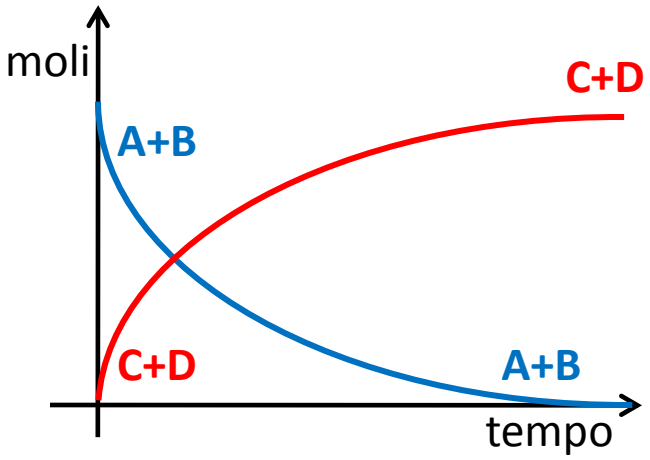
Esperienza 2: Equilibri in soluzione

Non tutte le reazioni giungono a completezza consumando tutti i reagenti. Alcune reazione raggiungono uno stato di **equilibrio chimico** in cui sono ancora presenti una parte dei reagenti, accanto ai prodotti di reazione.

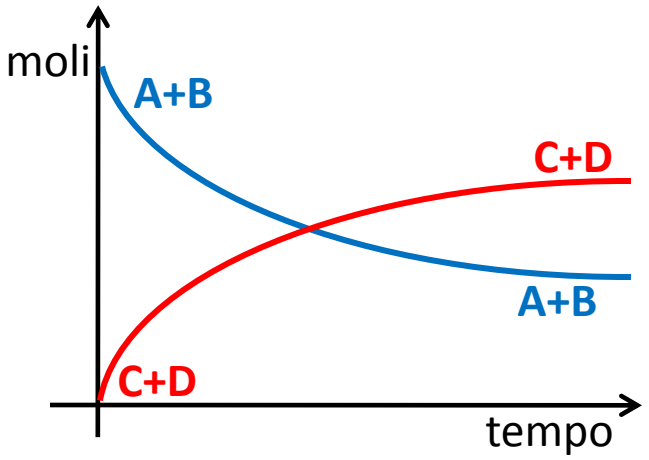
Reazione a completezza:

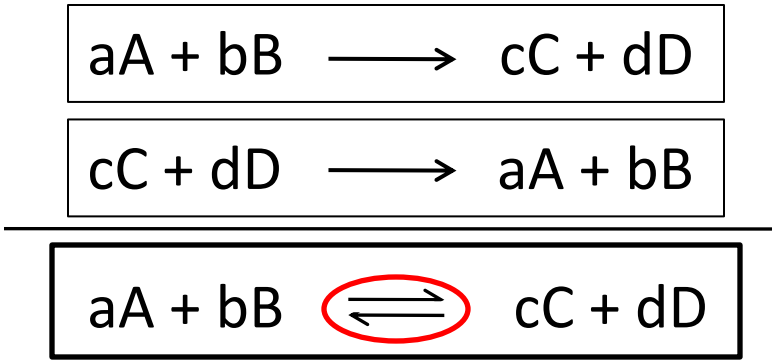
A + B ⟶ **C + D**



Reazione reversibile o all'equilibrio:

A + B ⇌ **C + D**





L'equilibrio è **dinamico**: molecole di A e B continuano a trasformarsi in molecole di C e D (**reazione diretta**), ma avviene anche la **reazione inversa**, molecole di C e D si trasformano in A e B. All'equilibrio il bilancio è netto.

All'equilibrio la velocità della reazione diretta è pari alla velocità della reazione inversa.

Le concentrazioni di reagenti e prodotti **all'equilibrio** sono individuate dalla **legge di azione di massa**:

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

a T costante

Esempio:

Vengono mescolati 250 mL di una soluzione 0.010 M di $AgNO_3$ con 250 mL di una soluzione 0.050 M di NH_3. Calcolare le concentrazioni delle varie specie **all'equilibrio**, considerando la reazione:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$$

con costante di equilibrio pari a $K = 1.7 \cdot 10^5$.

	$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons$	Ag^+	$+ 2NH_3$
i	-	0.005M	0.025M
Δ	+x	-x	-2x
eq	x	0.005-x ≈0.005	0.025-2x ≈0.025

Concentrazione iniziale di $AgNO_3$:

$$[AgNO_3]_i = \frac{[AgNO_3]_s \cdot V_s}{V_{mix}} = \frac{0.010\ M \cdot 250\ mL}{500\ mL}$$

$$= 0.005\ M = [Ag^+]_i$$

Concentrazione iniziale di NH_3:

$$[NH_3]_i = \frac{[NH_3]_s \cdot V_s}{V_{mix}} = 0.025\ M$$

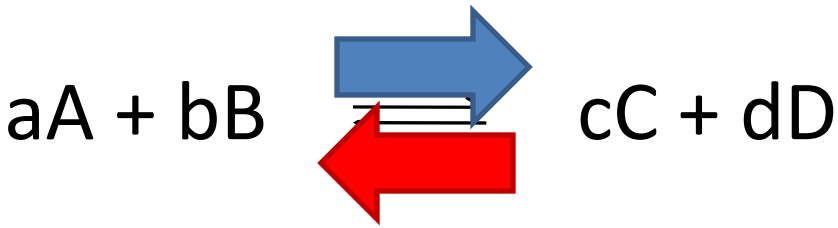
$$K = \frac{[Ag+]_{eq} \cdot [NH_3]_{eq}^2}{[\,Ag(NH_3)_2^+]_{eq}}$$

$$K = \frac{(0.005-x)\cdot(0.025-2x)^2}{x} \approx \frac{0.005 \cdot 0.025^2}{x} = 1.7 \cdot 10^5$$

$$x = 1.8 \cdot 10^{-11} = [Ag(NH_3)_2^+]_{eq}$$

Quoziente di reazione, Q: $$Q = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Da non confondere con K, che vale SOLO all'equilibrio: $$K = \frac{[C]_{eq}^{\,c} \cdot [D]_{eq}^{\,d}}{[A]_{eq}^{\,a} \cdot [B]_{eq}^{\,b}}$$



Se Q < K, la reazione procede verso destra:
la reazione diretta è più veloce e si forma una maggior quantità di prodotti rispetto a quella che viene consumata dalla reazione inversa.

Se Q > K, la reazione procede verso sinistra:
la reazione inversa è più veloce e consuma una maggior quantità di prodotti rispetto a quella che viene prodotta dalla reazione diretta.

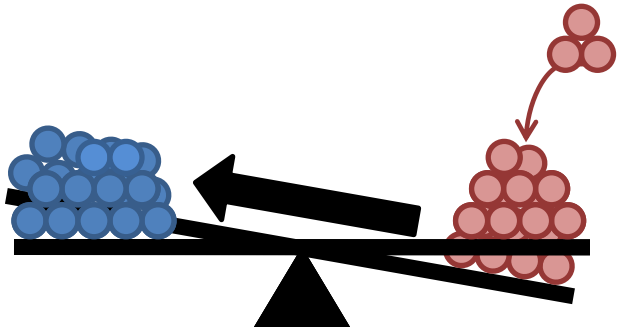
Principio di Le Châtelier

Come reagisce un equilibrio alle perturbazioni?

Principio di Le Châtelier:

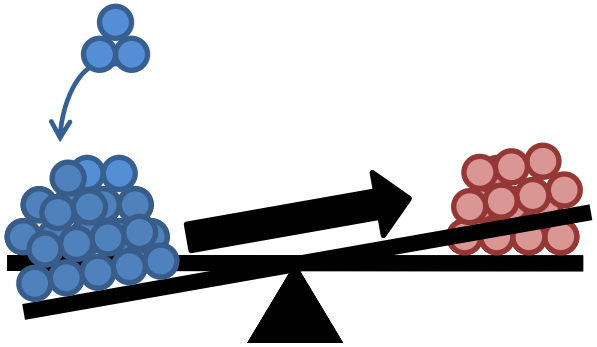
Se è applicata una perturbazione ad un sistema all'equilibrio, esso cambierà in modo da minimizzare la perturbazione.

Consideriamo una reazione all'equilibrio:



Cosa succede se aggiungo prodotti di reazione?

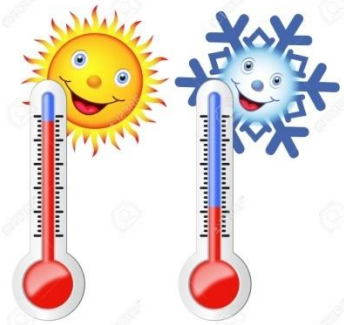
Come di comporta il sistema per riportare l'equilibrio?



E se invece aggiungo reagenti?

Come di comporta il sistema per riportare l'equilibrio?

L'equilibrio finale è sempre uguale!!

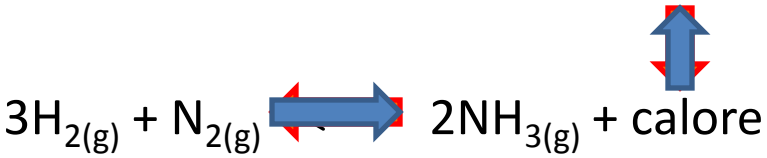


Effetto della temperatura sull'equilibrio

Per il principio di Le Châtelier: Se la temperatura del sistema viene aumentata, il sistema risponde in modo da diminuire la temperatura

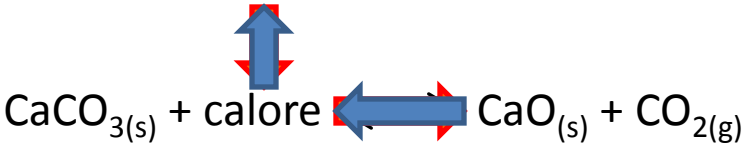
Una reazione si definisce **esotermica** quando libera calore.

La sintesi dell'ammoniaca è una reazione esotermica. In questo caso il calore può essere indicato tra i prodotti della reazione: $3H_{2(g)} + N_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$ + calore



Una reazione si definisce **endotermica** quando assorbe calore.

La decomposizione del carbonato di calcio ad alta temperatura è una reazione endotermica. Il calore può essere indicato tra i reagenti: $CaCO_{3(s)}$ + calore $\rightleftharpoons$ $CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$



Esempio:

Al sistema all'equilibrio precedente, $[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$ ($K = 1.7 \cdot 10^5$), viene aggiunto 1.00 mL di $AgNO_3$ 0.100 M. Prevedere come viene perturbato l'quilibrio e calcolare le concentrazioni di reagenti e prodotti quando si instaura nuovamente l'equilibrio.

	$[Ag(NH_3)_2]^+$	$\rightleftharpoons$	$Ag^+ + 2NH_3$
i	$1.8 \cdot 10^{-11}$M		$5.19 \cdot 10^{-3}$M 0.025M
Δ	+x		-x -2x
eq	$1.8 \cdot 10^{-11}$+x		$5.19 \cdot 10^{-3}$-x 0.025-2x

Concentrazione iniziale di $AgNO_3$:

$$[Ag^+]_i = \frac{[Ag^+]_{prec} \cdot V_{prec} + [Ag^+]_{agg} \cdot V_{agg}}{V_{prec} + V_{agg}} =$$

$$= \frac{0.005M \cdot 500mL + 0.100M \cdot 1.00mL}{500mL + 1.00mL}$$

$$= 5.19 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Esperienza: equilibri in soluzione

✓Verifica sperimentale dell'instaurarsi di alcuni equilibri in soluzione

✓Verifica della legge di azione di massa

✓Verifica del principio di Le Châtelier

- Equilibrio di idrolisi acida di un aquo-complesso di ferro
- Equilibrio di formazione del solfocianuro di ferro
- Equilibrio di formazione di un aquo-complesso di cobalto

SCRIVERE SULLA RELAZIONE QUALI EQUILIBRI STIAMO STUDIANDO, INDICANDONE L'EQUAZIONE CHIMICA BILANCIATA!!!

Prima parte: Equilibrio di idrolisi acida di $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H_3O^+_{(aq)}$$

✓ Ogni coppia: **Preparare 25 mL di soluzione 0.050 M di $Fe(NO_3)_3$** (serve anche per la seconda parte).

✓ Ogni studente:

- In una provetta, aggiungere 3.0 mL di soluzione di $Fe(NO_3)_3$ con una pipetta tarata
- Aggiungere la soluzione già pronta di HNO_3 1 M, **goccia a goccia e mescolando bene** la soluzione dopo ogni aggiunta
- Riportare sul quaderno il numero di gocce aggiunte
- Terminare le aggiunte quando il colore non cambia più

Prima parte: analisi dei risultati

- ✓ Di che colore sono le soluzioni iniziali?
- ✓ Cosa succede dopo l'aggiunta di HNO_3? Quale reazione stiamo analizzando?

Seconda parte: Equilibrio di formazione di $[Fe(SCN)]^{2+}$

- ✓ Ogni coppia: **Preparare 50 mL di soluzione 0.100 M di NH_4SCN.** Poi preparare 2 soluzioni diluite 10 volte dalle soluzioni di $Fe(NO_3)_3$ e NH_4SCN (25 mL di ciascuna soluzione).
- ✓ Ogni studente:
  - In 4 provette, aggiungere 1.0 mL di soluzione di $Fe(NO_3)_3$ con una pipetta tarata
  - A ciascuna provetta deve essere aggiunta una quantità diversa di soluzione di KSCN: **(1)** 0.5 mL, **(2)** 1 mL, **(3)** 2 mL e **(4)** 3 mL
  - La soluzione deve essere portata a volume con acqua distillata fino a raggiungere **10 mL per ciascuna provetta**. Volumi di acqua: **(1)** 8.5 mL, **(2)** 8.0 mL, **(3)** 7.0 mL e **(4)** 6.0 mL
  - **Aggiungere prima l'acqua e poi il secondo reagente, in modo che il cambio di colore sia ben visibile**
  - Per verificare l'intensità del colore, osservare le provette contro un foglio di carta bianca

Seconda parte: analisi dei risultati

- ✓ Di che colore sono le soluzioni iniziali?
- ✓ Cosa succede dopo l'aggiunta di NH_4SCN? Quale reazione stiamo analizzando?
- ✓ Che tipo di reazione è questa? Da cosa lo capiamo?
- ✓ In quale delle provette l'equilibrio è più spostato a destra? Perché?
- ✓ In quale delle provette l'equilibrio è più spostato a sinistra? Perchè?

- ✓ Calcolare la concentrazione di $[Fe(H_2O)]^{3+}$, SCN^- e $[Fe(SCN)]^{2+}$ all'inizio e all'equilibrio, per ciascuna delle provette, sapendo che la **costante di formazione** del complesso è pari a $1.7 \cdot 10^5$

Terza parte: Equilibrio di formazione di $[Co(H_2O)_6]^{2+}$

- ✓ In una provetta aggiungere 3.0 mL di una soluzione (già pronta) di $CoCl_2$ anidro 0.10 mol/L in etanolo assoluto
  $CoCl_2$ anidro = senza acqua di cristallizzazione
  etanolo assoluto = etanolo senza acqua disciolta
- ✓ Aggiungere acqua distillata goccia a goccia, fino a che il colore della soluzione non cambia. **Fare attenzione a non aggiungere troppa acqua!**
- ✓ Dividere la soluzione ottenuta in 2 parti, in 2 diverse provette
- ✓ **SOTTO CAPPA:** Aggiungere alla prima provetta $CaCl_2$ (soluzione concentrata) goccia a goccia. Cosa si osserva?
- ✓ Scaldare in un bagno di acqua la seconda provetta fino alla temperatura di 60-70°C. Cosa si osserva?
- ✓ Raffreddare la seconda provetta in un bagno a ghiaccio. Cosa si osserva?

Terza parte: analisi dei risultati

- ✓ Di che colore è la soluzione iniziale?
- ✓ Cosa succede dopo l'aggiunta di acqua? Quale reazione stiamo analizzando?
- ✓ Come cambia la reazione all'equilibrio per aggiunta di acqua?
- ✓ Cosa cambia nell'equilibrio quando si aggiunge cloruro di calcio? Perché?
- ✓ Cosa succede quando la reazione della seconda provetta viene riscaldata? Al contrario, cosa succede raffreddando la reazione?
- ✓ Si tratta di una reazione endotermica o esotermica?

Smaltimento dei rifiuti

- ✓ Riunire tutte le soluzioni contenti Fe^{3+} nella bottiglia per lo smaltimento di soluzioni di metalli pesanti

- ✓ Riunire tutte le soluzioni contenti Co^{2+} nella bottiglia per lo smaltimento di soluzioni di metalli pesanti

Relazione

Le relazioni devono essere:

CHIARE

ESAUSTIVE

CONCISE

Consegna: ENTRO 14/12

Nome Cognome **Data** **Corso di laurea**

1. **Titolo dell'esperienza**
2. **Obiettivo dell'esperienza** (5-10 righe)
3. **Principio teorico** (15-30 righe)
   Breve riassunto dei principi teorici che
   dimostrare nell'esperienza
4. **Materiale utilizzato** (effettivamente!!)
5. **Procedura**
   Breve descrizione della procedura sperimentale
   effettivamente seguit
   necessari (pesate e pr
   non i dettagli inutili ch
   (esempio: funzioname
   le **osservazioni fatte** (esempio: cambiamenti di colore):
   NON copiare la proce
6. **Calcoli e risultati**
   Riportare tutti i calcol
   quantità teoriche dei
   calcoli da eseguire per ottenere i risultati finali
7. **Risposte** alle domande presenti nella procedura e volte a migliorare la comprensione dei fenomeni
8. **Conclusioni**

RIPORTARE LE EQUAZIONI CHIMICHE DEGLI EQUILIBRI!!!

Riportare in modo chiaro i colori delle soluzioni preparate!

Spiegare tutti i cambiamenti di colore sulla base dei principi teorici studiati.