng axit  $\text{HNO}_3$  đặc thì phản ứng sẽ kết thúc khi lượng kẽm tan hết, ngược lại nếu sục khí  $\text{NO}_2$  vào dung dịch thì cũng không thu được kim loại và axit.

#### 2. Phản ứng thuận nghịch

Có những phản ứng mà sau một thời gian phản ứng ta còn tìm thấy cả chất đầu và sản phẩm, nghĩa là phản ứng không xảy ra đến cùng.

Ví dụ:



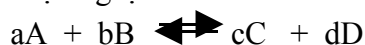
Những phản ứng này gọi là phản ứng thuận nghịch. Trong loại phản ứng này người ta dùng dấu hai mũi tên ngược chiều nhau (  $\rightleftharpoons$  ) thường chiều từ trái sang phải là chiều thuận, chiều ngược lại là chiều nghịch.

Đặc điểm của phản ứng thuận nghịch là không bao giờ hết các chất ban đầu vì vậy nói phản ứng thuận nghịch là phản ứng không hoàn toàn.

### II. Cân bằng hoá học - hằng số cân bằng

#### 1. Khái niệm về cân bằng hoá học

Xét phản ứng thuận nghịch



Tại thời điểm ban đầu:  $C_A, C_B \neq 0$  còn  $C_C, C_D = 0$

$$\text{Ta có: } v_t = k_t C_A^a C_B^b \text{ hay } v_t = k_t [A]^a [B]^b$$

Tại thời điểm  $t \neq 0$ , xuất hiện sản phẩm nghĩa là có phản ứng nghịch xảy ra.

$$v_n = k_n C_C^c C_D^d \text{ hay } v_n = k_n [C]^c [D]^d$$

Người ta gọi trạng thái của phản ứng thuận nghịch khi có  $v_t = v_n$  là trạng thái cân bằng hoá học.

Khi hệ đạt trạng thái cân bằng hoá học thì các phản ứng thuận nghịch vẫn xảy ra với vận tốc bằng nhau nên trạng thái cân bằng hoá học là trạng thái cân bằng động.

## 2. Hằng số cân bằng

### 2.1. Hằng số cân bằng

Khi hệ đạt trạng thái cân bằng ta có  $v_t = v_n$

$$k_t = [A]^a [B]^b = k_n [C]^c [D]^d$$

$$K_C = \frac{k_t}{k_n} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (\text{II.1})$$

Từ đó ta có:  
Vậy  $K$  là tỉ số giữa tích số nồng độ các chất sản phẩm phản ứng và tích nồng độ của các chất tham gia phản ứng.

Ở một nhiệt độ xác định  $k_t$ ,  $k_n$  là hằng số nên  $K_C$  cũng là một hằng số và được gọi là hằng số cân bằng của phản ứng.

[II.1] là biểu thức của định luật tác dụng khối lượng áp dụng cho cân bằng hoá học.

"Khi hệ đạt trạng thái cân bằng, tích số nồng độ của sản phẩm phản ứng với số mũ là hệ số tỷ lệ của chúng chia cho tích số nồng độ của các chất tham gia phản ứng với số mũ là hệ số tỷ lệ tương ứng luôn luôn là một hằng số ở một nhiệt độ xác định gọi là hằng số cân bằng".

$K$  là đại lượng đặc trưng cho một cân bằng,  $K$  càng lớn cân bằng càng chuyển theo chiều thuận.

Kí hiệu:

$K_C$ : khi hằng số cân bằng được biểu thị qua nồng độ các chất

$K_p$ : Khi hằng số cân bằng được biểu thị qua áp suất

$$\text{Khi đó:} \quad K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

Trong đó:  $P_A$ ,  $P_B$ ,  $P_C$ ,  $P_D$  là áp suất lúc cân bằng của A, B, C, D trong hệ.

### 2.2. Quan hệ giữa $K_C$ và $K_p$

Từ phương trình:

$$PV = nRT$$

với  $p_i$ : áp suất riêng phần của khí i

$$\text{Ta có: } p_i V = n_i RT \quad \rightarrow \quad p_i = \frac{n_i}{V} RT$$

$$\rightarrow \quad p_i = c_i RT$$

Thay các giá trị của  $p_i$  vào biểu thức tính  $K_p$  ta có:

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \frac{[(C)RT]^c [(D)RT]^d}{[(A)RT]^a [(B)RT]^b}$$

$$K_p = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \cdot (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

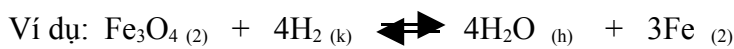
$$\text{Vậy} \quad K_p = K_C \cdot (RT)^{\Delta n}$$

$$\text{Với } \Delta n = (c + d) - (a + b)$$

Khi  $\Delta n = 0$  tức là số phân tử khí ở 2 vế bằng nhau thì  $K_p = K_c$

Khi  $\Delta n \neq 0$  thì  $K_p \neq K_c$

\* Nếu chất phản ứng hoặc sản phẩm là chất rắn thì nồng độ hoặc áp suất riêng phần xem như không đổi nên các chất này không có mặt trong biểu thức hằng số cân bằng.



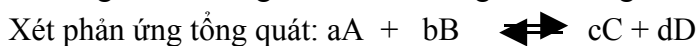
$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^4}{[\text{H}_2]^4} \quad \text{và} \quad K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^4}{P_{\text{H}_2}^4}$$

\* *Chú ý:*

Đối với các loại cân bằng khác nhau thì hằng số cân bằng có tên gọi khác nhau.

- Đối với cân bằng axit bazơ, ta có  $K_a$ ,  $K_b$
- Đối với cân bằng kết tủa ta có tích số tan  $T$
- Đối với chất điện li ta có hằng số điện li:  $K_{dl}$
- Đối với phức chất ta có hằng số không bền:  $K_{\text{không bền}}$

### 2.3. Hằng số cân bằng và các đại lượng nhiệt động



\* Nếu A, B, C, D là các chất tan trong dung dịch loãng của chúng người ta đã chứng minh được:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

hay  $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_p$

Chuyển sang logarit thập phân ta có:

$$\Delta G = \Delta G^0 + 2,3 RT \lg K_p$$

Khi đạt hệ trạng thái cân bằng  $\Delta G$  phản ứng = 0 thì

$$\Delta G^0 = -2,3 RT \lg K_p$$

Thay  $R = 1,98$  vào ta có:  $\Delta G^0 = -4,56 T \lg K_p$

Đây là biểu thức quan hệ giữa hằng số cân bằng và các đại lượng nhiệt động như sau:

$$\lg K_p = - \frac{\Delta G^0}{4,56 T}$$

hay

$$K_p = 10^{-\Delta G^0 / 4,56 T}$$

## III. Sự chuyển dịch cân bằng và nguyên lý chuyển dịch cân bằng

### 1. Khái niệm về sự chuyển dịch cân bằng. Nguyên lý chuyển dịch cân bằng

Ta thấy một hệ cân bằng được đặc trưng bằng các giá trị xác định của các đại lượng nhiệt động như: nhiệt độ, áp suất, số mol ... Nếu ta thay đổi các yếu tố này thì cân bằng của hệ sẽ thay đổi và hệ sẽ chuyển sang trạng thái cân bằng mới.

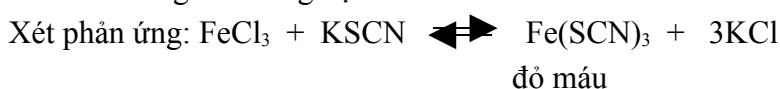
Mọi sự chuyển dịch cân bằng đều tuân theo nguyên lí chuyển dịch cân bằng lechaterlier như sau: "Khi một hệ đang ở trạng thái cân bằng nếu ta thay đổi một trong các yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng như nhiệt độ, áp suất, số mol ... cân bằng sẽ chuyển về phía chống lại sự thay đổi đó".

Ta có thể cụ thể hoá sự chuyển dịch cân bằng như sau:

Yếu tố tác dụng	Cân bằng chuyển về phía
- Tăng nhiệt độ	- Chiều phản ứng thu nhiệt
- Hạ nhiệt độ	- Chiều phản ứng phát nhiệt
- Tăng nồng độ chất tham gia	- Chiều thuận
- Tăng nồng độ sản phẩm	- Chiều nghịch
- Tăng áp suất	- Chiều giảm số ph tử khí (giảm P)
- Hạ áp suất	- Chiều tăng số phân tử khí (tăng P)

## 2. Xét một số ví dụ về chuyển dịch cân bằng

### 2.1. Ảnh hưởng của nồng độ



đang ở trạng thái cân bằng.

Nếu tăng nồng độ  $\text{FeCl}_3$  hoặc  $\text{KSCN}$  thì tốc độ phản ứng thuận tăng còn tốc độ phản ứng nghịch chưa tăng do đó tạo thành nhiều  $\text{Fe(SCN)}_3$  hơn nên ta thấy màu đỏ của dung dịch tăng lên, cân bằng chuyển theo chiều giảm nồng độ của  $\text{FeCl}_3$  và  $\text{KSCN}$ .

Khi cho  $\text{KCl}$  vào, tốc độ của phản ứng nghịch tăng nên màu đỏ của dung dịch giảm hơn so với ban đầu vì vậy cân bằng chuyển theo chiều nghịch, chiều giảm nồng độ  $\text{KCl}$ .

### 2.2. Ảnh hưởng của áp suất

Xét phản ứng thuận nghịch



đang ở trạng thái cân bằng.

Cân bằng sẽ chuyển theo chiều nào nếu ta tăng áp suất của hệ lên 2 lần và giảm áp suất của hệ xuống 2 lần?

Giả sử hệ đang ở trạng thái cân bằng nào đó ứng với nồng độ các chất là:

$$[\text{NO}] = a; \quad [\text{O}_2] = b; \quad [\text{NO}_2] = c$$

khi đó ta có:

$$v_t = k_t [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

$$v_n = k_n [\text{NO}_2]^2$$

tại trạng thái cân bằng:  $v_t = v_n$

$$\text{nên} \quad k_t a^2 b = k_n c^2$$

\* Khi tăng áp suất của hệ lên 2 lần thì nồng độ các chất tăng lên gấp đôi nghĩa là:

$$[\text{NO}] = 2a \quad [\text{O}_2] = 2b \quad [\text{NO}_2] = 2c$$

$$\text{khi đó} \quad v_t = k_t (2a)^2 (2b) = 8k_t a^2 b$$

(Tốc độ phản ứng thuận tăng lên 8 lần)

$$v_n = k_n (2c)^2 = 4knc^2$$

(Tốc độ phản ứng nghịch tăng lên 4 lần)

Vậy  $v_t$  tăng nhanh hơn  $v_n$  và cân bằng chuyển theo chiều thuận.

Ngược lại nếu giảm áp suất của hệ xuống 2 lần, nồng độ của các chất giảm còn 1/2 so với ban đầu, khi đó:

$$[NO] = a/2$$

$$[O_2] = b/2$$

$$[NO_2] = c/2$$

Nên  $v_t = k_t (a/2)^2 (b/2) = 1/8 k_t a^2 b$

(Tốc độ phản ứng thuận giảm 8 lần)

$$v_n = k_n (c/2)^2 = 1/4 k_n c^2$$

(Tốc độ phản ứng giảm 4 lần)

Vậy  $v_n$  lớn hơn  $v_t$  do đó phản ứng chuyển theo chiều nghịch, chiều tăng áp suất của hệ.

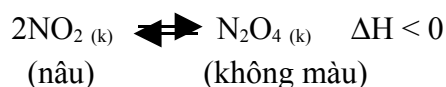
\* *Chú ý:*

Trong trường hợp tổng số phân tử khí ở 2 vế của phương trình bằng nhau. Việc tăng hoặc giảm áp suất của hệ không ảnh hưởng đến trạng thái cân bằng.

### 2.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Khi tăng nhiệt độ nghĩa là ta đã cung cấp thêm năng lượng cho hệ, phản ứng thu nhiệt (cần năng lượng) được tăng cường, khi đó vận tốc của phản ứng thu nhiệt tăng hơn tốc độ của phản ứng phát nhiệt, kết quả phản ứng chạy theo chiều phản ứng thu nhiệt.

Ví dụ: Khi tăng nhiệt độ của phản ứng



thì phản ứng sẽ chuyển theo chiều chống lại sự tăng nhiệt độ tức là chiều nghịch (chiều phản ứng thu nhiệt) ta thấy khí  $NO_2$  được tạo nên nhiều hơn, màu nâu đậm dần.

Ngược lại khi hạ nhiệt độ, cân bằng chuyển theo chiều thuận, chiều tăng nhiệt độ (phản ứng phát nhiệt) màu nâu nhạt dần, cân bằng chuyển về phía tạo  $N_2O_4$  nhiều hơn.