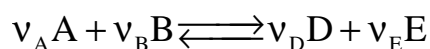


ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Все химические реакции в той или иной мере обратимы, то есть не идут до конца, до полного превращения исходных веществ в продукты. В реакционной смеси всегда происходит как прямая, так и обратная реакции. По мере расходования исходных веществ, скорость прямой реакции уменьшается; по мере накопления продуктов возрастает скорость обратной реакции. Когда обе скорости сравняются, установится динамическое равновесие, когда постоянно происходит образование продуктов и исходных веществ, при этом концентрации и исходных веществ, и продуктов при данных условиях не меняются со временем. Подобное равновесие называется *химическим равновесием*.

Для реакции, протекающей в растворе



химическое равновесие наступает тогда, когда соотношение

$$K_c = \frac{c_D^{v_D} \cdot c_E^{v_E}}{c_A^{v_A} \cdot c_B^{v_B}} \quad (1)$$

достигает определенной величины, характерной для данной реакции при данной температуре. Эта величина называется *концентрационной константой химического равновесия*.

Константа равновесия связывает концентрации всех веществ, участвующих в реакции, и нельзя изменить концентрацию ни одного из них, чтобы это не повлекло за собой соответствующего изменения концентрации других участников реакции, что непременно приведет к прежнему численному значению константы равновесия.

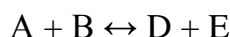
Направление смещение равновесия при изменении условий протекания реакции может быть описано с помощью принципа Ле Шателье – Брауна: *если на систему, находящуюся в состоянии устойчивого равновесия, оказать какое-либо воздействие извне, то равновесие в системе сместится в направлении процесса, протекание которого уменьшит эффект от произведенного воздействия*.

Для определения равновесной концентрации веществ можно применять и химические, и физические методы.

Химически методы применяются для анализа равновесной смеси, если равновесие может быть «заморожено» путем резкого понижения температуры или разрушения катализатора. В противном случае во время химического анализа равновесие будет смещаться.

Для определения равновесных концентраций особенно удобны физические методы (измерение поглощения света, давления, показателя преломления и др.). Эти измерения могут проводиться непосредственно в системе, находящейся в состоянии равновесия. Например, если в результате протекания обратимой реакции образуется окрашенное соединение, при помощи фотометра можно определить его равновесную концентрацию. Рассмотрим подробнее метод колориметрии.

Пусть в растворе протекает обратимая химическая реакция, при этом одно из веществ, например, E является окрашенным соединением, поглощающем свет в видимой области спектра.



Окрашенный раствор характеризуется оптической плотностью D , которая представляет собой логарифм отношения интенсивности падающего света I_0 к интенсивности прошедшего через раствор света I (рис. 1):

$$D = \lg \frac{I_0}{I}. \quad (2)$$

Согласно закону Бугера – Ламберта – Бера

$$D = \varepsilon l C, \quad (3)$$

где ε – молярный коэффициент поглощения вещества, зависящий от природы вещества, температуры и длины волны; l – толщина поглощающего слоя; C – концентрация окрашенного соединения.

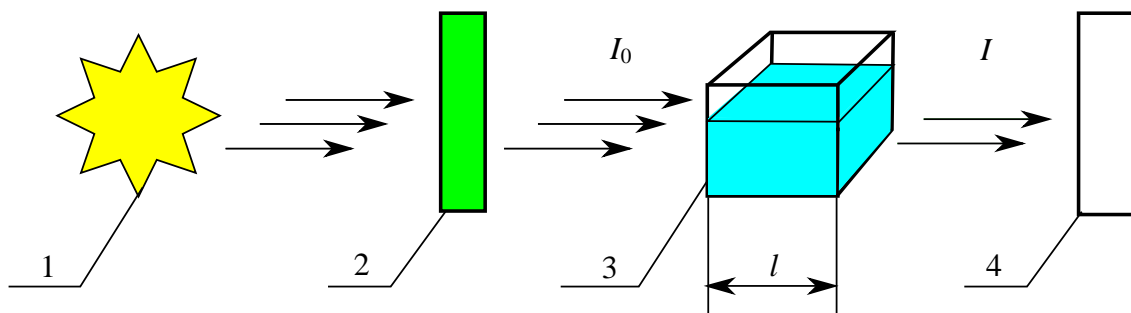


Рис. 1. Схема измерения оптической плотности раствора
1 – источник излучения; 2 – монохроматор; 3 – кювета с раствором; 4 – детектор


Колориметрический метод быть применен в том случае, когда в ходе реакции изменяется окраска реакционной смеси. Для измерения оптической плотности раствора используют фотоколориметры или спектрофотометры.

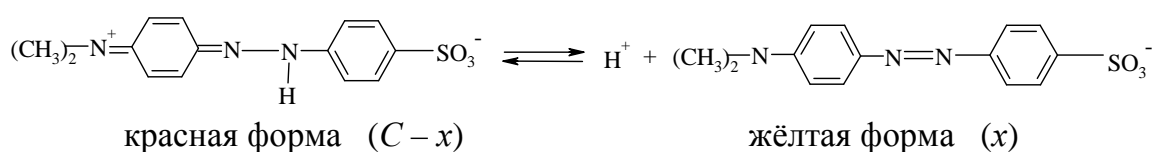
Лабораторная работа № 2

Определение концентрационной константы равновесия реакции диссоциации двухцветного индикатора метилового оранжевого

Цель работы: определение K_c исследуемой реакции.

Оборудование и реактивы: фотометр; конические колбы или стаканчики (50 мл); пипетки; 10^{-4} М раствор метилового оранжевого; буферный раствор¹ с рН 3,2–3,8; 0,1 М растворы HCl и NaOH.

Сущность работы. В сильноокислом растворе (рН < 3) индикатор метиловый оранжевый имеет ярко-красную окраску, обусловленную наличием хиноидной группировки . При более высоких значениях рН окраска индикатора меняется за счет протекания реакции



В растворах с рН 3,0–4,0 (интервал изменения окраски индикатора) одновременно существуют две окрашенные формы индикатора, что приводит к появлению промежуточной оранжево-красной окраски. Если равновесную концентрацию жёлтой формы индикатора обозначить через x , а красной – соответственно через $(C - x)$, то оптическую плотность D таких растворов можно рассчитать по уравнению

$$D = \varepsilon_1(C - x)l + \varepsilon_2xl, \quad (4)$$

где ε_1 – молярный коэффициент поглощения красной формы; ε_2 – молярный коэффициент поглощения жёлтой формы; l – толщина поглощающего слоя, см; C – исходная концентрация индикатора, моль/л (с учётом разбавления).

¹ Буферным называется раствор, обладающий способностью сохранять постоянное значение рН при разбавлении и при добавлении небольших количеств сильных кислот и оснований.

Измеряя оптическую плотность растворов, рН которых меньше 3 (красная форма), определяют величину ε_1 , используя соотношение

$$D_1 = \varepsilon_1 Cl. \quad (5)$$

Оптическая плотность растворов с рН >4 (жёлтая форма) связана с ε_2 соотношением

$$D_2 = \varepsilon_2 Cl. \quad (6)$$

Измерение оптической плотности всех растворов проводят при длине волны, когда разница между D_1 и D_2 наибольшая.

Выразив ε_1 и ε_2 из (5) и (6) и подставив их в (4), можно получить уравнение, позволяющее по значению оптической плотности смеси рассчитать равновесные концентрации обеих окрашенных форм индикатора.

Выполнение работы. Для приготовления равновесной смеси в коническую колбу налить 5 мл 10^{-4} М раствора метилового оранжевого и 5 мл буферного раствора, имеющего рН 3,2–3,8 (точное значение рН указывает преподаватель). После приготовления смеси (к этому времени в смеси успевает установиться химическое равновесие) измерить ее оптическую плотность D .

Измерения проводят при длине волны $\lambda = 540$ нм, в качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду.

Для определения D_1 и D_2 приготовить вспомогательные растворы, сливая в одном случае 5 мл 10^{-4} М раствора индикатора и 5 мл 0,1 М раствора НСl, а в другом – 5 мл 10^{-4} М раствора индикатора и 5 мл 0,1 М раствора NaOH (или KOH). Измерить оптическую плотность полученных растворов D_1 (красная форма) и D_2 (жёлтая форма).

По указанию преподавателя провести 2–3 параллельных опыта и найти средние значения D , D_1 и D_2 .

Используя соотношения (5 и 6) рассчитать ε_1 и ε_2 , после чего по формуле (4) найти равновесные концентрации жёлтой формы (x) и красной формы ($C - x$). Равновесную концентрацию ионов водорода $C(\text{H}^+)$ рассчитать, исходя из величины рН буферного раствора, по соотношению

$$\text{pH} = -\lg C(\text{H}^+). \quad (7)$$

Рассчитать величину концентрационной константы равновесия:

$$K_c = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{жёлт. ф.}}}{C_{\text{красн. ф.}}} = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot x}{C - x}. \quad (8)$$

По указанию преподавателя оценить погрешность экспериментального определения константы равновесия.