

Chuyên đề 8: Dung dịch – Cân bằng hóa học.

Phần I: HỆ THỐNG LÝ THUYẾT CƠ BẢN VÀ NÂNG CAO

1. Cân bằng hóa học: Phản ứng thuận nghịch. Cân bằng hóa học. Hằng số cân bằng. Các yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng. Sự chuyển dời cân bằng. Năng lượng tự do Gibbs ΔG và cân bằng hóa học.

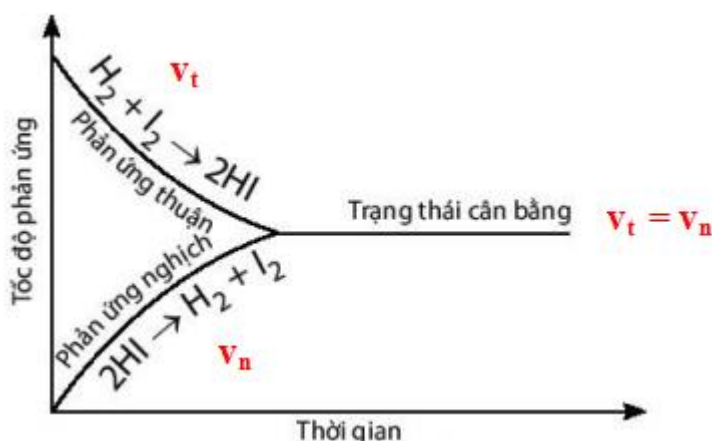
❖ PHẢN ỨNG MỘT CHIỀU & PHẢN ỨNG THUẬN NGHỊCH

	1. Phản ứng một chiều	2. Phản ứng thuận nghịch
Khái niệm	Phản ứng một chiều là phản ứng xảy ra theo một chiều từ chất đầu sang sản phẩm trong cùng một điều kiện. $aA + bB \longrightarrow cC + dD$	Phản ứng thuận nghịch là phản ứng xảy ra theo hai chiều ngược nhau trong cùng điều kiện. $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$
Biểu diễn	Bằng một mũi tên : \rightarrow	Bằng hai nửa mũi tên ngược chiều nhau: \rightleftharpoons (chiều thuận / chiều nghịch)

❖ CÂN BẰNG HÓA HỌC

1. Trạng thái cân bằng

Trạng thái cân bằng của phản ứng thuận nghịch là trạng thái tại đó *tốc độ phản ứng thuận bằng tốc độ phản ứng nghịch* ($v_t = v_n$)



2.

Cân bằng hóa học là một cân bằng động \Rightarrow tại thời điểm cân bằng phản ứng vẫn diễn ra với tốc độ phản ứng thuận bằng tốc độ phản ứng nghịch.

2. Hằng số cân bằng

a) Biểu thức của hằng số cân bằng

Xét phản ứng thuận nghịch tổng quát: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$K_C = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

* Một số lưu ý:

- Trong đó : $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ là nồng độ mol của các chất A, B, C, D ở trạng thái cân bằng.
- a, b, c, d là hệ số tỉ lượng của các chất trong phương trình hóa học của phản ứng.
- K_C chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ và bản chất của phản ứng.
- Đối với các phản ứng có chất rắn tham gia, không biểu diễn nồng độ của chất rắn trong biểu thức K_C

b) Ý nghĩa của hằng số cân bằng

K_C càng lớn thì phản ứng thuận càng chiếm ưu thế hơn và ngược lại, K_C càng nhỏ thì phản ứng nghịch càng chiếm ưu thế hơn.

❖ SỰ CHUYỂN DỊCH CÂN BẰNG HÓA HỌC

a. Khái niệm :

Sự chuyển dịch cân bằng là sự phá vỡ trạng thái cân bằng cũ để chuyển sang trạng thái cân bằng mới do các yếu tố bên ngoài (nồng độ, nhiệt độ, áp suất) tác động lên cân bằng.

b. Nguyên lí chuyển dịch cân bằng Le Chatelier

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

❖ CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN SỰ CHUYỂN DỊCH CÂN BẰNG HÓA HỌC

1. Ảnh hưởng của nhiệt độ (chất khí, chất lỏng)

“ Khi tăng nhiệt độ, cân bằng chuyển dịch theo chiều làm giảm nhiệt độ, tức là chiều phản ứng thu nhiệt ($\Delta_r H_{298}^0 > 0$), nghĩa là chiều làm giảm tác động của việc tăng nhiệt độ và ngược lại”

2. Ảnh hưởng của nồng độ (chất khí, chất lỏng)

“ Khi tăng nồng độ một chất trong phản ứng thì cân bằng hóa học bị phá vỡ và chuyển dịch theo chiều làm giảm tác động của chất đó và ngược lại”.

3. Ảnh hưởng của áp suất (chất khí)

“ Khi tăng áp suất chung của hệ, thì cân bằng chuyển dịch theo chiều làm giảm áp suất, tức là chiều làm giảm số mol khí và ngược lại”.

4. Ảnh hưởng chất xúc tác

Trong phản ứng thuận nghịch nếu dùng chất xúc tác thì tốc độ phản ứng thuận và tốc độ phản ứng nghịch tăng như nhau nên **chất xúc tác không có tác dụng làm chuyển dịch cân bằng**, mà chỉ có tác dụng làm cho phản ứng nhanh chóng đạt đến trạng thái cân bằng.

=> **chất xúc tác không ảnh hưởng đến cân bằng hóa học**

❖ NĂNG LƯỢNG TỰ DO ΔG VÀ CÂN BẰNG HÓA HỌC.

Năng lượng tự do và hằng số cân bằng: (*Gibbs Free Energy & Equilibrium Constants*)

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

ΔG hàm phụ thuộc vào nồng độ của tác chất & sản phẩm

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln Q$$

G^0 : năng lượng Gibbs ở đk chuẩn (1bar, 298K, 1M)

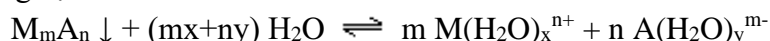
Tại cân bằng: $\Delta G = 0$

$$\Delta G^0 = RT \ln K$$

2. Khái niệm về dung dịch. Sự hòa tan. Độ tan

2.1. Độ tan của chất ít tan

Khi hòa tan hợp chất ít tan $M_m A_n$ vào nước, dưới tác dụng của các phân tử nước phân cực thì các ion M^{n+} , A^{m-} sẽ bị hydrat hóa và chuyển vào dung dịch dưới dạng phức chất aqua $[M(H_2O)_x]^{n+}$, $[A(H_2O)_y]^{m-}$. Đến một lúc nào đó thì tốc độ của hai quá trình thuận và nghịch bằng nhau và có cân bằng thiết lập giữa pha rắn và dung dịch bão hòa:



Pha rắn

dung dịch bão hòa

Nồng độ của chất điện li trong dung dịch bão hòa được gọi là độ tan, kí hiệu là S. Độ tan có thể được biểu diễn bằng các đơn vị khác nhau: mol/L; g/L; g/100g dung dịch nhưng thường được biểu diễn bằng mol/L. Độ tan phụ thuộc vào nhiều yếu tố: bản chất của chất tan và dung môi, nhiệt độ, áp suất, trạng thái vật lí của pha rắn...

a. Tích số tan

Tích số tan là tích số hoạt độ của các ion trong dung dịch bão hòa với số mũ thích hợp tại một nhiệt độ xác định.

Có thể viết cân bằng dưới dạng:



Áp dụng định luật tác dụng khối lượng cho cân bằng :

$$K_s = (M^{n+})^m \cdot (A^{m-})^n$$

Trong đó (i) là hoạt độ của ion i.

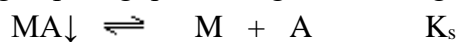
K_s được gọi là tích số tan.

Tích số tan càng lớn thì kết tủa có khả năng tan càng nhiều và ngược lại.

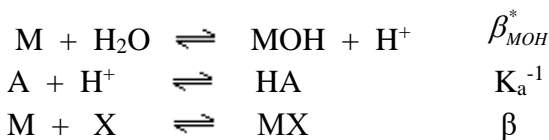
2.3. Tích số tan điều kiện

Để thuận tiện cho việc đánh giá gần đúng độ tan trong các trường hợp phức tạp có xảy ra các quá trình phụ, người ta sử dụng tích số tan điều kiện. Cũng như hằng số tạo thành điều kiện, tích số tan điều kiện chỉ áp dụng cho một số điều kiện thực nghiệm xác định (lực ion, pH, chất tạo phức phụ...). Tích số tan nồng độ chính là tích số tan điều kiện ở lực ion và điều kiện đã cho. Trong biểu thức tích số tan điều kiện, hoạt độ của các ion được thay bằng nồng độ các dạng tồn tại trong dung dịch của mỗi ion.

Đối với trường hợp tổng quát, đơn giản cân bằng trong dung dịch chứa kết tủa MA:



Các quá trình phụ:



Độ tan của MA phụ thuộc vào pH và nồng độ chất tạo phức phụ X. Ở điều kiện cố định pH và nồng độ của X có thể tính được tích số tan điều kiện K_s' :

$$K_s' = [M]'[A]'$$

Trong đó:

$$\begin{aligned} [M]' &= [M] + [MOH] + [MX] = [M] + \beta_{MOH}^* \cdot [M] \cdot [H^+]^{-1} + \beta \cdot [M] \cdot [X] \\ [A]' &= [A] + [HA] = [A] + K_a^{-1} \cdot [A] \cdot [H^+] = [A] \cdot (1 + K_a^{-1} \cdot [H^+]) \end{aligned}$$

$$\text{Do đó: } K_s' = [M] (1 + \beta_{MOH}^* \cdot [H^+]^{-1} + \beta \cdot [X]) \cdot [A] (1 + K_a^{-1} \cdot [H^+])$$

$$\text{Hay: } K_s' = K_s \cdot (1 + \beta_{MOH}^* \cdot [H^+]^{-1} + \beta \cdot [X]) (1 + K_a^{-1} \cdot [H^+])$$

$$\text{Suy ra: } K_s' = K_s \cdot \alpha_M \cdot \alpha_A$$

$$\text{Ở đây: } \alpha_M = (1 + \beta_{MOH}^* \cdot [H^+]^{-1} + \beta \cdot [X]); \quad \alpha_A = (1 + K_a^{-1} \cdot [H^+])$$

Nếu cho pH và nồng độ chất tạo phức X ta có thể tính được K_s' và từ đó tính độ tan của kết tủa theo ĐLTĐKL áp dụng cho K_s' thay thế cho K_s .

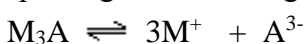
2.4. Các yếu tố ảnh hưởng

2.4.1. Sự có mặt của ion chung

Sự có mặt của ion đồng dạng làm giảm độ tan các chất, làm cân bằng hòa tan chuyển dịch theo chiều nghịch.

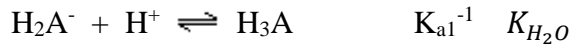
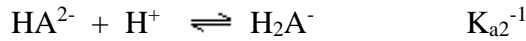
2.4.1. Ảnh hưởng của pH

Để thuận tiện cho việc đánh giá gần đúng độ tan trong các trường hợp phức tạp có xảy ra các quá trình phụ, người ta sử dụng tích số tan điều kiện (K_s').



Xem M^+ không hình thành phức hydrate và A^{3-} là gốc acid yếu.





$$C_{A^{3-}} = [A^{3-}] + [HA^{2-}] + [H_2A^-] + [H_3A]$$

$$= [A^{3-}] + [H^+].[A^{3-}] \cdot K_{a3}^{-1} + [H^+]^2.[A^{3-}] \cdot K_{a2}^{-1} \cdot K_{a3}^{-1} + [H^+]^3.[A^{3-}] \cdot K_{a3}^{-1} \cdot K_{a2}^{-1} \cdot K_{a1}^{-1}$$

$$C_{A^{3-}} = [A^{3-}] (1 + [H^+].K_{a3}^{-1} + [H^+]^2.K_{a2}^{-1}.K_{a3}^{-1} + [H^+]^3.K_{a3}^{-1}.K_{a2}^{-1}.K_{a1}^{-1}) = [A^{3-}].\alpha_{A^{3-}}$$

$$\text{Với } \alpha_{A^{3-}} = 1 + [H^+].K_{a3}^{-1} + [H^+]^2.K_{a2}^{-1}.K_{a3}^{-1} + [H^+]^3.K_{a3}^{-1}.K_{a2}^{-1}.K_{a1}^{-1}$$

2.4.3. Ảnh hưởng của sự tạo phức

3. Sự điện li. Chất điện li. Độ điện li. Hằng số điện li. Định luật bảo toàn nồng độ.

❖ SỰ ĐIỆN LI.

Quá trình phân li các chất khi tan trong nước thành ion được gọi là sự điện li.

❖ CHẤT ĐIỆN LI.

a) Chất điện li và chất không điện li

Chất	Chất điện li	Chất không điện li
Khái niệm	Chất điện li là chất khi tan trong nước phân li thành các ion.	Chất không điện li là chất khi tan trong nước không phân li thành các ion.
Tính chất	Dẫn điện	Không dẫn điện
Ví dụ	Hầu hết dung dịch acid, base, muối.	Các chất ở dạng rắn khan, nước cất, dung dịch saccharose (C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁), alcohol ethylic (C ₂ H ₅ OH), glycerol: C ₃ H ₅ (OH) ₃ .

b) Chất điện li mạnh và chất điện li yếu

	Chất điện li mạnh: ($\alpha = 1$)	Chất điện li yếu: ($0 < \alpha < 1$)
Khái niệm	Chất điện li mạnh là chất khi tan trong nước tất cả các phân tử chất tan đều phân li ra ion.	Chất điện li yếu là chất khi tan trong nước chỉ có một phần số phân tử chất tan phân li ra ion, phần còn lại vẫn tồn tại ở dạng phân tử trong dung dịch.
Biểu diễn	Bằng một mũi tên: \longrightarrow	Bằng hai nửa mũi tên ngược chiều nhau: $\overset{\uparrow}{\rightleftharpoons} \overset{\downarrow}{\rightleftharpoons}$ <small>chiều thuận</small> <small>chiều nghịch</small>
Gồm các chất	- Acid mạnh: H ₂ SO ₄ , HCl, HNO ₃ , HClO ₃ , HClO ₄ , HBrO ₃ , HBrO ₄ , HBr, HI. HCl \longrightarrow H ⁺ + Cl ⁻	- Acid yếu: H ₂ CO ₃ , H ₂ SO ₃ , H ₂ S, HClO, HClO ₂ , HBrO, HBrO ₂ , HF, CH ₃ COOH, HCOOH, H ₃ PO ₄ , HCN, ... CH ₃ COOH $\overset{\uparrow}{\rightleftharpoons} \overset{\downarrow}{\rightleftharpoons}$ CH ₃ COO ⁻ + H ⁺
	- Base mạnh = base tan (NaOH và Ba(OH) ₂ , Sr(OH) ₂ , Ca(OH) ₂) NaOH \longrightarrow Na ⁺ + OH ⁻	- Base yếu = base không tan (3OH và các trường hợp còn lại của 2OH). Bi(OH) ₃ $\overset{\uparrow}{\rightleftharpoons} \overset{\downarrow}{\rightleftharpoons}$ Bi ³⁺ + 3OH ⁻
	- Muối: hầu hết các muối trừ HgCl ₂ , Hg(CN) ₂ là điện li yếu. K ₃ PO ₄ \longrightarrow 3K ⁺ + PO ₄ ³⁻	- Muối: HgCl ₂ , Hg(CN) ₂ HgCl ₂ $\overset{\uparrow}{\rightleftharpoons} \overset{\downarrow}{\rightleftharpoons}$ Hg ²⁺ + 2Cl ⁻

❖ ĐỘ ĐIỆN LI

$$\text{Độ điện li } (\alpha): \alpha = \frac{n}{n_0} = \frac{C}{C_0}$$

Với: n là số phân tử phân li ra ion, n₀ là số phân tử hòa tan.

C là nồng độ mol chất tan phân li thành ion, C₀ là nồng độ mol chất hòa tan.

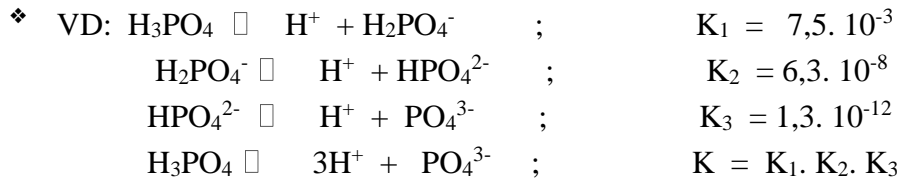
• **Chú ý :**

- Khi pha loãng dung dịch, độ điện li của các chất điện li đều tăng.
- Cân bằng điện li là cân bằng động và tuân theo nguyên lí chuyển dịch cân bằng Le Chatelier

❖ **HÀNG SỐ ĐIỆN LI**

$$❖ K = \frac{[A^{m+}]^n [B^{n-}]^m}{[A_n B_m]}$$

- với những acid mạnh, base mạnh là những chất điện li hoàn toàn nên ta không dùng khái niệm cân bằng điện li
- với những đa acid, đa base xảy ra theo nhiều nấc. Mỗi nấc được đặc trưng bởi một hằng số điện li riêng



K phụ thuộc vào nhiệt độ và bản chất của chất điện li

* **Mối liên hệ giữa K và α**

$$A_m B_n \rightleftharpoons m A^{n+} + n B^{m-}$$

t = 0	C	0	0
t _{cb}	C(1- α)	mC α	nC α

$$K = \frac{[mC\alpha]^m [nC\alpha]^n}{C(1-\alpha)} = \frac{m^n \cdot n^m \cdot C^{m+n-1} \cdot \alpha^{m+n}}{1-\alpha}$$

Với chất điện li yếu : $\alpha \ll 1$

$$K = m^n \cdot n^m \cdot C^{m+n-1} \cdot \alpha^{m+n}$$

• **Cân bằng trong dung dịch acid yếu :**

Giả sử có một dung dịch acid yếu HA (HF, CH₃COOH...), có nồng độ ban đầu là C₀, độ điện li là α , hằng số phân li là K_a.

Phương trình điện li :



Hay :



bđ: C₀

p.li $\alpha C_0 \rightarrow \alpha C_0 \rightarrow \alpha C_0$

cb: C₀ - αC_0 αC_0 αC_0

Tại thời điểm cân bằng ta có :

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(\alpha C_0)^2}{C_0 - \alpha C_0} = \frac{\alpha^2 C_0}{1 - \alpha} \quad (1)$$

Các công thức tính toán gần đúng được rút ra từ công thức (1) :

$$+ \text{ Vì HA là dung dịch chất điện li yếu nên } \alpha \ll 1 \Rightarrow 1 - \alpha \approx 1 \Rightarrow K_a = \alpha^2 C_0 \quad (2)$$