

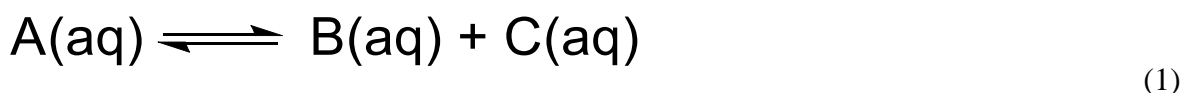
Corso di “Laboratorio di Chimica Generale”

Esperienza 3: Proprietà dei sistemi in equilibrio chimico: Il principio di Le Châtelier

Quando si lavora in laboratorio spesso si osservano dei fenomeni che sono a prima vista sorprendenti e difficili da spiegare. Ad esempio, può succedere di aggiungere un reagente ad una miscela di reazione e ottenere un precipitato. L'aggiunta di una quantità maggiore di quel reagente può portare ad una dissoluzione dello stesso precipitato. Una soluzione violetta può diventare gialla per aggiunta di un reagente. L'aggiunta di un altro reagente può far diventare quella soluzione verde e di nuovo violetta. Ovviamente ciò che si osserva è il risultato di una reazione chimica, ma come e perchè queste reazioni avvengono non è sempre del tutto ovvio.

In questa esperienza esamineremo e cercheremo di spiegare varie evidenze sperimentale simili a quelle discusse sopra. Il punto chiave dell'esperienza è capire che i sistemi chimici tendono a portarsi in uno stato di equilibrio. Se si altera l'equilibrio in una direzione o nell'altra, la reazione si sposta verso destra o verso sinistra, producendo il tipo di effetti elencati sopra. Se si capiscono i principi che governano l'equilibrio del sistema è possibile anche capire come alterare l'equilibrio, per esempio aggiungendo un reagente o scaldando, e quindi spostare la reazione verso la direzione desiderata.

Prima di discutere esempi specifici esaminiamo una situazione generale. Consideriamo la reazione:



dove A, B e C sono molecole o ioni in soluzione. Quando queste specie sono in equilibrio le loro concentrazioni sono correlate e, in particolare risulta che:

$$\frac{[B] \times [C]}{[A]} = K_c \quad (2)$$

dove K_c è una costante, chiamata costante di equilibrio della reazione. Per una data reazione ad una data temperature K_c ha un valore ben preciso. Ad esempio, supponiamo che per la reazione (1) quando sostituiamo i valori di equilibrio delle molarità di A, B, e C nell'equazione (2) otteniamo un valore di 10 per K_c . Supponiamo ora di aggiungere più specie A alla soluzione. Cosa accadrà? K_c non può cambiare. Se sostituiamo la nuova molarità di A nell'equazione (2) otterremo un valore di K_c più piccolo. Questo significa che il sistema non è più in equilibrio e deve evolvere in qualche modo per tornare all'equilibrio. Come può il sistema tornare all'equilibrio? Può farlo spostando l'equilibrio della reazione verso destra, cioè producendo più specie C e B usando l'eccesso di A. Il

sistema reagirà fino a quando le molarità di A, B, e C raggiungeranno i valori che sostituiti nell'equazione (2) daranno di nuovo 10. A quel punto il sistema sarà di nuovo all'equilibrio. Nel nuovo stato di equilibrio [B] e [C] sono più grandi di quanto erano inizialmente, e [A] è più grande di quanto era inizialmente, ma più piccola di quanto non sarebbe stata se l'equilibrio non si fosse spostato verso la destra.

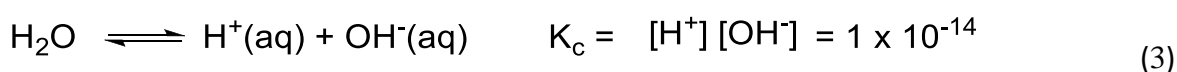
La conclusione è che si può sempre costringere l'equilibrio di una reazione a spostarsi verso destra aumentando la concentrazione di uno dei reagenti. Un aumento della concentrazione del prodotto forzerà l'equilibrio verso sinistra. In altre parole una diminuzione della concentrazione di un reagente sposta l'equilibrio verso sinistra, una diminuzione della concentrazione di prodotto sposta l'equilibrio verso destra. Se cambiamo le concentrazioni in maniera sostanziale possiamo spostare l'equilibrio enormemente. Tutto ciò è vero perchè K_c non cambia (a temperatura costante).

Un altro modo di disturbare un sistema in equilibrio è cambiare la temperatura. Quando si cambia la temperatura il valore di K_c cambia. La variazione di K_c dipende dalla variazione di entalpia ΔH . Se ΔH è positivo, maggiore di zero (reazione endotermica), K_c aumenta all'aumentare della temperatura. Se ΔH è negativo (reazione esotermica), K_c diminuisce all'aumentare della temperatura. Ritorniamo alla nostra reazione (1) tra le specie A, B, e C in cui K_c è uguale a 10. Ipotizziamo che il ΔH della reazione sia -40 kJ. Se aumentiamo la temperatura K_c diminuirà (ΔH negativo), fino al valore ipotetico 1. Questo significa che il sistema non è più in equilibrio. La sostituzione del valore iniziale di [A], [B], e [C] nell'equazione (2) ci da un valore di K_c troppo grande, 10 anzichè 1. Come può cambiare il sistema per tornare in equilibrio? Deve necessariamente spostarsi verso la sinistra aumentando la [A] e diminuendo la [B] e di [C]. Lo spostamento verso sinistra continuerà fino a che le concentrazioni di A, B e C saranno tali che sostituite nell'equazione (2) daranno un valore di K_c pari a 10.

La conclusione è che un sistema in equilibrio sposta il suo equilibrio verso sinistra quando viene riscaldato se la reazione è esotermica ($\Delta H < 0$, K_c diminuisce). Si sposterà verso destra se la reazione è endotermica ($\Delta H > 0$, K_c aumenta). Di nuovo, potendo modificare marcatamente la temperatura di un sistema possiamo spostare di molto l'equilibrio di una reazione. Una reazione endotermica che a 25°C ha un stato di equilibrio in cui esistono principalmente i reagenti, a 1000°C potrebbe avere uno stato di equilibrio in cui esistono quasi esclusivamente i prodotti.

Gli effetti delle variazioni di concentrazioni e di temperatura sui sistemi in equilibrio è chiamato Principio di Le Châtelier. Il principio dice: Se si prova a modificare un sistema in equilibrio chimico, questo reagirà in modo da controbilanciare l'effetto esterno.

Lavorando in sistemi acquosi, l'equilibrio più importante è spesso quello che coinvolge la dissociazione dell'acqua in ioni H^+ e OH^- :



In questa reazione la concentrazione dell'acqua è molto alta ed essenzialmente costante a circa 55 M e il suo valore è compreso nel valore di K_c . Il valore di K_c è molto piccolo e ciò implica che in qualunque sistema acquoso il prodotto di $[\text{H}^+]$ e $[\text{OH}^-]$ deve essere molto piccolo. In acqua pura $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7}$ M.

Sebbene il prodotto $[H^+] \times [OH^-]$ sia piccolo non significa che entrambe le concentrazioni siano necessariamente piccole. Se, per esempio, sciogliamo HCl in acqua, l'acido nella soluzione si dissocerà completamente in ioni H^+ e Cl^- ; in HCl 1M, $[H^+]$ sarà 1 e non c'è niente che il sistema rappresentato nell'equazione (3) possa fare per modificare questa concentrazione in maniera apprezzabile. Invece la reazione (3) dovrà modificarsi in modo da mantenere l'equilibrio e lo farà abbassando la $[OH^-]$ ovvero spostando l'equilibrio verso sinistra: questo farà sì che venga usato un po' di ione H^+ e che il valore di $[OH^-]$ sia quello che dovrebbe avere quando $[H^+]$ è 1 M, ossia 1×10^{-14} M. In HCl 1M $[OH^-]$ è un fattore 10 milioni più piccolo di quanto non sia in acqua pura. Questo fa sì che le proprietà di una soluzione di HCl 1 M siano piuttosto diverse rispetto a quelle di una soluzione di acqua distillata, in particolare quando sono coinvolti ioni H^+ e OH^- .

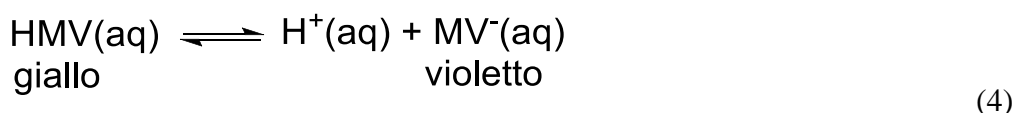
Se ad una soluzione di HCl 1M aggiungiamo una soluzione di NaOH possiamo fare delle osservazioni interessanti. Anche NaOH in soluzione acquosa è completamente dissociato, perciò in una soluzione 1M di NaOH, $[OH^-]$ è 1 M. Tuttavia, la reazione (3) non può essere in equilibrio se entrambi $[H^+]$ e $[OH^-]$ sono alti; deve avvenire una reazione per ristabilire l'equilibrio. Gli ioni OH^- aggiunti reagiscono con gli ioni H^+ per formare H_2O , diminuendo la loro concentrazione fino a che non si ritorna ad una situazione di equilibrio. Se viene aggiunta solo una piccola quantità di ioni OH^- essi verranno tutti utilizzati; $[H^+]$ resterà alta e $[OH^-]$ sarà ancora molto bassa, ma in qualche misura più alta di 10^{-14} M. Se aggiungiamo ioni OH^- fino a che il loro numero di moli è uguale al numero di moli di H^+ presente all'inizio, allora l'equilibrio della reazione (3) si sposterà verso sinistra fino a che $[H^+] = [OH^-] = 1 \times 10^{-7}$, ed entrambe le concentrazioni saranno molto basse. Un'ulteriore aggiunta di ioni OH^- farà sì che $[OH^-]$ possa raggiungere un valore di 1M. In questo caso $[H^+]$ sarà molto bassa, 1×10^{-14} M. Perciò in soluzione acquosa, a seconda dei soluti presenti, possiamo avere che $[H^+]$ e $[OH^-]$ possono andare da circa 1M a 10^{-14} M, cioè possono variare di 14 ordini di grandezza. Situazioni simili si possono verificare in altri sistemi in equilibrio in cui la concentrazione di un reagente o di un prodotto cambi significativamente per aggiunta di un particolare reagente.

In molti sistemi in equilibrio, diversi equilibri sono presenti simultaneamente. Per esempio, in soluzione acquosa la reazione (3) deve essere sempre in equilibrio, Ci possono essere in aggiunta altri equilibri tra i soluti in soluzione acquosa. Alcuni esempi sono riportati nelle reazioni 4, 5, 7, 8, 9 e 10 della parte sperimentale. In alcune di queste reazioni appaiono anche gli ioni H^+ e OH^- , in altre no. Nella reazione (4) per esempio lo ione H^+ è un prodotto. La molarità di H^+ nella reazione (4) non è determinata dall'indicatore HMV dal momento che esso è presente in quantità piccolissima. La reazione (4) avrà un equilibrio che è fissato dalla reazione (3) che come abbiamo visto dipende fortemente dalla presenza di soluti quali HCl e NaOH. In maniera simile le reazioni (8) e (9) possono essere controllate dalla reazione (3). Le reazioni (5) e (7) che non coinvolgono ioni H^+ e OH^- non dipendono dalla reazione (3) per il loro equilibrio. La reazione (10) è sensibile alla concentrazione di NH_3 e il suo equilibrio può essere fortemente spostato verso la destra dall'aggiunta di reagenti come NH_3 6M.

PARTE SPERIMENTALE **USATE SEMPRE GLI OCCHIALI DI PROTEZIONE**

In questa esperienza lavorerete con diversi sistemi in equilibrio, ciascuno dei quali è simile al sistema A, B, e C precedentemente discusso. Altereremo l'equilibrio di questi sistemi in vari modi forzandoli a spostarsi verso destra o verso sinistra cambiando concentrazioni e temperatura. Vi sarà richiesto di interpretare le vostre osservazioni sulla base dei principi spiegati.

A) Indicatori acido-base. Esiste un gruppo di sostanze, chiamate indicatori acido-base che cambiano colore in soluzione quando $[H^+]$ cambia. Un indicatore classico è il metil violetto, al quale daremo la formula HMV. In soluzione HMV si dissocia secondo l'equilibrio:



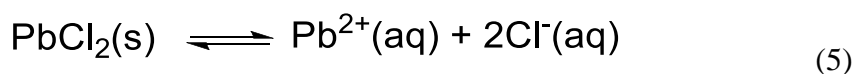
HMV ha un intenso colore giallo, mentre l'anione MV^- è violetto. Il colore dell'indicatore in soluzione dipende fortemente da $[H^+]$.

Passaggio 1. Aggiungere circa 5 mL di acqua distillata ad una provetta. Aggiungere poche gocce di indicatore metil violetto. Annotare il colore della soluzione sulla pagina dei dati.

Passaggio 2. Come potete forzare l'equilibrio a spostarsi dall'altra parte (a cambiare colore)? Scegliete un reagente che dovrebbe avere questo effetto e aggiungetelo alla soluzione, goccia a goccia, fino a che il cambiamento di colore non è completo. Se il reagente che avete scelto funziona prendete nota della sua formula sulla pagina dei dati. Se non funziona provatene un altro fino a che non trovate quello che funziona.

Passaggio 3. Gli equilibri sono reversibili. Ciò significa che la reazione può essere spostata verso destra o verso sinistra varie volte cambiando le condizioni del sistema. Come potete costringere il sistema nel passaggio 2 a tornare al suo colore originario? Scegliete un reagente che dovrebbe avere questo effetto e aggiungetelo goccia a goccia fino a che il colore non ridiventa quello iniziale. Di nuovo, se la vostra prima scelta è sbagliata provate un altro reagente. Sulla pagina dei dati scrivete la formula del reagente che ha dato il giusto risultato. Rispondete a tutte le domande della parte A prima di passare alla parte B.

B) Equilibri di solubilità: trovare il valore della K_{ps} (usare il provettone). Molte sostanze ioniche hanno una solubilità limitata in acqua. Un classico esempio è il $PbCl_2$, che si scioglie parzialmente in acqua secondo l'equilibrio



La costante di equilibrio per questa reazione è:

$$K_c = [Pb^{2+}] \times [Cl^-]^2 = K_{ps} \quad (6)$$

Il PbCl_2 non entra nell'equazione perchè è un solido e quindi ha un effetto costante sul sistema, indipendentemente dalla quantità presente. La costante di equilibrio per un equilibrio di solubilità è chiamata prodotto di solubilità, K_{ps} . Affinchè l'equilibrio della reazione (5) esista è necessario che sia presente un po' di PbCl_2 allo stato solido. Se non c'è solido non sono verificate le condizioni dell'equilibrio; l'equazione (6) non è verificata e il prodotto $[\text{Pb}^{2+}] \times [\text{Cl}^-]^2$ sarà minore del valore di K_{ps} . Se è presente il solido, anche in piccolissima concentrazione allora i valori di $[\text{Pb}^{2+}]$ e $[\text{Cl}^-]$ sono soggetti all'equazione (6).

Passaggio 1 Mettete a scaldare dell'acqua in beaker da 400 mL pieno a metà.

Passaggio 2. Ad un provetta aggiungete 5.0 mL di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0.3 M. In questa soluzione $[\text{Pb}^{2+}]$ è 0.3M. Misurate 5.0mL di HCl 0.3 M in un cilindro graduato. In questa soluzione $[\text{Cl}^-]$ è 0.3M. Aggiungete 1mL della soluzione di HCl alla soluzione di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Agitate e aspettate circa 15 secondi. Cosa succede? Descrivete il vostro risultato.

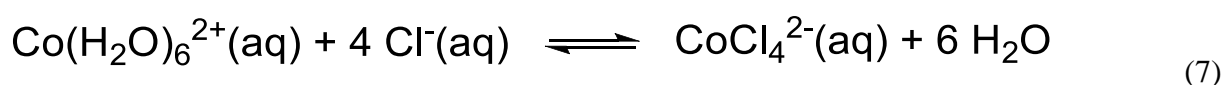
Passaggio 3. Alla soluzione di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ aggiungete HCl , 1 mL alla volta fino a che non osservate la produzione di molto solido bianco. Annotate il volume di HCl aggiunto per arrivare a quel punto.

Passaggio 4. Mettete la provetta con il precipitato di PbCl_2 nel bagno di acqua calda. Cosa succede? Descrivete il vostro risultato. Raffreddate la provetta sotto il rubinetto con acqua fredda. Cosa succede?

Passaggio 5. Lavate il cilindro graduato e misurate circa 5 mL di acqua distillata. Aggiungete l'acqua, 1mL alla volta alla provetta, agitando bene dopo ogni aggiunta. Prendete nota del volume di acqua necessario a sciogliere tutto il precipitato. Se necessario travasare tutta la soluzione in una beuta o in un beacker. Rispondete alle domande e fate i calcoli prima di procedere alla parte C.

C) Ioni complessi in soluzione. Molti ioni metallici esistono in soluzione non come semplici ioni, ma come ioni complessi in combinazione con altri ioni o molecole, chiamate leganti. Per esempio, il Co^{2+} esiste in soluzione come ione complesso rosa $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, e il Cu^{2+} come ione complesso blu $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$. In entrambi gli esempi i leganti sono le molecole d'acqua. Gli ioni complessi sono abbastanza stabili ma possono essere trasformati in altri complessi in seguito all'aggiunta di leganti che formino un complesso più stabile dell'originale. Tra i leganti più comuni ci sono OH^- , NH_3 , Cl^- .

Un interessante complesso di cobalto è il CoCl_4^{2-} che ha un colore blu. Questo ione è stabile in soluzione concentrata di Cl^- . A seconda delle concentrazioni $\text{Co}(\text{II})$ può esistere come $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ o come CoCl_4^{2-} . I principi dell'equilibrio chimico possono essere usati per prevedere quale ione sarà presente:

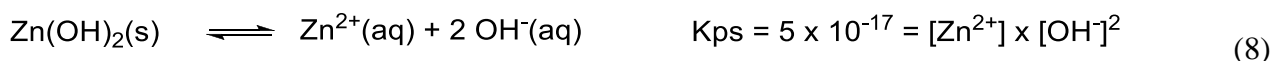


Passaggio 1. Mettete una piccola quantità (~0.1 g) di $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in una provetta. Aggiungete 2 mL di HCl 12M (**ATTENZIONE, lavorare sotto cappa!!!**) e agitate per sciogliere i cristalli. Prendete nota del colore della soluzione.

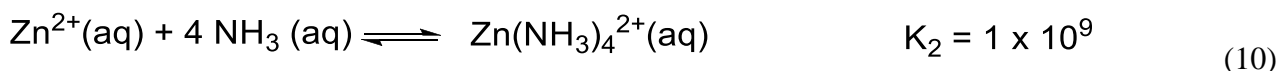
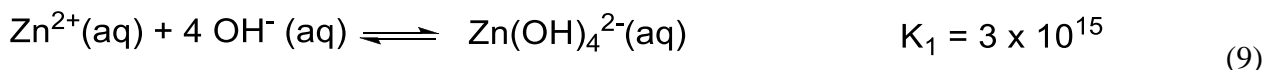
Passaggio 2. Aggiungete 1mL di acqua distillata lentamente, agitando. Prendete nota del nuovo colore.

Passaggio 3. Mettete la provetta nell'acqua calda e prendete nota delle variazioni di colore. Raffreddate sotto l'acqua del rubinetto e riportate le vostre osservazioni. Rispondete a tutte le domande prima di passare alla parte D.

D) Dissoluzione di solidi insolubili. Abbiamo visto nella parte B che possiamo portare in soluzione quantità maggiori di PbCl_2 scaldando la soluzione o aggiungendo acqua. Nella maggior parte dei casi queste procedure non funzionano perchè spesso i solidi sono più insolubili del PbCl_2 . Esistono dei metodi molto efficaci per sciogliere dei solidi insolubili che agiscono sugli equilibri. Come esempio di solido insolubile consideriamo Zn(OH)_2 .



La costante di equilibrio per la reazione (8) è molto piccola e questo ci dice che l'equilibrio della reazione non è molto spostato verso la destra, ossia che lo Zn(OH)_2 è praticamente insolubile in acqua. L'aggiunta di poche gocce di OH^{-} ad una soluzione contenente Zn^{2+} porta alla precipitazione di Zn(OH)_2 . A prima vista sembra impossibile poter sciogliere una mole di Zn(OH)_2 in una soluzione acquosa. Ma se esaminiamo l'equazione (8) dall'equazione della K_{ps} per la soluzione satura il prodotto $[\text{Zn}^{2+}] \times [\text{OH}^{-}]^2$ deve essere uguale a 5×10^{-17} . Se, in qualche modo riuscissimo ad abbassare il valore di quel prodotto sotto al valore 5×10^{-17} allora lo Zn(OH)_2 si scioglierebbe fino a che il prodotto non ritornasse ad avere il valore della K_{ps} e si ristabilisse l'equilibrio. Per abbassare il prodotto dobbiamo abbassare la concentrazione di Zn^{2+} o di OH^{-} drasticamente. Questa operazione risulta estremamente facile. Per abbassare $[\text{OH}^{-}]$ possiamo aggiungere ioni H^{+} da un acido. In questo modo costringeremmo l'equilibrio della reazione (3) ad andare verso destra, facendo in modo che $[\text{OH}^{-}]$ diventi molto piccola e costringendo lo Zn(OH)_2 a sciogliersi. Per abbassare $[\text{Zn}^{2+}]$ possiamo sfruttare il fatto che lo Zn(II) forma complessi stabili sia con lo ione OH^{-} che con NH_3 :



Ad elevate concentrazioni di ioni OH^{-} l'equilibrio della reazione (9) è fortemente spostato verso la destra, rendendo $[\text{Zn}^{2+}]$ molto bassa. La stessa cosa succede per soluzioni con un'elevata concentrazione di NH_3 . In entrambi i casi ci dobbiamo aspettare la dissoluzione dello Zn(OH)_2 .

Passaggio 1. Aggiungere a tre diverse provette circa 2 mL di $\text{Zn(NO}_3)_2$ 0.1 M. In questa soluzione $[\text{Zn}^{2+}]$ è uguale a 0.1M. A ciascuna provetta aggiungere una goccia di NaOH 6M e agitare. Annotate le vostre osservazioni.

Passaggio 2. Alla prima provetta aggiungete HCl 6M goccia a goccia e agitate dopo ogni aggiunta. Alla seconda aggiungete NaOH 6M goccia a goccia. Alla terza aggiungete NH₃ 6M goccia a goccia e prendete nota in tutti e tre i casi di cosa accade.

Passaggio 3. Ripetete i passaggi 1 e 2, questa volta utilizzando una soluzione di Mg(NO₃)₂ 0.1 M. Prendete nota delle vostre osservazioni. Rispondete alle domande della parte D.

OSSERVAZIONI, CALCOLI

- A)
1. Colore del metil violetto in acqua
 2. Reagente che causa il cambiamento di colore
 3. Reagente che ripristina il colore iniziale

Spiegare, considerando come i cambiamenti di [H⁺] sostano l'equilibrio della reazione (4) verso destra o verso sinistra, perchè i reagenti nei passaggi 2 e 3 portano ad un cambiamento di colore. Notare che entrambe le reazioni (3) e (4) devono andare all'equilibrio dopo l'aggiunta del reagente.

- B) 2. Volume Pb(NO₃)₂ 0.3 M = 5.0 mL n. mol Pb²⁺ (M × V (L)) = 1.5 × 10⁻³ mol

Osservazioni:

3. Volume HCl 0.3 M usato mL n. mol Cl⁻ aggiunti mol

4. Osservazioni: in acqua calda in acqua fredda

5. Volume di H₂O per sciogliere PbCl₂ mL

Volume totale della soluzione mL

- a. Spiegate perchè PbCl₂ non precipita immediatamente dopo l'aggiunta di HCl (Quali concentrazioni devono avere [Pb²⁺] e [Cl⁻] perchè si formi PbCl₂?)

3. Colore nella soluzione calda

Colore nella soluzione fredda

Formula del complesso di Co(II) presente in soluzione in

a. HCl 12 M

b. soluzione diluita

c. soluzione calda

d. soluzione fredda

Spiegate le variazioni di colore che avvengono quando

a. si aggiunge acqua nel passaggio 2. (Considerate come un cambiamento in $[\text{Cl}^-]$ e $[\text{H}_2\text{O}]$ spostano l'equilibrio della reazione (7)).

b) la soluzione diluita viene riscaldata (Da che parte si sposta l'equilibrio della reazione (7) quando K_c aumenta? Come l'aumento della temperatura modifica il valore della K_c ? Qual è il segno del ΔH nella reazione (7)?)

D) 1. Osservazioni sull'aggiunta di una goccia di NaOH 6M alla soluzione di $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$:

2. Effetto sulla solubilità di $\text{Zn}(\text{OH})_2$:

a. all'aggiunta di HCl

b. all'aggiunta di NaOH

c. all'aggiunta di NH₃

3. Osservazioni sull'aggiunta di una goccia di NaOH 6M alla soluzione di Mg(NO₃)₂:

Effetto sulla solubilità del Mg(OH)₂:

a. all'aggiunta di HCl

b. all'aggiunta di NaOH

c. all'aggiunta di NH₃

Spiegate le vostre osservazioni nei passaggi 1. e 2. (Qual è l'effetto dell'aumento di [H⁺], [OH⁻] e [NH₃] sulle reazioni (8), (9) e (10) rispettivamente? Qual è l'effetto sulla reazione (3)? Come tutti questi effetti influenzano la solubilità dello Zn(OH)₂?)

Nel passaggio 3 avrete osservato che Mg(OH)₂ è simile allo Zn(OH)₂ per alcuni aspetti ma diverso per altri.

a. In che modo era simile? Spiegare la somiglianza

b. In che modo era diverso? Spiegare la differenza di comportamento. (Notate che alcuni cationi formano ioni complessi e altri no.)