Equilibrio
Fenomeni chimici

ESERCIZIO

In un recipiente contenente 1L di acqua deionizzata vengono aggiunti 10 mg di cloruro d'argento (AgCl) a condizioni normali che si sciolgono in acqua secondo il seguente equilibrio:

$$AgCl_{(s)} \longrightarrow Ag^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$$

Consideriamo come approssimazione che dopo l'aggiunta del sale il volume della soluzione rimane 1L.
Rispondi ai seguenti quesiti illustrando di volta in volta il tuo ragionamento.

a) Calcola la quantità chimica dell'cloruro d'argento utilizzato all'inizio dell'esperimento.
b) Calcola le quantità chimiche e i potenziali chimici di tutte le specie presenti nella soluzione all'equilibrio
c) Disegna un grafico che riporta i potenziali chimici al variare del tempo in questo esperimento ed un secondo grafico che riporta la variazione delle quantità chimiche al variare del tempo.

SOLUZIONE

a) Calcoliamo la quantità chimica di cloruro d'argento:

$$n(AgCl) = \frac{m(AgCl)}{M(AgCl)} = \frac{10,0\,\text{mg}}{143\,\text{g/mol}} = 7,00 \cdot 10^{-5}\,\text{mol}$$

b) Dalle tavole ricaviamo i potenziali chimici in condizioni normali:

$$\mu^0(\text{AgCl}_{(s)}) = -110\,\text{kJ/mol}$$
$$\mu^0(\text{Ag}^+_{(aq)}) = 77,1\,\text{kJ/mol}$$
$$\mu^0(\text{Cl}^-_{(aq)}) = -131\,\text{kJ/mol}$$

Possiamo riassumere in una tabella i dati relativi a questo problema nel suo stato iniziale, come varia e come lo troveremo all'equilibrio:

		Reagenti	Prodotti	
		$\text{AgCl}_{(s)}$	$\text{Ag}^+_{(aq)}$	$\text{Cl}^-_{(aq)}$
	ν	1	1	1
iniziale	n_i(mol)	$7,00 \cdot 10^{-5}$	0	0
variazione	$\triangle n$ (mol)	$-x$	x	x
equilibrio	n_{eq} (mol)	$7,00 \cdot 10^{-5} - x$	x	x

Possiamo ora scrivere un sistema di equazioni tenendo in considerazione la condizione di equilibrio e le equazioni di bilancio sulla grandezza estensiva entropia:

condizione di equilibrio
eq. di bilancio: $\text{AgCl}_{(s)}$
eq. di bilancio: $\text{Ag}^+_{(aq)}$
eq. di bilancio: $\text{Cl}^-_{(aq)}$

$$\begin{cases} \mu_{eq}(\text{AgCl}_{(s)}) = \mu_{eq}(\text{Ag}^+_{(s)}) + \mu_{eq}(\text{Cl}^-_{(aq)}) \\ n_{eq}(\text{AgCl}_{(s)}) - n_i(\text{AgCl}_{(s)}) = -x \\ n_{eq}(\text{Ag}^+_{(aq)}) - n_i(\text{Ag}^+_{(aq)}) = x \\ n_{eq}(\text{Cl}^-_{(aq)}) - n_i(\text{Cl}^-_{(aq)}) = x \end{cases}$$

La condizione di equilibrio può essere riscritta in termini di numero di equilibrio e le equazioni di bilancio possono essere riarrangiate:

$$\begin{array}{rc} \text{condizione di equilibrio} & \\ \text{equazione di bilancio:} & \mathrm{AgCl_{(s)}} \\ \text{equazione di bilancio:} & \mathrm{Ag^+_{(aq)}} \\ \text{equazione di bilancio:} & \mathrm{Cl^-_{(aq)}} \end{array} \quad \begin{cases} K_c = \dfrac{n_{eq}(\mathrm{Ag^+_{(aq)}})}{V \cdot c^0} \cdot \dfrac{n_{eq}(\mathrm{Cl^-_{(aq)}})}{V \cdot c^0} \\ n_{eq}(\mathrm{AgCl_{(s)}}) = n_i(\mathrm{AgCl_{(s)}}) - x \\ n_{eq}(\mathrm{Ag^+_{(aq)}}) = x \\ n_{eq}(\mathrm{Cl^-_{(aq)}}) = x \end{cases}$$

Calcoliamo la costante di equilibrio:

$$K_c = e^{-\dfrac{\mu^0(\mathrm{Ag^+_{(aq)}}) + \mu^0(\mathrm{Cl^-_{(aq)}}) - \mu^0(\mathrm{AgCl_{(s)}})}{RT}} = \\ = e^{-\dfrac{77,1\,\mathrm{kJ/mol} - 131\,\mathrm{kJ/mol} + 110\,\mathrm{kJ/mol}}{8,314\,\mathrm{J/mol \cdot K} \cdot 298\,\mathrm{K}}} = 1,47 \cdot 10^{-10}$$

Possiamo sostituire la terza e la quarta equazione nella prima e risolvere:

$$K_c = \frac{x^2}{(c^0 \cdot V)^2}$$
$$\Leftrightarrow x = c^0 \cdot V \cdot \sqrt{K_c} = 1\,\mathrm{L} \cdot 1\,\mathrm{M} \cdot \sqrt{1,47 \cdot 10^{-10}} = 1,21 \cdot 10^{-5}\mathrm{mol}$$

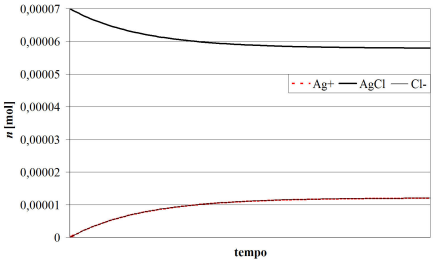
Quindi:

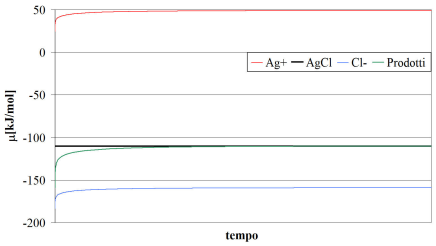
$$n_{eq}(\mathrm{AgCl_{(s)}}) = n_i(\mathrm{AgCl_{(s)}}) - x = 5,79 \cdot 10^{-5}\mathrm{mol}$$
$$n_{eq}(\mathrm{Ag^+_{(aq)}}) = 1,21 \cdot 10^{-5}\mathrm{mol}$$
$$n_{eq}(\mathrm{Cl^-_{(aq)}}) = 1,21 \cdot 10^{-5}\mathrm{mol}$$

Calcoliamo ora i potenziali all'equilibrio:

$$\mu_{eq}(\mathrm{AgCl_{(s)}}) = \mu^0(\mathrm{AgCl_{(s)}}) = -110\,\mathrm{kJ/mol}$$
$$\mu_{eq}(\mathrm{Ag^+_{(aq)}}) = \mu^0(\mathrm{Ag^+_{(aq)}}) + RTln\left[\mathrm{Ag^+_{(aq)}}\right] = 49,0\,\mathrm{kJ/mol}$$
$$\mu_{eq}(\mathrm{Cl^-_{(aq)}}) = \mu^0(\mathrm{Cl^-_{(aq)}}) + RTln\left[\mathrm{Cl^-_{(aq)}}\right] = -159\,\mathrm{kJ/mol}$$
$$\mu_{eq}(\mathrm{P}) = \mu_{eq}(\mathrm{Ag^+_{(aq)}}) + \mu_{eq}(\mathrm{Cl^-_{(aq)}}) = -110\,\mathrm{kJ/mol}$$

c) Possiamo ora rappresentare questo esperimento nei seguenti grafici:





Si può notare come il potenziale chimico del cloruro d'argento, essendo allo stato solido, non varia durante l'esperienza. Il potenziale chimico dei prodotti (sostanze disciolte) aumenta sempre più fino a raggiungere quello del solido.