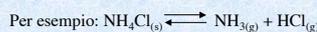


## Equilibri 2

### Equilibri eterogenei

Si definisce eterogeneo quell'equilibrio in cui i componenti sono presenti in due o più fasi.



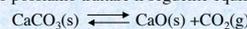
Per la legge di azione delle masse della relazione di equilibrio risulterebbe:

$$K'_p = \frac{P_{\text{NH}_3(g)} \cdot P_{\text{HCl}(g)}}{P_{\text{NH}_4\text{Cl}(s)}}$$

Ma, ricordando che le fasi solide e quelle liquide hanno una pressione di vapore costante a temperatura costante, il loro valore può essere incluso nella costante  $K'_p$ :

$$K_p = P_{\text{NH}_3(g)} \cdot P_{\text{HCl}(g)}$$

Allo stesso modo possiamo trattare il seguente equilibrio eterogeneo:



$$K_c = [\text{CO}_2] \quad \text{e} \quad K_p = P_{\text{CO}_2}$$

### Prodotto di solubilità

Nell'equilibrio eterogeneo tra una fase solida e la sua soluzione, come nel seguente esempio:



La costante di equilibrio è espressa dalla relazione:  $K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$

Ma la concentrazione di  $\text{AgCl}(s)$  si può considerare costante, quindi il termine di concentrazione  $[\text{AgCl}]$  può essere incluso nella costante  $K_{ps}$ , o **PRODOTTO DI SOLUBILITÀ**

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

A temperatura costante per ogni **soluzione satura** di un **composto ionico poco solubile** il prodotto delle concentrazioni molari degli ioni presenti in soluzione, ciascuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico, è costante.

### Coefficiente di solubilità

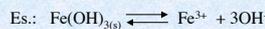
La solubilità di sali poco solubili diminuisce quando in soluzione è presente un secondo soluto con uno ione in comune.

Il prodotto di solubilità può essere calcolato a partire dal coefficiente di solubilità del sale:



Se indichiamo con **S** la solubilità di  $\text{AgCl}$ ,

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= [\text{Cl}^-] = s \\ K_{ps} &= [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s^2 \quad \Rightarrow \quad s = \sqrt{K_{ps}} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{3+}] &= s \\ [\text{OH}^-] &= 3s \quad \Rightarrow \quad K_{ps} = s(3s)^3 = 27s^4 \end{aligned}$$

### Esercizio 1

A 25°C la solubilità di  $\text{AgCl}$  è  $1.67 \cdot 10^{-5}\text{M}$ , quella di  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  è  $1.4 \cdot 10^{-2}\text{M}$ . Calcolare  $K_{ps}$  nei due casi.

- $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$   
 $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1.67 \cdot 10^{-5}\text{M}$   
 $K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 2.7 \cdot 10^{-10}\text{M}^2$
- $\text{Ag}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{SO}_4^{2-}$   
 $[\text{Ag}^+] = 2.8 \cdot 10^{-2}\text{M}$   
 $[\text{SO}_4^{2-}] = 1.4 \cdot 10^{-2}\text{M}$   
 $K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}] = 1.10 \cdot 10^{-5}\text{M}^3$

### Esercizio 2

In un recipiente del volume di 5l a  $T=680^\circ\text{C}$  si mettono a reagire 0.1 moli di  $\text{CO}$  e 0.05 moli di  $\text{H}_2\text{O}$ . La costante dell'equilibrio gassoso  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$  vale 1.9.

Calcolare le concentrazioni delle 4 specie chimiche all'equilibrio.

moli	CO	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
iniziali	0.1	0.05	0	0
Consumate/prodotte	-x	-x	x	x
equilibrio	0.1-x	0.05-x	x	x

$$K_c = \frac{x \cdot x}{(0.1-x)(0.05-x)} = 1.9$$

$$0.9x^2 - 0.285x + 0.0095 = 0$$

$$x = \frac{0.285 \pm \sqrt{0.08122 - 0.0342}}{1.8}$$

$$x_1 = 0.038$$

$$x_2 = 0.278$$

$$[\text{CO}] = (0.1 - 0.038)/5 = 1.24 \cdot 10^{-3}\text{M}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = (0.05 - 0.038)/5 = 2.4 \cdot 10^{-3}\text{M}$$

$$[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = 0.038/5 = 7.6 \cdot 10^{-3}\text{M}$$

### Esercizio 3

In un recipiente di 3l vengono immerse in fase gassosa 9 moli di H<sub>2</sub> e 9 moli di O<sub>2</sub>. L'equilibrio gassoso 2H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> ⇌ 2H<sub>2</sub>O viene raggiunto quando si sono formate 3 moli di H<sub>2</sub>O. Calcolare K<sub>c</sub>.

moli	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
iniziali	9	9	0
Consumate/prodotte	-3(2x)	-1.5(x)	+3(2x)
equilibrio	6	7.5	3

$$K_c = \frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2[O_2]} = \frac{(3/3)^2}{(6/3)^2(7.5/3)} = \frac{1}{4 \cdot 2.5} = 0.1M^{-1}$$

### Esercizio 4

La costante dell'equilibrio 2HI ⇌ H<sub>2</sub> + I<sub>2</sub> vale K<sub>c</sub>=1.56·10<sup>-2</sup> alla temperatura di 793K. In un recipiente del volume di 10 l vengono introdotte 0.5 moli di I<sub>2</sub> e 1mole di H<sub>2</sub>. Calcolare le moli delle tre specie chimiche all'equilibrio.

moli	HI	H <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
iniziali	0	1	0.5
Consumate/prodotte	+2x	-x	-x
equilibrio	2x	1-x	0.5-x

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(2x)^2}{(1-x)(0.5-x)} = 1.56 \cdot 10^{-2}$$

$$0.5 - 1.5x + x^2 = 4x^2 \cdot 1.56 \cdot 10^{-2}$$

$$0.938x^2 - 1.5x + 0.5 = 0$$

$$x = \frac{1.5 \pm \sqrt{2.25 - 1.876}}{1.876} \Rightarrow \begin{matrix} x_1 = 0.47 \\ x_2 = 1.12 \end{matrix}$$

Moli di HI = 2 · 0.47 = 0.94

Moli di H<sub>2</sub> = 1 - 0.47 = 0.53

Moli di I<sub>2</sub> = 0.5 - 0.47 = 0.03

### Esercizio 5

In un recipiente di 4.12 l contenente N<sub>2</sub> a T= 500K e P=1atm, vengono introdotte 0.5 moli di CO e 0.5 moli di N<sub>2</sub>O. Calcolare la composizione della miscela gassosa all'equilibrio sapendo che K<sub>c</sub>=1.5·10<sup>-2</sup>.



Moli iniziali di N<sub>2</sub>: n = PV/RT = 4.12/41 = 0.1 moli

moli	CO	N <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
iniziali	0.5	0.5	0	0.1
Consumate/prodotte	-x	-x	+x	+x
equilibrio	0.5-x	0.5-x	x	0.1+x

$$K_c = \frac{[CO_2][N_2]}{[CO][N_2O]} = \frac{x(x+0.1)}{(0.5-x)(0.5-x)} = 1.5 \cdot 10^{-2}$$

$$x^2 + 0.1x = 0.015(0.25 - x + x^2)$$

$$0.985x^2 + 0.115x - 0.00375 = 0$$

$$x = \frac{-0.115 \pm \sqrt{0.013 + 0.015}}{1.97}$$

$$\begin{matrix} x_1 = 0.026 \\ x_2 = -0.09 \end{matrix}$$

Moli di CO = 0.5 - 0.026 = 0.474

Moli di N<sub>2</sub>O = 0.5 - 0.026 = 0.474

Moli di CO<sub>2</sub> = 0.026

Moli di N<sub>2</sub> = 0.1 + 0.026 = 0.126

### Esercizio per casa 1

Un recipiente di 5l viene riempito con 100.3 g di una miscela di uguali volumi di cloruro di solforile (SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) e cloro gassoso (Cl<sub>2</sub>). Ad equilibrio raggiunto si misura a T=300K una P<sub>tot</sub>=5.33atm. Calcolare K<sub>c</sub>. [P.A.: S=32, O=16, Cl=35.45]



grammi di SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = x ⇒ grammi di Cl<sub>2</sub> = (100.3-x)

Sapendo che V<sub>SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></sub> = V<sub>Cl<sub>2</sub></sub> ⇒  $\frac{x}{PM_{SO_2Cl_2}} = \frac{100.3-x}{PM_{Cl_2}} \Rightarrow \frac{x}{135} = \frac{100.3-x}{70.9}$

⇒ x = 67.5g di SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
(100.3-x) = 35.5g di Cl<sub>2</sub>

Quindi possiamo calcolare le rispettive moli all'inizio:

n<sub>SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></sub> = 67.5/135 = 0.5;

n<sub>Cl<sub>2</sub></sub> = 35.5/70.9 = 0.5

Moli	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>
inizio	0.5	0	0.5
equilibrio	0.5-x	x	0.5+x

Dalla legge di stato dei gas calcoliamo le moli totali all'equilibrio:

$$n_{tot} = PV/RT = 5.33 \cdot 5 / (0.082 \cdot 300) = 1.08$$

Moli	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>
inizio	0.5	0	0.5
equilibrio	0.5-x	x	0.5+x

Quindi ci ricaviamo x:

$$(0.5-x) + x + (0.5+x) = 1.08 \Rightarrow x = 0.08$$

$$K_c = \frac{[SO_2][Cl_2]}{[SO_2Cl_2]} = \frac{0.08 \cdot 0.58}{\frac{5}{0.42} \cdot \frac{5}{5}} = 2.2 \cdot 10^{-2} M$$

### Esercizio per casa 2

Si consideri la reazione di dissociazione  $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$ . Sapendo che la costante di equilibrio della reazione inversa a  $450^\circ\text{C}$  è 50, calcolare il grado di dissociazione  $\alpha$  quando in un recipiente di 1 l vengono poste 2 moli di HI alla stessa temperatura.

Essendo  $\alpha$  la frazione di una mole che si dissocia, all'equilibrio si avrà:

moli	HI	H <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
equilibrio	2(1- $\alpha$ )	$\alpha$	$\alpha$

$$K_{dis} = \frac{\alpha \cdot \alpha}{[2(1-\alpha)]^2} = \frac{\alpha^2}{4(1-\alpha)^2} = \frac{1}{K_{as}}$$

$$\frac{\alpha^2}{4(1-\alpha)^2} = \frac{1}{50}$$

$$\alpha^2 = 0.02 \cdot 4(1-\alpha)^2 = 0.08(1-2\alpha + \alpha^2)$$

$$0.92\alpha^2 + 0.16\alpha - 0.08 = 0$$

$$\alpha = \frac{-0.16 \pm \sqrt{0.025 + 0.294}}{1.84}$$

$$\alpha_1 = -0.38$$

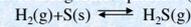
$$\alpha_2 = 0.21$$

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = \alpha = 0.21\text{M}$$

$$[\text{HI}] = 2 - 2\alpha = 1.58\text{M}$$

### Esercizio per casa 3

A  $100^\circ\text{C}$  si stabilisce il seguente equilibrio ( $K_c = 0.068$ ):



Se 0.2 moli di H<sub>2</sub> e 1 mole di S sono riscaldate a  $100^\circ\text{C}$  in un recipiente da 1l, quale sarà P<sub>H<sub>2</sub>S</sub> all'equilibrio?

moli	H <sub>2</sub>	S	H <sub>2</sub> S
iniziali	0.2	1	0
cons./prod.	-x	-x	x
equilibrio	0.2-x	1-x	x

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}_2]} = \frac{x}{0.2-x} = 0.068$$

$$x = 0.0136 - 0.068x$$

$$x = 0.0127$$

Dalla legge dei gas ci calcoliamo la pressione di H<sub>2</sub>S all'equilibrio:

$$P = nRT/V = (0.0127 \cdot 0.082 \cdot 373) / 1 = 0.388\text{atm}$$

### A.D.E. Corso di Laurea B Anno Accademico 2003-2004

- Esercitazione pratica sull'osmometria:  
Giovedì 27 Novembre 9-18
- Esercitazione pratica sulle titolazioni acido-base:  
Giovedì 11 Dicembre 9-18
- Esercitazione pratica sulla solubilità di proteine e Sali:  
Giovedì 15 Gennaio 9-18
- Seminario monografico sui tamponi biologici

Ogni modulo vale 0.2 crediti e viene svolto nell'aula esercitazioni del Dipartimento di Scienze Biochimiche / Fisiologia umana