**Лабораторная работа № 1**

*Изучение химического равновесия реакции*

Цель работы:изучение равновесия между хлоридом железа и иодидом калия в водных растворах; определение константы равновесия реакции.

Оборудование и реактивы:0,03 М раствор FeCl3, 0,03 М раствор KI; 0,015 М Na2S2O3; раствор крахмала; бюретки; пипетки на 15-20 мл; колбы на 100-200 мл.

***теоретический материал***

Химические реакции делятся на гомогенные и гетерогенные. Химическая реакция, протекающая в пределах одной фазы, называется *гомогенной химической реакцией*. К таким реакциям относятся многие химические процессы, протекающие в газовой фазе и растворах. *Гетерогенными реакциями* называются реакции, протекающие на границе раздела фаз. Это многие химические реакции, протекающие в топках и доменных печах, обжиг в содовой, цементной промышленности и т. д.

*Понятие химического равновесия*

Рассмотрим реак­цию между газообразными веществами В, D, G и R, протекающую по уравнению

*b*B + *d*D ↔ *g*G + *r*R , (1)

где B, D – исходные вещества; Gи R - конечные продукты; *b*, *d*, *g*, *r*- стехиометрические коэф­фициенты.

В зависимости от условий эта реакция может протекать самопроизвольно как в прямом, так и обратном направлении. Химическая реакция протекает самопроизвольно до тех пор, пока не достигнуто химическое равновесие между реагирующими веществами. Условия химического равновесия могут определяться термодинамическим или молекулярно-статистическим методом.

*Термодинамически* химическое равновесие определяется как отношение концентраций исходных веществ и продуктов реакции в котором свободная энергия системы имеет минимальное значение.

*Молекулярно-статистически* химическое равновесие определяется как такое состояние, при котором скорости прямой и обратной реакции равны друг другу, при этом равновесие наступает тогда, когда состав смеси с течением времени при постоянных внешних условиях более не меняется.

Однако неизменяемость состава смеси с течением времени может служить признаком, достаточным для констатирования наступившего равновесия лишь в том случае, если эта неизменяемость была достигнута в итоге самой реакции, т. е. при условии, что состав смеси до некоторого момента времени менялся вследствие реакции, а потом перестал меняться. В этом случае постоянство состава есть достаточный признак равновесия. В противном случае этот признак недостато­чен.

Иногда состав смеси, в которой возможна химическая реакция, остается продолжительное время неизменным, но не потому, что про­цесс уже закончился и наступило равновесие, а вследствие того, что без катализатора процесс протекает настолько медленно, что проис­ходящие изменения не могут быть экспериментально обнаружены. Для установления равновесия можно воспользоваться вторым приз­наком равновесия - признаком его подвижности. Если система, на­ходящаяся в равновесии, будет в незначительной степени выведена из этого положения внешним воздействием, то по прекращении послед­него она самопроизвольно возвращается в прежнее состояние. Если с изменением внешних условий (температуры, давления и т. д.) состав смеси будет изменяться, а при возвращении к старым условиям будет возвращаться к исходному, то это означает, что рассматриваемое состоя­ние является равновесным. Если же этого нет, то система не достигла еще состояния равновесия. Система, состояние которой характери­зуется этими двумя признаками - неизменяемостью состава и под­вижностью, называется равновесной системой, а состав ее - равно­весным составом.

Состав равновесной смеси характеризуется тем, что в ней концент­рации исходных веществ и концентрации конечных веществ находятся между собой в определенном соотношении. Рассмотрим гомогенную реакцию (2.1).

При равновесии скорости прямой и обратной реакций равны. Но скорость реакции прямо пропорциональна концентрациям реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, т.е.

*v*1 = *k*1*cc*, *v*2 = *k*2*cc.*

При равновесии *v*1 = *v*2 = *k*1*cc*= *k*2*cc*, откуда

, (1.2)

где *с*, *с*, *с*, *с*– концентрации соответствующих веществ; *Кс*– константа равновесия; *k*1 и *k*2 *-* константы скорости прямой и обратной реакции соответственно. Индекс *с* указывает на то, что состав равновесной смеси выражен через мольные концентрации соответствующих веществ.

Константу равновесия можно выразить и через равновесные парциальные давления системы:

 . (1.3)

*Уравнение изотермы реакции*

При изучении химической реакции важно знать, будет ли она протекать, а если будет, то в каком направ­лении. На это можно ответить, применяя к химическим реакциям вто­рой закон термодинамики, согласно которому, всякий самопроизволь­ный процесс, в том числе и химическая реакция в изолированной си­стеме протекает в направлении увеличения энтропии.

При *Р* = *Т* =const реакция протекает самопроизвольно в направ­лении уменьшения изобарно-изотермического потенциала, а при *V* = *Т* = const - в направлении убыли изохорно-изотермического потен­циала. Если все реагирующие вещества подчиняются законам идеаль­ных газов, то уменьшение изобарного потенциала, которое будет наблюдаться при обратимом протекании реакции до состояния рав­новесия (при постоянных температуре и давлении), может быть пред­ставлено уравнением

, (1.4)

где Δ*G* – изменение термодинамического потенциала системы при реакции; *Т –* абсолютная температура.

Если же реагирующие вещества не подчиняются законам идеальных газов, то в уравнение (1.4) вместо парциального давления следует
подставить летучесть или активность. Уравнение (1.4) позволяет установить
влияние температуры, инертного газа и начальных концентраций на направленность химической реакции. При условии, что *р*В = *р*D=*р*G=  *рR* = 1 атм:

 (1.5)

Последовательность выполнения работы

В работе исследуется гомогенная реакция:

2 FeCl3+ 2 KI ↔ 2 FeCl2 + I2 + 2 KCl

в ионном виде:

2 Fe3++ 2 I– ↔ 2 Fe2+ + I2

Взять четыре сухие колбы с притертыми пробками вместимостью 100 мл. Пронумеро­вав колбы, налить в них следующие количества растворов точной концентрации (табл. 1):

Таблица 1

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Раствор | Колба 1 | Колба 2 | Колба 3 | Колба 4 |
| 0,03 М FeCl3, мл | 50 | – | 55 | – |
| 0,03 М KI, мл | – | 50 | – | 45 |

Затем колбы поместить на 30 мин в термостат при температуре 25 ± 0,2 °С. Приготовить для титрования восемь конических колб вместимостью 100 мл. В каждую колбу налить 35–50 мл дистил­лированной воды и поставить их для охлаждения в охладительную смесь (лед). Слить вместе содержимое колб 1 и 2, а через 10 мин после этого содержимое колб 3 и 4. Момент сливания растворов отметить по часам. Колбы плотно закрыть пробками и установить в термостат. Через 25 мин от момента смешения из каждой колбы, не вынимая ее из термостата, отобрать пипеткой 15 мл раствора и слить в сильно охлажденную колбу для титрования. За время отбора пробы считать сливание раствора из пипетки в колбу для тит­рования. Время отбора пробы отмечать с точностью до 1 мин. Сразу после сливания выделившийся иод титровать 0,015 М Nа2S2O3. Раствор гипосульфита натрия прибавлять до образова­ния бледно-желтой окраски раствора. Затем добавить несколько капель раствора крахмала и титровать раствором гипосульфита натрия до исчезновения синего окрашивания раствора. Светло-синяя окраска раствора, появляющаяся через некоторое время после титрования не учитывается. Пипетку перед отбором пробы сполоснуть исследуемым раствором.

Через 30 мин после отбора пробы из каждой колбы взять снова 15 мл раствора и титровать гипосульфитом натрия. Затем через 40 мин отобрать третью пробу и т. д. Одинаковое количество миллилитров гипосульфита натрия, израсходованное на титрование иода в двух последовательновзятых пробах из каждой колбы, указывает на достижение равновесия.

Расчет ведут следующим образом:

1. Концентрация иода *с* в состоянии равновесия равна:



где  - концентрация гипосульфита натрия, моль/л; *V*1- количест­во гипосульфита натрия, израсходованное на титрование иода в момент равновесия, мл; *V*2 - количество взятой пробы, мл.

1. Концентрация ионов Fe2+ равна удвоенной концентрации ио­да, так как по уравнению реакции образуется одна молекула иода
и два иона Fe2+, следовательно,

**= 2 *с*.

1. Концентрация ионов Fe3+ при равновесии равна разности начальной и равновесной концентрации ионов Fe2+, так как прирост
концентрации Fe2+ равен убыли концентрации Fe3+

**

или

** .

Содержание FeCl3 вычисляют из концентрации исходного рас­твора и степени разбавления его при смешении растворов:



где - начальная концентрация раствора FeCl3, моль/л; *a* и *b* – количества растворов FeCl3 и KI соответственно взятых для проведения реакции.

1. Концентрацию ионов I- рассчитывают по уравнениям:

**



где  - концентрация исходного раствора, моль/л.

В такой же последовательности провести опыт при другой температуре (например, при 40 °С). Константу *Кс* рассчитать отдельно для двух взятых растворов при двух температурах. На основании экспериментальных данных рассчитать для ис­следуемой реакции среднюю константу равновесия при двух темпе­ратурах, средний тепловой эффект *Н*.

Экспериментальные и расчетные данные записать в табл. 2.

**Таблица 2**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| колба 1 | колба 2 | вещество | колба | колба | колба  | колба |
| № пробы | время отбора пробы | количество гипосульфита натрия, израсходованное на титрование, мл | время отбора пробы | количество гипосульфита натрия, израсходованное на титрование, мл | 1/2 | 1/2 | ½ | ½ |
| начальная концентрация при t1 | равновесная концентрация при t2 | начальная концентрация при t1 | равновесная концентрация при t2 |
| 1 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

**Контрольные вопросы**

1. Через какие величины можно выразить константу химического равновесия? Какая существует зависимость между константами равновесия, выраженными различными способами?

2. Каковы термодинамические и молекулярно-кинетические признаки равно­весного состояния?

3. От чего зависит *Кр* и *Кс* реакций?

 4. Как, исходя из принципа Ле-Шателье, предвидеть влияние температуры на константу равновесия?

5. Как на основе законов термодинамики и исходя из изотермы химической реакции доказать закон действия масс? В чем сущность этого закона?

6. Вывести уравнение зависимости константы равновесия от температуры.

7. Как производится приближенное и уточненное интегрирование уравнения изохоры химической реакции?

8. Какие методы расчета *G*0 известны, а следовательно, и константы равно­весия, на основании термических и термохимических данных?

9. Как при помощи постулата Планка, используя закон Гесса и Кирхгофа, теоретически рассчитать изменение изобарно-изотермического потенциала химической реакции, константу равновесия и равновесный выход при различныхтемпературах?

10. Как на основании экспериментальных данных определить константу равновесия химической реакции при разных температурах? Как рассчитать тепловой эффект реакции, зная *Кр* или *Кс* равновесия при разных температурах?

11. В каких координатах зависимость константы равновесия от температуры выражается прямой линией? Какой наклон эта прямая имеет в случае экзо- и эндотермической реакции?

12. По каким признакам можно судить о достижении равновесия?