

CÂN BẰNG HÓA HỌC VÀ MỨC ĐỘ DIỄN RA CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HÓA HỌC

8.1. KHÁI NIỆM VỀ CÂN BẰNG HÓA HỌC

Trong số những vấn đề đặt ra ở đầu chương 7 chỉ mới có vấn đề chiều diễn ra của quá trình hóa học là được giải quyết. Hai vấn đề còn tồn tại là mức độ diễn ra và các yếu tố quyết định mức độ diễn ra của quá trình hóa học. Hai vấn đề này thực chất là những nội dung cơ bản của một lý thuyết quan trọng của nhiệt động hóa học: lý thuyết cân bằng hóa học.

Những vấn đề nói trên của lý thuyết cân bằng hóa học cũng được giải quyết dựa trên các nguyên lý nhiệt động học, trong đó chủ yếu là nguyên lý II.

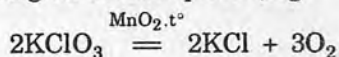
Mối liên hệ định lượng giữa các đại lượng nhiệt động đã khảo sát với cân bằng hóa học được thể hiện qua đại lượng quan trọng đặc trưng cho cân bằng hóa học là hằng số cân bằng hóa học. Đại lượng này cùng với một số quy luật khác như quy luật chuyển dịch cân bằng... cho phép xác định được nhiều vấn đề về lý thuyết cũng như thực hành nhằm tiến hành quá trình hóa học theo mong muốn.

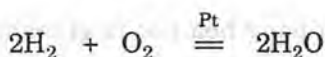
Trong chương này, chúng ta sẽ vận dụng lý thuyết nhiệt động học để khảo sát trạng thái cân bằng trong các phản ứng hóa học.

1. Khái niệm về phản ứng thuận nghịch

Trong thực tế có những phản ứng hóa học xảy ra mà kết quả là toàn bộ hoặc ít ra là một trong các chất phản ứng tác dụng hết và biến thành các sản phẩm phản ứng.

Chẳng hạn chúng ta xét các phản ứng:

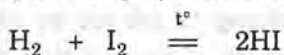




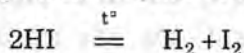
Thực tế cho thấy, phản ứng thứ nhất sẽ xảy ra cho đến khi toàn bộ KClO_3 phân hủy hết thành KCl và O_2 , còn phản ứng thứ hai sẽ diễn ra cho đến khi hết cả H_2 và O_2 hoặc ít ra là hết một trong 2 chất H_2 hay O_2 để tạo thành H_2O . Trong cả 2 trường hợp đều không thấy có hiện tượng ngược lại là KCl và O_2 kết hợp với nhau tạo thành KClO_3 (trong bất kỳ điều kiện nào), hoặc H_2O phân ly thành H_2 và O_2 (trong điều kiện bình thường).

Những phản ứng như vậy được gọi là *phản ứng một chiều* hay *phản ứng hoàn toàn*. Khi viết phương trình phản ứng một chiều người ta dùng dấu $=$.

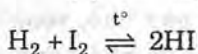
Nhưng đa số các phản ứng hóa học lại không phải chỉ xảy ra theo một chiều. Ví dụ đối với phản ứng tạo thành HI từ H_2 và I_2 :



người ta thấy sau khi một lượng sản phẩm HI nhất định được tạo thành thì có quá trình ngược lại xảy ra là HI phân li thành H_2 và I_2 .



Như vậy ở cùng những điều kiện như nhau phản ứng trên xảy ra theo hai chiều ngược nhau. Những phản ứng như vậy gọi là *phản ứng thuận nghịch*. Khi viết phương trình phản ứng thuận nghịch người ta dùng dấu \rightleftharpoons thay cho dấu $=$. Ví dụ phản ứng trên được viết như sau:



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

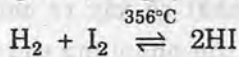
Đặc điểm của phản ứng thuận nghịch là *không bao giờ hết được các chất phản ứng ban đầu (dù chỉ là một trong các chất phản ứng ban đầu)*, nghĩa là chúng không thể biến hoàn toàn thành sản phẩm (vì như đã nói, các sản phẩm phản ứng sinh ra lại tác dụng với nhau để tạo thành các chất ban đầu này). Vì vậy, người ta còn gọi phản ứng thuận nghịch là *phản ứng không hoàn toàn*.

Đúng về phương diện lý thuyết có thể xem cả các phản ứng một chiều cũng là những phản ứng thuận nghịch mà trong đó có một chiều nào đó chiếm ưu thế hầu như hoàn toàn.

2. Khái niệm về trạng thái cân bằng hóa học

Tất cả các phản ứng thuận nghịch đều diễn ra không đến cùng mà chỉ diễn ra cho đến khi đạt được *trạng thái cân bằng hóa học*.

Để hiểu được trạng thái cân bằng hóa học là gì chúng ta xét quá trình diễn ra của phản ứng thuận nghịch tổng hợp HI nói trên:



Giả sử chúng ta lấy 1 mol H_2 và 1 mol I_2 cho vào bình phản ứng đậy kín rồi đốt nóng ở 356°C . Khi đó phản ứng sẽ xảy ra, nhưng phản ứng không phải sẽ xảy ra cho đến khi toàn bộ H_2 và I_2 biến thành HI, mà chỉ đến khi 80% lượng HI được tạo thành so với lượng HI tính theo lượng các chất phản ứng ban đầu đã dùng (nghĩa là tạo thành 1,6 mol HI) và trong bình còn lại 20% H_2 và I_2 (nghĩa là còn lại 0,2 mol mỗi chất). Lúc này phản ứng hình như dừng lại. Sở dĩ như vậy là vì song song với quá trình tạo nên HI từ H_2 và I_2 lại có quá trình ngược lại phân hủy HI để tạo thành H_2 và I_2 .

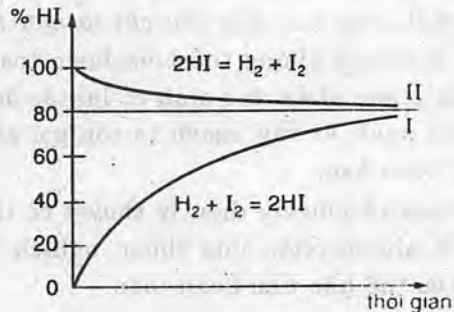
Để giải thích hiện tượng này chúng ta xét tốc độ các phản ứng thuận và nghịch phản ứng nói trên. Vì *tốc độ phản ứng tỉ lệ thuận với nồng độ chất phản ứng nên:*

Ban đầu khi mới trộn H_2 và I_2 thì chỉ có phản ứng thuận xảy ra, lúc này lượng H_2 và I_2 nhiều, nồng độ lớn nên tốc độ phản ứng thuận lớn. Nhưng khi phản ứng diễn ra thì lượng H_2 và I_2 giảm, nồng độ giảm nên tốc độ phản ứng thuận giảm và phản ứng diễn ra càng lâu thì tốc độ phản ứng thuận càng nhỏ dần.

Trong khi đó HI sinh ra lại bắt đầu phân li. Ban đầu lượng HI nhỏ, nồng độ nhỏ nên tốc độ phản ứng nghịch này nhỏ, song theo thời gian khi lượng HI tăng lên, nồng độ tăng lên thì tốc độ phản ứng nghịch lớn lên.

Đến lúc nào đó tốc độ phản ứng thuận và tốc độ phản ứng nghịch bằng nhau. Lúc đó *trong một đơn vị thời gian và trong 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 li. Do đó tỉ lệ lượng chất giữa các chất phản ứng là H_2 và I_2 với sản phẩm phản ứng là HI không thay đổi nữa.* Từ đó trở đi nếu có để phản ứng diễn ra lâu bao nhiêu đi nữa tỉ lệ này vẫn không thay đổi nếu không thay đổi các điều kiện bên ngoài.

Ngược lại, bây giờ chúng ta lấy 2 mol HI cho vào bình



Hình 8.1. Sự phụ thuộc của % lượng HI vào thời gian trong phản ứng thuận nghịch tổng hợp HI

phản ứng và cũng đốt nóng ở 356°C như trên thì sẽ có phản ứng phân li HI xảy ra, nhưng nó cũng chỉ diễn ra cho đến khi còn lại 1,6 mol HI và tạo thành 0,2 mol H_2 , 0,2 mol I_2 mà thôi.

Những điều vừa nói được minh họa bằng các đường cong biểu diễn sự phụ thuộc của % lượng HI tạo thành vào thời gian trong phản ứng thuận (đường cong I) và của % lượng HI còn lại vào thời gian trong phản ứng nghịch (đường cong II).

Trạng thái của hệ phản ứng hóa học khi có tốc độ phản ứng thuận bằng tốc độ phản ứng nghịch và tỉ lệ lượng chất giữa các chất phản ứng với sản phẩm phản ứng là không thay đổi ở những điều kiện bên ngoài nhất định được gọi là trạng thái cân bằng hóa học.

Trạng thái cân bằng này là *trạng thái cân bằng động* vì thực chất lúc bấy giờ các quá trình thuận và nghịch vẫn tiếp tục xảy ra. Đúng về phương diện nhiệt động học thì trạng thái cân bằng hóa học tương ứng với độ biến đổi thế đẳng áp của phản ứng $\Delta G = 0$.

Tóm lại, trạng thái cân bằng hóa học được đặc trưng bằng các dấu hiệu sau:

- Trạng thái này không thay đổi theo thời gian nếu không có điều kiện bên ngoài nào thay đổi.

- Khi thay đổi các điều kiện bên ngoài thì trạng thái này thay đổi, nhưng khi các điều kiện ban đầu được tái lập thì trạng thái ban đầu cũng được thiết lập lại.

- Dù đi từ phía nào lại để đạt trạng thái cân bằng (ở cùng điều kiện bên ngoài như nhau) thì trạng thái này cũng sẽ chỉ là một mà thôi.

Cần phân biệt trạng thái cân bằng hóa học với trạng thái cân bằng giả là trạng thái cân bằng chỉ tuân theo dấu hiệu thứ nhất. Ví dụ hỗn hợp hai khí H_2 và O_2 có thể để lâu bao nhiêu cũng được mà không xảy ra biến chuyển gì. Nhưng chỉ cần có ngọn lửa làm môi hoặc bột platin đưa vào là phản ứng giữa H_2 và O_2 xảy ra mãnh liệt. Khi lấy đi những yếu tố này, hệ không thể trở về trạng thái ban đầu.

8.2. HẰNG SỐ CÂN BẰNG HÓA HỌC VÀ MỨC ĐỘ DIỄN RA CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HÓA HỌC

1. Hằng số cân bằng hóa học

* Biểu thức hằng số cân bằng hóa học

Chúng ta khảo sát trạng thái cân bằng của phản ứng thuận nghịch đồng thể tổng quát:



Dựa vào nguyên lý II nhiệt động học người ta đã thiết lập được biểu thức:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad (8.1)$$

đối với trường hợp các chất phản ứng đều ở trạng thái khí và biểu thức

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (8.2)$$

đối với trường hợp các chất tham gia phản ứng đều là chất tan trong dung dịch (loãng).

ở đây: ΔG_T – là độ biến đổi thế đẳng áp của phản ứng ở nhiệt độ T
 ΔG_T^0 – là độ biến đổi thế đẳng áp tiêu chuẩn (tương ứng áp suất riêng phần hoặc nồng độ của các chất A, B, C, D đều bằng 1 đơn vị) của phản ứng ở nhiệt độ T
R – là hằng số khí, có giá trị bằng 8,314 J/mol.do

P_A, P_B, P_C, P_D – là áp suất riêng phần của các chất A, B, C, D ở điều kiện bất kỳ.

Khi phản ứng đạt đến trạng thái cân bằng thì $\Delta G_T = 0$, nên:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad (8.3)$$

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (8.4)$$

ở đây: P_A, P_B, P_C, P_D và $[A], [B], [C], [D]$ – là áp suất riêng phần và nồng độ các chất A, B, C, D lúc cân bằng.

Đối với phản ứng đã cho, tại nhiệt độ nhất định thì ΔG_T^0 là đại lượng không đổi, nên các tỉ số áp suất riêng phần và tỉ số nồng độ của các chất tham gia phản ứng lúc cân bằng cũng phải là những đại lượng không đổi, do đó có thể viết:

$$K_P = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \text{const} \quad (8.5)$$

$$K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \text{const} \quad (8.6)$$

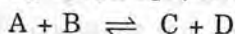
Các biểu thức (8.5) và (8.6) được gọi là các biểu thức hằng số cân bằng hóa học (hay đơn giản là các biểu thức cân bằng hóa học).

Các đại lượng K_P, K_C được gọi là các hằng số cân bằng hóa học. Chúng đặc trưng cho trạng thái cân bằng của phản ứng ở những điều kiện bên

ngoài xác định; trong đó K_p là hằng số cân bằng được xác định bằng áp suất riêng phần và K_C là hằng số được xác định bằng nồng độ của các chất tham gia phản ứng.

Các biểu thức hằng số cân bằng có thể được thiết lập dựa trên lý thuyết động hóa học như sau:

Đối với phản ứng thuận nghịch đồng thể đơn giản



theo định luật tác dụng khối lượng tốc độ các phản ứng thuận và nghịch nói trên được biểu diễn bằng các phương trình:

$$v_t = k_t [A][B] \quad v_n = k_n [C]^c [D]^d$$

ở đây: k_t, k_n – là hằng số tốc độ phản ứng của các phản ứng thuận và nghịch
 $[A], [B], [C], [D]$ – là nồng độ mol của các chất A, B, C, D.

Khi phản ứng đạt trạng thái cân bằng thì $v_t = v_n$ nên:

$$k_t [A][B] = k_n [C][D]$$

Từ đây:

$$\frac{k_t}{k_n} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

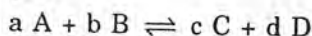
Vì: k_t, k_n – là hằng số chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ nên tỉ số k_t/k_n cũng phải là đại lượng có giá trị không đổi ở nhiệt độ nhất định. Đặt $\frac{k_t}{k_n} = K_C$, ta có: $K_C = \frac{[C][D]}{[A][B]}$ (8.7)

K_C chính là hằng số cân bằng hóa học của phản ứng đã khảo sát, được biểu diễn qua nồng độ.

Nếu các chất A, B, C, D đều là chất khí thì hằng số cân bằng của phản ứng có thể được xác định qua áp suất riêng phần P của các chất đó và được ký hiệu là K_p :

$$K_p = \frac{P_C P_D}{P_A P_B} \quad (8.8)$$

Lập luận nói trên cũng hoàn toàn được áp dụng để thiết lập biểu thức hằng số cân bằng hóa học đối với phản ứng đồng thể phức tạp bất kỳ mà không cần quan tâm đến cơ chế xảy ra của phản ứng. Ví dụ đối với phản ứng đồng thể tổng quát



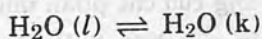
các biểu thức hằng số cân bằng K_C và K_p được viết giống như các biểu thức (8.5) và (8.6):

$$K_P = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Cần lưu ý rằng trong các biểu thức hằng số cân bằng nồng độ và áp suất riêng phần của các chất phải là *nồng độ và áp suất riêng phần tương ứng trạng thái cân bằng* của phản ứng.

Trên đây chúng ta đã thiết lập biểu thức hằng số cân bằng đối với các phản ứng đồng thể (là phản ứng có các chất tham gia phản ứng đều ở cùng một pha) ở trạng thái dung dịch hoặc trạng thái khí. Bây giờ chúng ta xét các phản ứng dị thể (là phản ứng có các chất tham gia phản ứng ở vài pha khác nhau).

Đối với phản ứng



theo trên có thể viết biểu thức hằng số cân bằng của nó như sau:

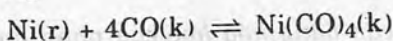
$$K = \frac{P_{H_2O(k)}}{[H_2O(l)]}$$

Vì nồng độ nước lỏng nguyên chất ở nhiệt độ nhất định là đại lượng không đổi, nên có thể viết:

$$K[H_2O(l)] = P_{H_2O(k)} = \text{const}$$

Khi đặt: $K[H_2O(l)] = K_P$ thì biểu thức hằng số cân bằng đối với phản ứng trên cuối cùng có dạng: $K_P = P_{H_2O(k)}$

Đối với phản ứng



ta có:

$$K = \frac{[Ni(CO)_4]}{[Ni][CO]^4}$$

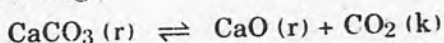
Vì nồng độ của niken rắn nguyên chất cũng là đại lượng không đổi ở nhiệt độ nhất định nên:

$$K[Ni] = \frac{[Ni(CO)_4]}{[CO]^4} = \text{const}$$

Từ đây khi đặt $K[Ni] = K_C$ thì biểu thức hằng số cân bằng đối với phản ứng trên sẽ là:

$$K_C = \frac{[Ni(CO)_4]}{[CO]^4}$$

Đối với các phản ứng:



$2\text{Cl}_2 (\text{k}) + 2\text{HgO} (\text{r}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{HgO}.\text{HgCl}_2 (\text{r}) + 2\text{HOCl} (\text{dd})$
 bằng cách lập luận tương tự, chúng ta thu được các biểu thức hằng số cân bằng của chúng tương ứng như sau:

$$K_P = P_{\text{CO}_2} \quad \text{và} \quad K = \frac{[\text{HOCl}]^2}{P_{\text{Cl}_2}^2}$$

Tóm lại, đối với phản ứng dị thể khi viết biểu thức hằng số cân bằng chúng ta bỏ qua mà không cần chú ý đến các chất rắn hoặc lỏng nguyên chất, vì nồng độ hay áp suất hơi bão hòa của chúng là đại lượng không đổi ở nhiệt độ nhất định và do đó các đại lượng này thực tế đã nằm trong đại lượng hằng số cân bằng.

*** Hằng số cân bằng hóa học và định luật tác dụng khối lượng**

Như đã nói ở trên, đối với mỗi phản ứng hóa học hằng số cân bằng là đại lượng không đổi tại nhiệt độ nhất định. 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 vào phản ứng.

Điều này có thể thấy rõ qua các giá trị hằng số cân bằng của một số phản ứng sau:

$$\text{H}_2 (\text{k}) + \text{I}_2 (\text{k}) \rightleftharpoons 2\text{HI} (\text{k})$$

Nhiệt độ (°K)	298	500	700
$K_P (K_C)$	794	160	54

$$\text{N}_2\text{O}_4 (\text{k}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 (\text{k})$$

Nhiệt độ (°K)	298	400	500
K_P	0,98	47,9	1500
K_C	$4 \cdot 10^{-2}$	1,46	36,6

$$2\text{SO}_2 (\text{k}) + \text{O}_2 (\text{k}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3 (\text{k})$$

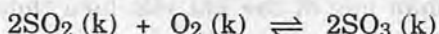
Nhiệt độ (°K)	298	500	700
K_P	$4 \cdot 10^{24}$	$2,5 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^4$
K_C	$9,8 \cdot 10^{25}$	$1,0 \cdot 10^{12}$	$1,7 \cdot 10^6$

Các biểu thức hằng số cân bằng K_C , K_P nói lên rằng tỉ số giữa các nồng độ, hoặc áp suất riêng phần, không phụ thuộc vào nồng độ, áp suất riêng phần của các chất tham gia vào phản ứng, nghĩa là nếu có thay đổi nồng độ, hoặc áp suất riêng phần, của bất kỳ chất phản ứng nào thì nồng độ, áp suất riêng phần của các chất khác sẽ thay đổi theo và do đó làm cho trạng thái cân bằng dịch chuyển về phía này hay phía khác, nhưng sau đó khi hệ đạt đến trạng thái cân bằng mới thì tỉ số giữa các nồng độ, hoặc áp suất riêng phần, ở cân bằng mới vẫn có giá trị như ban đầu (nếu không

thay đổi nhiệt độ).

Các biểu thức hằng số cân bằng cũng cho thấy tỉ số giữa các nồng độ, hoặc áp suất riêng phần, không phụ thuộc vào việc chọn những chất nào làm chất đầu, nghĩa là có thể đi đến trạng thái cân bằng từ hai phía của phản ứng.

Các giá trị nồng độ cân bằng, hằng số cân bằng K_C của phản ứng



ở 1000°K trình bày trong bảng 8.1 chứng minh cho điều vừa nói trên.

Bảng 8.1. Các số liệu cân bằng của phản ứng $2\text{SO}_2(\text{k}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{k})$ ở 1000°K

[SO ₂] (mol/l)	[O ₂] (mol/l)	[SO ₃] (mol/l)	K _C
0,6600	0,390	0,08400	0,0415
0,0380	0,220	0,00360	0,0409
0,1100	0,110	0,00750	0,0423
0,9500	0,880	0,18000	0,0408
1,4400	1,980	0,41000	0,0409
Trung bình			0,0413

Các biểu thức hằng số cân bằng cũng cho biết tại nhiệt độ nhất định ở trạng thái cân bằng tích nồng độ, hoặc áp suất riêng phần, của các sản phẩm phản ứng lớn hơn hay nhỏ hơn tích nồng độ, hoặc áp suất riêng phần, của các chất phản ứng ban đầu bao nhiêu lần. Nói cách khác, hằng số cân bằng cho biết phản ứng đã cho diễn ra với mức độ như thế nào và cho phép tính được hiệu suất của nó. Hằng số cân bằng có giá trị càng lớn thì mức độ diễn ra của phản ứng càng sâu, hiệu suất của nó càng lớn. Ngược lại, hằng số cân bằng có giá trị càng nhỏ thì mức độ diễn ra của phản ứng càng bé, hiệu suất của nó càng nhỏ.

Các biểu thức cân bằng nói trên có ý nghĩa hóa lý sâu sắc và phản ánh một quy luật khách quan của tự nhiên được các nhà khoa học người Nauy là C. Guldberg (nhà toán học) và P. Waage (nhà hóa học) phát hiện ra trong năm 1864 dưới dạng định luật tác dụng khối lượng. Định luật được phát biểu như sau:

Khi một hệ đồng thể đạt đến trạng thái cân bằng thì tích nồng độ của các sản phẩm phản ứng chia cho tích nồng độ của các chất phản ứng luôn luôn là một hằng số ở nhiệt độ nhất định.

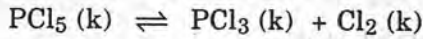
Như vậy rõ ràng hằng số cân bằng hóa học là đại lượng đặc trưng cho trạng thái cân bằng của quá trình hóa học về phương diện định tính cũng như định lượng. Từ hằng số cân bằng K có thể tiến hành tính toán các đại lượng có liên quan đến trạng thái cân bằng như: nồng độ, áp suất riêng

phần của các chất lúc cân bằng, lượng các chất tham gia phản ứng, áp suất của hệ, hiệu suất phản ứng ...

Trong tính toán cần lưu ý rằng hằng số cân bằng là đại lượng không có thứ nguyên.

Chúng ta xét một số ví dụ về tính toán cân bằng hóa học.

Ví dụ 1: Cho phản ứng thuận nghịch:



Ở 300°C nồng độ lúc cân bằng của PCl_5 bằng $4,08 \cdot 10^{-4}$, của PCl_3 và Cl_2 đều bằng $0,01 \text{ mol/l}$. Tính bằng số cân bằng K_C và K_P của phản ứng ở 300°C .

Hằng số cân bằng K_C được tính theo biểu thức (8.6) với các giá trị nồng độ cân bằng đã cho:

$$K_C = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{0,01 \times 0,01}{4,08 \cdot 10^{-4}} = 0,245$$

Từ K_C tính hằng số cân bằng K_P theo biểu thức (8.9). Ở đây: $\Delta n = 2 - 1 = 1 \text{ mol}$ và hằng số R được lấy với giá trị $0,082 \text{ lit.atm/mol.độ}$. Vậy:

$$K_P = K_C \cdot (RT)^{\Delta n} = 0,245 \times 0,082 \times (300 + 273) = 11,5$$

Ví dụ 2: Trong bình kín chứa các khí H_2 và I_2 ở 600°K với áp suất riêng phần ban đầu của chúng tương ứng là $1,980$ và $1,710 \text{ atm}$.

a) Tính áp suất riêng phần của các khí trong bình cũng như áp suất chung của hệ sau khi phản ứng xảy ra đạt trạng thái cân bằng ở nhiệt độ đã cho.

b) Tính % lượng I_2 đã phản ứng.

Biết hằng số cân bằng K_P của phản ứng xảy ra ở 600°K bằng $92,6$.

Phản ứng xảy ra trong bình: $\text{H}_2(\text{k}) + \text{I}_2(\text{k}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{k})$

Biểu thức hằng số cân bằng của phản ứng: $K_P = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} P_{\text{I}_2}}$

a) Tính áp suất

Đặt $2x$ là áp suất riêng phần của HI tạo thành thì áp suất riêng phần của các khí lúc cân bằng là:

$$P_{\text{HI}} = 2x, P_{\text{H}_2} = (1,980 - x), P_{\text{I}_2} = (1,710 - x) \text{ atm}$$

Từ đây:
$$K_P = \frac{(2x)^2}{(1,980 - x)(1,710 - x)} = 92,6$$

$$88,6x^2 - 341,694x + 313,525 = 0$$

Giải phương trình này thu được hai giá trị của x là $2,3522$ và $1,5044$.

Giá trị hợp lý là $x = 1,5044$.

Vậy áp suất riêng phần các khí lúc cân bằng là:

$$P_{H_2} = 1,980 - 1,5044 = 0,4756; \quad P_{I_2} = 1,710 - 1,5044 = 0,2056;$$

$$P_{HI} = 2 \times 1,5044 = 3,0088 \text{ atm}$$

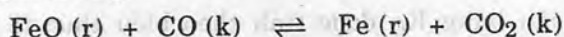
Và áp suất chung của toàn hệ lúc cân bằng:

$$P = P_{H_2} + P_{I_2} + P_{HI} = 0,4756 + 0,2056 + 3,0088 = 3,690 \text{ atm}$$

b) Tính % lượng HI đã phản ứng

$$\mathcal{H} = \frac{1,5044 \times 100}{1,710} = 87,89\%$$

Vi dụ 3: Cho phản ứng:



a) Tính nồng độ CO, CO₂ lúc cân bằng ở 1000°C, biết ở nhiệt độ này phản ứng có hằng số cân bằng $K_C = 0,5$ và nồng độ ban đầu của CO là 0,06 mol/l.

b) Sau khi cân bằng phản ứng trên được thiết lập (ở điều kiện đã cho) thêm vào lượng CO tương ứng 1 mol/l. Tính nồng độ CO, CO₂ lúc cân bằng mới được thiết lập.

c) Tính hiệu suất toàn bộ quá trình của phản ứng.

$$\text{Biểu thức hằng số cân bằng của phản ứng: } K_C = \frac{[CO_2]}{[CO]} = 0,5$$

a) Tính nồng độ CO, CO₂ lúc cân bằng:

Gọi x là nồng độ CO₂ tạo thành khi phản ứng đạt trạng thái cân bằng thì nồng độ lúc cân bằng của các chất sẽ là: $[CO_2] = x$ mol/l và $[CO] = (0,06 - x)$ mol/l. Từ đây:

$$K_C = \frac{x}{0,06 - x} = 0,5 \rightarrow x = 0,02 \text{ mol/l}$$

$$\text{Vậy: } [CO] = 0,06 - 0,02 = 0,04 \text{ mol/l} \quad \text{và} \quad [CO_2] = 0,02 \text{ mol/l.}$$

b) Tính nồng độ CO, CO₂ lúc cân bằng mới:

Vì nhiệt độ không thay đổi nên K_C vẫn có giá trị là 0,5. Gọi y là nồng độ CO₂ tăng thêm sau khi bổ sung CO vào hệ phản ứng thì nồng độ các chất lúc cân bằng mới được thiết lập là: $[CO_2]' = (0,02 + y)$ mol/l và $[CO]' = (1 + 0,04 - y)$ mol/l. Từ đây:

$$K_C = \frac{0,02 + y}{1,04 - y} = 0,5 \rightarrow y = 0,35 \text{ mol/l}$$

$$\text{Vậy: } [CO]' = 1,04 - 0,35 = 0,69 \text{ mol/l} \quad \text{và} \quad [CO_2]' = 0,02 + 0,35 = 0,37 \text{ mol/l.}$$

c) Tính hiệu suất phản ứng (theo CO):

$$\mathcal{H} = \frac{0,69 \times 100}{1 + 0,06} = 65,1\%$$

*** Mọi liên quan giữa các hằng số cân bằng**

- Giữa các hằng số cân bằng K_C và K_P

Giữa các hằng số cân bằng K_C và K_P có mối liên hệ được thể hiện trong biểu thức sau:

$$K_P = K_C \cdot (RT)^{\Delta n} \quad (8.9)$$

Ở đây: Δn là hiệu số giữa các hệ số hợp thức của các sản phẩm khí và các chất phản ứng khí ban đầu của phản ứng:

$$\Delta n = (c+d) - (a+b) = \Sigma n_{sp} - \Sigma n_{cd}$$

Biểu thức (8.9) dễ dàng được thiết lập như sau: đối với khí lý tưởng, theo phương trình Clapeyron - Mendeleev ta có:

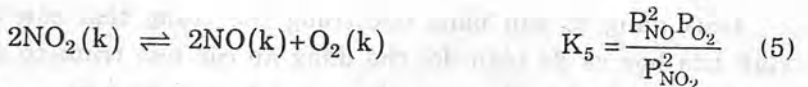
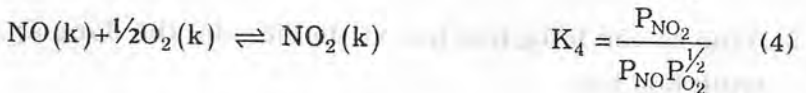
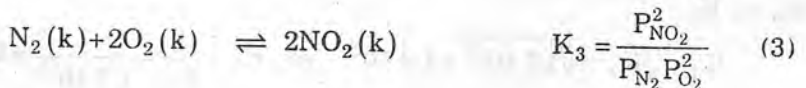
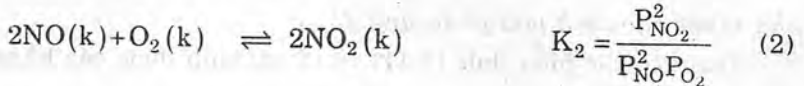
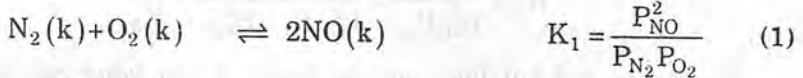
$$PV = \frac{(P/RT)_C^c (P/RT)_D^d}{(P/RT)_A^a (P/RT)_B^b} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} (RT)^{(a+b)-(c+d)} = K_P (RT)^{-\Delta n}$$

hay:

$$K_P = K_C \cdot (RT)^{\Delta n}$$

- Giữa các hằng số cân bằng của những phản ứng nối tiếp nhau

Chúng ta xét các phản ứng thuận nghịch sau:



Từ các biểu thức hằng số cân bằng của các phản ứng (1), (2), (3) thấy:

$$K_1 \times K_2 = \frac{P_{NO}^2}{P_{N_2} P_{O_2}} \times \frac{P_{NO_2}^2}{P_{NO}^2 P_{O_2}} = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2} P_{O_2}^2} = K_3$$

Nếu chú ý rằng các phản ứng (1), (2) là những phản ứng nối tiếp nhau và phản ứng (3) là phản ứng tổng cộng của các phản ứng (1) và (2), có thể

kết luận: ở cùng nhiệt độ, hằng số cân bằng của phản ứng tổng cộng bằng tích các hằng số cân bằng của các phản ứng nối tiếp:

$$K_3 = K_1 \times K_2 \quad (8.10)$$

Dựa vào mối liên quan này có thể tính được hằng số cân bằng của một phản ứng khi biết giá trị các hằng số cân bằng của những phản ứng có liên quan khác. Chẳng hạn, trong ví dụ đang xét có thể tính được hằng số K_3 nếu biết các hằng số K_1 và K_2 . Ở 25°C K_1 và K_2 có giá trị tương ứng bằng $4,2 \cdot 10^{-31}$ và $1,7 \cdot 10^{12}$, như vậy ở nhiệt độ này K_3 bằng:

$$K_3 = 4,2 \cdot 10^{-31} \times 1,7 \cdot 10^{12} = 7,1 \cdot 10^{-20}$$

- Giữa các hằng số cân bằng của những phản ứng có các chất tham gia phản ứng giống nhau

So sánh các biểu thức hằng số cân bằng của những phản ứng (2), (4), (5), là những phản ứng chỉ khác nhau ở hệ số tỉ lượng (các phản ứng (2) và (4) hoặc ngược chiều nhau (các phản ứng (2) và (5)), thấy:

Trong trường hợp thứ nhất:

$$K_2 = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2}} = \frac{P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{NO}} P_{\text{O}_2}^{1/2}} \times \frac{P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{NO}} P_{\text{O}_2}^{1/2}} = (K_4)^2 \quad (8.11)$$

Trong trường hợp thứ hai:

$$K_2 = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2}} = \frac{1}{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2} / P_{\text{NO}_2}^2} = \frac{1}{K_5} \quad (8.12)$$

Từ đây có thể kết luận: giá trị hằng số cân bằng của một phản ứng phụ thuộc vào cách viết phản ứng đó.

Dựa vào các biểu thức (8.11) và (8.12) tính được các hằng số cân bằng K_4 và K_5 :

$$K_4 = \sqrt{K_2} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{12}} = 1,3 \cdot 10^6 \quad \text{và:} \quad K_5 = \frac{1}{K_2} = \frac{1}{1,7 \cdot 10^{12}} = 5,9 \cdot 10^{-13}$$

2. Hằng số cân bằng hóa học và độ biến đổi thế đẳng áp của quá trình hóa học

Giữa hằng số cân bằng đặc trưng cho trạng thái cân bằng của quá trình hóa học và độ biến đổi thế đẳng áp của quá trình có mối liên quan định lượng chặt chẽ. Chúng ta khảo sát mối quan hệ này.

* Trường hợp phản ứng xảy ra giữa các chất khí



Như đã trình bày ở trên, khi dựa vào biểu thức (8.1):

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

xét trạng thái cân bằng của phản ứng khảo sát chúng ta thu được các biểu thức (8.3) và (8.5):

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad \text{và:} \quad K_P = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

Từ đây khi kết hợp chúng lại với nhau ta được:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_P \quad (8.13)$$

Rõ ràng biểu thức (8.13) xác định mối quan hệ trực tiếp giữa hằng số cân bằng K_P với độ biến đổi đẳng áp tiêu chuẩn của phản ứng ở nhiệt độ T .

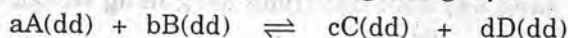
Tương tự như vậy, khi kết hợp các biểu thức (8.1) và (8.13) với nhau ta được:

$$\Delta G_T = -RT \ln K_P + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad (8.14)$$

Biểu thức (8.14) cho biết mối liên hệ giữa K_P và ΔG trong trường hợp tổng quát, với P là áp suất riêng phần của các chất A, B, C, D ở điều kiện bất kỳ.

Khi số mol khí ở hai vế phương trình phản ứng bằng nhau ($\Delta n = 0$), có thể thay bằng số K_P trong các biểu thức hằng số cân bằng bằng hằng số K_C .

*** Trường hợp phản ứng xảy ra trong dung dịch**



Đối với trường hợp này chúng ta cũng thu được các biểu thức tương tự:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_C \quad (8.15)$$

$$\Delta G_T = -RT \ln K_C + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (8.16)$$

Như vậy các biểu thức (8.15) và (8.16) cho biết mối quan hệ giữa hằng số cân bằng K_C với độ biến đổi thế đẳng áp của phản ứng.

Các biểu thức (8.13) và (8.15) là những biểu thức quan trọng vì nó cho phép tính được hằng số cân bằng khi biết ΔG và ngược lại khi biết hằng số cân bằng sẽ tính được ΔG . Điều này cũng có nghĩa là khi biết được chiều diễn ra của quá trình hóa học chúng ta cũng biết được cả mức độ diễn ra và hiệu suất của quá trình: khi $\Delta G < 0$ quá trình xảy ra được, ΔG càng âm quá trình diễn ra càng sâu xa và hằng số cân bằng K càng lớn, hiệu suất quá trình càng cao.

Ví dụ 1: Cho phản ứng: $2\text{NO}_2(\text{k}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{k})$

$\Delta H_{298}^\circ (\text{kJ/mol})$	33,18	9,16
$S_{298}^\circ (\text{J/mol.độ})$	239,95	304,18

1) Ở 25°C và áp suất riêng phần mỗi khí là 1 atm phản ứng có xảy ra không? Nếu có thì hiệu suất là bao nhiêu?

2) Xác định chiều xảy ra của phản ứng đã cho ở các điều kiện 25°C và áp suất riêng phần của các khí NO_2 , N_2O_4 tương ứng là:

a) 0,9 và 0,1 atm

b) 0,6875 và 0,3125 atm; 0,1 và 0,9 atm.

Để giải đáp các câu hỏi đặt ra cần phải tính độ biến đổi thế đẳng áp ΔG cho mỗi trường hợp tương ứng.

1) Xác định chiều xảy ra của phản ứng ở điều kiện chuẩn (điều kiện đã cho):

- Tính độ biến đổi thế đẳng áp của phản ứng ở điều kiện chuẩn

$$\Delta G_{298}^\circ = (9160 - 2 \times 33180) - 298(304,18 - 2 \times 239,95) = -4835 \text{ J}$$

Vì $\Delta G_{298}^\circ < 0$ nên phản ứng xảy ra được, nghĩa là ở nhiệt độ phòng và áp suất riêng phần của mỗi khí bằng 1 atm, phản ứng trên sẽ diễn ra theo chiều thuận tạo thành hỗn hợp khí cân bằng có lượng khí N_2O_4 nhiều hơn. Hỗn hợp khí cân bằng này được đặc trưng bằng hằng số cân bằng K_p :

$$K_p = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2}$$

- Tính hiệu suất:

Để tính hiệu suất trước hết phải tính hằng số cân bằng K_p của phản ứng ở nhiệt độ khảo sát. Theo biểu thức (8.13) ta có:

$$\Delta G_{298}^\circ = -8,314 \times 298 \ln K_p = -4835 \rightarrow \ln K_p = \frac{4835}{8,314 \times 298} \rightarrow K_p = 7,04$$

Từ biểu thức hằng số cân bằng và giá trị K_p tìm được tính áp suất riêng phần lúc cân bằng của các khí. Giả sử áp suất riêng phần của N_2O_4 tăng lên một lượng là x thì theo phương trình phản ứng áp suất riêng phần lúc cân bằng của các khí sẽ là: $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = (1+x)$ atm và $P_{\text{NO}_2} = (1-2x)$ atm. Từ

$$\text{đây: } K_p = \frac{1+x}{(1-2x)^2} = 7,04 \rightarrow 28,16x^2 - 35,2x + 6,04 = 0$$

Giải phương trình trên thu được: $x_1 = 1,04$ và $x_2 = 0,21$. Giá trị x phù hợp là 0,21 atm. Vậy áp suất riêng phần lúc cân bằng của các khí là:

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = (1+0,21) = 1,21 \text{ atm và } P_{\text{NO}_2} = (1-2 \times 0,21) = 0,58 \text{ atm}$$

Hiệu suất của phản ứng được tính theo độ chuyển hóa của khí NO_2 :

$$\mathcal{H} = \frac{2 \times 0,21}{1} \times 100 = 42\%$$

2) Xác định chiều xảy ra của phản ứng ở các điều kiện đã cho:

a) $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,90 \text{ atm}$ và $P_{\text{NO}_2} = 0,10 \text{ atm}$:

Vì các dữ kiện đã cho về áp suất không tương ứng với điều kiện chuẩn nên phải xác định độ biến đổi thế đẳng áp của phản ứng theo biểu thức (8.14):

$$\Delta G = -RT \ln K_P + RT \ln \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2} - \ln K_P$$

$$\Delta G = 8,314 \times 298 \left(\ln \frac{0,90}{(0,10)^2} - \ln 7,04 \right) = 6318 \text{ J}$$

Vì $\Delta G > 0$ nên phản ứng thuận không thể xảy ra mà xảy ra phản ứng nghịch phân hủy N_2O_4 .

b) $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,6875 \text{ atm}$ và $P_{\text{NO}_2} = 0,3125 \text{ atm}$:

Tương tự như trên ta có:

$$\Delta G = 8,314 \times 298 \left(\ln \frac{0,6875}{(0,3125)^2} - \ln 7,04 \right) = 0$$

Trong trường hợp này hỗn hợp phản ứng ban đầu tương ứng với trạng thái cân bằng.

c) $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,10 \text{ atm}$ và $P_{\text{NO}_2} = 0,90 \text{ atm}$

$$\Delta G = 8,314 \times 298 \left(\ln \frac{0,10}{(0,90)^2} - \ln 7,04 \right) = -100,18 \text{ kJ}$$

Vì $\Delta G < 0$ nên phản ứng diễn ra theo chiều thuận tạo thành N_2O_4 .

Ví dụ 2: Cho phản ứng: $\text{CaCO}_3(\text{r}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{r}) + \text{CO}_2(\text{k})$

Tính hằng số cân bằng của phản ứng ở 25°C và xác định nhiệt độ mà ở đó áp suất nhiệt phân của CaCO_3 bằng 1 atm.

- Để tính $K_P = P_{\text{CO}_2}$ trước hết ta tính ΔG_{298}° của phản ứng theo biểu thức (7.26). Muốn vậy, từ các đại lượng nhiệt tạo thành tiêu chuẩn và entropi tiêu chuẩn ghi trong Phụ lục 1 tính ΔH_{298}° và ΔS_{298}° của phản ứng, rồi thay các giá trị của chúng vào biểu thức (7.26). Kết quả ta thu được:

$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ = 178320 - 298 \times 160,48 = 130497 \text{ J}$$

Từ đây sử dụng biểu thức (8.13) tính K_P :

$$\Delta G_{298}^\circ = 8,314 \times 298 \ln K_P = 130497 \rightarrow K_P = P_{\text{CO}_2} = 1,33 \cdot 10^{-23} \text{ atm}$$

Giá trị hằng số cân bằng thu được cho thấy áp suất của CO_2 trên

CaCO_3 là vô cùng bé, nghĩa là phản ứng hầu như chuyển dịch về phía nghịch. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả xác định ΔG_{298}° ở trên.

- Áp suất nhiệt phân của CaCO_3 bằng 1 atm, nghĩa là $K_p = P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$, nên có thể viết:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ = 178320 - T \times 160,48 = -RT \ln K_p = -RT \ln 1 = 0$$

Từ đó suy ra:

$$T = \frac{178320}{160,48} = 1111^\circ\text{K} (838^\circ\text{C})$$

Như vậy, ở 838°C trong khí quyển CO_2 có áp suất bằng 1 atm phản ứng trên cân bằng, nghĩa là sự phân hủy CaCO_3 không xảy ra. Điều này có nghĩa là nếu hạ nhiệt độ xuống dưới 838°C thì phản ứng sẽ diễn ra theo chiều nghịch (vì lúc này ΔG° trở thành dương) và nếu tăng nhiệt độ lên trên 838°C thì phản ứng sẽ diễn ra theo chiều thuận, chiều phân hủy CaCO_3 (vì lúc này ΔG° trở thành âm).

3. Hằng số cân bằng hóa học và hiệu ứng nhiệt của quá trình hóa học

Từ các biểu thức (7.26) và (8.13) chúng ta có thể thiết lập được phương trình biểu diễn mối quan hệ giữa hằng số cân bằng hóa học K với hiệu ứng nhiệt và nhiệt độ.

Thực vậy, khi kết hợp các biểu thức nói trên với nhau ta được:

$$-RT \ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (8.17)$$

Từ đây:
$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (8.18)$$

Như đã biết, trong khoảng nhiệt độ không lớn lắm thì ΔH° và ΔS° không thay đổi theo nhiệt độ nên $\ln K$ là hàm tuyến tính của $1/T$. Gọi K_1 và K_2 là hằng số cân bằng ở nhiệt độ T_1 và T_2 ta có:

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{và:} \quad \ln K_2 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Và cuối cùng khi lấy hiệu số $\ln K_2 - \ln K_1$ ta được phương trình cần tìm:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (8.19)$$

Phương trình này cho phép tính được hằng số cân bằng của một phản ứng ở nhiệt độ bất kỳ khi biết hiệu ứng nhiệt và hằng số cân bằng của phản ứng đó ở nhiệt độ khác.

Ví dụ: Cho phản ứng: $\text{NO}(\text{k}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{k}) \rightleftharpoons \text{NO}_2(\text{k})$

Tính hằng số cân bằng K_p của phản ứng ở 325°C , biết hiệu ứng nhiệt

tiêu chuẩn của phản ứng bằng $-57,07 \text{ kJ/mol}$ và hằng số cân bằng K_p ở 25°C bằng $1,3 \cdot 10^6$.

Khi thay các số liệu đã cho vào phương trình (8.19) ta được:

$$\ln \frac{K_p^{598}}{K_p^{298}} = \frac{-57070}{8,314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{598} \right) \rightarrow \ln K_p^{598} = -\frac{57070}{8,314} \left(\frac{598-298}{598 \times 298} \right) + \ln 1,3 \cdot 10^6$$

Vậy ở 325°C hằng số cân bằng K_p có giá trị là 12,45.

8.3. SỰ CHUYỂN DỊCH CÂN BẰNG HÓA HỌC VÀ NGUYÊN LÝ LE CHÂTELIER

Như đã trình bày ở trên, trạng thái cân bằng hóa học sẽ không thay đổi nếu các điều kiện bên ngoài vẫn giữ nguyên.

Các điều kiện bên ngoài chủ yếu quyết định trạng thái cân bằng của hệ là: *nhiệt độ, áp suất và nồng độ.*

Khi thay đổi một trong các điều kiện bên ngoài này thì trạng thái cân bằng hóa học sẽ bị thay đổi do tốc độ của các phản ứng thuận và nghịch dưới tác dụng của sự thay đổi đó sẽ biến đổi khác nhau. Tuy nhiên sau một thời gian hệ cũng sẽ đạt đến trạng thái cân bằng mới với những điều kiện mới.

Sự thay đổi trạng thái cân bằng khi thay đổi điều kiện bên ngoài được gọi là *sự chuyển dịch cân bằng.*

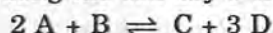
Sự chuyển dịch cân bằng phụ thuộc vào việc thay đổi điều kiện bên ngoài được xác định bằng một quy tắc gọi là *nguyên lý chuyển dịch cân bằng* hay *nguyên lý Le Châtelier*, do nhà hóa học Pháp H.Le Châtelier thiết lập năm 1884. Nguyên lý được phát biểu như sau:

Khi tác dụng từ ngoài vào hệ cân bằng bằng cách thay đổi một điều kiện nào đó quyết định vị trí cân bằng thì vị trí cân bằng của hệ sẽ dịch chuyển về phía làm giảm hiệu quả tác dụng đó.

Chúng ta xét ảnh hưởng của các yếu tố nồng độ, áp suất và nhiệt độ đến cân bằng hóa học, nghĩa là xét sự chuyển dịch của cân bằng khi thay đổi các yếu tố nói trên.

1. Ảnh hưởng của nồng độ

Xét phản ứng đồng thể sau đây ở trạng thái cân bằng:



Giả sử chúng ta tăng nồng độ của chất A lên 4 lần thì cân bằng sẽ thay đổi như thế nào?

Trước khi thêm chất A tốc độ của phản ứng thuận lúc cân bằng là:

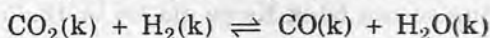
$$v_t = k_t [A]^2 [B]$$

Sau khi thêm chất A tốc độ của nó thay đổi như sau:

$$v_t k_t (4[A])^2 [B] = 16k_t [A]^2 [B] = 16v_t$$

Như vậy khi tăng nồng độ chất A lên 4 lần thì tốc độ phản ứng thuận tăng 16 lần. Trong khi đó tốc độ phản ứng nghịch vẫn giữ nguyên, do vậy cân bằng phải chuyển dịch theo chiều thuận.

Có thể xác nhận những điều vừa nói dựa trên việc sử dụng đại lượng ΔG xác định chiều của phản ứng. Chẳng hạn xét phản ứng:



Ở 850°C phản ứng có hằng số $K_C = 1$ và nồng độ lúc cân bằng của các chất CO_2 , H_2 , CO và H_2O tương ứng là 0,04, 0,64, 0,16 mol/l. Khi tăng nồng độ CO_2 lên 10 lần thì cân bằng của phản ứng dịch chuyển về phía nào?

Để biết chiều chuyển dịch cân bằng chúng ta tính:

$$\Delta G = RT \ln \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} - RT \ln K_C = 8,314 \times 1123 \ln \frac{(0,16)^2}{0,4 \times 0,64} - RT \ln 1 = -21502 \text{ J}$$

Như vậy khi tăng nồng độ CO_2 phản ứng diễn ra theo chiều từ trái sang phải, nghĩa là chiều thuận, chiều giảm nồng độ CO_2 , H_2 và tăng nồng độ CO , H_2O .

Ngược lại khi tăng nồng độ H_2O lên 10 lần chẳng hạn, thì:

$$\Delta G = 8,314 \times 1123 \ln \frac{0,16 \times 1,6}{0,04 \times 0,64} - RT \ln 1 = +21502 \text{ J}$$

và như vậy cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch, chiều giảm nồng độ H_2O , CO và tăng nồng độ CO_2 , H_2 .

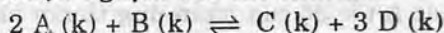
Tóm lại, khi tăng nồng độ của các chất phẩm ứng cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều thuận, còn khi tăng nồng độ của các sản phẩm phản ứng cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều nghịch, Những chiều chuyển dịch của cân bằng vừa nói đều là chiều có tác dụng làm giảm hiệu quả của việc tăng nồng độ.

Từ đây có thể phát biểu nguyên lý Le Châtelier trong trường hợp này như sau:

Đối với hệ cân bằng, nếu tăng hay giảm nồng độ của một chất thì cân bằng sẽ chuyển dịch về phía làm giảm (hay tăng) nồng độ chất đó.

2. Ảnh hưởng của áp suất

Xét phản ứng thuận nghịch của các chất khí:



Nếu sau khi phản ứng đạt trạng thái cân bằng, chúng ta tăng áp suất của hệ lên 2 lần bằng cách giảm thể tích của hệ xuống 2 lần thì cân bằng

sẽ thay đổi như thế nào?-

Để trả lời câu hỏi đặt ra cần phải xét tốc độ các phản ứng thuận và nghịch. Khi tăng áp suất của hệ lên 2 lần bằng cách giảm thể tích của hệ xuống 2 lần nồng độ các chất đều tăng lên 2 lần. Do đó:

$$v'_t = k_t 4[A]^2 \cdot 2[B] = 8k_t [A]^2 [B] = 8v_t$$

$$v'_n = k_n 2[C] \cdot 8[D]^3 = 16k_n [C][D]^3 = 16v_n$$

Rõ ràng khi tăng áp suất của hệ lên 2 lần thì tốc độ phản ứng nghịch tăng lên gấp 2 lần phản ứng thuận. Như vậy cân bằng phải dịch chuyển theo chiều nghịch là chiều có số phân tử khí ít hơn.

Cũng như trên chúng ta sẽ dựa vào đại lượng ΔG để kiểm tra lại kết luận vừa nói. Ví dụ xét phản ứng đã khảo sát trước đây:



Theo tính toán trước đây ở 25°C phản ứng này có hằng số $K_p = 7,04$. Khi áp suất của hệ là 1 atm và áp suất riêng phần của các khí NO_2 và N_2O_4 tương ứng là 0,3125 và 0,6875 atm thì hệ ở trạng thái cân bằng. Bây giờ chúng ta tăng áp suất của hệ lên 2 atm thì cân bằng phản ứng sẽ dịch chuyển về phía nào?

Khi áp suất hệ tăng gấp đôi thì áp suất riêng phần của mỗi chất cũng sẽ tăng gấp đôi. Do đó theo biểu thức (8.15) ta có:

$$\Delta G_{298} = -8,314 \times 298 \ln 7,04 + 8,314 \times 298 \ln \frac{1,375}{(0,625)^2} = -1717 \text{ J}$$

Kết quả tính toán cho thấy $\Delta G_{298} < 0$, vậy cân bằng phải diễn ra theo chiều thuận là chiều tạo thành ít phân tử khí hơn.

Nếu bây giờ giảm áp suất của hệ và tính toán như trên thì sẽ thấy cân bằng chuyển dịch về phía tạo thành nhiều phân tử khí hơn.

Từ đây có thể phát biểu nguyên lý Le Châtelier cho trường hợp này như sau:

Đối với hệ cân bằng của các chất khí khi tăng áp suất của hệ thì cân bằng chuyển dịch về phía làm giảm áp suất, phía tạo ít phân tử khí hơn. Ngược lại, nếu giảm áp suất của hệ thì cân bằng chuyển dịch về phía làm tăng áp suất, phía tạo nhiều phân tử khí hơn.

Từ những kết luận trên, chúng ta thấy rõ ràng là trong trường hợp phản ứng có $\Delta n = 0$ thì sự thay đổi áp suất của hệ (bằng cách tăng hay giảm thể tích của hệ) không gây nên sự thay đổi nào của cân bằng.

Cũng tương tự như vậy, khi số mol chất ở hai vế của phản ứng như nhau thì việc thay đổi nồng độ của các chất trong dung dịch bằng cách pha loãng hoặc cô đặc sẽ không gây ảnh hưởng gì đến cân bằng.