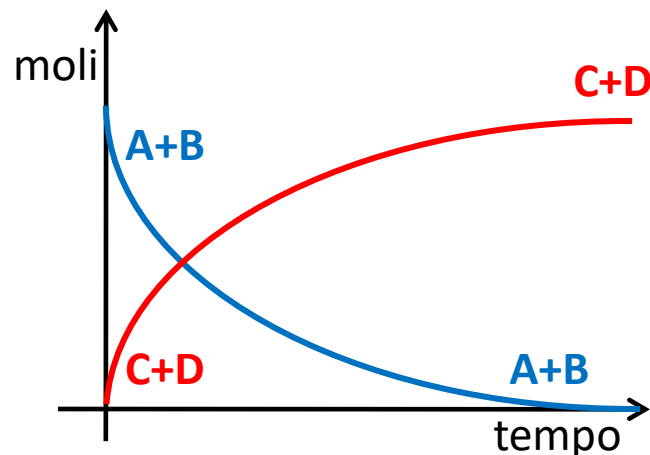


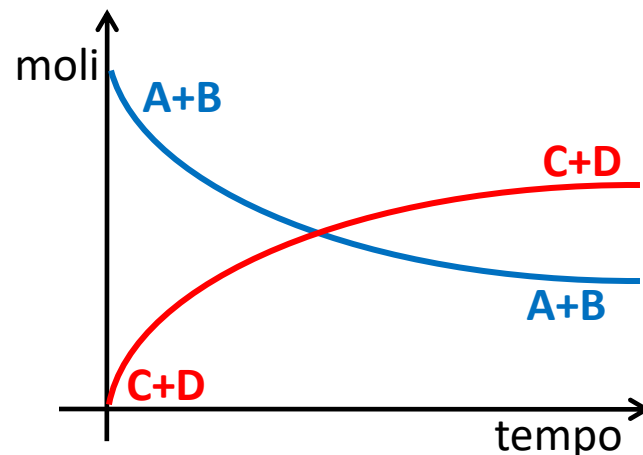
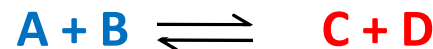
Esperienza 2: Equilibri in soluzione

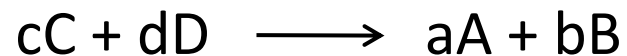
Non tutte le reazioni giungono a completezza consumando tutti i reagenti. Alcune reazioni raggiungono uno stato di **equilibrio chimico** in cui sono ancora presenti una parte dei reagenti, accanto ai prodotti di reazione.

Reazione a completezza:



Reazione reversibile o all'equilibrio:





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**:

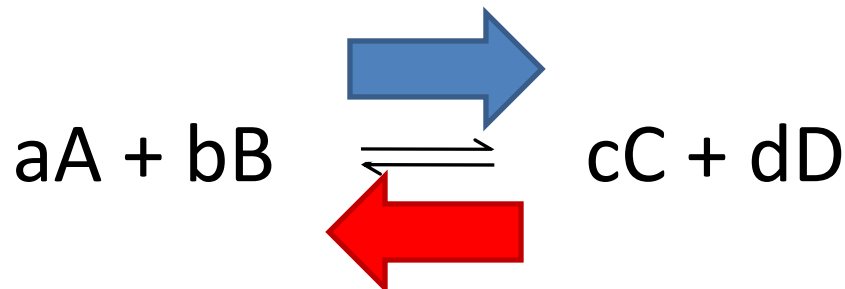
$$K = \frac{[C]_{eq}^c \cdot [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a \cdot [B]_{eq}^b}$$

a T costante

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?



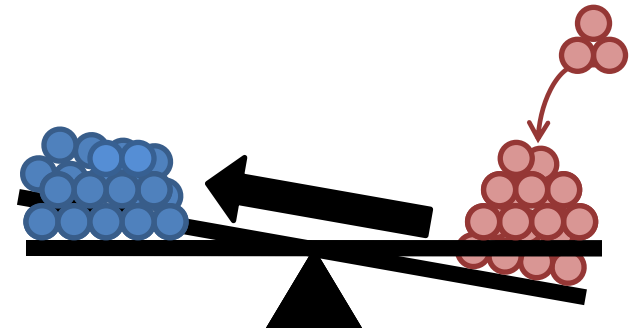
Principio di Le Châtelier:

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

Consideriamo una reazione all'equilibrio:

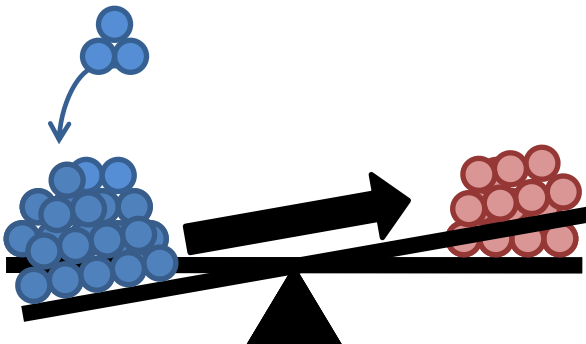
Cosa succede se aggiungo prodotti di reazione?

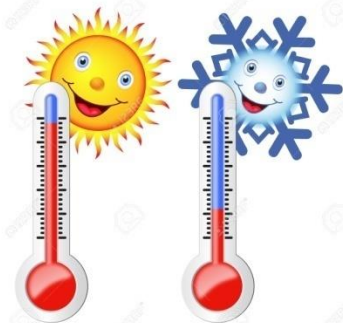
Come si comporta il sistema per riportare l'equilibrio?



E se invece aggiungo reagenti?

Come si comporta il sistema per riportare l'equilibrio?



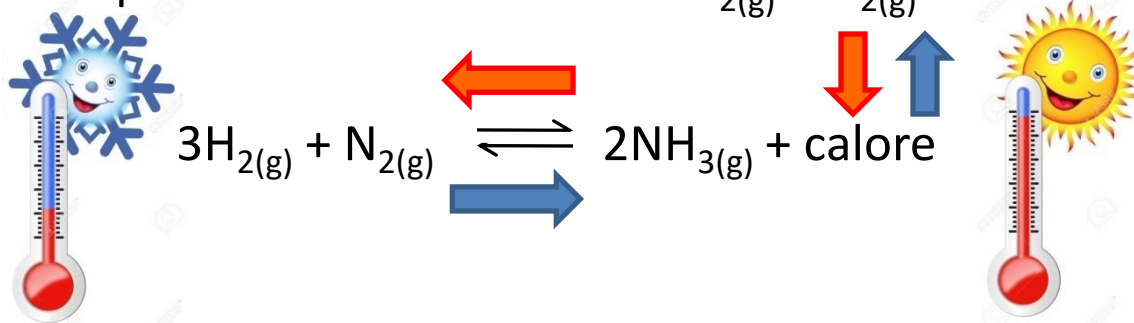


Effetto della temperatura sull'equilibrio

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

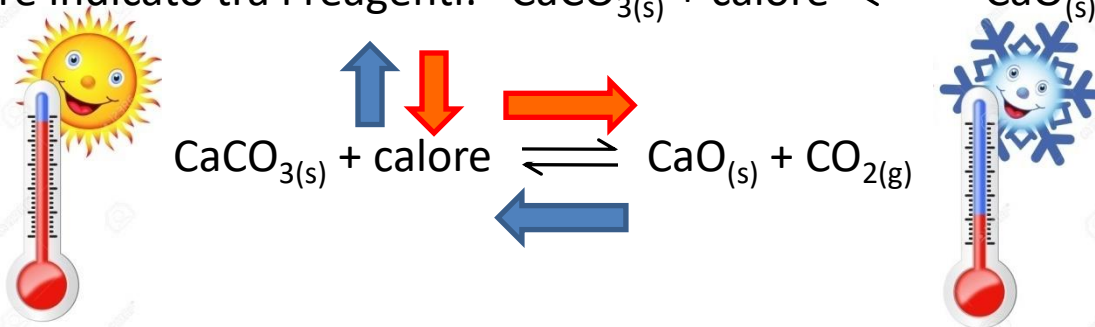
Una reazione si definisce **esotermica** quando libera calore.

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

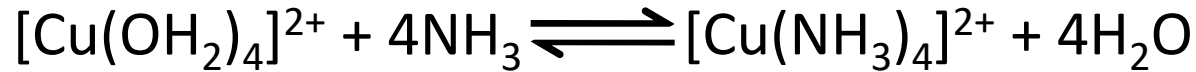


Una reazione si definisce **endotermica** quando assorbe calore.

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



Equilibri di complessazione



Aquo-complesso

Ammino-complesso

$$K = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4^{2+}]_{\text{eq}} \times [\text{NH}_3]_{\text{eq}}^4}$$

I complessi degli ioni dei metalli del blocco d sono spesso **colorati**, per questo motivo ne useremo alcuni in questa esperienza, che è divisa in 3 parti: le variazioni cromatiche permettono di seguire facilmente gli equilibri.

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 di un aquo-complesso di ferro, $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$
 - Equilibrio di formazione del tiocianato di ferro, $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$
 - Equilibrio di formazione di un aquo-complesso di cobalto

Prima parte: Equilibrio di idrolisi acida di $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

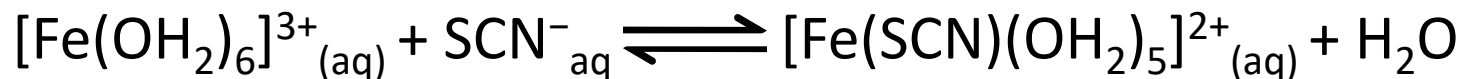


- ✓ Ogni coppia: Preparare 25.0 mL di una soluzione acquosa 0.050 M di Fe^{3+} a partire da $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
(serve anche per la seconda parte).
- ✓ Ogni studente:
 - In una provetta, aggiungere 3.0 mL della soluzione di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ con una pipetta graduata
 - Aggiungere la soluzione già pronta dell'acido forte HNO_3 1 M, **goccia a goccia e mescolando bene** dopo ogni aggiunta (notare cambio di colore)
 - Terminare le aggiunte quando il colore non cambia più
 - Annotarsi il numero di gocce aggiunte

Prima parte: analisi dei risultati

- ✓ Di che colore sono le soluzioni iniziali?
- ✓ Da che parte sposta l'equilibrio l'aggiunta di HNO_3 ?
- ✓ A quale specie o speci è dovuto il colore iniziale?
- ✓ A quale specie o speci è dovuto il colore finale?

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



Preparare 10.0 mL di soluzione 0.1 M di NH_4SCN . Sia questa soluzione che quella di Fe^{3+} andranno diluite 1:10 in matracci tarati.

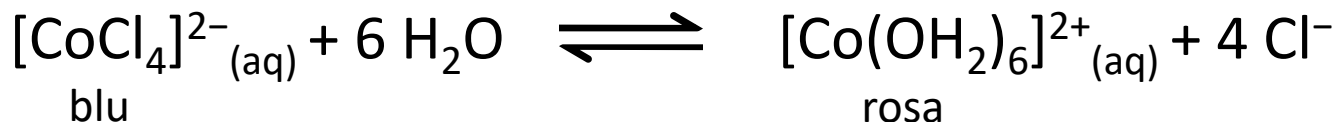
✓ Ogni studente avrà cinque provette, da numerare da 1 a 5:

- In ciascuna provetta aggiungere con una pipetta graduata 1.0 mL della soluzione 0.005 M di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
- Alle provette 2 – 5 viene aggiunta con una pipetta graduata una quantità diversa della soluzione 0.01 M di NH_4SCN : **(2)** 0.5 mL, **(3)** 1.0 mL, **(4)** 2.0 mL e **(5)** 3.0 mL
- In tutte e cinque le provette la soluzione deve essere portata a volume con acqua distillata fino a raggiungere **10 mL**. Volumi di acqua: **(1)** 9.0 mL, **(2)** 8.5 mL, **(3)** 8.0 mL, **(4)** 7.0 mL e **(5)** 6.0 mL
- **Aggiungere prima l'acqua e poi il tiocianato, 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?
- ✓ Da cosa capiamo che questa è una reazione di equilibrio?
- ✓ In quale delle provette l'equilibrio è più spostato a destra? Perché?
- ✓ In quale delle provette l'equilibrio è più spostato a sinistra? Perché?
- ✓ Scrivere la costante di dissociazione di $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$. Sapendo che essa è pari a 9.1×10^{-3} calcolate le concentrazioni delle specie presenti all'equilibrio in ciascuna delle provette?
- ✓ Sulla base dei calcoli effettuati, giustificare perché impiegando diversi volumi della soluzione di NH_4SCN si ottengono colori diversi nelle provette.

Terza parte: Equilibrio tra $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ e $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$



La reazione è piuttosto esotermica

- ✓ In una provetta aggiungere 3.0 mL di una soluzione (già pronta) di CoCl_2 anidro 0.10 M in etanolo assoluto
 CoCl_2 anidro = senza acqua di cristallizzazione
etanolo assoluto = etanolo con bassissimo contenuto di acqua
- ✓ Aggiungere acqua distillata goccia a goccia, mescolando bene dopo ogni aggiunta, 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
- ✓ Aggiungere alla prima provetta CaCl_2 solido, a piccole dosi con una spatolina e mescolando bene dopo ogni aggiunta per farlo sciogliere tutto. 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?
- ✓ Come cambia la reazione all'equilibrio per aggiunta di acqua?
- ✓ Cosa cambia nell'equilibrio quando si aggiunge CaCl_2 ? Perché?
- ✓ Cosa succede quando la reazione della seconda provetta viene riscaldata? Al contrario, cosa succede raffreddando la reazione?
- ✓ Come spiegate le variazioni di colore indotte dalla temperatura?

Smaltimento dei rifiuti

Tutte le miscele dopo reazione e tutte le soluzioni avanzate vanno raccolte nelle bottiglie per soluzioni acquose contenenti ioni di metalli.