

Stan równowagi chemicznej

Scenariusz lekcji chemii w szkole ponadgimnazjalnej

Scenariusz ten uzyskał I nagrodę w konkursie, pod tym samym tytułem, ogłoszonym na łamach naszego czasopisma. Realizacja scenariusza wymaga co najmniej trzech jednostek lekcyjnych. Do jego realizacji nie jest konieczna znajomość zagadnień kinetyki reakcji chemicznych.

■ WŁODZIMIERZ KUŚMIERCZUK

Cele ogólne lekcji:

- Wyjaśnić znaczenie terminów: *odwracalność reakcji chemicznej, równowaga chemiczna i jej dynamiczny charakter, stan równowagi.*
- Zapoznać z *prawem równowagi (prawem działania mas) i stałą równowagi.*
- Wskazać na możliwości sterowania przebiegiem reakcji chemicznej i nauczyć posługiwania się *regułą przekory.*

Cele operacyjne:

Uczeń wie:

- co to jest reakcja odwracalna
- na czym polega dynamiczny charakter równowagi chemicznej
- kiedy w układzie ustala się stan równowagi
- czego dotyczy prawo równowagi (prawo działania mas)
- że stałą równowagi oblicza się na podstawie stężeń równowagowych w stałej temperaturze
- że stała równowagi zależy tylko od temperatury
- że katalizator nie wpływa na stan równowagi

Uczeń umie:

- wyjaśnić, czym różni się stan stacjonarny od stanu równowagi

- zapisać prawo działania mas na podstawie równania reakcji w układach homogenicznych i heterogenicznych
- zinterpretować wartość liczbową stałej równowagi reakcji
- stosować regułę przekory w sytuacjach zmian: ilości reagenta, jego stężenia, ciśnienia, objętości, temperatury
- posługiwać się prawem równowagi do sterowania kierunkiem przebiegu reakcji
- określać wpływ rozcieńczania (zatręzania) na równowagę
- przeprowadzać obliczenia dotyczące stanu równowagi reakcji.

Metoda: problemowa

Materiały: Arkusze do ćwiczeń (załączniki I, II i III), odczynniki i sprzęt laboratoryjny podane w opisie doświadczeń.

PRZEBIEG LEKCJI

Część wprowadzająca: *Odwracalność reakcji chemicznej*

N: Zapisując równania reakcji i obliczając na podstawie ilości substratu ilość produktu zakładaliśmy, że przynajmniej jeden z substratów przekształci się całkowicie w produkt(y). Czy założenie to jest prawdziwe? Sprawdźmy to na przykładzie reak-

cji zobojętnienia słabego dwuprotonowego kwasu szczawiowego mocną zasadą, wodorotlenkiem sodu.

Zapisać równanie reakcji wodorotlenku sodu z kwasem szczawiowym $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Jednym z produktów jest sól „obojętna”, szczawian sodu. W jakim stosunku molarowym reagują ze sobą te substancje?

Doświadczenie 1. i 2.

Odczynniki i sprzęt: roztwory mianowane – 1 mol·dm⁻³ NaOH i 0,5 mol·dm⁻³ kwas szczawiowy (sporządzone np. z gotowych odważek analitycznych), fenoloftaleina, pipeta wielomiarowa 5 cm³, krystaliczny szczawian sodu, woda destylowana, próbówki, szpatułka.

1. Do próbówki wprowadź za pomocą pipety po 5 cm³ 1 mol·dm⁻³ roztworu NaOH i 0,5 1 mol·dm⁻³ roztworu kwasu szczawiowego. Zawartość wymieszaj. Czy użyte ilości zasady i kwasu są stechiometryczne?

Dodaj do otrzymanego roztworu 3 krople roztworu fenoloftaleiny. O czym świadczy różowe zabarwienie roztworu?

Wniosek: Mimo stechiometrycznej ilości kwasu, część wodorotlenku sodu nie prze-reagowała, zatem pozostała też część kwasu szczawiowego.

2. Do próbówki zawierającej ok. 10 cm³ wody destylowanej dodaj szczyptę stałego szczawianu sodu, wymieszaj do rozpuszczenia soli, a następnie dodaj 3 krople roztworu fenoloftaleiny.

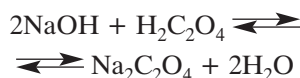
O czym świadczy różowe zabarwienie roztworu?

Wniosek: Szczawian sodu reaguje z wodą. Jednym z produktów jest wodorotlenek sodu (drugim musi być kwas szczawiowy).

N: Sytuacja, którą zaobserwowaliście w doświadczeniu 1. nie jest bynajmniej wyjątkowa. Reakcje chemiczne, w których substraty nie przekształcają się całkowicie w produkty są pospolite. Reakcje takie, to **reakcje odwracalne**.

Stan, w którym nie obserwuje się dalszego postępu reakcji, można osiągnąć

także wychodząc od produktów tej reakcji, co zaobserwowaliście w doświadczeniu 2. Zapis tej reakcji można przedstawić następująco:



Strzałki o przeciwnych grotach oznaczają, że w każdym momencie substancje po lewej stronie przekształcają się w te po stronie prawej, i odwrotnie. Podział na substraty i produkty staje się umowny i zależy od sposobu zapisania równania reakcji. Wszystkie reagenty tworzą jeden układ, a reakcje zapisane „w prawo” i „w lewo” są wzajemnie uwarunkowane.

Odwracalność odnosi się do wszelkich procesów molekularnych, także fizycznych, np. takich jak rozpuszczanie czy przemiany fazowe.

Część postępująca:

I. Równowagi chemiczne

N: Skoro reakcje mogą być odwracalne, to w chwili, w której ilości substratów i produktów przestają zmieniać się, nie ma postępu reakcji. Na poziomie makroskopowych parametrów układu zmiany już nie zachodzą, natomiast na poziomie molekularnym reakcje w obu kierunkach nadal biegają, ale z jednakową niezzerową szybkością. W tym samym czasie taka sama ilość każdego z reagentów zanika, jak i powstaje. Stan taki nazywamy **równowagą dynamiczną**.

Warunkiem osiągnięcia przez reagenty stanu równowagi jest dynamika procesów molekularnych!

Nie wystarczy zmieszanie ze sobą reagentów.

Jeśli przypominać sobie reakcję estryfikacji i odwrotną do niej reakcję hydroлізу, to odpowiadają one warunkom reakcji odwracalnej. Sprawdźmy jakie warunki trzeba zapewnić, aby można było osiągnąć stan równowagi podczas hydrolizy aspiryny, związku, który jest estrem kwasu octowego.

Doświadczenie 3.

Odczynniki i sprzęt: aspiryna, stężony H_2SO_4 , woda, pipeta, probówki, palnik

Do probówki wypełnionej w 1/3 wodą wrzuc pół tabletki aspiryny.

Po rozpuszczeniu sprawdź zapach zawartości. Następnie ogrzej zawartość i powtórnie sprawdź zapach.

Dodaj pipetą ok. 2 cm³ stężonego kwasu siarkowego, ogrzej i znowu sprawdź zapach.

N: O czym świadczy zapach octu w trzeciej próbie? *U:* Utworzył się kwas octowy, tzn. zaszła reakcja hydrolizy.

N: Jaka była rola kwasu siarkowego w tej reakcji? *U:* Był katalizatorem.

Wniosek: Hydroliza aspiryny (estru) i dojście do stanu równowagi reakcji wymaga niezerowej szybkości reakcji, tj. odpowiedniej temperatury i katalizatora.

N: Makroskopowa szybkość reakcji w stałej temperaturze osiąga po pewnym czasie wartość zerową. Czas ten zależy od szybkości reakcji, a wysoka temperatura i katalizatory skracają go. Mamy wówczas stan równowagi. W stanie tym wszystkie parametry układu mają ustalone wartości zwane **wartościami równowagowymi**. **Katalizator nie wpływa na równowagę**, tylko pozwala ją szybciej osiągnąć.

Definicje:

1. Układ jest izolowany, jeżeli nie wymienia z otoczeniem masy (substancji) ani energii.
2. Układ homogeniczny składa się z jednej fazy i może to być pojedyncza substancja, mieszanina gazów lub roztwór

Uwaga!: Pojęcie fazy powinno być uczniom znane lub trzeba je zdefiniować. Wiąże się z tym pojęciem określenie **parametry intensywne**.

Zasada przyrody: Jeżeli reakcja chemiczna (lub dowolny proces molekularny) będzie w **układzie izolowanym**, to po jakimś czasie ustali się stan równowagi, w którym wszystkie parametry układu osiągną stałe wartości.

Jeżeli układ jest homogeniczny, to równowaga dotyczy jego każdego makroskopowego fragmentu. Oznacza to, że **stan równowagi** takiego układu można opisać podając tylko wartości parametrów niezależnych od wielkości układu, tzw. *parametrów intensywnych*. W szczególności są to temperatura (*T*), ciśnienie (*p*) i stężenia molowe wszystkich składników układu. Różne stany równowagi to różne zestawy wartości tych parametrów.

Każda reakcja w układzie izolowanym może być traktowana jako odwracalna, a to oznacza, że w stanie równowagi muszą występować wszystkie reagenty, chociaż ilości (stężenia) niektórych mogą być bardzo małe.

Problem: Jeżeli w danej chwili wszystkie parametry poszczególnych części naszego ciała mają ustalone wartości, czy oznacza to, że jako organizm jesteśmy w stanie równowagi?

Dyskusja... nie dłuższa niż 5 minut! Nauczyciel koryguje wypowiedzi i wyjaśnia: NIE! Chociaż parametry organizmu mogą być w danej chwili stałe, organizm nasz utrzymuje stałą temperaturę, ale ciągle oddaje energię do otoczenia, wymienia substancje z otoczeniem, reakcje utleniania będą w jednym kierunku, etc. Stan taki nazywamy **stanem stacjonarnym**. Układ w równowadze *musi być układem izolowanym!* Ale... W odniesieniu do jednostkowych procesów w poszczególnych częściach organizmu możemy mówić o równowagach i do ich opisu stosować dobrze poznane przez naukę prawa dotyczące równowag. Możemy wpływać na stan tych równowag, a to może być kwestią życia bądź śmierci.

Uwaga: Tekst ćwiczeń uczniowie otrzymują jako załącznik (załącznik I, s. 44).

II. Prawo równowagi (prawo działania mas)

N: Jeżeli w układzie homogenicznym zachodzi reakcja odwracalna przedstawiona umownym zapisem:

$a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$
 to w **stanie równowagi** stężenia molowe wszystkich reagentów spełniają zależność, która wynika z równania reakcji.

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

K jest dla reakcji w stałej temperaturze wielkością stałą (liczbą) i nazywa się **stałą równowagi reakcji**. Zależność ta została odkryta doświadczalnie i nazwana **prawem działania mas** (tzw. „masy aktywne”, to w dawnej terminologii stężenia). Prawo to jest wnioskiem z praw termodynamiki dla układów w stanie równowagi i ma ogólniejsze odniesienia, także do procesów fizycznych. Traktujcie je jako **prawo przyrody**. Ponieważ jego nazwa nie nasuwa żadnych

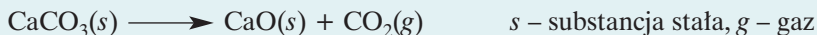
skojarzeń, nazwiemy je **PRAWEM RÓWNOWAGI**.

Funkcja stężeń równowagowych substratów i produktów, której postać wynika z równania reakcji, ma dla danej reakcji, w określonej temperaturze, wartość stałą. Liczba ta to stała równowagi. W warunkach niezbyt wielkich ciśnień **stała równowagi zależy wyłącznie od temperatury. Wartości stałych równowag uzyskujemy z pomiarów**, np. stężeń równowagowych lub związanych z nimi innych wielkości. Na podstawie wartości liczbowej tej stałej możemy stwierdzić, czy w stanie równowagi reakcji przeważają substraty ($K \ll 1$), produkty ($K \gg 1$), czy też ilości substratów i produktów są porównywalne ($K \sim 1$) (załącznik II).

Załącznik I

Ćwiczenia: „Odwracalność procesów chemicznych i fizycznych”.

- Jeżeli ogrzewamy w otwartym tyglu węglan wapnia, to reakcja zachodzi do końca i otrzymujemy tlenek wapnia i dwutlenek węgla.



Tlenek wapnia przechowywany w otwartym pojemniku, w temperaturze otoczenia przekształci się całkowicie w węglan wapnia, tzn. zachodzi reakcja odwrotna. Obie reakcje są jednak nieodwracalne. Jakie warunki powinny być spełnione, aby reakcja była odwracalna, tj. osiągnęła stan równowagi?

Zapisać wniosek:

- Jeżeli do szklanki z lodem dolejemy wody i będziemy kontrolowali temperaturę mieszaniny, to po pewnym czasie ustali się ona na wartości 0°C .

– Czy oznacza to, że ustalił się stan równowagi dla procesu topnienia? (co dzieje się z ilościami obu faz?)

.....

– Jakie warunki powinny być zapewnione, aby stan równowagi został osiągnięty?

.....

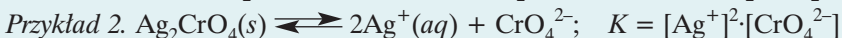
.....

Wniosek: Do utrzymania stanu równowagi nie wystarczy, aby układ był zamknięty. Nie może on też wymieniać energii z otoczeniem.

Załącznik II, cd.

Równowagi w układach heterogenicznych

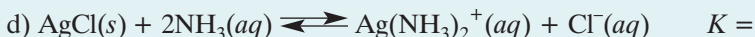
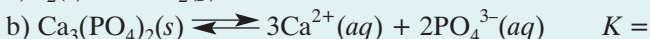
N: Jeżeli któryś składnik układu równowagowego jest ciałem stałym lub czystą cieczą, to stężenie molowe tej substancji jest wielkością stałą, charakterystyczną dla tej substancji. W wyrażeniu na stałą równowagi substancje takie pomija się (w miejscu stężenia tej substancji jest liczba 1). Dlaczego można tak postąpić?



$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \quad (T = 298 \text{ K})$$

N: W tym przypadku zmiana stężenia wody spowodowana rozpadem na jony jest niemierzalnie mała. Dla równowag w rozcieńczonych roztworach wodnych, w których reagentem jest woda przyjmuje się, że zmiana jej stężenia jest znikoma i stężenie molowe wody przyjmuje się za stałe.

4. Zapisz wyrażenie na stałą równowagi następujących procesów w układach heterogenicznych.



5. Zapisz równania następujących reakcji z najmniejszymi całkowitymi współczynnikami stechiometrycznymi. Zaznacz stany reagentów. Zapisz wyrażenia na prawo równowagi.

a) Gazowy cząsteczkowy wodór rozpada się na atomy.

b) Gazowy azot i gazowy tlen łączą się w gazowy tlenek diazotu.

c) Jony wapnia i jony fosforanowe(V) w roztworze łączą się tworząc stały fosforan(V) wapnia.

d) Stały tlenek żelaza(III) reaguje z gazowym wodorem tworząc stałe żelazo i parę wodną.

e) Stały chlorek ołowiu(II) rozpuszcza się w wodzie.

f) Stały węgiel amonu rozkłada się na gazy: amoniak, ditlenek węgla i wodę.

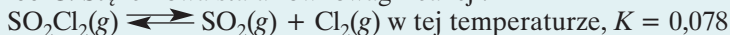
Co to jest iloraz reakcji Q ?

Jeżeli na podstawie stężeń, które nie odpowiadają stanowi równowagi obliczymy dla reakcji w stałej temperaturze wartość funkcji wynikającej z prawa równowagi, to nie jest ona równa K . Wartość ta nosi nazwę ilorazu reakcji (Q) i nie jest dla niej wielkością stałą. Wartość Q w danym momencie informuje nas o tym, w którą stronę biegnie reakcja, o ile znamy wartość jej stałej równowagi. Ponieważ układ dąży do stanu równowagi, to wartość Q zbliża się do K .

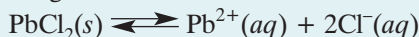
Jeśli $Q < K$, to reakcja biegnie w prawo (wyjaśnij dlaczego). Jeśli $Q > K$, to reakcja biegnie w lewo. Gdy $Q = K$, to reakcja jest w stanie równowagi.

Załącznik II, cd.

6. 1. W naczyniu o pojemności 5 dm³ umieszczono 0,035 mola SO₂, 0,500 mola SO₂Cl₂ i 0,080 mola Cl₂. Zawartość umieszczono w termostacie o temperaturze 100°C. Stężeniowa stała równowagi reakcji:



- Oblicz początkowe stężenia molowe reagentów.
 - Zapisz wyrażenie na Q tej reakcji i oblicz wartość Q dla stężeń początkowych.
 - Porównaj wartość Q z wartością K i określ, w którą stronę będzie przebiegała reakcja.
2. Chlorek ołowiu(II) jest solą trudno rozpuszczalną. W roztworze nasyconym tej soli ustala się równowaga:



Stała równowagi dla tego procesu (tzw. *iloczyn rozpuszczalności*) w temperaturze 25°C, $K = 2 \cdot 10^{-5}$.

Zmieszano jednakowe objętości roztworów 0,02 mol·dm⁻³ Pb(NO₃)₂ i 0,02 mol·dm⁻³ NaCl. Czy ustali się stan równowagi ww. procesu, tj. czy wytrąci się osad PbCl₂?

- Oblicz stężenia jonów Pb²⁺ i Cl⁻ po zmieszaniu roztworów.
 - Zapisz wyrażenie na Q (w tym wypadku nazywa się on iloczynem jonowym), oblicz jego wartość i porównaj z K .
 - Zapisz wnioski.
-
-

III. Sterowanie przebiegiem reakcji i reguła przekory

N: Dynamiczny charakter równowagi reakcji chemicznej sprawia, że zmienia się ona już pod wpływem niewielkiego bodźca. Równowaga dynamiczna jest plastyczna i można ją kształtować. Analogią z mechaniki może być zachowanie masywnego pojazdu. Jeśli samochód lub samolot są w ruchu, to niewielka zmiana w położeniu kierownicy czy sterów zmienia znacząco jego tor. W przypadku statycznym, taka zmiana pozostałaby bez reakcji. Możemy świadomie zaburzać równowagę w taki sposób, aby proces zachodził ciągle i to w jednym pożądanym kierunku. Wówczas, nawet gdy wartość stałej równowagi dla produktu nie jest korzystna, możemy uzyskać znaczny stopień przekształcenia substratów. Musimy zmieniać parametry układu w taki sposób, aby zmierzał on do nowego stanu równowagi poprzez reakcję w wybranym kierunku.

W stałej temperaturze (K ma wówczas określoną wartość) równowagi można prze-

suwać **zmieniając stężenia reagentów. Kierunek reakcji prowadzącej do nowego stanu równowagi, lub brak reakcji układu, wynika z postaci prawa równowagi.** Jeżeli zwiększymy (zmniejszymy) tylko stężenia substratów (mianownik ułamka), to w nowym stanie równowagi muszą wzrosnąć (zmaleć) stężenia produktów i reakcja będzie w prawo (w lewo). Może to dotyczyć jednego lub więcej substratów. Analogicznie jest ze zmianą stężeń produktów. Można to zrealizować dodając do układu lub usuwając z niego (na różne sposoby) odpowiednie substancje. Zmieniając **ilość** jednego z reagentów musimy przeanalizować, jak wpłynie to na jego **stężenie**, oraz stężenia pozostałych reagentów. Zmiana ilości stałej substancji nie wpłynie na równowagę, o ile nie usuniemy jej całkowicie.

W układach gazowych stężenia zmieniają się, gdy zmienia się objętość lub ciśnienie w układzie.

Pytanie: Kiedy zmiana ciśnienia nie wpłynie na stan równowagi reakcji?

U: Jeśli wśród reagentów nie występują substancje gazowe.

N: Nie tylko wtedy. Jeśli w wyniku reakcji nie zmienia się liczba moli gazów, wówczas zmiana ciśnienia prowadzi do innych stężeń równowagowych bez naruszenia samej równowagi.

Zadanie domowe dla chętnych:

Wykażcie, że dla reakcji syntezy tlenku azotu z pierwiastków zmiana ciśnienia nie narusza równowagi.

Reguła przekory

Inny sposób naruszenia równowagi polega na **zmianie wartości stałej równowagi, co można osiągnąć zmieniając temperaturę**. Rodzaj zależności temperatury K zależy od rodzaju efektu cieplnego reakcji. Dla reakcji egzotermicznych ($\Delta H < 0$) stała równowagi maleje ze wzrostem temperatury, zaś dla reakcji endotermicznych ($\Delta H > 0$) zwiększa się. W nowej temperaturze stężenia równowagowe produktów zmieniają się w odpowiedni sposób. Ten rodzaj zależności wynika z praw termodynamiki, a tych poznawać nie będziemy.

Prostszym sposobem określania wpływu zmiany parametrów na stan równowagi jest posługiwanie się empiryczną regułą, zwaną **regułą Le Chateliera lub regułą przekory**.

Jej treść można sformułować następująco: **Jeżeli zmienimy któryś z parametrów intensywnych równowagi (T , p , stężenie lub liczbę reagentów), to w układzie zachodzi reakcja, która prowadzi do redukcji tej zmiany.**

Komentarz: Nowy stan równowagi, do którego zmierza układ po zmianie parametrów, może być osiągnięty, gdy prowadząca do niego reakcja powodowałaby efekt przeciwny do wprowadzonej zmiany. W tym sensie odpowiedź układu na zmianę jest przekorna. Nie oznacza to, że pierwotna wartość parametrów zostanie przywrócona!

Reguła ta jest użyteczna, gdy zmiana dotyczy jednego z parametrów lub stężeń samych substratów lub samych produktów. Gdy zmiany dotyczą kilku parametrów równocześnie, odpowiedź na to, w którą stronę (substratów czy produktów) przesunie się równowaga,

można uzyskać tylko na podstawie prawa równowagi, które ma charakter ilościowy.

Regułę przekory można rozbić na kilka uszczegółowionych twierdzeń dotyczących wpływu na równowagę zmiany jednego parametru.

1. Jeżeli zwiększymy (zmniejszymy) stężenie któregoś z reagentów, to równowaga przesunie się w kierunku jego przekształcenia (odtworzenia).
2. Jeżeli zwiększymy (obniżymy) ciśnienie w układzie gazowym, to równowaga przesunie się w kierunku zmniejszenia (zwiększenia) liczby moli gazów. Jeżeli liczba moli gazowych substratów i produktów jest jednakowa, to zmiana ciśnienia nie narusza równowagi.
3. Zmiana objętości układu gazowego jest równoważna zmianie ciśnienia (parametr intensywny) zgodnie z równaniem $pV = \text{constans}$. Patrz punkt 2.
4. Jeżeli podwyższymy temperaturę, co jest równoważne dostarczeniu ciepła, to zajdzie reakcja z pobraniem ciepła (endotermiczna). Obniżenie temperatury przesunie równowagę w stronę procesu egzotermicznego. W obu sytuacjach zmienia się wartość stałej równowagi.

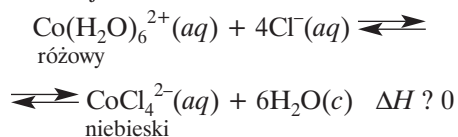
Reguła Le Chateliera umożliwia proste odtworzenie zależności temperatury stałej równowagi. Ze wzrostem temperatury K rośnie dla reakcji endotermicznej (przesunięcie równowagi w prawo) i maleje dla reakcji egzotermicznej (równowaga przesuwana się w lewo).

Badanie przesuwania równowag zaczniemy, jak Le Chatelier, od doświadczeń.

Doświadczenie 1. (przeprowadzane jako pokaz lub ćwiczenia uczniowskie)

Cel doświadczenia: Sprawdzić, jak na równowagę reakcji w roztworze wpływa zmiana stężenia i temperatury.

Reakcja:



Zapisz wyrażenie na stałą równowagi tej reakcji. Jak potraktujesz stężenie wody?

Odczynniki i sprzęt: 0,2 mol·dm⁻³ roztwór CoCl₂, stężony kwas solny, tryskawka z wodą destylowaną, zlewka z gorącą wodą (ok. 90°C), zlewka z mieszaniną wody i lodu, statyw do probówek z 3 probówkami;

Wykonanie:

1. W trzech probówkach umieścić po ok. 3 cm³ roztworu chlorku kobaltu(II).
2. Do pierwszej probówki dodaj dwukrotną objętość stężonego roztworu HCl. Zanotuj zmianę barwy. Następnie rozcieńcz zawartość wodą destylowaną. Co zaobserwowałeś? W którym kierunku przesuwają się równowaga?
3. Drugą probówkę zanurz na kilka minut do gorącej wody. Zanotuj zmianę barwy. Następnie ochłodź jej zawartość w zlewce z lodem. Co zaobserwowałeś?
4. Probówka trzecia służy jako próbka kontrolna.

Dyskusja i wnioski:

Uwagi: Doświadczenie pozwala obserwować zmiany stanu równowagi reakcji pod wpływem zmiany stężenia (zwiększanie stężenia substratu i rozcieńczanie) oraz temperatury. Stężenie wody należy przyjąć za stałe. Analizę przypadku rozcieńczania powinien przeprowadzić nauczyciel! Uczniowie samodzielnie określają znak entalpii reakcji.

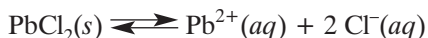
Doświadczenie 2. (badanie wpływu wspólnego jonu na równowagę jonową w roztworze)

Pokaz lub doświadczenia uczniowskie

Cel doświadczenia: Planowanie działań mających na celu sterowanie procesem rozpuszczania chlorku ołowiu(II).

Odczynniki i sprzęt: Nasycone roztwory PbCl₂ w temp. pokojowej i na gorąco, roztwory nasycone Pb(NO₃)₂ i NH₄Cl, probówki, 2 wkraplacze, łąpa do probówek, zlewka z zimną wodą, palnik.

W roztworze nasyconym chlorku ołowiu(II) ustala się równowaga:



$$\Delta H > 0$$

Planowanie i wykonanie:

N: W jaki sposób można obniżyć rozpuszczalność chlorku ołowiu(II) (przesunąć równowagę w lewo)?

U: Zwiększyć stężenie jonów Pb²⁺, Cl⁻, obniżyć temperaturę.

N: Stężenie jonu można zwiększyć dodając innej substancji zawierającej ten sam jon.

1. Do 2 probówek z roztworem nasyconym (bez osadu) PbCl₂ w temp. pokojowej dodajcie wkraplaczem – do jednej roztwór Pb(NO₃)₂, a do drugiej roztwór NH₄Cl. Czy uzyskaliście przewidywany efekt?

2. Gorący nasycony roztwór (bez osadu) zanurczcie w zlewce z zimną wodą. Czy przewidywany efekt został osiągnięty?

N: W jaki sposób można przesunąć równowagę tego procesu w prawo?

U: Podwyższyć temperaturę, obniżyć stężenia jonów chlorkowych i ołowiu(II).

N: Ogrzejcie nasycony roztwór PbCl₂ z osadem. Czy przypuszczenie potwierdziło się?

Problem: Jeśli do roztworu nasyconego PbCl₂ w stałej temperaturze dodamy dodatkową ilość tej soli, to czy wpłynie to na stan równowagi procesu rozpuszczania?

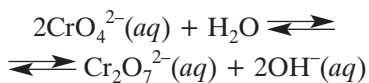
Doświadczenie 3. (badanie wpływu na równowagę w układzie substancji trzecich, załącznik III)

Komentarz N: Jeżeli do układu w stanie równowagi chemicznej dodamy innej substancji, która reaguje z którymś z substratów lub produktów, to powoduje to obniżenie, nieraz drastyczne, stężenia tego reagenta i przesunięcie równowagi. W tym samym układzie ustalają się nowe stany równowag. Równowagi takie są ze sobą **sprzężone**.

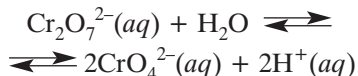
Cel doświadczenia: Zbadanie wpływu pH na równowagę chemiczną.

Odczynniki i sprzęt: 2 probówki z roztworem K₂CrO₄, 2 probówki z roztworem K₂Cr₂O₇, 2 mol·dm⁻³ roztwór NaOH, 2 mol·dm⁻³ roztwór H₂SO₄, dwa wkraplacze.

N: W żółtym roztworze chromianu(VI) potasu ustala się równowaga:



W roztworze pomarańczowym dichromianu(VI) potasu ustala się równowaga:



W obu równowagach przeważają substraty i barwa roztworów jest właściwa odpowiednim jonom. Aby przesunąć równowagi znacząco w prawo możemy, zamiast zwiększać stężenia substratów, obniżyć stężenia produktów, dodając do roztworów substancji, które przereagują z jednym z produktów.

Zaproponujcie takie substancje dla obu równowag.

Dyskusja i wykonanie doświadczenia.

Uwaga: Jeden rozwór pomarańczowy i jeden żółty zachowajcie jako próbki kontrolne.

1. Do jednego z dwóch żółtych roztworów dodajcie kilka kropli roztworu kwasu. O czy świadczy zmiana barwy? Wyjaśnij przyczynę przesunięcia równowagi.
2. Do jednego z pomarańczowych roztworów dodajcie kilka kropli roztworu zasady. O czym świadczy zmiana barwy? Wyjaśnij przyczynę przesunięcia równowagi.

Komentarz: *Wiele równowag chemicznych w naszym organizmie ulega sprzężaniu z kwasami i z zasadami. pH naszych płynów ustrojowych musi być stabilne. Za niskie pH (kwasica) lub za wysokie (zasadowica) może powodować śmierć.*

IV. Podsumowanie:

- Niektóre reakcje chemiczne są *odwracalne*, tzn. nie tylko substraty przekształcają się w produkty, ale w tym samym czasie część produktów przekształca się z powrotem w substraty. Kiedy układ odwracalny osiąga stan, w którym szybkości reakcji w obydwu kierunkach zrównują się, to jest to **równowaga dynamiczna**. W stanie tym temperatura, ciśnienie i stężenia reagentów są stałe.

W stanie równowagi obecne są wszystkie reagenty, co nie oznacza, że ich stężenia są równe. Równowaga ustala się w układach izolowanych i wówczas każda reakcja może być traktowana jako odwracalna.

- W stanie równowagi stężenia reagentów gazowych oraz w roztworach spełniają zależność, której postać wynika z równania reakcji. Zależność ta nosi nazwę **prawa działania mas (prawa równowagi)**.

Wartość tej funkcji stężeń równowagowych jest dla danej reakcji zależna tylko od temperatury i nazywa się **stałą równowagi (K)**. Substancje stałe i czyste chemicznie ciecze mają w stałej temperaturze określone stężenie i te wartości nie występują w prawie równowagi. Liczbowa wartość stałej równowagi informuje jakie są relacje pomiędzy stężeniami substratów i produktów. Duża wartość *K* świadczy o tym, że w mieszaninie równowagowej dominują produkty. *K* jest rosnącą funkcją temperatury dla reakcji endotermicznych i malejącą dla reakcji egzotermicznych. Prawo równowagi stosuje się również do procesów fizycznych.

- Z dynamicznego charakteru równowagi wynika, że może być ona naruszona przez nieznaczną zmianę któregoś z jej parametrów. Układ zmierza wówczas do nowego stanu równowagi. Kierunek ewolucji i nowe wartości parametrów wynikają z prawa równowagi. Równowaga dynamiczna jest *plastyczna*, tzn., że można ją kształtować i przemieszczać w określonym kierunku poprzez ingerowanie w układ, np. przez ciągłe usuwanie produktów możemy przekształcić substraty całkowicie w produkty, nawet wtedy, gdy stała równowagi nie jest duża. Jakościowy opis kierunku przemieszczenia równowagi pozwala określić **reguła Le Chateliera (reguła przekory)**. Mówi ona, że jeśli układ w stanie równowagi zostanie poddany działaniu jakiegoś zewnętrznego bodźca, to kierunkowi przesunięcia równowagi odpowiada ten proces, który zmniejszyłby efekt tego bodźca.

Załącznik III

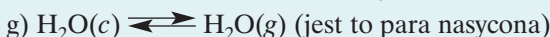
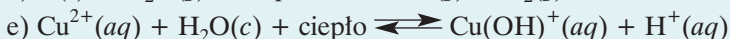
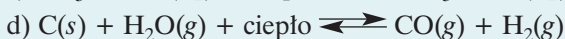
Wpływ rozcieńczania (zateżenia) mieszaniny równowagowej na stan równowagi. Jeżeli mieszaninę równowagową, dla której prawo równowagi ma postać

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

rozcieńczymy, dodając rozpuszczalnika lub gazu obojętnego

przy stałym ciśnieniu, wówczas wszystkie stężenia maleją w identyczny sposób. Ulegną przeskalanowaniu o czynnik x ($x < 1$). W stanie zaburzonym $Q = Kx^{c+d-a-b}$. Jeśli wykładnik ($c + d - a - b$) > 0 , to $Q < K$ i równowaga przesuwa się w prawo. Gdy ten sam wykładnik jest ujemny, to $Q > K$ i równowaga jest przesunięta w lewo. Dla zerowej wartości tego wykładnika $Q = K$ i równowaga zostaje zachowana przy niższych stężeniach.

1. Dla następujących równowag określ wpływ każdego z zamieszczonych w tabeli bodźców na przesunięcie równowagi, wpisując w odpowiednich rubrykach: *w lewo, w prawo, nie wpływa*.



– Które z ww. równowag przemieszczają się pod wpływem dodania kwasu/zasady?

.....

– Czy stężenie pary wodnej nasyconej w przypadku procesu (g) zmienia się gdy zmienimy tylko ciśnienie?

.....

Proces	Wzrost temperatury	Obniżenie ciśnienia	Rozcieńczenie
a			
b			
c			
d			
e			
f			
g			