



Politechnika
Wrocławska

Podstawy Chemii Nieorganicznej

Ćwiczenia laboratoryjne

kod kursu:
CHC012001 I



RÓWNOWAGA CHEMICZNA

Opracowanie: Monika Zabłocka-Malicka

1. WPROWADZENIE

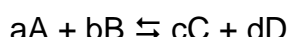
1.1. Podstawowe pojęcia dotyczące równowagi chemicznej

Większość reakcji chemicznych należy, teoretycznie, do odwracalnych. Oznacza to, że jeżeli zapewni się układowi odpowiednie warunki, to z produktów reakcji ponownie powstaną substraty.

W dużej części przypadków do przebiegu reakcji odwrotnej konieczne są zupełnie inne warunki niż dla danej reakcji. Reakcje takie nazywa się praktyczne nieodwracalnymi.

Nieodwracalne są na przykład reakcje, w których jeden z produktów opuszcza środowisko reakcji, przez co powoduje całkowite przereagowanie co najmniej jednego z substratów. Dzieje się tak podczas termicznego rozkładu węgla wapnia, gdzie jeden z produktów – ditlenek węgla ulatuje do atmosfery ($\text{CaCO}_{3(s)} \rightarrow \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}\uparrow$) lub wytrącania z roztworu trudno rozpuszczalnego osadu ($\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$). Praktycznie do końca przebiegają również reakcje, w których wszystkie produkty pozostają w środowisku reakcji ($\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$), ale jeden z produktów dysocjuje (reakcja odwrotna) tak niewielkim stopniu, że jego dysocjację można pominąć.

Reakcję nazywamy odwracalną (równowagową) jeżeli może one jednocześnie przebiegać w obydwu kierunkach, co prowadzi do ustalenia się stanu równowagi, w którym współistnieją produkty i substraty, a w zapisie równania zaznaczamy ten fakt używając dwóch, przeciwnie skierowanych strzałek:



W stanie równowagi stężenia substratów i produktów osiągają pewne wartości i przestają się zmieniać. Można to wykazać w następujący sposób.

Szybkość reakcji przebiegającej w układzie homogenicznym, a zapoczątkowanej przez zmieszanie substratów A i B, opisuje równanie:

$$v_1 = k_1 \cdot c_A^a \cdot c_B^b \quad (1)$$

gdzie: v_1 - szybkość reagowania substancji A i B,

k_1 - stała szybkości reakcji,

c_A, c_B - stężenia molowe substancji A i B,

a, b – rząd reakcji względem odpowiednich reagentów A i B.

Szybkość ta maleje w miarę zużywania się substratów. Powstawanie produktów z kolei powoduje wzrost szybkości reakcji odwrotnej, wyrażonej równaniem (symbole analogiczne do reakcji (1):

$$v_2 = k_2 \cdot c_C^c \cdot c_D^d \quad (2)$$

W momencie, gdy szybkości obu reakcji zrównują się ($v_1 = v_2$), układ osiąga **stan równowagi chemicznej**, który ma charakter dynamiczny. Oznacza to, że mimo iż w stanie równowagi stężenia reagentów są stałe, to obie reakcje będą nadal, ale z jednakowymi szybkościami:

$$k_1 \cdot c_A^a \cdot c_B^b = k_2 \cdot c_C^c \cdot c_D^d \quad (3)$$

Jeżeli w powyższym równaniu rozdzielimy wartości stałe (k_1, k_2) od zmiennych (stężenia) to otrzymamy zależność przedstawiającą tzw. prawo działania mas.

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b} \quad (4)$$

Prawo działania mas mówi, że substraty reagują ze sobą dopóty, dopóki stosunek iloczynu stężeń produktów reakcji, do iloczynu stężeń jej substratów nie osiągnie wartości stałej, charakterystycznej dla danej reakcji w określonej temperaturze. Każde ze stężeń występuje w potęgze, której wykładnikiem jest odpowiedni współczynnik stechiometryczny reagenta.

Jeśli wprowadzimy względne stężenia molowe reagentów $[X] = c_x / c^0$, gdzie c^0 oznacza stężenie standardowe równe 1 mol/dm^3 , oraz połączymy stałe szybkości reakcji w jedną stałą K , to wyrażenie opisujące prawo działania mas przyjmie postać:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (5)$$

Wielkość K nazywa się **stałą równowagi chemicznej**. Jest bezwymiarowa i dla danej reakcji chemicznej zależy wyłącznie od temperatury, nie zależy natomiast od stężeń reagentów. Im wyższa wartość stałej równowagi, tym bardziej równowaga jest przesunięta w stronę powstawania produktów i odwrotnie. Podając wartość stałej równowagi należy zawsze podać dla jakiego zapisu reakcji ta stała została wyznaczona, czyli określić które reagenty traktujemy jako substraty, a które jako produkty.

Stałą równowagi można również wyrazić przez ułamki molowe (x_i) substancji reagujących

$$K_x = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} \quad (6)$$

lub, jeżeli substancje A, B, C, D są gazami, przez ciśnienia cząstkowe tych gazów (p_i).

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_C}{p^0}\right)^c \cdot \left(\frac{p_D}{p^0}\right)^d}{\left(\frac{p_A}{p^0}\right)^a \cdot \left(\frac{p_B}{p^0}\right)^b} = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \cdot \left(\frac{1}{p^0}\right)^{\Sigma v} \quad \text{gdzie } \Sigma v = c + d - a - b \quad (7)$$

Symbol p^0 oznacza ciśnienie standardowe, za które przyjmuje się ciśnienie równe $1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

Jeżeli w reakcji równowagowej biorą udział substancje nie zmieniające swoich stężeń (np. substancje stałe, rozpuszczalniki), to do wyrażenia na prawo działania mas substancji tych nie wprowadzamy. Na przykład dla reakcji: $\text{CaCO}_3 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$, wyrażenie opisujące stałą równowagi ma postać:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{p^0} \quad (8)$$

Na położenie równowagi (stężenia reagentów) układu będącego w stanie równowagi chemicznej można wpływać poprzez wymuszoną zmianę jednego z jej parametrów (temperatury, stężeń reagentów oraz ciśnienia). Skutki takiej zmiany określa tak zwana **reguła przekory** (reguła Le Chateliera i Browna). Reguła ta głosi, że jeśli stan równowagi układu zostanie zakłócony działaniem czynnika zewnętrznego, to w układzie tym rozpocznie się przemiana zmierzająca do zminimalizowania skutków działania tego czynnika i osiągnięcia nowego stanu równowagi.

1.2. Wpływ różnych czynników na położenie stanu równowagi

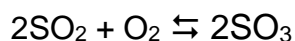
W praktyce często można spotkać się z sytuacją, w której należy zmienić położenie stanu równowagi reakcji w celu osiągnięcia, na przykład, możliwie wysokiej wydajności reakcji, czyli uzyskać jak najwięcej produktów. Aby to osiągnąć trzeba wiedzieć, jakie czynniki wpływają na położenie stanu równowagi. W tym miejscu należy również przypomnieć, że obecność katalizatora w układzie reakcyjnym powoduje zwiększenie szybkości reakcji, nie wpływa natomiast na położenie stanu równowagi. Katalizator nie występuje w równaniu stechiometrycznym reakcji, nie wpływa więc na wartość prawej strony równania definiującego stałą równowagi. Nie zmienia też wartości samej stałej, ponieważ w jednakowym stopniu przyspiesza przebieg reakcji w obu kierunkach. W obecności katalizatora stan równowagi ustala się więc szybciej, ale jego położenie jest takie samo jak w reakcji prowadzonej bez użycia katalizatora.

1.2.1. Wpływ temperatury na równowagę reakcji chemicznych

Zmiana temperatury reakcji powoduje nie tylko zmianę jej szybkości, ale jako jedyny z parametrów stanu układu, zmienia również wartość stałej równowagi reakcji. Kierunek tej zmiany zależy od efektu cieplnego reakcji. Jeżeli ciepło w czasie reakcji wydzielą się (reakcja jest egzotermiczna), wzrost temperatury przesuną równowagę w stronę tworzenia substratów („w lewo”) i powoduje zmniejszenie stałej równowagi. Jeżeli natomiast ciepło w czasie reakcji jest pobierane (reakcja endotermiczna), wówczas podwyższenie temperatury przesunie równowagę się w kierunku tworzenia produktów („w prawo”), a wartość stałej równowagi zwiększy się.

1.2.2. Wpływ stężeń reagentów na stan równowagi chemicznej

Wpływ stężeń reagentów na położenie stanu równowagi rozpatrzmy na przykładzie reakcji syntezy tritlenku siarki:



Zwiększenie stężenia jednego z substratów, na przykład tlenu, spowoduje, zgodnie z regułą przekory, że układ będzie dążył do obniżenia stężenia tlenu (czynnika zakłócającego). Jediną możliwością w tym przypadku jest połączenie części tlenu z ditlenkiem siarki i utworzenie dodatkowej

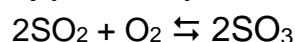
ilości produktu, czyli SO₃. Do tego samego wniosku można dojść analizując wyrażenie opisujące stałą równowagi reakcji. Analogicznie będzie wpływać na położenie stanu równowagi, zwiększenie stężenia drugiego substratu, czyli ditlenku siarki (SO₂). W praktyce wykorzystuje się ten efekt stosując znaczny nadmiar jednego z substratów dla osiągnięcia większej wydajności reakcji, czyli uzyskania dla określonego substratu jego większego **stopnia przereagowania** (stosunek ubytku substratu do jego pierwotnej ilości).

Zwiększenie stężenia produktu reakcji, czyli tritlenku siarki (SO₃), układ będzie kompensował rozkładem pewnej ilości SO₃, poprzez co zwiększą się stężenia substratów reakcji, czyli O₂ i SO₂.

1.2.3. Wpływ ciśnienia na stan równowagi

Wpływ tego parametru jest istotny tylko w procesie przebiegającym z udziałem reagentów w fazie gazowej, których całkowita liczba ulega zmianie podczas biegu reakcji. Oznaczając przez Δn różnicę liczności gazowych produktów i substratów występujących w równaniu reakcji można wyróżnić trzy przypadki:

1. $\Delta n < 0$ – sumaryczna liczność składników gazowych zmniejsza się podczas reakcji. Dobrym przykładem jest przedstawiona wyżej reakcja syntezy tritlenku siarki, w której z trzech cząsteczek substratów powstają dwie cząsteczki produktu.



Reguła przekory mówi, że podwyższenie ciśnienia w układzie w którym ustaliła się równowaga, wywoła odpowiedź tegoż układu polegającą na obniżeniu ciśnienia. W stałej objętości można to osiągnąć tylko poprzez zmniejszenie łącznej liczby moli reagentów w układzie, co dla przykładowej reakcji oznacza przesunięcie stanu równowagi w kierunku tworzenia produktów, czyli „w prawo”.

2. $\Delta n > 0$ – w wyniku reakcji liczba gazowych cząsteczek zwiększa się. Podwyższenie ciśnienia w układzie, w którym ustaliła się równowaga reakcji (na przykład dysocjacji termicznej wody: $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$), spowoduje przesunięcie równowagi w kierunku tworzenia substratów, gdyż tylko w tym przypadku nastąpi obniżenie całkowitej liczby cząsteczek w układzie.
3. $\Delta n = 0$ – sumaryczna liczność składników gazowych nie ulega zmianie w wyniku reakcji. Przykładem takiej reakcji może być redukcja tlenku węgla wodorem:



Tutaj zwiększenie ciśnienia nie spowoduje żadnej zmiany położenia stanu równowagi.

Należy zaznaczyć, iż w powyższych przykładach zmieniano tylko jeden parametr, natomiast w praktyce często łączy się zmianę kilku parametrów, np. ciśnienia i temperatury lub ciśnienia i nadmiaru jednego z substratów dla osiągnięcia jak najwyższej zawartości pożądanego produktu w mieszaninie reakcyjnej.

2. LITERATURA

1. A. Bielański „Podstawy chemii nieorganicznej”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001.
2. K. Skudlarski (redaktor) „Podstawy chemii. Ćwiczenia laboratoryjne”, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1982.
3. I. Barycka, K. Skudlarski „Podstawy chemii”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2001.

3. PYTANIA KONTROLNE

1. Kiedy układ osiąga stan równowagi chemicznej?
2. Dlaczego równowaga chemiczna jest równowagą dynamiczną?
3. O czym mówi prawo działania mas?
4. Podaj definicję stałej równowagi reakcji chemicznej?
5. Od czego zależy wartość stałej równowagi reakcji?
6. Co to jest i o czym mówi stopień przereagowania?
7. Sformułuj regułę przekory.
8. Jak wpływa na położenie stanu równowagi reakcji egzotermicznej i endotermicznej obniżenie temperatury?
9. Czy ciśnienie wpływa na położenie stanu równowagi wszystkich reakcji?
10. Podaj przykłady reakcji, na które nie wpływa zmiana ciśnienia.
11. W jakim kierunku przesunie się równowaga reakcji egzotermicznej: $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$:
 - a) po zwiększeniu ciśnienia wywieranego na reagujący układ,
 - b) po zwiększeniu objętości naczynia,
 - c) po podwyższeniu temperatury.
12. Wskaż, jaki wpływ na ilość H_2 w układzie opisanym reakcją: $H_2 + CO_2 \rightleftharpoons H_2O_{(g)} + CO$ ($\Delta H > 0$), będzie miało:
 - a) dodanie CO_2 ,
 - b) wzrost temperatury,
 - c) zmniejszenie objętości naczynia.
13. W reakcji: $2HI_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + I_{2(g)}$, w temperaturze 720 K ciśnienia cząstkowe poszczególnych składników w stanie równowagi wynoszą $p_{HI} = 400$ Pa, $p_{H_2} = 750$ Pa, $p_{I_2} = 4,3$ Pa. Oblicz stałą równowagi K_p dla tej reakcji.
14. Stała równowagi K_p reakcji: $CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$, w temperaturze 800 K wynosi 4,00, Obliczyć równowagowe ciśnienie H_2 w zbiorniku, jeżeli ciśnienia CO , H_2O i CO_2 wynoszą odpowiednio: 100 kPa, 1 MPa i 200 kPa.
15. W reaktorze w temperaturze 800 K znajduje się mieszanina gazów NO_2 , NO i O_2 . W stanie równowagi stężenia tych gazów wynoszą odpowiednio: 24,0 mol/m³, 25,0 mol/m³ i 30,0 mol/m³. Obliczyć K_c reakcji:
 - a) $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$
 - b) $2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$
 - c) $NO + 1/2O_2 \rightleftharpoons NO_2$

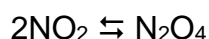
4. WYKONANIE DOŚWIADCZEŃ

Celem ćwiczeń jest demonstracja podstawowych właściwości stanu równowagi chemicznej oraz przebadanie wpływu czynników zewnętrznych na położenie stanu równowagi (ilustracja reguły przekory).

Doświadczenie 1. Wpływ temperatury na stan równowagi reakcji dimeryzacji ditlenku azotu (NO₂) (parami)

Odczynniki: ditlenek azotu w szklanej ampule

Równowagową reakcję dimeryzacji ditlenku azotu dającą tetraatlenek diazotu opisuje równanie:



Wykonanie:

Zamknięty zbiorniczek zawierający równowagową mieszaninę NO₂ i N₂O₄ umieścić w zlewce z gorącą wodą (zbiorniczek utrzymywać w zlewce do jego równomiernego ogrzania się).

- *Zaobserwować zmianę intensywności barwy gazu.*

W osobnej zlewce przygotować mieszaninę wody i lodu. Zbiorniczek z gazem umieścić w łaźni lodowej.

- *Obserwować zmianę intensywności zabarwienia mieszaniny gazowej.*

Interpretacja obserwacji:

Wiedząc, że brunatny ditlenek azotu ulega procesowi dimeryzacji, w wyniku której z dwóch cząsteczek brunatnego NO₂ powstaje jedna cząsteczka bezbarwnego N₂O₄ ustalić:

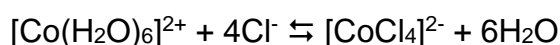
- *w którą stronę przesuwają się równowaga tej reakcji podczas podwyższania, a w którą podczas obniżania temperatury,*
- *czy badana reakcja $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ jest procesem egzotermicznym czy endotermicznym?*

Doświadczenie 2. Wpływ temperatury i stężenia jonów chlorkowych na stan równowagi w roztworze wodnym chlorku kobaltu(II)

Odczynniki: 0,5 M chlorek kobaltu(II) (CoCl₂); nasycony roztwór chlorku magnezu(II) (MgCl₂); 0,1 M azotan srebra (AgNO₃); stężony kwas solny (HCl).

W roztworze wodnym jony Co²⁺ występują w postaci jonów heksaakwakobaltu(II) - [Co(H₂O)₆]²⁺, powodujących różowe zabarwienie roztworu. Wprowadzając do roztworu jony chlorkowe otrzymuje się jony tetrachlorokobaltanowe(II) – [CoCl₄]²⁻ barwiące roztwór na niebiesko.

Przedmiotem doświadczenia jest badanie jak przesuwają się położenie stanu równowagi reakcji, przebiegającej według schematu:



Wykonanie:

Do probówki wprowadzić 3 cm³ nasyconego roztworu MgCl₂ (otrzymanego poprzez ochłodzenie roztworu uzyskanego w wyższej temperaturze i wykrystalizowanie nadmiaru soli), oraz szczyptę stałego MgCl₂, a następnie dodać 5 kropli 0,5 M CoCl₂.

- Zwrócić uwagę (zanotować) na barwy roztworów wyjściowych i roztworu po zmieszaniu.

Do probówki dodać pipetką kilka kropli H₂O, aż do uzyskania różowo-fioletowego zabarwienia pośredniego pomiędzy barwą 0,5 M roztworu CoCl₂ a barwą roztworu przygotowanego powyżej. Pośrednia barwa świadczy o porównywalnych stężeniach [Co(H₂O)₆]²⁺ i [CoCl₄]²⁻.

Otrzymany roztwór rozdzielić równo do trzech probówek (**1, 2, 3**) a następnie:

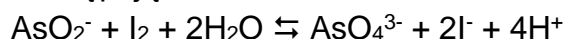
- do probówki **1** dodać kilka kropli (około 10) stężonego HCl.
 - Zanotować zmianę barwy roztworu.
- probówkę **2** ogrzać w łaźni wodnej do wyraźnej zmiany barwy, a następnie ochłodzić pod bieżącą wodą.
 - Zaobserwować barwę roztworu przed ogrzaniem, na gorąco i po ostudzeniu.
- do probówki **3** dodawać kroplami 0,1M AgNO₃ do zauważalnej zmiany barwy roztworu.
 - Zaobserwować barwę roztworu po opadnięciu osadu.

Interpretacja wyników:

- Dlaczego po dodaniu do bezbarwnego, nasyconego roztworu MgCl₂ różowego roztworu CoCl₂ otrzymano niebieski roztwór?
- Jak i dlaczego zmieniła się barwa roztworu w probówce **1** po dodaniu stężonego HCl?
- Czy reakcja przechodzenia akwakompleksu kobaltu(II) w kompleks chlorkowy jest egzotermiczna czy endotermiczna?
- Jak dodanie roztworu AgNO₃ do roztworu w probówce **3** wpłynęło na położenie stanu równowagi z udziałem związków kobaltu?
- Napisać równanie reakcji strącania osadu w probówce **3**.

Doświadczenie 3. Redukcja jodu za pomocą arsenianu(III) sodu

Celem doświadczenia jest badanie stanu równowagi reakcji redukcji jodu jonami arsenianowymi(III). Równowagę tę opisuje następujące równanie:



Odczynniki: 0,05M jod w jodku potasu (I₂ w KI lub KI₃); 5,0 % roztwór skrobi; 0,5 M arsenian(III) sodu (NaAsO₂); 6 M kwas solny (HCl); 6 M wodorotlenek sodu (NaOH)

Wykonanie:

Do probówki wlać 5 kropli roztworu jodu w KI. Rozcieńczyć do objętości 1 cm³ i dodać 1 kroplę 5 %-go roztworu skrobi. Jod adsorbuje się na skrobi i barwi ją na silnie niebieski kolor. Następnie dodać 2 krople 0,5 M NaAsO₂.

- Odnotować zmianę barwy roztworu.

Dodać kroplami 6 M HCl aż do powtórnego zabarwienia zawartości probówki. Do zabarwionego roztworu dodawać kroplami 6 M roztwór NaOH do ponownego odbarwienia.

Interpretacja wyników:

- Dlaczego dodanie jonów arsenianowych(III) spowodowało odbarwienie roztworu jodu?
- W którą stronę i dlaczego przesunięto stan równowagi reakcji dodając kwasu solnego (jaki był tego objaw)?
- W jaki sposób na stan równowagi rozpatrywanej reakcji wpłynęło dodanie wodorotlenku sodu?