

Министерство общего и профессионального образования  
Российской Федерации  
Ростовский государственный университет  
Кафедра физической и коллоидной химии

---

В. В. Луков, С. И. Левченков

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**

к лабораторным работам по теме "Изучение равновесия гомогенной  
химической реакции в растворе"  
для студентов дневного и вечернего отделений  
химического факультета РГУ

г. Ростов-на-Дону

2004 г.

## I. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

В общем случае направление и предел самопроизвольного протекания процесса в любых системах определяет принцип минимума свободной энергии:

*Самопроизвольно могут протекать только те процессы, которые приводят к понижению свободной энергии системы; система приходит в состояние равновесия, когда свободная энергия достигает минимального значения.*

Для закрытых систем, находящихся в изобарно-изотермических либо изохорно-изотермических условиях свободная энергия принимает вид изобарно-изотермического либо изохорно-изотермического потенциалов (т.н. свободная энергия Гиббса и Гельмгольца соответственно). Данные функции называют иногда просто термодинамическими потенциалами, что не вполне строго, поскольку термодинамическими потенциалами являются также внутренняя энергия (изохорно-изэнтропный) и энтальпия (изобарно-изэнтропный потенциал).

Протекание самопроизвольного процесса в закрытой системе сопровождается уменьшением свободной энергии системы ( $dG < 0$ ,  $dF < 0$ ). Очевидно, что рано или поздно (напомним, что понятие "время" в термодинамике отсутствует) система достигнет минимума свободной энергии. Условием минимума некоторой функции  $Y = f(x)$  является равенство нулю первой производной и положительный знак второй производной:  $dY = 0$ ;  $d^2Y > 0$ . Таким образом, *условием термодинамического равновесия в закрытой системе является минимальное значение соответствующего термодинамического потенциала:*

**Изобарно-изотермические** ( $P = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ):

$$\Delta G = 0 \quad dG = 0, d^2G > 0$$

**Изохорно-изотермические** ( $V = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ):

$$\Delta F = 0 \quad dF = 0, d^2F > 0$$

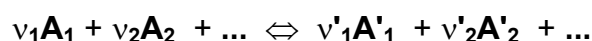
Состояние системы с минимальной свободной энергией есть состояние термодинамического равновесия:

*Термодинамическим равновесием называется такое термодинамическое состояние системы, которое при постоянстве внешних*

условий не изменяется во времени, причем эта неизменяемость не обусловлена каким-либо внешним процессом.

Учение о равновесных состояниях - один из разделов термодинамики. Далее мы будем рассматривать частный случай термодинамического равновесного состояния - химическое равновесие. Как известно, многие химические реакции являются обратимыми, т.е. могут одновременно протекать в обоих направлениях - прямом и обратном. Если проводить обратимую реакцию в закрытой системе, то через некоторое время система придет в состояние химического равновесия - концентрации всех реагирующих веществ перестанут изменяться во времени. Необходимо отметить, что достижение системой состояния равновесия не означает прекращения процесса; химическое равновесие является *динамическим*, т.е. соответствует одновременному протеканию процесса в противоположных направлениях с одинаковой скоростью. Химическое равновесие является *подвижным* – всякое бесконечно малое внешнее воздействие на равновесную систему вызывает бесконечно малое изменение состояния системы; по прекращении внешнего воздействия система возвращается в исходное состояние. Ещё одним важным свойством химического равновесия является то, что система может самопроизвольно прийти в состояние равновесия с двух противоположных сторон. Иначе говоря, любое состояние, смежное с равновесным, является менее устойчивым, и переход в него из состояния равновесия всегда связан с необходимостью затраты работы извне.

Количественной характеристикой химического равновесия является константа равновесия, которая может быть выражена через равновесные концентрации  $C_i$ , парциальные давления  $P_i$  или мольные доли  $X_i$  реагирующих веществ. Для некоторой реакции



соответствующие константы равновесия выражаются следующим образом:

$$K_c = \frac{C_1^{v'_1} C_2^{v'_2} \dots}{C_1^{v_1} C_2^{v_2} \dots} \quad (1) \qquad K_p = \frac{P_1^{v'_1} P_2^{v'_2} \dots}{P_1^{v_1} P_2^{v_2} \dots} \quad (2)$$

$$K_x = \frac{X_1^{v'_1} X_2^{v'_2} \dots}{X_1^{v_1} X_2^{v_2} \dots} \quad (3)$$

Константа равновесия есть характерная величина для каждой обратимой химической реакции; величина константы равновесия зависит только от природы реагирующих веществ и температуры. На основании уравнения состояния идеального газа, записанного в виде соотношения  $P_i = C_i RT$ , где  $C_i = n_i/V$ , и закона Дальтона для идеальной газовой смеси, выраженного уравнением  $P = \sum P_i$ , можно вывести соотношения между парциальным давлением  $P_i$ , молярной концентрацией  $C_i$  и мольной долей  $X_i$   $i$ -го компонента:

$$P_i = C_i RT = X_i P = \frac{n_i}{\sum n_i} P \quad (4)$$

Отсюда получаем соотношение между  $K_c$ ,  $K_p$  и  $K_x$ :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v} = K_x P^{\Delta v} \quad (5)$$

Здесь  $\Delta v$  – изменение числа молей газообразных веществ в течение реакции ( $\Delta v = -\nu_1 - \nu_2 - \dots + \nu'_1 + \nu'_2 + \dots$ ). Величина константы равновесия  $K_x$ , в отличие от констант равновесия  $K_c$  и  $K_p$ , зависит от общего давления  $P$ .

Выражение для константы равновесия элементарной обратимой реакции может быть выведено из кинетических представлений. Рассмотрим процесс установления равновесия в системе, в которой в начальный момент времени присутствуют только исходные вещества. Скорость прямой реакции  $V_1$  в этот момент максимальна, а скорость обратной  $V_2$  равна нулю:

$$V_1 = k_1 C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \dots \quad (6)$$

$$V_2 = k_2 C_1^{\nu'_1} C_2^{\nu'_2} \dots \quad (7)$$

По мере уменьшения концентрации исходных веществ растет концентрация продуктов реакции; соответственно, скорость прямой реакции уменьшается, скорость обратной реакции увеличивается. Очевидно, что через некоторое время скорости прямой и обратной реакции сравняются, после чего концентрации реагирующих веществ перестанут изменяться, т.е. установится химическое равновесие.

Приняв, что  $V_1 = V_2$ , можно записать:

$$k_1 C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \dots = k_2 C_1^{\nu'_1} C_2^{\nu'_2} \dots \quad (8)$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_1^{v_1} c_2^{v_2} \dots}{c_1^{v_1} c_2^{v_2} \dots} = K_c \quad (9)$$

Т.о., константа равновесия есть отношение констант скорости прямой и обратной реакции. Отсюда вытекает физический смысл константы равновесия: она показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной при данной температуре и концентрациях всех реагирующих веществ, равных 1 моль/л. Приведённый вывод выражения для константы равновесия, однако, исходит из ложной в общем случае посылки, что скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Как известно, в общем случае показатели степени при концентрациях реагентов в кинетическом уравнении химической реакции не совпадают со стехиометрическими коэффициентами.

Теперь рассмотрим более строгий термодинамический вывод выражения для константы равновесия. Для этого необходимо ввести понятие *химический потенциал*. Очевидно, что величина свободной энергии системы будет зависеть как от внешних условий, так и от природы и количества веществ, составляющих систему. В случае если количества веществ изменяются в ходе процесса, изобарно-изотермический потенциал является функцией не только температуры и давления, но и количеств веществ:

$$G = f(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k) \quad (10)$$

Для изохорно-изотермического потенциала имеем:

$$F = f(T, V, n_1, n_2, \dots, n_k) \quad (11)$$

При введении в некоторую систему бесконечно малого количества  $dn_i$  молей  $i$ -го компонента произойдёт изменение термодинамического потенциала системы на величину  $\left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i}\right) dn_i$ . При этом полный дифференциал  $G$  следует записать в следующем виде:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_{n=1}^k \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{j \neq i}} dn_i \quad (12)$$

Аналогичным образом для полного дифференциала  $F$  получаем:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, n_i} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, n_i} dV + \sum_{n=1}^k \left(\frac{\partial F_i}{\partial n_i}\right)_{V, T, n_{j \neq i}} dn_i \quad (13)$$

Частная производная термодинамического потенциала по числу молей компонента  $i$ -го компонента при постоянных количествах остальных компонентов есть химический потенциал  $\mu_i$  данного компонента в системе:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} \quad (14)$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial F_i}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_{j \neq i}} \quad (15)$$

Иначе говоря, химический потенциал  $i$ -го компонента равен приращению свободной энергии системы при добавлении одного моля данного компонента к большому объёму системы при постоянных температуре и давлении (объёме). Понятие "большой объём системы" означает, что состав системы практически не изменяется после добавления одного моля компонента. Химический потенциал чистого вещества равен свободной энергии одного моля этого вещества.

Учитывая вышесказанное, уравнения (12 - 13) можно переписать в виде:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{n=1}^k \mu_i dn_i \quad (16)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{n=1}^k \mu_i dn_i \quad (17)$$

При постоянстве температуры и давления (температуры и объёма) два первых слагаемых в уравнениях (16) – (17) обратятся в нуль. При этом получаем:

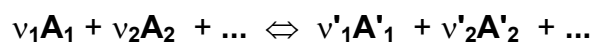
$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_k dn_k = \sum_{n=1}^k \mu_i dn_i \quad (20)$$

$$dF = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_k dn_k = \sum_{n=1}^k \mu_i dn_i \quad (21)$$

Поскольку условием равновесия является минимум свободной энергии системы ( $dG = 0$ ,  $dF = 0$ ), для состояния равновесия можно записать:

$$\sum \mu_i dn_i = 0 \quad (22)$$

Для вывода соотношения между парциальными давлениями либо концентрациями компонентов в равновесной смеси воспользуемся данным общим условием равновесия через химические потенциалы. Получим выражение для изменения свободной энергии при протекании в системе химической реакции:



В закрытой системе изменение числа молей одного компонента сопровождается изменением числа молей остальных компонентов, пропорциональным стехиометрическим коэффициентам, взятым с соответствующим знаком ("- для исходных веществ, "+" для продуктов реакции); т.е., для приведенной выше химической реакции имеет место соотношение:

$$-\frac{dn_1}{\nu_1} = -\frac{dn_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dn'_1}{\nu'_1} = \frac{dn'_2}{\nu'_2} = \dots = d\chi \quad (23)$$

Здесь  $\chi$  – т.н. химическая переменная, характеризующая только данную химическую реакцию. Поскольку  $dn_i = \nu_i d\chi$ , для полного дифференциала  $G$  можно записать следующее выражение:

$$dG = -SdT + VdP - \mu_1 \nu_1 d\chi - \mu_2 \nu_2 d\chi + \dots + \mu'_1 \nu'_1 d\chi + \mu'_2 \nu'_2 d\chi + \dots \quad (24)$$

Отсюда получаем:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \chi} \right)_{P,T} = \sum \nu_i \mu_i \quad (25)$$

Для системы, находящейся в состоянии равновесия получаем

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \chi} \right)_{P,T} = 0 \Rightarrow \sum \nu_i \mu_i = 0 \quad (26)$$

Выражение (26) носит название уравнения Гиббса-Дюгема. Для получения *изотермы химической реакции* нам следует выразить химический потенциал компонента через его парциальное давление или концентрацию. Если химическая реакция проводится при постоянной температуре, то выражение  $dF = -SdT - PdV$  для полного дифференциала свободной энергии Гельмгольца преобразуется к виду  $dF = -PdV$ . Для одного моля идеального газа получаем:

$$dF = -RT \frac{dV}{V} \Rightarrow F = -RT \ln V + g(T) \quad (27)$$

Здесь  $g(T)$  – постоянная интегрирования, представляющая собой некоторую функцию от температуры. Поскольку для одного моля идеального газа  $\frac{1}{V} = C$  (молярная концентрация), данное выражение преобразуется к виду:

$$F = RT \ln C + g(T) \quad (28)$$

Как было показано ранее, для одного моля чистого вещества  $\mu = F$ . Получаем:

$$\mu = RT \ln C + g(T) \quad (29)$$

Для каждого из нескольких веществ в смеси можно записать

$$\mu_i = RT \ln C_i + g_i(T) \quad (30)$$

Для стандартных условий ( $C_i = 1$  моль/л)  $g_i(T) = \mu_i^\circ$  (стандартный химический потенциал). Окончательно получаем уравнение, связывающее химический потенциал компонента с его концентрацией:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln C_i \quad (31)$$

Аналогичным образом можно получить

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i \quad (32)$$

Подставив зависимость химического потенциала от парциального давления в уравнение (26), для состояния равновесия получаем:

$$\sum v_i \mu_i = \sum v_i \mu_i^\circ + RT \sum v_i \ln P_i = 0 \quad (33)$$

Для системы, находящейся в изохорно-изотермических условиях, аналогично получаем

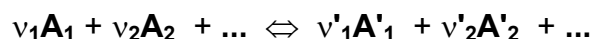
$$\sum v_i \mu_i = \sum v_i \mu_i^\circ + RT \sum v_i \ln C_i = 0 \quad (34)$$

В уравнениях (33) - (34)  $P_i$  и  $C_i$  - равновесные парциальные давления и концентрации соответственно. Поскольку  $\sum v_i \mu_i^\circ = \text{const}$ , получаем:

$$\sum v_i \ln C_i = \frac{\sum v_i \mu_i^\circ}{RT} = \text{const} \quad (35)$$

$$\sum v_i \ln P_i = \frac{\sum v_i \mu_i^\circ}{RT} = \text{const} \quad (36)$$

Для обсуждаемой химической реакции



выражения (35) и (36) можно преобразовать к виду

$$\ln \frac{C_1^{v'_1} C_2^{v'_2} \dots}{C_1^{v_1} C_2^{v_2} \dots} = \text{const} = \ln K_c \quad (37)$$

$$\ln \frac{P_1^{v'_1} P_2^{v'_2} \dots}{P_1^{v_1} P_2^{v_2} \dots} = \text{const} = \ln K_p \quad (38)$$



Потенцируя данные выражения, получаем, что в состоянии равновесия произведение концентраций либо парциальных давлений реагентов, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, при постоянной температуре есть некоторая постоянная величина – константа равновесия.

### Изотерма химической реакции (изотерма Вант-Гоффа)

При самопроизвольном протекании химической реакции изменение свободной энергии системы отлично от нуля ( $\Delta G < 0$ ,  $\Delta F < 0$ ). Т.о., для самопроизвольного процесса можно записать:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \chi}\right)_{V,T} = \sum v_i \mu_i = RT \sum v_i \ln C_i + \sum v_i \mu_i^\circ \neq 0 \quad (39)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \chi}\right)_{P,T} = \sum v_i \mu_i = RT \sum v_i \ln P_i + \sum v_i \mu_i^\circ \neq 0 \quad (40)$$

При протекании реакции в большом количестве реакционной смеси, таком, что при превращении  $v_i$  молей каждого из компонентов концентрации реагентов  $C_i$  практически не изменяются,  $\left(\frac{\partial F}{\partial \chi}\right)_{V,T}$  можно заменить равной ей величиной  $\left(\frac{\Delta F}{\Delta \chi}\right)_{V,T}$ .

Положив  $\Delta \chi = 1$ , получаем

$$\Delta F = RT \sum v_i \ln C_i + \sum v_i \mu_i^\circ \quad (41)$$

Поскольку, как следует из (35,37),  $\sum v_i \mu_i^\circ = -RT \ln K_c$ , окончательно получаем уравнение, называемое *изотермой химической реакции* (изотермой Вант-Гоффа):

$$\Delta F = RT \sum v_i \ln C_i - RT \ln K_c \quad (42)$$

$$A_{\max} = RT \ln K_c - RT \sum v_i \ln C_i \quad (43)$$

Для изобарно-изотермического процесса аналогичным образом можно получить:

$$\Delta G = RT \sum v_i \ln P_i - RT \ln K_p \quad (44)$$

$$A'_{\max} = RT \ln K_p - RT \sum v_i \ln P_i \quad (45)$$

Уравнение изотермы Вант-Гоффа позволяет рассчитать максимальную работу химической реакции и тем самым определить возможность её

самопроизвольного протекания в каких-либо конкретных условиях (при температуре  $T$  и концентрациях реагентов  $C_i$  или парциальных давлениях  $P_i$ ).

### Влияние внешних условий на химическое равновесие

При постоянстве внешних условий система может находиться в состоянии равновесия сколь угодно долго. Если изменить эти условия (т.е. оказать на систему какое-либо внешнее воздействие), равновесие нарушается; в системе возникает самопроизвольный процесс, который продолжается до тех пор, пока система опять не достигнет состояния равновесия (уже при новых условиях). Рассмотрим, как влияют на положение равновесия некоторые факторы.

#### Влияние давления и концентрации

Рассмотрим несколько возможных случаев смещения равновесия.

1. В систему добавлено исходное вещество. В этом случае

$$\frac{C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \dots}{C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \dots} < K_c \qquad \frac{P_1^{\nu_1} P_2^{\nu_2} \dots}{P_1^{\nu_1} P_2^{\nu_2} \dots} < K_p$$

По уравнению изотермы химической реакции получаем:  $\Delta F < 0$ ;  $\Delta G < 0$ . В системе возникнет самопроизвольный химический процесс, направленный в сторону расходования исходных веществ и образования продуктов реакции (химическое равновесие смещается вправо).

2. В систему добавлен продукт реакции. В этом случае

$$\frac{C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \dots}{C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \dots} > K_c \qquad \frac{P_1^{\nu_1} P_2^{\nu_2} \dots}{P_1^{\nu_1} P_2^{\nu_2} \dots} > K_p$$

Согласно уравнению изотермы химической реакции,  $\Delta F > 0$ ;  $\Delta G > 0$ . Химическое равновесие будет смещено влево (в сторону расходования продуктов реакции и образования исходных веществ).

3. Изменено общее давление (для реакций в газовой фазе).

Парциальные давления всех компонентов  $P_i$  в этом случае изменяются в одинаковой степени; направление смещения равновесия будет определяться суммой стехиометрических коэффициентов  $\Delta \nu$ . Учитывая, что  $P_i = P X_i$ , изотерму реакции можно переписать в следующем виде (здесь  $\Delta \nu = \sum(\nu_i)_{\text{прод}} - \sum(\nu_i)_{\text{исх}}$ ):

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_1^{v_1} P_2^{v_2} \dots}{P_1^{v_1} P_2^{v_2} \dots} - RT \ln K_p = \Delta v RT \ln P \frac{X_1^{v_1} X_2^{v_2} \dots}{X_1^{v_1} X_2^{v_2} \dots} - RT \ln K_p \quad (46)$$

$$\Delta G = \Delta v RT \ln(PK_x) - RT \ln K_p \quad (47)$$

Мольные доли компонентов при изменении общего давления не изменяются. Примем, что  $P_2 > P_1$ . В этом случае, если  $\Delta v > 0$  (реакция идет с увеличением числа молей газообразных веществ), то  $\Delta G > 0$ ; равновесие смещается влево. Если реакция идет с уменьшением числа молей газообразных веществ ( $\Delta v < 0$ ), то при увеличении общего давления  $\Delta G < 0$ ; равновесие смещается вправо. Иначе говоря, увеличение общего давления смещает равновесие в сторону процесса, идущего с уменьшением числа молей газообразных веществ. Уменьшение общего давления газов в смеси ( $P_2 < P_1$ ) будет смещать равновесие в сторону реакции, идущей с увеличением числа молей газообразных веществ.

Необходимо отметить, что изменение концентрации или давления, смещая равновесие, не изменяет величину константы равновесия  $K_c$  и  $K_p$ , которые зависят только от природы реагирующих веществ и температуры.

### Влияние температуры на положение равновесия

Повышение либо понижение температуры означает приобретение либо потерю системой энергии и, следовательно, должно изменять величину константы равновесия. Для выявления зависимости константы равновесия от температуры продифференцируем уравнение изотермы химической реакции (43) по температуре:

$$A_{\max} = RT \ln K_c - RT \sum v_i \ln C_i \quad (43)$$

$$\frac{dA_{\max}}{dT} = R \ln K_c + RT \frac{d \ln K_c}{dT} - R \sum v_i \ln C_i \quad (48)$$

Подставим полученную производную в уравнение Гиббса-Гельмгольца:

$$A_{\max} = Q + T \frac{dA}{dT} = Q + RT \ln K_c + RT^2 \frac{d \ln K_c}{dT} - R \sum v_i \ln C_i \quad (49)$$

Отсюда

$$RT \ln K_c - R \sum v_i \ln C_i = \bar{Q} + T \frac{dA}{dT} = \bar{Q} + RT \ln K_c + RT^2 \frac{d \ln K_c}{dT} - R \sum v_i \ln C_i \quad (50)$$

После сокращения получаем уравнение, называемое изохорой Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = -\frac{\bar{Q}_v}{RT^2} \quad (51)$$

Для системы, находящейся в изобарных условиях, аналогичным образом получаем изобару химической реакции (изобару Вант-Гоффа):

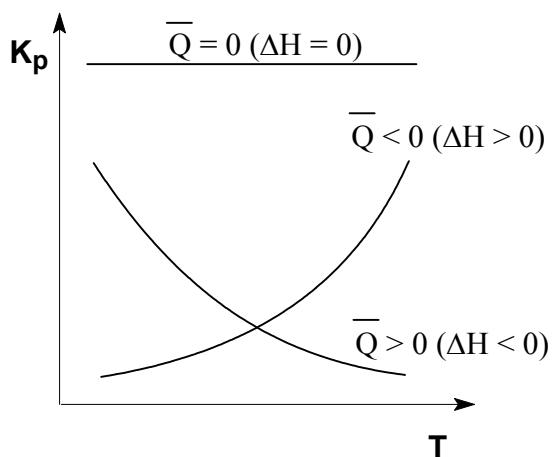
$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{\bar{Q}_p}{RT^2} \quad (52)$$

Изобара и изохора Вант-Гоффа связывают изменение константы химического равновесия с тепловым эффектом реакции в изобарных и изохорных условиях соответственно. Очевидно, что чем больше по абсолютной величине тепловой эффект химической реакции, тем сильнее влияет температура на величину константы равновесия. Если реакция не сопровождается тепловым эффектом, то константа равновесия не зависит от температуры.

**Экзотермические реакции:**  $\Delta H < 0$  ( $\bar{Q}_p > 0$ ). В этом случае, согласно (52), температурный коэффициент логарифма константы равновесия отрицателен. Повышение температуры уменьшает величину константы равновесия, т.е. смещает равновесие влево.

**Эндотермические реакции:**  $\Delta H > 0$  ( $\bar{Q}_p < 0$ ). В этом случае температурный коэффициент логарифма константы равновесия положителен; повышение температуры увеличивает величину константы равновесия (смещает равновесие вправо).

Схематические графики зависимостей константы равновесия от температуры для реакций с различным тепловым эффектом приведены на рис. 1.



**Рис. 1** Зависимость константы равновесия от температуры

Чтобы рассчитать изменение константы равновесия при изменении температуры, уравнение изобары (изохоры) Вант-Гоффа необходимо проинтегрировать. Если принять, что тепловой эффект реакции не зависит от температуры, что обычно справедливо в достаточно узком интервале температур, то после определённого интегрирования (51-52) получаем:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\bar{Q}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (53)$$

При неопределённом интегрировании изобары (изохоры) Вант-Гоффа получаем, что константа равновесия линейно зависит от обратной температуры (опять-таки при условии, что  $\bar{Q} \neq f(T)$ ):

$$\ln K = \frac{\bar{Q}}{R} \frac{1}{T} + \text{const} \quad (54)$$

Действие рассмотренных нами факторов (давления, концентрации и температуры), равно как и любых других, на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, обобщает *принцип смещения равновесия*, называемый также *принципом Ле Шателье – Брауна*:

*Если на систему, находящуюся в состоянии истинного равновесия, оказывается внешнее воздействие, то в системе возникает самопроизвольный процесс, компенсирующий данное воздействие.*

Принцип Ле Шателье - Брауна является одним из следствий второго начала термодинамики и применим к любым макроскопическим системам, находящимся в состоянии истинного равновесия.

## II. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

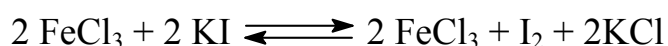
### Работа 1. ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ ГОМОГЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В РАСТВОРЕ.

#### 1.1 Вопросы для коллоквиума

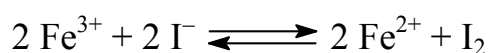
Химическое равновесие. Признаки и условия равновесия. Закон действующих масс. Константа равновесия и способы ее выражения. Применение закона действующих масс к гетерогенным системам. Химический потенциал. Максимальная работа (изменение изохорно-изотермического потенциала) и максимальная полезная работа (изменение изобарно-изотермического потенциала) равновесной изотермической химической реакции. Уравнение изотермы химической реакции. Стандартные изобарный и изохорный потенциалы химической реакции: их физический смысл и связь с константами равновесия. Смещение равновесия при изменении концентрации реагентов и давления. Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнения изобары и изохоры Вант-Гоффа. Принцип Ле Шателье, его термодинамическое обоснование.

#### 1.2 Описание работы

В данной работе химическое равновесие изучается на примере обратимой реакции



Или в ионной форме



Опыт проводится при двух температурах, указанных преподавателем.

Для выполнения работы берут четыре сухие колбы с притёртыми пробками ёмкостью 100 мл. Пронумеровав колбы, наливают в них из бюреток следующие количества растворов реагентов:

Раствор	Объём раствора, мл			
	Колба № 1	Колба № 2	Колба № 3	Колба № 3
0.03 M FeCl <sub>3</sub> , мл (a)	50	-	55	-
0.03 M KI, мл (b)	-	50	-	45

Затем колбы помещают в водяной термостат при температуре 25 °С (или другой, указанной преподавателем) на 30 мин. Для остановки реакции при титровании приготавливают охлаждённую до 0 °С дистиллированную воду. После термостатирования растворов сливают вместе содержимое колб №№ 1 и 2, а через 10 минут - содержимое колб №№ 3 и 4. Колбы со смешанными растворами плотно закрывают пробками и вновь помещают в термостат.

Первая проба для титрования отбираются из каждой колбы через 30 минут после смешивания растворов. В коническую колбу ёмкостью 100 мл наливают 50 мл ледяной дистиллированной воды. Не вынимая колбу, в которой протекает реакция, из термостата, отбирают из неё пипеткой 15 мл раствора и выливают пробу в приготовленную колбу с ледяной водой. Немедленно после выливания пробы образовавшийся в ходе реакции йод титруют 0.015 М раствором тиосульфата натрия. При титровании раствор тиосульфата прибавляется до бледно-жёлтой окраски раствора, затем добавляется 3-5 капель раствора крахмала и продолжается титрование до исчезновения синего окрашивания (поскольку при выливании пробы в ледяную воду реакция не останавливается, а лишь замедляется, через некоторое время после завершения титрования синяя окраска раствора появляется вновь).

Отбор пробы из каждой колбы и её титрование осуществляется каждые 30 минут до тех пор, пока на титрование двух последовательных проб из данной колбы не будет затрачен одинаковый объём раствора тиосульфата. Прекращение увеличения концентрации йода указывает на достижение равновесия в реакции. Для расчёта равновесных концентраций реагентов используют объём раствора тиосульфата  $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ , затраченный на титрование пробы в момент равновесия (т.е. на титрование последней пробы).

Результаты эксперимента представляют в виде таблиц, подобных приведенной ниже:

Колба № 1 (50 мл 0.03 М FeCl <sub>3</sub> + 50 мл 0.03 М KI, температура 25 °С)		
№ пробы	Время от начала реакции, мин	Объём раствора Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , затраченный на титрование пробы, мл
1	30	
2	60	
...		

Расчёт равновесных концентраций ведут следующим образом.

1. Концентрация йода  $C_{I_2}$  :

$$C_{I_2} = \frac{1}{2} C_{Na_2S_2O_3} \frac{V_{Na_2S_2O_3}}{V_{пробы}}$$

2. Концентрация ионов  $Fe^{2+}$  равна удвоенной концентрации йода:

$$C_{Fe^{2+}} = 2 \cdot C_{I_2}$$

3. Концентрация ионов  $Fe^{3+}$  равна разности начальной концентрации  $FeCl_3$  и равновесной концентрации ионов  $Fe^{2+}$ :

$$C_{Fe^{3+}} = C_{FeCl_3} - C_{Fe^{2+}} = C_{FeCl_3} - 2 \cdot C_{I_2}$$

Концентрация  $FeCl_3$  вычисляется из концентрации исходного раствора  $C^{\circ}_{FeCl_3}$  и степени его разбавления при смешении с раствором йодида калия:

$$C_{FeCl_3} = C^{\circ}_{FeCl_3} \frac{a}{a + b}$$

Здесь **a** и **b** – объёмы растворов соответственно  $FeCl_3$  и  $KI$ , взятых для проведения реакции.

4. Равновесная концентрация иодид-иона  $C_{I^-}$  вычисляется, исходя из концентрации исходного раствора  $C^{\circ}_{KI}$  и равновесной концентрации йода:

$$C_{I^-} = C_{KI} - 2C_{I_2}$$

$$C_{KI} = C^{\circ}_{KI} \frac{b}{a + b}$$

Расчёт константы равновесия для каждого из растворов проводится по формуле:

$$K_c = \frac{C_{I_2} \cdot C_{Fe^{2+}}^2}{C_{I^-}^2 \cdot C_{Fe^{3+}}^2}$$

Средняя константа равновесия при данной температуре вычисляется как полусумма значений  $K_c$ , полученных для каждого из приготовленных растворов.

Аналогичным образом проводится опыт при температуре 40 °С (или другой, указанной преподавателем).

Результаты расчётов константы равновесия представляют в виде таблицы, подобной приведенной ниже:



ОПЫТ 1 (температура 25 °С)		
	Колба 1	Колба 2
$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ , мл		
$C_{\text{I}_2}$ , моль/л		
$C_{\text{Fe}^{2+}}$ , моль/л		
$C_{\text{Fe}^{3+}}$ , моль/л		
$C_{\text{I}^-}$ , моль/л		
$K_c$		
Средняя $K_c$		

Используя полученные значения констант равновесия при двух температурах, рассчитывают тепловой эффект изучаемой реакции:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad \Rightarrow \quad \Delta H = R \cdot \ln \frac{K_2}{K_1} \cdot \left( \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right)$$

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

В качестве практического руководства к лабораторной работе рекомендуется использовать следующее учебное пособие:

1. Практикум по физической химии. // Под ред. С.В.Горбачева. М.: Высшая школа, 1974.

Помимо указанного учебного пособия рекомендуется использовать также имеющиеся в лабораториях кафедры физической и коллоидной химии методические указания к практическим работам.

При подготовке к коллоквиуму следует пользоваться указанными ниже учебниками:

1. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии. - М.: Химия, 1969. Т. 1-2.
2. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. - М.: Высшая школа, 1978.
3. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. - М.: Высшая школа, 1976.
4. Киреев В.А. Курс физической химии. - М.: Химия, 1975.
5. Эткинс П. Физическая химия. - М.: Мир, 1980. Т. 1-2.