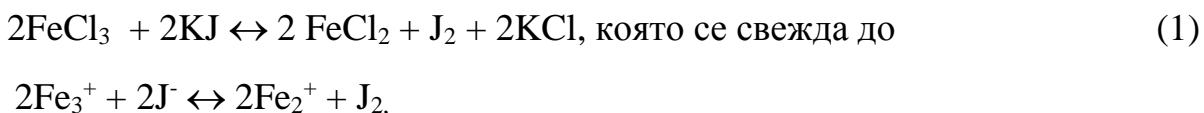


## ОПРЕДЕЛЯНЕ НА РАВНОВЕСНА КОНСТАНТА НА ХОМОГЕННА РЕАКЦИЯ В РАЗТВОР

Състоянието на системата от реагиращи вещества, при което скоростите на правата и обратната реакция са равни, а съставът на системата не се променя във времето при постоянни външни условия, се дефинира като **химично равновесие**. Съотношението на концентрациите на продуктите на реакцията и на изходните вещества в момент на равновесие, когато системата представлява идеален разтвор, се дава от **равновесната константа на реакцията  $K_c$**



Равновесната константа е :

$$K_c = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}}^2 C_{\text{J}_2}}{C_{\text{Fe}^{3+}}^2 C_{\text{J}^-}^2}, \text{ където}$$

$C_{\text{Fe}^{2+}}$ ,  $C_{\text{J}_2}$ ,  $C_{\text{Fe}^{3+}}$ ,  $C_{\text{J}^-}$  са равновесните концентрации на съответните йони.

Зависимостта на равновесната константа  $K_c$  от температурата  $T$ , при която протича реакцията, се дава от уравнението на Вант-Хоф:

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H_r^o}{RT} + B \quad (2)$$

където  $\Delta H^0$  е стандартният топлинен ефект при постоянен обем.

### **ЗАДАЧИ:**

1. Да се определи равновесната константа при две различни температури на протичане на горната реакция
2. Да се определи топлинният ефект на реакцията в дадения температурен интервал.
3. Да се изчисли  $\Delta H_r^0$  по таблични данни.

**НЕОБХОДИМИ УРЕДИ И ПОСОБИЯ:** Разтвори на 0.03 M FeCl<sub>3</sub>, 0.03 M KJ и 0.015 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> два цилиндъра, бехерова чаша 100 ml, две колби от 100 ml, четири колби с широко гърло ( две за титруване и две за пробите в термостата), две пи пети от 10 ml (или с друг обем по указание на асистента), 2 бюрети, 2 шишенца скорбяла, термостат, стативи

### **Начин на работа:**

1. За да се изследва химичното равновесие на реакцията  $2Fe^{J+} + 2F 2Fe^{2+} - .1$  в зависимост от първоначалното съотношение на изходните вещества се приготвя-] две смеси от изходните разтвори:

а) **смес 1:** 50 ml 0.03 M FeCl<sub>3</sub> + 50 ml 0.03 M KJ

б) **смес 2:** 55 ml 0.03 M FeCl<sub>3</sub> + 45 ml 0.03 M KJ

Отбелязва се времето на смесването на изходните разтвори, защото в този момент започва реакцията в смесите при стайна температура. Температурата се отчита по термометъра в лабораторията.

2. От получените смеси се отделят по 50 ml в колби с широко гърло, които се монтират на стативите и се поставят запушени в термостата. Температурата

на работния обем на термостата трябва да е предварително достигната, да не е по- висока от 35°C и да е поне с 10°C по-висока от стайната. Отчита се момента на поставяне пробите в термостата - това е началото на реакцията при втората температура. Двете 100- ml колби остават при стайна температура.

3. Започва проследяването на четири реакции едновременно - две при стайна и две при по-високата температура. Това става като се титрува проба от 10 ml от всяка смес, взета в определен момент от началото на всяка реакция, с  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ :

- а) 30 минути от началото на реакцията
- б) 60 минути от началото на реакцията
- в) 90 минути от началото на реакцията.

Счита се, че след 90 минути равновесието е достигнато. Пробите за титруване от колбите в термостата се вземат без да се вадят самите колби. При титруването на тези проби в ерленмайеровата колба може да се постави кубче лед.

4. Целта на титруването с  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  е да се определи концентрацията на отделения в хода на реакцията йод  $\text{I}_2$ . За индикатор се използва скорбяла, две капки от която се слагат във взетата за титруване проба. Титрува се докато изчезне синьото оцветяване, дължащо се на йод в присъствие на скорбяла, и разтворът стане светложълт. Известно време след титруването разтворът може да стане бледосин, което не трябва да се взима предвид. Вземането на проби може да продължи (по указание на асистента) докато при титруването на две последователни проби се изразходва едно и също количество разтвор на  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Това показва, че равновесието е достигнато.

**Преди да се вземе проба, пипетата се изплаква с изследвания разтвор!**

Всички получени резултати от титруването се нанасят в предварително подготвената таблица 1:

		Смес 1			Смес 2	
T [°C]	No.	Обем V <sub>2</sub> на пробата	Момент на вземане на пробата <sup>x</sup>	Обем V на Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ml)	Момент на вземане на пробата <sup>*</sup>	Обем V1 на Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ml)
T <sub>1</sub>	1.					
	2.					
	3.					
T <sub>2</sub>	1.					
	2.					
	3.					

\* (спрямо началото на реакцията)

### Пресмятания:

1. За да се изчисли равновесната константа  $K_C$  за всяка изследвана реакция се изчисляват достигнатите концентрации в момент на равновесие (при 90-тата минута) на Fe<sup>3+</sup>, J<sup>-</sup>, Fe<sup>2+</sup> и J<sub>2</sub>.

А) концентрацията на J<sub>2</sub> се определя чрез изразходваното при титруване количество Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по формулата:

$$C_{J_2} = \frac{1}{2} \frac{V_1}{V_2} C_{Na_2S_2O_3}, \quad \text{където} \quad (3)$$

където  $C_{Na_2S_2O_3}$  е концентрацията на Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [mol/l],  $V_1$  е обемът на този разтвор, изразходван при титруване, а  $V_2$  е обемът на взетата проба.

б) тъй като при образуване на една молекула йод се получават два йона  $Fe^{2+}$ , то концентрацията на  $Fe^{2+}$  се пресмята по следната формула:

$$C_{Fe^{2+}} = 2C_{J_2}$$

в) образуваното количество  $Fe^{2+}$  е равно на намалението на количеството на  $Fe^{3+}$  в разтвора и при равновесие:  $C_{Fe^{3+}} = C_{FeCl_3}^I - C_{Fe^{2+}}$ , където  $C_{FeCl_3}^I$  е началната концентрация на  $FeCl_3$  в сместа. При пресмятане на  $C_{FeCl_3}^I$  се отчита разреждането на изходния разтвор на  $FeCl_3$  с разтвора на КJ:

$$C_{FeCl_3}^I = C_{FeCl_3}^O \cdot \frac{a}{a+b}, \quad (4)$$

$$\text{И } C_{Fe^{3+}} = C_{FeCl_3}^O \frac{a}{a+b} - C_{Fe^{2+}} \quad (5)$$

където  $C_{FeCl_3}^O$  е концентрацията на изходния разтвор на  $FeCl_3$  [mol/l],  $a$  и  $b$  са обемите на разтворите на  $FeCl_3$  и КJ, взети за провеждане на реакцията.

г) концентрацията на йоните  $J^-$  при равновесие се изчислява по уравнението:

$$C_{J^-} = C_{KJ}^I - 2C_{J_2} = C_{KJ}^O \frac{b}{a+b} - 2C_{J_2},$$

(6)

където  $C_{KJ}^I$  е началната концентрация на КJ в сместа, а  $C_{KJ}^O$  е концентрацията на изходния разтвор на КJ в [mol/l].

Пресметнатите стойности се записват в Таблица 2.

		Смес 1			Смес 2		
Т [°C]	йони или молекули	Начална концентрация	Равновесна концентрация	Равновесна константа <b>K<sub>c1</sub></b>	Начална концентрация	Равновесна концентрация	Равновесна константа <b>K<sub>c2</sub></b>
T1,	J <sub>2</sub> Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> J <sup>-</sup>						
T2	J <sub>2</sub> Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> J <sup>-</sup>						

2. Усредняват се константите **K<sub>c1</sub>** и **K<sub>c2</sub>** за една и съща температура. Сравняват се константите за двете различни температури и се преминава към анализ на температурната зависимост на равновесната константа.

а) построява се температурната зависимост на равновесната константа на изследваната реакция по уравнение (2) и от наклона на правата се определя топлинния ефект на реакцията  $\Delta H^\circ$ .

б) записва се уравнение (2) за всяка температура и се намира разликата на двете уравнения:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \quad (7)$$

откъдето отново се изчислява топлинния ефект  $\Delta H^0$  за работния температурен интервал. Получената стойност се сравнява с определената от графиката.

в) Интеграционната константа **B** от уравнение (2) се определи от отреза на графичната зависимост, което позволява да се изчисли  $\Delta S^0$ , тъй като

$$B = \frac{\Delta S^0}{R}.$$