

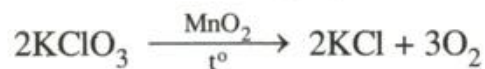
CÂN BẰNG HOÁ HỌC

- Thế nào là cân bằng hoá học và sự chuyển dịch cân bằng hoá học.
- Vận dụng nguyên lí Lơ Sa-tơ-li-ê để xét đoán sự chuyển dịch cân bằng hoá học.

I - PHẢN ỨNG MỘT CHIỀU, PHẢN ỨNG THUẬN NGHỊCH VÀ CÂN BẰNG HOÁ HỌC

1. Phản ứng một chiều

Xét phản ứng sau :

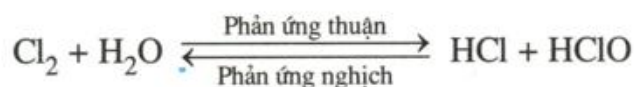


Khi đun nóng các tinh thể KClO_3 có mặt chất xúc tác MnO_2 , KClO_3 phân huỷ thành KCl và O_2 . Cũng trong điều kiện đó, KCl và O_2 không phản ứng được với nhau tạo lại KClO_3 , nghĩa là phản ứng chỉ xảy ra theo một chiều từ trái sang phải. Phản ứng như thế được gọi là **phản ứng một chiều**.

Trong phương trình hoá học của phản ứng một chiều, người ta dùng một mũi tên chỉ chiều phản ứng.

2. Phản ứng thuận nghịch

Xét phản ứng sau :

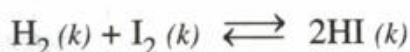


Ở điều kiện thường, Cl_2 phản ứng với H_2O tạo thành HCl và HClO , đồng thời HCl và HClO sinh ra cũng tác dụng được với nhau tạo lại Cl_2 và H_2O , nghĩa là trong cùng điều kiện, phản ứng xảy ra theo hai chiều trái ngược nhau. Phản ứng như thế được gọi là **phản ứng thuận nghịch**.

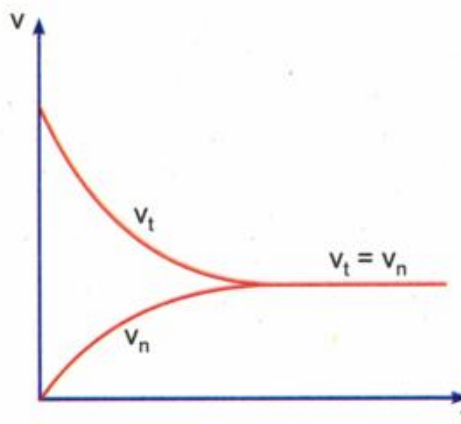
Trong phương trình hoá học của phản ứng thuận nghịch, người ta dùng hai mũi tên ngược chiều nhau thay cho một mũi tên đối với phản ứng một chiều.

3. Cân bằng hoá học

Xét phản ứng thuận nghịch sau :



Cho H_2 và I_2 vào trong một bình kín ở nhiệt độ cao và không đổi. Lúc đầu tốc độ phản ứng thuận (v_t) lớn vì nồng độ H_2 và I_2 lớn, trong khi đó tốc độ phản ứng nghịch (v_n) bằng không, vì nồng độ HI bằng không. Trong quá trình diễn ra phản ứng, nồng độ H_2 và I_2 giảm dần nên v_t giảm dần, còn v_n tăng dần vì nồng độ HI tăng dần. Đến một lúc nào đó v_t trở nên bằng v_n , khi đó nồng độ các chất trong phản ứng thuận nghịch trên đây được giữ nguyên, nếu nhiệt độ không biến đổi. Trạng thái này của phản ứng thuận nghịch được gọi là **cân bằng hoá học** (hình 7.4).



Hình 7.4. Sự biến thiên tốc độ phản ứng thuận và phản ứng nghịch theo thời gian

Ở trạng thái cân bằng, không phải là phản ứng dừng lại, mà phản ứng thuận và phản ứng nghịch vẫn xảy ra, nhưng với tốc độ bằng nhau ($v_t = v_n$). Điều này có nghĩa là trong một đơn vị thời gian, nồng độ các chất phản ứng giảm đi bao nhiêu theo phản ứng thuận lại được tạo ra bấy nhiêu theo phản ứng nghịch. Do đó, **cân bằng hoá học là cân bằng động**

Vậy, **cân bằng hoá học là trạng thái của phản ứng thuận nghịch khi tốc độ phản ứng thuận bằng tốc độ phản ứng nghịch.**

Đặc điểm của phản ứng thuận nghịch là các chất phản ứng không chuyển hoá hoàn toàn thành các sản phẩm, nên trong hệ cân bằng luôn luôn có mặt các chất phản ứng và các sản phẩm.

Thí dụ, cho $0,500 \text{ mol/l}^{(1)} \text{ H}_2$ và $0,500 \text{ mol/l} \text{ I}_2$ vào trong một bình kín ở nhiệt độ $430 \text{ }^\circ\text{C}$. Nếu phản ứng là một chiều thì H_2 và I_2 sẽ phản ứng hết tạo thành $1,000 \text{ mol/l} \text{ HI}$. Nhưng đây là phản ứng thuận nghịch, nên chỉ thu được $0,786 \text{ mol/l} \text{ HI}$ và còn lại $0,107 \text{ mol/l} \text{ H}_2$, $0,107 \text{ mol/l} \text{ I}_2$.

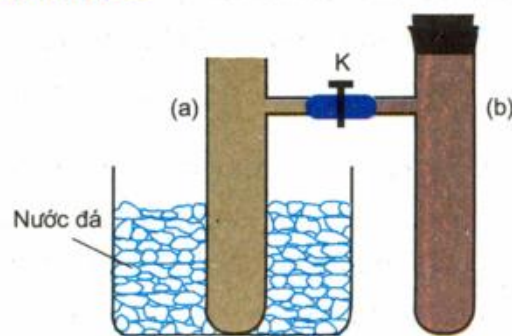
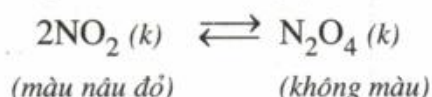
⁽¹⁾ Đối với chất khí, nồng độ mol/l là số mol khí có trong 1 lít khí.

II - SỰ CHUYỂN DỊCH CÂN BẰNG HOÁ HỌC

1. Thí nghiệm

Lắp bộ dụng cụ gồm hai ống nghiệm có nhánh (a) và (b), được nối với nhau bằng một ống nhựa mềm, có khoá K mở (hình 7.5).

Nạp đầy khí NO_2 vào cả hai ống (a) và (b) ở nhiệt độ thường. Nút kín cả hai ống, trong đó có cân bằng sau :



Hình 7.5. Thí nghiệm để nhận biết sự chuyển dịch cân bằng của phản ứng $2\text{NO}_2 (k) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 (k)$

Màu của hỗn hợp khí trong cân bằng ở cả hai ống (a) và (b) là như nhau.

Đóng khoá K lại để ngăn không cho khí ở hai ống khuếch tán vào nhau. Ngâm ống (a) vào nước đá. Một lát sau lấy ra, so sánh màu ở ống (a) với ống (b), ta thấy màu ở ống (a) nhạt hơn. Vậy, khi ta làm lạnh ống (a), các phân tử NO_2 trong ống đó đã phản ứng thêm để tạo ra N_2O_4 , làm nồng độ NO_2 giảm bớt và nồng độ N_2O_4 tăng thêm. Hiện tượng đó được gọi là sự **chuyển dịch cân bằng hoá học**

2. Định nghĩa

Sự chuyển dịch cân bằng hoá học là sự di chuyển từ trạng thái cân bằng này sang trạng thái cân bằng khác do tác động của các yếu tố từ bên ngoài lên cân bằng. Những yếu tố làm chuyển dịch cân bằng là nồng độ, áp suất và nhiệt độ. Chúng được gọi là các yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng hoá học.

III - CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN CÂN BẰNG HOÁ HỌC

1. Ảnh hưởng của nồng độ

Xét hệ cân bằng sau trong một bình kín ở nhiệt độ cao và không đổi :



Khi hệ phản ứng đang ở trạng thái cân bằng, nghĩa là $v_t = v_n$, nồng độ các chất trong phản ứng không biến đổi nữa.

Nếu ta cho thêm vào hệ một lượng khí CO_2 , nồng độ CO_2 trong hệ sẽ tăng lên làm cho ngay lúc đó v_t trở nên lớn hơn v_n , CO_2 sẽ phản ứng thêm với C tạo ra CO cho đến khi v_t lại bằng v_n , lúc đó cân bằng mới được thiết lập. Ở trạng thái cân bằng mới, nồng độ các chất sẽ khác với ở trạng thái cân bằng cũ.

Vậy, khi thêm CO_2 vào hệ cân bằng, cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều từ trái sang phải (theo chiều thuận), chiều làm giảm nồng độ CO_2 thêm vào.

Quá trình chuyển dịch cân bằng xảy ra tương tự khi ta lấy bớt khí CO ra khỏi cân bằng, vì khi đó $v_n < v_t$.

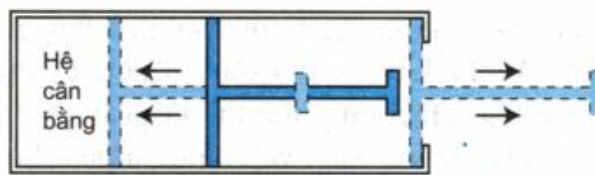
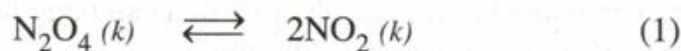
Ngược lại, nếu ta cho thêm khí CO vào hoặc lấy bớt khí CO_2 ra khỏi hệ cân bằng thì lúc đó $v_t < v_n$, cân bằng sẽ chuyển dịch từ phải sang trái (theo chiều nghịch), nghĩa là theo chiều làm giảm nồng độ CO hoặc chiều tăng nồng độ CO_2 .

Từ sự khảo sát ở trên ta thấy rằng, **khí tăng hoặc giảm nồng độ một chất trong cân bằng, thì cân bằng bao giờ cũng chuyển dịch theo chiều làm giảm tác động của việc tăng hoặc giảm nồng độ của chất đó.**

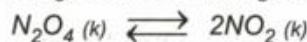
Lưu ý rằng, nếu trong hệ cân bằng có chất rắn (ở dạng nguyên chất), thì việc thêm hoặc bớt lượng chất rắn không ảnh hưởng đến cân bằng, nghĩa là cân bằng không chuyển dịch⁽¹⁾.

2. Ảnh hưởng của áp suất

Xét hệ cân bằng (1) trong xi lanh kín có pít tông (hình 7.6) ở nhiệt độ thường và không đổi :



Hình 7.6. Thí nghiệm chứng minh ảnh hưởng của áp suất đến cân bằng :



Thí nghiệm chứng tỏ rằng, khi hệ đang ở trạng thái cân bằng, nếu ta tăng áp suất chung của hệ lên, bằng cách đẩy pít tông vào để cho thể tích chung của hệ giảm xuống, thì số mol khí NO_2 sẽ giảm bớt, đồng thời số mol khí N_2O_4 sẽ tăng thêm, nghĩa là cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch.

Nhận xét : Nhìn vào phản ứng (1) ta thấy cứ hai mol khí NO_2 phản ứng tạo ra một mol khí N_2O_4 , nghĩa là phản ứng nghịch làm giảm số mol khí trong hệ, do đó làm giảm áp suất chung của hệ.

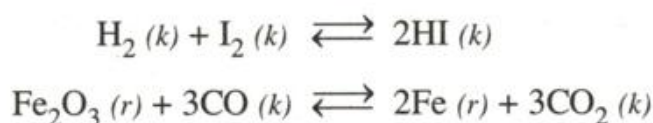
Như vậy, khi tăng áp suất chung của hệ cân bằng trên, cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch, chiều làm giảm áp suất chung của hệ, nghĩa là chuyển dịch về phía làm giảm tác động của việc tăng áp suất chung.

⁽¹⁾ Trừ trường hợp việc thêm hoặc bớt này gây ra sự biến đổi áp suất chung của hệ.

Bây giờ nếu ta làm giảm áp suất chung của hệ cân bằng trên bằng cách kéo pít tông ra để cho thể tích chung của hệ tăng lên, thì số mol khí NO_2 sẽ tăng thêm, đồng thời số mol khí N_2O_4 sẽ giảm bớt. Vậy, cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận, chiều làm tăng số mol khí trong hệ, nghĩa là chuyển dịch về phía làm giảm tác động của việc giảm áp suất chung.

Vậy, khi tăng hoặc giảm áp suất chung của hệ cân bằng, thì cân bằng bao giờ cũng chuyển dịch theo chiều làm giảm tác động của việc tăng hoặc giảm áp suất đó.

Từ các thí nghiệm trên, ta suy ra : nếu phản ứng có số mol khí ở hai vế của phương trình hoá học bằng nhau hoặc phản ứng không có chất khí, thì áp suất không ảnh hưởng đến cân bằng. Thí dụ, áp suất không ảnh hưởng đến các cân bằng sau :

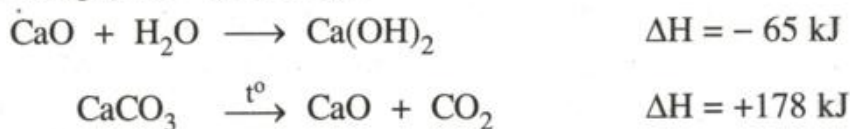


3. Ảnh hưởng của nhiệt độ

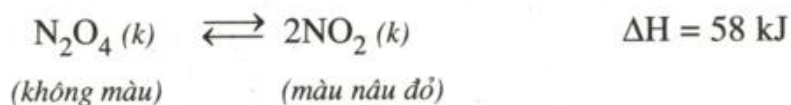
Để nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến cân bằng hoá học cần biết khái niệm phản ứng toả nhiệt và phản ứng thu nhiệt.

Các phản ứng hoá học thường kèm theo sự giải phóng hoặc hấp thụ năng lượng dưới dạng nhiệt. Thí dụ, khi cho vôi sống (CaO) tác dụng với nước, ta thấy hỗn hợp tạo thành sôi lên. Phản ứng như thế là **phản ứng toả nhiệt**. Ngược lại, khi nung đá vôi (CaCO_3) để sản xuất vôi sống, ta phải liên tục cung cấp nhiệt cho phản ứng. Đó là **phản ứng thu nhiệt**.

Để chỉ lượng nhiệt kèm theo mỗi phản ứng hoá học, người ta dùng đại lượng **nhiệt phản ứng**, kí hiệu là ΔH . Phản ứng toả nhiệt thì các chất phản ứng mất bớt năng lượng nên giá trị ΔH có dấu âm ($\Delta H < 0$). Ngược lại, phản ứng thu nhiệt, các chất phản ứng phải lấy thêm năng lượng để tạo ra các sản phẩm, nên giá trị ΔH có dấu dương ($\Delta H > 0$). Thí dụ :



Để nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến cân bằng hoá học ta xét lại cân bằng (2) trong bình kín :



Phản ứng thuận thu nhiệt ($\Delta H = 58 \text{ kJ} > 0$). Phản ứng nghịch toả nhiệt ($\Delta H = -58 \text{ kJ} < 0$).

Khi hỗn hợp khí trên đang ở trạng thái cân bằng, nếu đun nóng hỗn hợp khí bằng cách ngâm bình đựng hỗn hợp vào nước sôi, màu nâu đỏ của hỗn hợp khí đậm lên, nghĩa là cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận, chiều của phản ứng thu nhiệt.

Nếu làm lạnh bằng cách ngâm bình đựng hỗn hợp khí vào nước đá, màu của hỗn hợp khí nhạt đi, nghĩa là cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch, chiều của phản ứng toả nhiệt⁽¹⁾.

Như vậy, khi tăng nhiệt độ, cân bằng chuyển dịch theo chiều phản ứng thu nhiệt, nghĩa là chiều làm giảm tác động của việc tăng nhiệt độ và khi giảm nhiệt độ, cân bằng chuyển dịch theo chiều phản ứng toả nhiệt, chiều làm giảm tác động của việc giảm nhiệt độ.

Kết luận :

Ba yếu tố nồng độ, áp suất và nhiệt độ ảnh hưởng đến cân bằng hoá học đã được Lơ Sa-tơ-li-ê (H. Le Chatelier, 1850 – 1936, nhà hoá học Pháp) tổng kết thành nguyên lí được gọi là nguyên lí chuyển dịch cân bằng Lơ Sa-tơ-li-ê như sau :

Một phản ứng thuận nghịch đang ở trạng thái cân bằng khi chịu một tác động từ bên ngoài như biến đổi nồng độ, áp suất, nhiệt độ, thì cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều làm giảm tác động bên ngoài đó.

4. Vai trò của chất xúc tác

Chất xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng thuận và tốc độ phản ứng nghịch với số lần bằng nhau, nên chất xúc tác không ảnh hưởng đến cân bằng hoá học

Khi phản ứng thuận nghịch chưa ở trạng thái cân bằng thì chất xúc tác có tác dụng làm cho cân bằng được thiết lập nhanh chóng hơn.

IV - Ý NGHĨA CỦA TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG VÀ CÂN BẰNG HOÁ HỌC TRONG SẢN XUẤT HOÁ HỌC

Để thấy ý nghĩa của tốc độ phản ứng và cân bằng hoá học trong sản xuất hoá học, chúng ta lấy một số thí dụ sau đây :

Thí dụ 1. Trong quá trình sản xuất axit sunfuric phải thực hiện phản ứng sau :



Trong phản ứng này người ta dùng oxi không khí.

⁽¹⁾ Có thể tiến hành thí nghiệm như hình 7.5.

Ở nhiệt độ thường, phản ứng xảy ra rất chậm. Để tăng tốc độ phản ứng phải dùng chất xúc tác và thực hiện phản ứng ở nhiệt độ khá cao. Nhưng đây là phản ứng tỏa nhiệt, nên khi tăng nhiệt độ, cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch làm giảm hiệu suất của phản ứng. Để hạn chế tác dụng này, người ta đã dùng một lượng dư không khí, nghĩa là tăng nồng độ oxi, làm cho cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận.

Thí dụ 2. Trong công nghiệp, amoniac được tổng hợp theo phản ứng sau :



Đặc điểm của phản ứng này là tốc độ rất chậm ở nhiệt độ thường, tỏa nhiệt và số mol khí của sản phẩm ít hơn so với số mol khí của các chất phản ứng. Do đó, người ta phải thực hiện phản ứng này ở nhiệt độ cao, áp suất cao và dùng chất xúc tác. Ở áp suất cao, cân bằng chuyển dịch sang phía tạo ra NH_3 , nhưng ở nhiệt độ cao, cân bằng chuyển dịch ngược lại, nên chỉ thực hiện được ở nhiệt độ thích hợp.

BÀI TẬP

1. Ý nào sau đây là đúng ?

- A. Bất cứ phản ứng nào cũng phải đạt đến trạng thái cân bằng hoá học.
- B. Khi phản ứng thuận nghịch ở trạng thái cân bằng thì phản ứng dừng lại.
- C. Chỉ có những phản ứng thuận nghịch mới có trạng thái cân bằng hoá học.
- D. Ở trạng thái cân bằng, khối lượng các chất ở hai vế của phương trình hoá học phải bằng nhau.

2. Hệ cân bằng sau được thực hiện trong bình kín :



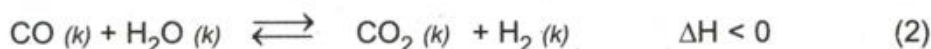
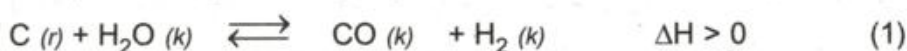
Yếu tố nào sau đây không làm nồng độ các chất trong hệ cân bằng biến đổi ?

- A. Biến đổi nhiệt độ.
- B. Biến đổi áp suất.
- C. Sự có mặt chất xúc tác.
- D. Biến đổi dung tích của bình phản ứng.

3. Cân bằng hoá học là gì ? Tại sao nói cân bằng hoá học là cân bằng động ?
4. Thế nào là sự chuyển dịch cân bằng ? Những yếu tố nào ảnh hưởng đến cân bằng hoá học ? Chất xúc tác có ảnh hưởng đến cân bằng hoá học không ? Vì sao ?
5. Phát biểu nguyên lí chuyển dịch cân bằng Lơ Sa-tơ-li-ê và dựa vào cân bằng sau để minh hoạ :



6. Xét các hệ cân bằng sau trong một bình kín :



Các cân bằng trên chuyển dịch như thế nào khi biến đổi một trong các điều kiện sau ?

- Tăng nhiệt độ.
- Thêm lượng hơi nước vào.
- Thêm khí H_2 vào.
- Tăng áp suất chung bằng cách nén cho thể tích của hệ giảm xuống.
- Dùng chất xúc tác.

7. Clo phản ứng với nước theo phương trình hoá học sau :

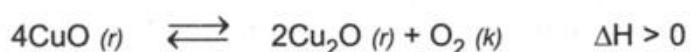


Dưới tác dụng của ánh sáng, HClO bị phân huỷ theo phản ứng :



Giải thích tại sao nước clo (dung dịch clo trong nước) không bảo quản được lâu.

8. Cho phản ứng sau :



Có thể dùng những biện pháp gì để tăng hiệu suất chuyển hoá CuO thành Cu_2O ?



Tư liệu

MỘT PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT HIĐRO TRONG CÔNG NGHIỆP

Khoảng 75% hidro được sản xuất bằng quá trình reforming hơi nước. Trong quá trình này hidrocarbon (trong khí thiên nhiên) và hơi nước phản ứng với nhau tạo ra hidro và cacbon monooxit. Phản ứng reforming hơi nước được thực hiện theo hai giai đoạn : giai đoạn reforming sơ cấp và reforming thứ cấp. Trong giai đoạn sơ cấp, hỗn hợp hơi nước và hidrocarbon được nén đến áp suất khoảng 30 atm và được đốt nóng trên chất xúc tác niken oxit ở khoảng 800 °C. Giai đoạn thứ cấp được thực hiện ở nhiệt độ cao hơn (khoảng 1000 °C) với sự có mặt của không khí để chuyển hoá hidrocarbon còn lại ở giai đoạn sơ cấp. Hai phản ứng chính (với chất đại diện là CH₄) như sau :



Khí H₂ tạo ra lẫn CO và hơi nước được dẫn qua chất xúc tác CuO–ZnO ở khoảng 300 °C :



Để tách H₂ khỏi CO₂ người ta dùng dung dịch K₂CO₃ hấp thụ CO₂ ở áp suất cao :



Do cả hai phản ứng (1) và (2) đều thu nhiệt, nên theo nguyên lí Lơ Sa-tơ-li-ê, quá trình tạo ra sản phẩm thuận lợi ở nhiệt độ cao.

Ở áp suất cao không thuận lợi cho quá trình tạo ra H₂ vì cả hai phản ứng đều có số mol khí của sản phẩm lớn hơn số mol khí của các chất phản ứng. Tuy nhiên, trong thực tế các phản ứng trên đều thực hiện ở áp suất cao, vì H₂ tạo ra được sử dụng khép kín để tổng hợp NH₃ (đi từ N₂ và H₂, ở áp suất cao hiệu suất tạo thành NH₃ cao hơn). Nhà máy phân đạm ở Phú Mỹ (Bà Rịa – Vũng Tàu) sản xuất NH₃ (sau đó thành urê) theo quy trình khép kín này.



Bài đọc thêm

HÀNG SỐ CÂN BẰNG

Khi phản ứng thuận nghịch ở trạng thái cân bằng, nồng độ các chất trong phản ứng không biến đổi nữa (nếu điều kiện phản ứng không biến đổi), nên có thể đưa ra một đại lượng đặc trưng cho cân bằng, đó là hằng số cân bằng.

Thí dụ, cho 0,67030 mol/l khí N_2O_4 vào một bình kín ở 25 °C xảy ra phản ứng sau :



Khi phản ứng ở trạng thái cân bằng thu được 0,0546 mol/l khí NO_2 và còn lại 0,6430 mol/l khí N_2O_4 , khi đó tỉ số sau là một hằng số :

$$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(0,0546)^2}{0,6430} = 4,64 \cdot 10^{-3} = K_c$$

Ở đây : $[NO_2]$ và $[N_2O_4]$ là nồng độ mol của khí NO_2 và N_2O_4 ở trạng thái cân bằng ; K_c là hằng số cân bằng (c là chữ viết tắt của từ concentration, nghĩa là nồng độ) của phản ứng. Giá trị K_c của phản ứng xác định chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

Trường hợp tổng quát : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

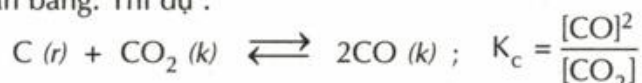
A, B, C và D là các chất khí hoặc các chất tan trong dung dịch.

Khi phản ứng thuận nghịch trên ở trạng thái cân bằng, ta có : $\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = K_c$

Trong đó, K_c là hằng số cân bằng của phản ứng. Đối với phản ứng xác định, K_c chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

$[A]$, $[B]$, $[C]$ và $[D]$ là nồng độ mol của các chất A, B, C và D ở trạng thái cân bằng ; a, b, c và d là hệ số tỉ lượng các chất A, B, C và D trong phương trình hoá học của phản ứng.

Nồng độ các chất ở vế phải của phương trình hoá học được đặt ở tử số, còn nồng độ các chất ở vế trái của phương trình hoá học được đặt ở mẫu số. Nếu trong cân bằng có chất rắn tham gia thì nồng độ chất rắn được coi là hằng số, nên nó không có mặt trong biểu thức hằng số cân bằng. Thí dụ :



Hằng số cân bằng có ý nghĩa rất lớn. Nó cho biết lượng các chất phản ứng còn lại và lượng các sản phẩm tạo ra ở trạng thái cân bằng, do đó biết được hiệu suất của phản ứng. Thí dụ : $CaCO_3 (r) \rightleftharpoons CaO (r) + CO_2 (k) ; K_c = [CO_2]$

Ở 820 °C, $K_c = 4,28 \cdot 10^{-3}$, do đó $[CO_2] = 4,28 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

Ở 880 °C, $K_c = 1,06 \cdot 10^{-2}$, nên $[CO_2] = 1,06 \cdot 10^{-2}$ mol/l.

Vậy, ở nhiệt độ cao hơn, khi phản ứng ở trạng thái cân bằng, lượng CO_2 (đồng thời lượng CaO) tạo ra theo phản ứng nhiều hơn ; nghĩa là ở nhiệt độ cao hơn, hiệu suất chuyển hoá $CaCO_3$ thành CaO và CO_2 lớn hơn.