

DIPARTIMENTO DI CHIMICA



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Equilibrio chimico e temperatura
Effetto della temperatura su un equilibrio chimico in fase gassosa

Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali
Laboratorio didattico di Chimica Generale e Inorganica
Esperienza di laboratorio



Scopo

L'esercitazione vi permetterà di verificare l'effetto della temperatura su un equilibrio chimico in fase gassosa secondo la legge di van't Hoff.

Metodo

L'equazione di van't Hoff rende conto della dipendenza della costante di equilibrio di una reazione dalla temperatura e può essere scritta come segue

$$\ln \frac{K(T_1)}{K(T_2)} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right)$$

in cui $K(T_i)$ rappresenta la costante di equilibrio alla temperatura assoluta (in gradi Kelvin) T_i , R è la costante di stato dei gas ideali (pari a) e ΔH^0 la variazione di entalpia della reazione.

Se la variazione di entalpia della reazione è $\Delta H^0 > 0$ (reazione endotermica) e $T_2 > T_1$, allora la costante di equilibrio tende ad aumentare con l'aumentare della temperatura, $K(T_2) > K(T_1)$. Se invece la variazione di entalpia della reazione è $\Delta H^0 < 0$ (reazione esotermica), all'aumentare della temperatura la costante di equilibrio diminuisce. Notate attentamente che l'equazione di van't Hoff esprime matematicamente il Principio di Le Châtelier applicato al caso di perturbazione dell'equilibrio chimico per mezzo della temperatura.

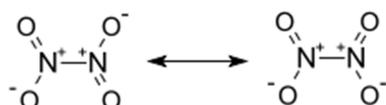
L'equilibrio gassoso di dissociazione del tetraossido di diazoto:



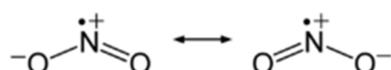
si presta molto bene alla verifica qualitativa dell'effetto della temperatura sull'equilibrio.



La reazione rappresentata dall'equilibrio sopra è endotermica, come è facile intuire dal fatto che comporta la rottura del legame N–N:



Inoltre, il diossido di azoto ha le caratteristiche di una molecola radicale in quanto in essa è presente un elettrone non accoppiato, spaiato (nella formula localizzato sull'atomo di azoto), che deriva dalla scissione *omolitica* del legame N–N :



Il carattere di radicale della molecola NO_2 , dimostrato dal fatto che il diossido di azoto è una sostanza paramagnetica, ne giustifica non soltanto la grande reattività chimica ma anche il colore rosso-bruno (NO_2 assorbe dalla luce visibile i colori complementari al rosso-bruno cioè la radiazione corrispondente ai colori verde e blu). Pertanto, c'è da aspettarsi che una miscela di equilibrio costituita da N_2O_4 (incolore) e NO_2 (rosso-bruno) si arricchisca, ad alta temperatura (alto valore di K_p), nel componente NO_2 mentre a bassa temperatura (basso valore di K_p) tenda a prevalere la specie dimera N_2O_4 . Ciò si riflette, ovviamente, sul colore della miscela che tenderà a diventare più intenso ad alta temperatura (maggior concentrazione di NO_2) e più chiaro a bassa temperatura (maggior concentrazione di N_2O_4).

ATTENZIONE! Entrambi i gas, tetraossido di diazoto e biossido di azoto, sono tossici, quindi tutte le operazioni vanno condotte con estrema cautela e i gas allontanati sotto cappa e con l'attrezzatura di protezione.



Materiali

Materiali (a disposizione nella propria postazione di lavoro)

Tubo a U con tappo in vetro a smeriglio, collare di blocco e rubinetto (v. figura)	spruzzetta in polietilene per acqua distillata;
2 b�cher 250 ml	trucioli di Cu metallico (c. 60-70 mg) - in vials
sostegno di legno isolante per b�cher	piastra riscaldante

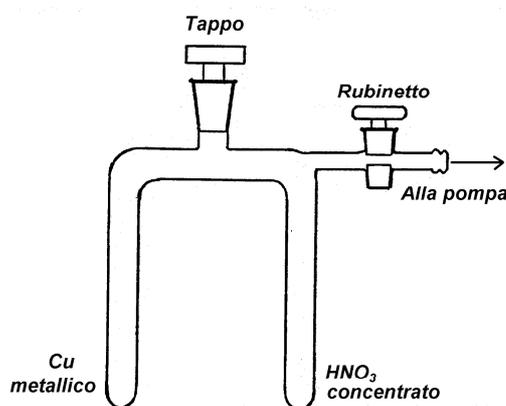


Figura: tubo a U

Reagenti e materiali (a disposizione sul bancone e in laboratorio)

Acido nitrico concentrato, HNO_3 (65%w, $d^{25^\circ\text{C}} = 1.40 \text{ g/mL}$) in bottiglia scura con contagocce	ghiaccio dalla macchina per il ghiaccio cappe aspiranti in funzione!
pompa da vuoto ad acqua	phon

Norme di sicurezza

ATTENERSI ALLE NORME DI SICUREZZA DEI LABORATORI CHIMICI E SEGUIRE LE INDICAZIONI DEI DOCENTI ED ASSISTENTI!

Durata

circa 2 ore



Procedura

L'esercitazione consiste nel preparare una miscela di equilibrio $N_2O_4 \rightleftharpoons 2 NO_2$ e nell'osservare la differenza di colore che la miscela presenta a 0°C e a 100°C.

La realizzazione del bagno a 100°C richiede tempo, per cui come prima cosa riempite uno dei due b cher a disposizione di acqua del rubinetto per circa $\frac{2}{3}$ (c. 150-200 mL) e posizionatelo sulla piastra riscaldante accesa (*accendendo solo la funzione riscaldamento a una temperatura superiore a 100°C*). L'acqua dovr  raggiungere l'ebollizione.

Quindi, in uno dei due rami del tubo ad U munito di tappo e rubinetto introducete il frammento di Cu metallico di circa 60-70 mg. Successivamente, mediante il contagocce di Ranvier (contagocce con tappo smerigliato a forma di pipetta completo di tettarella in lattice), inserite nell'altro ramo del tubo circa 1 mL (si ottiene scaricando per intero la pipetta) di HNO₃ concentrato (65% in massa, d 20°C = 1.40 g mL⁻¹).

Questa operazione deve essere eseguita tenendo opportunamente inclinato il tubo a U in modo da evitare il contatto tra rame e acido nitrico con il tubo aperto¹ e prima di aver fatto il vuoto al suo interno!

Dopo aver inserito e bloccato il tappo a smeriglio con il collare, collegate il tubo ad U alla pompa da vuoto ad acqua. Per fare questo   bene chiudere prima il rubinetto del tubo ad U, quindi collegarlo con cautela al tubo di gomma libero della bottiglia di Woulf (polmone di sicurezza per il nostro sistema da vuoto).

Diversi lavandini del laboratorio sono equipaggiati con pompe ad acqua.

¹ *si svilupperebbe subito il gas che   tossico!*

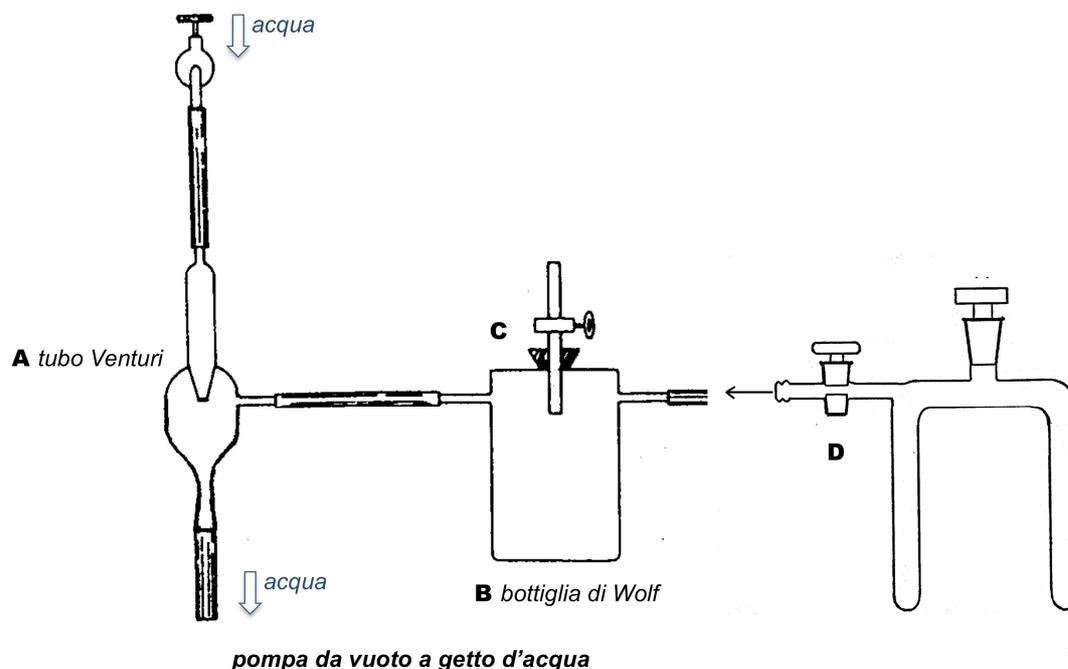


Figura: collegamento del tubo a U

Per realizzare il “vuoto” nel tubo ad U procedete aprendo completamente il rubinetto dell’acqua, tenendo aperto il rubinetto **C** della bottiglia di Woulf e chiuso quello **D** del tubo ad U.

Nell’ampolla **A** della pompa da vuoto ad acqua la strozzatura del tubo Venturi di scorrimento determina un drastico aumento della velocità dell’acqua rispetto all’acqua in entrata nella pompa, diminuendo di conseguenza la pressione (in base al principio di Bernoulli). Questo determina un forte risucchio di aria dal polmone **B** collegato. Chiudendo il rubinetto **C** di apertura verso l’esterno della bottiglia di Wuolf e aprendo il rubinetto **D** che collega il tubo a U al sistema da vuoto, l’aria all’interno di quest’ultimo è risucchiata via dalla pompa, determinando la formazione del “vuoto”.

Aspettate qualche minuto, per essere certi di realizzare un vuoto sufficiente nel vostro reattore, quindi isolate il sistema chiudendo il rubinetto **D** del tubo ad U.

*Prima di scollegarlo dal sistema da vuoto ricordate, però, di aprire il rubinetto **C***

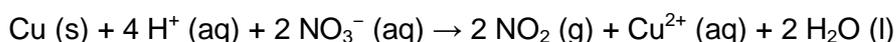


della bottiglia di Woulf, in modo da evitare che dell'acqua sia richiamata dal tubo Venturi **A** della pompa nel polmone di sicurezza **B**. Solo dopo questa operazione staccare il tubo ad U dal tubo di gomma della bottiglia, sempre mantenendo chiuso il rubinetto **D** del reattore!

ATTENZIONE: Il rubinetto D del tubo a U dovrà rimanere chiuso fino alla fine dell'esperienza!

Fatto questo, tornati alla vostra postazione, dovete portare l'acido nitrico a contatto con il rame metallico. Per fare questo, piegate opportunamente il tubo ad U in modo tale che l'acido nitrico passi nell'altro ramo e entri in contatto con il rame (non il viceversa!).

Quando l'acido nitrico entra in contatto con il rame, avvengono le reazioni seguenti:



Notate che con la quantità di rame usata (c. 60-70 mg), la quantità di gas prodotta nel tubo a U "vuoto" (senza aria) una pressione non superiore a 1 atm alla temperatura di 298 K.

Il gas che si sviluppa, una miscela di equilibrio N_2O_4 (incolore) $\rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$ (rosso-bruno), riempirà tutto il tubo a U (se avete realizzato un vuoto sufficiente al suo interno) che apparirà uniformemente colorato di rosso-bruno.

Dovete ora verificare l'effetto della temperatura utilizzando il b cher con l'acqua a 100 C, precedentemente preparato (b cher sulla piastra riscaldante), e un bagno a ghiaccio a 0 C, preparato riempiendo l'altro b cher (sempre per circa 2/3 del volume) con una miscela di ghiaccio² e acqua. Potete sistemare i due b cher vicini (facendo attenzione a non ustionarvi con l'acqua bollente) utilizzando il supporto di legno

² Il ghiaccio deve essere preso alla macchina per il ghiaccio e poi addizionato di poca acqua del rubinetto.



isolante capovolto per alzare il bagno a ghiaccio.

Quindi, immergete i due rami del tubo a U nei due b cher lasciando che il gas si equilibri termicamente e “chimicamente” alle due temperature per qualche minuto. Estraiete il tubo a U dai b cher e osservate il colore dei due rami contro uno sfondo bianco.

Il ramo equilibrato a c. 100 C apparir  intensament e colorato in rosso-bruno per una maggiore concentrazione di NO₂ al suo interno, mentre il ramo raffreddato a c. 0 C apparir  meno intensamente colorato. Dopo un il tempo necessario ad equilibrarsi nuovamente alla temperatura ambiente entrambi i rami del tubo ad U torneranno a mostrare un identico colore.

ATTENZIONE: Ora   necessario smaltire i gas prodotti.

Portate il tubo a U chiuso sotto cappa (e la spruzzetta con l’acqua). Abbassate quanto possibile il vetro di protezione della cappa in modo da poter comunque manovrare il tubo sotto di essa. Aprite il rubinetto **D** e il tappo a smeriglio del tubo ad U per eliminare gli ossidi di azoto. Versate acqua nei due rami del tubo. *La soluzione assumer  una colorazione azzurra perch  il rame II in acqua forma lo ione esa-aquo-rame (II) [Cu(H₂O)₆]²⁺, leggermente colorato in azzurro³.*

La soluzione risultante deve essere smaltita nell’apposita tanica indicante la dicitura “soluzioni con metalli pesanti”⁴ (posta per questa esercitazione sotto capp), facendo molta attenzione a non versarla esternamente alla tanica.

Tornati alla vostra postazione, *il tubo a U e i b cher devono essere lavati accuratamente e il tubo a U deve essere lasciato asciutto.*

Per asciugarlo, eliminate pi  acqua possibile dal tubo a U per scuotimento, quindi fate scivolare bene lungo tutte le pareti del tubo poco di acetone (c. 0.5 mL),

³ In soluzione il solfato di rame (II)   dissociato in ioni solfato e ione complesso [Cu(H₂O)₆]²⁺ in cui il metallo ha coordinazione ottaedrica con sei molecole d’acqua coordinate in una configurazione ottaedrica distorta. Il colore azzurro-blu (dipendente dalla diluizione)   dovuto a bande di assorbimento *d-d* all’interno del complesso.

⁴ codice C.E.R. 060313, frasi di rischio: H6–H14.



rimuovete questo versandolo attraverso il rubinetto nella tanica di recupero, etichettata come “recupero acetone”, e quindi allontanate quello rimasto con la pompa da vuoto a acqua o usando il phon.



Informazioni di sicurezza sui prodotti e reagenti chimici usati nell'esperienza

Acido nitrico concentrato

L'acido nitrico, HNO_3 , è un acido minerale forte, nonché un forte agente ossidante. È liquido a temperatura ambiente, incolore quando molto puro (giallo chiaro altrimenti) e dal tipico odore irritante.

In soluzione concentrata (> 65%) viene detto *fumante*, per via della tendenza a rilasciare vapori rossastri di diossido di azoto (NO_2). Solubile in acqua con reazione esotermica, in forma concentrata può causare gravi ustioni per contatto. L'esposizione all'acido nitrico concentrato brucia la pelle colorandola di giallo intenso. Con l'etanolo reagisce in maniera abbastanza energica.

Per via della sua azione ossidante è l'unico acido minerale capace di intaccare il rame, svolgendo vapori rossi di biossido di azoto (ipozotite), gas corrosivo e tossico.

Informazioni di sicurezza:



CORROSIVO

- può essere corrosivo per i metalli e provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari.



COMBURENTE

- non presenta alcun rischio particolare di tipo chimico-fisico.



TOSSICO

- Ha effetti negativi per la salute: può causare dolore in bocca e nella faringe, nausea, diarrea liquida e con presenza di sangue e/o abbassamento della pressione sanguigna. Irritazione oculare, cutanea e delle mucose.

Tetraossido di diazoto e biossido di azoto

Il tetraossido di diazoto o tetraossido di azoto (DNTO), N_2O_4 , è un dimero del biossido di azoto. Allo stato gassoso è incolore ed è sempre in miscela di equilibrio con il biossido di azoto.

Il tetrossido di azoto è un forte ossidante. Si ottiene come prodotto intermedio nella produzione di acido nitrico.

Il tetraossido di azoto è frequentemente utilizzato come sostanza ossidante nei sistemi di propulsione di razzi e veicoli spaziali, solitamente in combinazione con idrazina o suoi derivati.

Il diossido di azoto è un gas rosso bruno a temperatura ordinaria dall'odore



soffocante, irritante e caratteristico. È più denso dell'aria, pertanto i suoi vapori tendono a rimanere a livello del suolo.

Il diossido di azoto è un forte irritante delle vie polmonari; già a moderate concentrazioni nell'aria provoca tosse acuta, dolori al torace, convulsioni e insufficienza circolatoria. Può inoltre provocare danni irreversibili ai polmoni che possono manifestarsi anche molti mesi dopo l'attacco. È emesso soprattutto dai motori diesel ed è ritenuto cancerogeno.

È un forte agente ossidante e reagisce violentemente con materiali combustibili e riducenti. Reagisce con acqua disproporzionandosi in acido nitrico e ossido di azoto



In presenza di acqua è in grado di ossidare diversi metalli

Informazioni di sicurezza:



COMBURENTE

- Gas comburente



- Gas sotto pressione (*quando acquistato in bombola, ovviamente*) – Gas liquefatti – Attenzione



TOSSICO

- Tossicità acuta, per inalazione
- Pericolo di corrosione cutanea e corrosivo per le vie respiratorie.
- Può determinare edema polmonare fatale ritardato, forte corrosione della pelle, occhi e apparato respiratorio ad alte concentrazioni.
- Corrosivo per gli occhi e la pelle. Corrosivo per gli occhi e la pelle.



CORROSIVO

Smaltimento

- Evitare lo scarico diretto in atmosfera.
Il gas può essere abbattuto con acqua o soluzioni alcaline in condizioni controllate per evitare reazioni violente.
Non scaricare dove l'accumulo può essere pericoloso.



Informazioni di sicurezza:



CORROSIVO

- può essere corrosivo per i metalli e provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari.