



Insegnamento di Chimica Generale
083424 - CCS *CHI e MAT*

 POLITECNICO DI MILANO



Equilibri Eterogenei

Prof. Attilio Citterio

Dipartimento CMIC "Giulio Natta"

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/education/general-chemistry-exercises/>

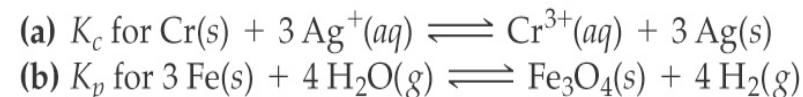
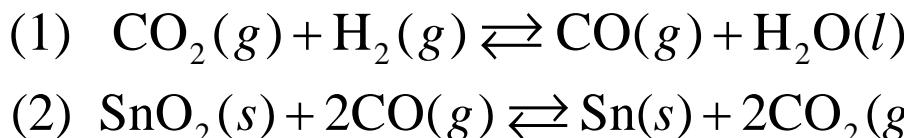
Esercizio 1

Scrivere le espressioni della K_p di equilibrio per le seguenti reazioni:

- a. $P_4(s) + 5 O_2(g) \rightleftharpoons P_4O_{10}(s)$
- b. $NH_4NO_3(s) \rightleftharpoons N_2O(g) + 2 H_2O(g)$
- c. $CO_2(g) + NaOH(s) \rightleftharpoons NaHCO_3(s)$
- d. $S_8(s) + 8 O_2(g) \rightleftharpoons 8 SO_2(g)$

Scrittura delle Espressioni delle Costanti di Equilibrio per Reazioni Eterogenee (Es. 1)

- Scrivere l'espressione della costante di equilibrio (K_c) per ognuna delle seguenti reazioni:



Risposta

Analizzare: Si hanno 2 equazioni chimiche, entrambe equilibri eterogenei, di cui si vuol scrivere le corrispondenti espressioni della K_c (concentrazioni).

Piano: Si usa la legge dell'azione di massa in termini di attività delle specie, ricordandosi che l'attività dei solidi, dei liquidi puri e dei solventi in largo eccesso hanno valori di riferimento 1 e quindi si omettono dalle espressioni di K_c .

Risoluzione: Le espressioni delle costanti di equilibrio sono, rispettivamente:

$$(1) \ K_c = \frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}$$

$$(2) \ K_c = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2}$$

Esercizio 3 - Principio di Le Châtelier - Effetto della pressione sull'equilibrio.

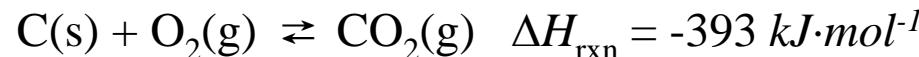
Un sistema che aumenta la pressione sposterà l'equilibrio in modo da ridurre la pressione.



Cosa succede al Cu prodotto al variare della pressione del gas?

Esercizio 2

Per l'equilibrio eterogeneo



Riempire la seguente tabella, con le espressioni aumenta, diminuisce e nessuno, rispettivamente, per indicare qual è l'effetto della variazione imposta all'equilibrio sulle concentrazioni delle specie presenti, sulla K_c e sulla direzione verso cui si sposta l'equilibrio.

Cosa succede se si	effetto su C	effetto su $[\text{O}_2]$	effetto su K_c	effetto su dir.
(a) rimuove della CO_2	nessuno	diminuisce	nessuno...	destra...
(b) aggiunge del C	nessuno	nessuno...	nessuno...	nessuno.
(c) alza la temperatura	nessuno	diminuisce	aumenta...	sinistra...
(d) aumenta la pressione sul sistema	nessuno	aumenta	nessuno...	nessuno

Analizzare un Equilibrio Eterogeneo (Es. 3)

Ognuna delle seguenti miscele viene posta in un recipiente chiuso e lasciata evolvere. Quale è raggiungerà l'equilibrio



- (a) CaCO₃ puro, (b) CaO e CO₂ a pressione superiore al valore di K_p , (c) un po' di CaCO₃ e CO₂ a pressione superiore al valore di K_p , (d) CaCO₃ e CaO?

Risposta

Analisi: Ci si chiede quali tra le combinazioni di specie sono in grado di stabilire l'equilibrio eterogeneo tra carbonato di calcio e i suoi prodotti di decomposizione.

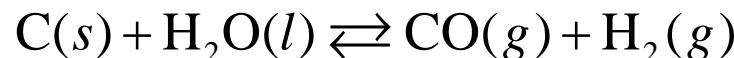
Piano: Per raggiungere l'equilibrio, tutti i reagenti e prodotti devono essere presenti. Se non presenti inizialmente, di devono formare nella reazione.

Risoluzione: l'equilibrio si instaura in tutti i casi eccetto (c) se non sono presenti quantità sufficienti di solidi. (a) CaCO₃ semplicemente decompone, formando CaO(s) e CO₂(g) finché $p(\text{CO}_2)$ non raggiunge il valore di K_p . Quindi ci deve essere abbastanza CaCO₃ per raggiungere K_p .

- (b) CO₂ continua a combinarsi con CaO finché la $p\text{CO}_2$ scende all'equilibrio.
- (c) Non c'è CaO, per cui non si instaura l'equilibrio perché $p(\text{CO}_2)$ sempre $> K_p$.
- (d) Situazione simile ad a). La presenza di CaO iniziale non fa differenza.

Calcoli su Equilibri Eterogenei (Es. 4)

A temperature vicino a 800 °C, passando del vapore sul carbon coke caldo si forma una miscela di CO e H₂:



La miscela di gas risultante è un importante combustibile industriale detto **gas d'acqua**.

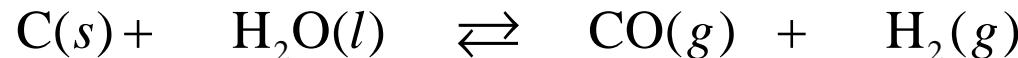
- (a) A 800 °C la costante d'equilibrio della reazione è $K_p = 14.1$. Quali sono le pressioni parziali all'equilibrio di H₂O, CO, e H₂ a tale temperatura se si parte da carbone solido e 0.100 *moli* di H₂O in un recipiente da 1.00-L?
- (b) Qual è la minima quantità di carbone richiesto per raggiungere l'equilibrio in queste condizioni?
- (c) Qual è la pressione totale nel recipiente all'equilibrio?
- (d) A 25 °C il valore di K_p per questa reazione è 1.7×10^{-21} . La reazione è esotermica o endotermica?
- (e) Per produrre la massima quantità di CO e H₂ all'equilibrio, si dovrebbe alzare o abbassare la pressione del sistema?

Calcoli su Equilibri Eterogenei: Gas d'acqua

Soluzione (a) Per determinare le pressioni parziali all'equilibrio, si usa l'equazione di stato del gas ideale, determinando prima la pressione parziale dell'acqua iniziale.

$$p_{H_2O} = \frac{n_{H_2O} RT}{V} = \frac{(0.100 \text{ mol})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(1073 \text{ K})}{1.00 \text{ L}} = 8.81 \text{ atm}$$

Si costruisce la tabella delle pressioni parziali di partenza e le relative variazioni quando si raggiunge l'equilibrio:



Iniziale		8.81 atm	0 atm	0 atm
Variazione		- x	+ x	+ x
Equilibrio		8.81 - x atm	x atm	x atm

Non compare C(s) perché il reagente, essendo solido, ha attività 1 e non compare nell'espressione della costante di equilibrio che vale:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(x) \cdot (x)}{(8.81 - x)} = 14.1$$

Calcoli su Equilibri Eterogenei: Gas d'acqua

Moltiplicando per il denominatore si ottiene un'equazione quadratica in x :

$$x^2 = (14.1)(8.81 - x) \quad \Rightarrow \quad x^2 + 14.1x - 124.22 = 0$$

Risolvendo l'equazione per x con la formula quadratica si ottiene $x = 6.14 \text{ atm}$.

Perciò, le pressioni parziali all'equilibrio sono $p_{\text{CO}} = x = 6.14 \text{ atm}$, $p_{\text{H}_2} = x = 6.14 \text{ atm}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = (8.81 - x) = 2.67 \text{ atm}$.

(b) La parte (a) indica che $x = 6.14 \text{ atm}$ di H_2O deve reagire perché il sistema raggiunga l'equilibrio. Dalla legge dei gas ideali si recuperano le moli di $\text{H}_2\text{O}(\text{eq})$.

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(6.14 \text{ atm}) \cdot (1.00 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \cdot (1073 \text{ K})} = 0.0697 \text{ mol}$$

Per cui, 0.0697 mol di H_2O e la stessa quantità di C deve reagire per raggiungere l'equilibrio e ci deve essere quindi almeno 0.0697 mol di C (0.836 g C) presenti tra i reagenti all'inizio della reazione.

(c) La pressione totale all'equilibrio è la somma delle pressioni parziali:

$$p_{\text{totale}} = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}} + p_{\text{H}_2} = 2.67 \text{ atm} + 6.14 \text{ atm} + 6.14 \text{ atm} = 14.95 \text{ atm}$$

Calcoli su Equilibri Eterogenei: Gas d'acqua

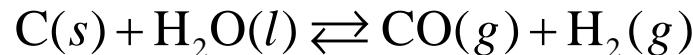
(d) In base al principio di Le Châtelier, si sa che le reazioni endotermiche mostrano un aumento nella K_p all'aumentare della temperatura. Poiché la costante di equilibrio per questa reazione aumenta con la temperatura, la reazione deve essere endotermica.

Si può verificare in base alle entalpie di formazione date nelle tabelle termodinamiche che la variazione d'entalpia della reazione è:

$$\Delta H^0 = \Delta H_f^0(\text{CO}) + \Delta H_f^0(\text{H}_2) - \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) = +131.3 \text{ kJ}$$

Il segno positivo del ΔH^0 indica che la reazione è endotermica.

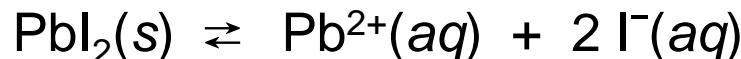
(e) In base al principio di Le Châtelier, una diminuzione di pressione porta un equilibrio gassoso a spostarsi verso il lato dell'equazione con il maggior numero di moli di gas.



In questo caso ci sono due moli di gas sul lato dei prodotti e solo uno dal lato dei reagenti. Perciò, si deve ridurre la pressione se si vuol massimizzare la resa di CO e H₂.

Esercizio 5 – Prodotto di Solubilità (K_{sp})

Si consideri dello ioduro di piombo (PbI_2) messo a contatto con l'acqua:



Calcolare il prodotto di solubilità K_{sp} se la solubilità del sale è 0.00130 M .

Soluzione.

1. Solubilità = $[Pb^{2+}] = 1.30 \times 10^{-3}\text{ M}$

$$[I^-] = 2 \times [Pb^{2+}] = 2.60 \times 10^{-3}\text{ M}$$

2. $K_{sp} = [Pb^{2+}] [I^-]^2 = [Pb^{2+}] \{2 \cdot [Pb^{2+}]\}^2 = 4 [Pb^{2+}]^3$

$$K_{sp} = 4 [Pb^{2+}]^3 = 4 (\text{solubilità})^3 = 4 (1.30 \times 10^{-3})^3 = 8.8 \times 10^{-9}$$

Esercizio 6 - Prodotto di Solubilità (K_{sp})

Dato l'equilibrio eterogeneo:



Se $[\text{Hg}_2^{2+}] = 0.010 \text{ M}$, quale concentrazione $[\text{Cl}^-]$ si richiede per iniziare la precipitazione di Hg_2Cl_2 ?

Cioè, qual è la massima concentrazione di $[\text{Cl}^-]$ che si può avere in soluzione con $\text{Hg}_2^{2+} 0.010 \text{ M}$ senza che si formi $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)$?

Soluzione

La precipitazione inizia quando il prodotto delle concentrazioni dei due ioni Hg_2^{2+} e Cl^- **supera** il valore di K_{sp} .

La $[\text{Cl}^-]$ che può esistere, quando $[\text{Hg}_2^{2+}] = 0.010 \text{ M}$, deve soddisfare:

$$[\text{Cl}^-] = \sqrt{\frac{K_{sp}}{0.010}} = 1.1 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Esercizio 7 – K_{sp} ed Equilibri Multipli

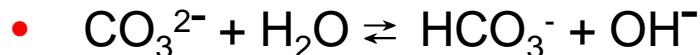
Trovare la solubilità di CaCO_3 in una soluzione mantenuta a $\text{pH} = 10.00$.

Soluzione.

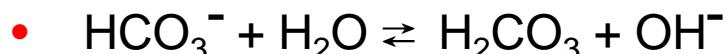
Equilibri coinvolti:



$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 4.8 \times 10^{-9} \quad (\text{eq. 1})$$



$$K_b = \frac{K_w}{K_2} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \quad (\text{eq. 2})$$



$$K'_b = \frac{K_w}{K_1} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (\text{eq. 3})$$

Bilancio di Massa: $s = [\text{Ca}^{2+}]$

$s = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$

dato che : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \times 10^{-10}$ allora $[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-4}$;

sostituendo tale valore nell'equazione (2) si ricava:

$$K_b = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.7 \times 10^{-11}} = 2.13 \times 10^{-4} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \times 1.0 \times 10^{-4} \quad \rightarrow \quad \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 2.13$$

Esercizio 7 – cont.

Analogamente sostituendo $[\text{OH}^-]$ nell'equazione (3) si ottiene:

$$K_b = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.45 \times 10^{-7}} = 2.2 \times 10^{-8} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} \times 1.0 \times 10^{-4} \quad \rightarrow \quad \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = 0.00022$$

cioè $[\text{H}_2\text{CO}_3] \ll [\text{HCO}_3^-]$

Sostituendo nel bilancio di massa:

$$s = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + \cancel{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$s = \frac{K_{sp}}{s} + 2.13 \frac{K_{sp}}{s} \quad \rightarrow \quad s^2 = 3.13 K_{sp}$$

Da cui: $s = 1.2 \times 10^{-4}$