

INSTRUKCJA DO ZAJĘĆ LABORATORYJNYCH

rok szkolny 2019/2020

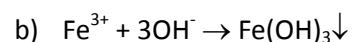
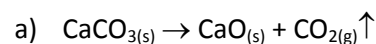
Ćw. 4. RÓWNOWAGA CHEMICZNA

WPROWADZENIE

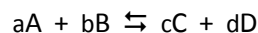
Większość reakcji chemicznych należy, teoretycznie, do odwracalnych. Oznacza to, że jeżeli zapewni się układowi odpowiednie warunki, to z produktów reakcji ponownie powstaną substraty.

W dużej części przypadków do przebiegu reakcji odwrotnej konieczne są zupełnie inne warunki niż dla danej reakcji. Reakcje takie nazywa się praktyczne nieodwracalnymi. Przykładami reakcji **nieodwracalnych** są reakcje, w których jeden z reagentów opuszcza środowisko reakcji, przez co powoduje całkowite przereagowanie co najmniej jednego z substratów. Dzieje się tak, gdy jeden z produktów reakcji jest gazem i ulatuje on do atmosfery (przykład **a**), lub gdy produktem reakcji jest trudno rozpuszczalny osad (przykład **b**). W zapisie takich reakcji używamy jednej strzałki skierowanej w prawą stronę.

Przykłady reakcji nieodwracalnych:



Reakcję nazywamy **odwracalną**, gdy następuje jednoczesne przekształcenie produktów w substraty i substratów w produkty. Równania takich procesów zapisujemy stosując dwie strzałki:



W procesach odwracalnych ustala się **stan równowagi**, czyli stan w którym przestają się zmieniać stężenia reagentów. W stanie równowagi procesy z lewej strony równania na prawą i z prawej na lewą zachodzą z taką samą szybkością.

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:

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

gdzie:

- v_2 - szybkość reagowania substancji C i D,
- k_2 - stała szybkości reakcji odwrotnej,
- c_C, c_D - stężenia molowe substancji C i D,
- c, d – rząd reakcji względem odpowiednich reagentów C i D.

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.

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

Dzieląc stężenia reagentów (c_i) przez stężenie standardowe ($c^\circ = 1 \text{ mol/dm}^3$) otrzymuje się względne stężenia molowe reagentów $[i]=c_i/c^\circ$. Połączenie zaś względnych stężeń molowych reagentów $[i]$ oraz stałych szybkości reakcji w równaniu (4) prowadzi do wyrażenia opisującego stałą równowagi stężeniową K_C :

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

Prawo działania mas mówi (równanie 5), że substraty reagują ze sobą dopóty, dopóki stosunek iloczynu stężeń produktów reakcji, do iloczynu stężeń jej substratów nie osiągnie wartości stałej, (K_C) charakterystycznej dla danej reakcji w określonej temperaturze. Stała K_C jest wielkością bezwymiarową, zależną od temperatury i niezależną od stężeń reagentów.

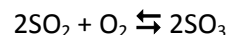
Na położenie równowagi (stężenia reagentów) układu będącego w stanie równowagi chemicznej można wpływać poprzez wymuszoną zmianę jednego z jej parametrów (temperatury, stężeń reagentów oraz ciśnienia). Skutki takiej zmiany określa tak zwana **reguła przekory** (reguła Le Chatelier'a i Browna). Reguła ta głosi, że jeśli na układ znajdujący się w stanie równowagi podziała bodziec zewnętrzny, to w tym układzie zajdą zmiany prowadzące do zmniejszenia działania bodźca.

- **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 wydzielane (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.

- **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). Jedyną możliwością w tym przypadku jest połączenie części tlenu z ditlenkiem siarki i utworzenie dodatkowej ilości produktu, czyli SO_3 . 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 (SO_2). 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 (SO_3), układ będzie kompensował rozkładem pewnej ilości SO_3 , poprzez co zwiększą się stężenia substratów reakcji, czyli O_2 i SO_2 .

- **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 liczby moli (liczności) gazowych produktów i substratów występujących w równaniu reakcji można rozróżnić trzy przypadki:

$\Delta n < 0$	<p>sumaryczna liczność składników gazowych zmniejsza się podczas reakcji.</p> <p>Dobrym przykładem jest przedstawiona wyżej reakcja syntezy tritlenku siarki, w której z trzech cząsteczek substratów powstają dwie cząsteczki produktu.</p> $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ <p>Reguła przekory mówi, że podwyższenie ciśnienia w układzie, w którym ustaliła się równowaga, wywoła odpowiedź 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”.</p>
$\Delta n > 0$	<p>w wyniku reakcji liczba gazowych cząsteczek zwiększa się.</p> <p>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.</p>
$\Delta n = 0$	<p>sumaryczna liczność składników gazowych nie ulega zmianie w wyniku reakcji.</p> <p>Przykładem takiej reakcji może być redukcja ditlenku węgla wodorem:</p> $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ <p>Tutaj zwiększenie ciśnienia nie spowoduje żadnej zmiany położenia stanu równowagi.</p> <p>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.</p>

CEL ĆWICZENIA

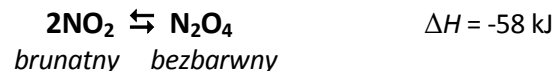
Celem ćwiczenia jest pokazanie wpływu czynników zewnętrznych na zmiany położenia stanu równowagi chemicznej zgodne z tzw. „regułą przekory” – Le Chatelier’a-Brauna.

UWAGA: Po każdym wykonanym doświadczeniu należy zanotować obserwacje i wnioski.

Doświadczenie 1

WPŁYW TEMPERATURY NA STAN RÓWNOWAGI REAKCJI DIMERYZACJI TLENKU AZOTU(IV)

Celem doświadczenia jest zbadanie wpływu temperatury na położenie stanu równowagi reakcji dimeryzacji tlenku azotu(IV), opisanej równaniem:



Wykonanie:

1. Zamknięty zbiorniczek zawierający mieszaninę gazów: NO₂ i N₂O₄ umieścić w zlewce z gorącą wodą (zbiorniczek zanurzać powoli, aby uniknąć nierównomiernego nagrzania ścianek).
 - Zaobserwować barwę gazu.
2. Zbiorniczek doprowadzić do temperatury pokojowej, a następnie umieścić w łaźni lodowej.
 - Porównać zabarwienie mieszaniny gazów w temperaturze ok. 373 K i 273 K.

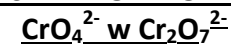
Interpretacja wyników:

- W którą stronę przesuwa się stan równowagi reakcji egzotermicznej przy wzroście temperatury i przy obniżeniu temperatury?

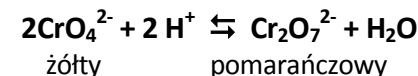
Obserwacje i wnioski

Doświadczenie 2

WPŁYW pH NA STAN RÓWNOWAGI PRZEMIANY



Celem doświadczenia jest zbadanie wpływu pH na położenie stanu równowagi reakcji:



Wykonanie:

1. Do probówki wprowadzić ok. 10 kropli 0,5M K₂CrO₄.
2. Następnie dodawać kroplami 2M roztwór HCl, aż do zaobserwowania wyraźnej zmiany barwy.
3. Do tego samego roztworu dodawać kroplami 2M roztwór NaOH, aż do zaobserwowania wyraźnej zmiany barwy.

Interpretacja wyników:

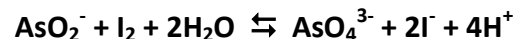
- Wytłumaczyć zmianę barwy roztworu K₂CrO₄ po dodaniu roztworu HCl na podstawie powyżej zapisanej reakcji?
- Dlaczego roztwór w probówce ponownie zmienił barwę po dodaniu roztworu NaOH?
- Zapisać równania zachodzących reakcji.
- Jaki parametr ma wpływ na położenie stanu równowagi tej reakcji?

Obserwacje i wnioski

Doświadczenie 3

REDUKCJA JODU ZA POMOCĄ ASENIANU(III) SODU

Celem doświadczenia jest badanie położenia stanu równowagi reakcji redukcji jodu jonami arsenianowymi(III) oraz zmiana położenia równowagi tej reakcji w zależności od pH roztworu. Równowagę tę opisuje następujące równanie:



Wykonanie:

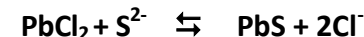
1. Do probówki wlać 5 kropli roztworu jodu w KI.
2. Następnie dodać **1 kroplę** 5%-go roztworu skrobi (*jod adsorbuje się na skrobi i barwi ją na silnie niebieski kolor*).
3. Następnie dodać 2 krople 0,5M roztworu NaAsO₂.
 - Zanotować zmianę barwy roztworu.
4. Dodawać kroplami 6M roztwór HCl, aż do powtórnego zabarwienia zawartości probówki.
5. Do zabarwionego roztworu dodawać kroplami 2M roztwór NaOH, aż do ponownej zmiany barwy roztworu.
 - Dlaczego dodanie jonów arsenianowych(III) spowodowało odbarwienie roztworu jodu? Jaki typ reakcji obserwujemy.
 - W którą stronę i dlaczego przesunęło się położenie stanu równowagi reakcji po dodaniu do roztworu kwasu solnego (jaki był tego objaw)?
 - W jaki sposób na położenie stanu równowagi rozpatrywanej reakcji wpłynęło dodanie wodorotlenku sodu?

Obserwacje i wnioski

Doświadczenie 4

BADANIE WPŁYWU STĘŻENIA REAGENTÓW NA POŁOŻENIE STANU RÓWNOWAGI UKŁADU PbCl₂ – PbS₂

Jony chlorkowe wytrącają z roztworów zawierających kationy Pb(II) biały osad chlorku ołowiu(II), natomiast jony siarczkowe reagują z kationami Pb(II) i powstaje czarny osad siarczku ołowiu(II). Stan równowagi pomiędzy PbCl₂ i PbS w obecności jonów siarczkowych i chlorkowych opisuje reakcja:



Wykonanie:

Do trzech probówek (**1, 2, 3**) wlać po około 1 cm³ 0,5M Pb(NO₃)₂, następnie:

- a) do probówki **1** dodać 1 cm³ 2M roztworu NaCl.
 - Zaobserwować wygląd i barwę wytrąconego osadu.
- b) do probówki **2** dodać 0,5 cm³ 2M roztworu Na₂S.
 - Zaobserwować wygląd i barwę wytrąconego osadu.
- c) do probówki **3** dodać 1 cm³ 2M roztworu NaCl, a następnie (każdorazowo mieszając zawartość probówki) 2 krople roztworu Na₂S.
 - Zaobserwować zmianę barwy osadu.
- d) Po uzyskaniu zmiany barwy osadu, dodać następnie około 1,5 cm³ 6M roztworu HCl
 - Zaobserwować zmianę barwy osadu.

Dodawanie roztworów Na₂S i HCl można powtórzyć kilkakrotnie.

Interpretacja wyników:

- Napisać równanie reakcji zachodzącej podczas dodawania chlorku sodu do roztworu zawierającego jony Pb(II).
- Napisać równanie reakcji zachodzącej podczas dodawania siarczku sodu do roztworu zawierającego jony Pb(II).
- Napisać równanie reakcji zachodzącej podczas dodawania roztworu Na₂S do probówki z osadem chlorku ołowiu(II).
- Napisać równanie reakcji zachodzącej podczas dodawania roztworu HCl do probówki z osadem siarczku ołowiu(II).
- Jak wpływa zmiana stężenia jonów S²⁻ i Cl⁻ w roztworze na przekształcanie się osadu chlorku ołowiu(II) w osad siarczku ołowiu(II) i odwrotnie?
- Jaką rolę odgrywa w układzie obecność jonów H⁺? Odpowiedź uzasadnij odpowiednimi reakcjami.

Obserwacje i wnioski

Doświadczenie 5

WPŁYW STĘŻENIA LIGANDA I TEMPERATURY NA RÓWNOWAGĘ REAKCJI TWORZENIA SIĘ KOMPLEKSÓW Z JONAMI Co^{2+}

Różowy akwakompleks $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ przy zwiększaniu w roztworze stężenia jonów Cl^- (dodanie MgCl_2) przechodzi przez kompleksy mieszane w niebieski kompleks $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. Zwiększanie stężenia jonów Cl^- (dodanie stęż. HCl) pogłębia barwę niebieską. Zmniejszanie stężenia jonów Cl^- poprzez rozcieńczanie wodą lub usuwaniem jonów Cl^- z roztworu (wytrącanie AgCl) przywraca różowe zabarwienie roztworu. Ogrzewanie roztworu również zmienia jego barwę.

1.	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + [\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$	prawie oktaedryczny kompleks różowy
2.	$[\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + [\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	prawie oktaedryczny kompleks różowy
3.	$[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] + \text{Cl}^- \rightleftharpoons 3\text{H}_2\text{O} + [\text{CoCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$	prawie tetraedryczny kompleks niebieski
4.	$[\text{CoCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + [\text{CoCl}_4]^{2-}$	tetraedryczny kompleks niebieski

Wykonanie:

Do 3 probówek zawierających 1 cm^3 nasyconego roztworu MgCl_2 (uzyskanego poprzez dodanie stałego MgCl_2 do roztworu tej soli) dodać **dokładnie** 1 kroplę $0,5 \text{ M CoCl}_2$.

- Zanotować zmianę barwy.

a) **Do pierwszej probówki** dodać kilka kropli H_2O (po kropli pipetką) do uzyskania lekko niebieskiego zabarwienia, a następnie 10 kropli stężonego HCl .

b) **Do drugiej probówki** dodać tyle wody, ile jest roztworu (do zmiany barwy), a następnie ogrzewać w łaźni wodnej.

- Zaobserwować barwę przed ogrzaniem, na gorąco i po ostygnięciu.

c) **Do trzeciej probówki** dodać kilka kropli $0,1 \text{ M AgNO}_3$.

- Zaobserwować barwę roztworu po opadnięciu białego osadu AgCl .

Interpretacja wyników:

- Na podstawie powyższych obserwacji oceń i uzasadnij, w którą stronę przesuwa się położenie stanu równowagi pod wpływem:

- rozcieńczania roztworu,
- dodania stęż. HCl ,
- ogrzania,
- studzenia
- dodania AgNO_3 ?

- Czy reakcje przechodzenia akwakompleksu kobaltu(II) w kompleks chlorkowy są egzo- czy endotermiczne?

Obserwacje i wnioski

Literatura

1. M. Zabłocka-Malicka „Równowaga Chemiczna” – instrukcja do zajęć laboratoryjnych Podstawy Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska
2. A. Bielański „Podstawy chemii nieorganicznej”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001.
2. S. Hejwowska, R. Marcinkowski, J. Staluszka „Równowagi i procesy jonowe – CHEMIA 3”, Wydawnictwo OPERON, Gdynia 2007.