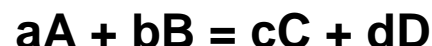


## EQUILIBRIO CHIMICO e ATTIVITA'

Per una reazione generica



si ha:

$$K_{eq_T} = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

$$K_{eq_{st}} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Nel caso di prodotti gassosi, si usa la pressione  $P$  al posto della concentrazione.

L'attività di composti ed elementi puri è assunta come unitaria e non compare nell'equazione della costante di equilibrio.

La concentrazione di composti ed elementi puri (o praticamente puri, come nel caso dell'acqua quando è il solvente di soluzioni diluite), è praticamente costante, e non compare nell'equazione della costante di equilibrio.

## EFFETTO DEGLI ELETTROLITI SUGLI EQUILIBRI IONICI

Ricordiamo che tanto più una soluzione è concentrata, tanto più gli ioni in essa presente sono soggetti ad interazioni reciproche. Gli ioni hanno minore libertà individuale.

L'attività è la concentrazione attiva in soluzione, cioè la concentrazione così come è determinata dalla minore libertà degli ioni in soluzione.

attività	$a = \gamma C$
coefficiente di attività	$0 \leq \gamma \leq 1$
forza ionica	$I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2$

Maggiore è la forza ionica minore è il coefficiente di attività.

Maggiore è la carica ionica minore è il coefficiente di attività.

L'aggiunta in soluzione di elettroliti che non interagiscono chimicamente con gli ioni di un precipitato causa un aumento della solubilità di quest'ultimo.

Infatti, se la forza ionica di una soluzione satura viene aumentata per mezzo di un'aggiunta di elettroliti forti, i coefficienti di attività degli ioni prodotti per dissociazione dell'analita diminuiscono, e quindi l'attività degli ioni stessi diminuisce. La soluzione non è più satura e quindi si osserva una ulteriore dissoluzione del soluto, con conseguente aumento della solubilità (si ricordi il Principio di Le Chatelier).

- Il coefficiente di attività di una specie è una misura dell'efficienza con cui la specie influenza gli equilibri cui essa partecipa. In soluzioni molto diluite, in cui la forza ionica è minima, questa efficienza diviene costante, ed il coefficiente di attività è uguale a 1: l'attività e la concentrazione molare sono identiche.
- Quando la forza ionica aumenta, lo ione perde un po' della sua efficienza, ed il suo coefficiente di attività diminuisce.

A forze ioniche elevate i coefficienti di attività spesso aumentano e possono anche diventare maggiori di 1.

- In soluzioni non troppo concentrate, il coefficiente di attività di una data specie è indipendente dalla natura dell'elettrolita e dipende solo dalla forza ionica.
- Per una data forza ionica, il coefficiente di attività di uno ione è tanto minore quanto maggiore è la carica portata dalla specie. Il coefficiente di attività di una molecola non carica è circa 1, a prescindere dalla forza ionica.
- Ad una qualsiasi forza ionica data, i coefficienti di attività di ioni con la stessa carica sono approssimativamente uguali. Le piccole variazioni che si osservano sono correlate al diametro effettivo degli ioni idratati.
- Il coefficiente di attività di un dato ione descrive il suo effettivo comportamento in tutti gli equilibri a cui partecipa. Per esempio, ad una data forza ionica, un singolo coefficiente di attività per lo ione cianuro descrive l'influenza di quella specie su uno qualunque degli equilibri cui lo ione partecipa.

- I coefficienti di attività sono calcolabili per mezzo dell'equazione di Debye-Huckel:

$$-\log \gamma_x = \frac{0,51 \cdot z_x^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + 3,3 \cdot \alpha \cdot \sqrt{\mu}}$$

in cui  $z_x$  è la carica della specie ionica considerata e  $\alpha$  il diametro effettivo dello ione idratato in Å ( $1\text{Å} = 10^{-10} \text{ m}$ ). Le costanti 0,51 e 3,3 dipendono dalla temperatura e dal solvente. Quindi i coefficienti d'attività variano con la temperatura.

Il dato meno accurato, che determina l'errore commesso nel valutare i coefficienti d'attività, è sempre  $\alpha$ .

I coefficienti di attività dei singoli ioni non possono essere ottenuti sperimentalmente, poiché non è possibile preparare una soluzione del solo ione in esame. L'attività del singolo ione non rappresenta nessuna realtà fisica. In una soluzione di ioni  $\text{Na}^+$ , preparata mediante dissoluzione di cloruro di sodio in un certo volume d'acqua, è presente anche lo ione  $\text{Cl}^-$ . È invece possibile misurare sperimentalmente il coefficiente d'attività medio,  $\gamma_{\pm}$ , di un sale  $\text{A}_m\text{B}_n$ , definito come

$$\gamma_{\pm} = \left( \gamma_{\text{A}}^m \cdot \gamma_{\text{B}}^n \right)^{\frac{1}{m+n}}$$

Tabella 8-1

Coefficients di attività per ioni a 25°C\*

Ione	Coefficiente di attività alla forza ionica indicata					
	$\alpha_x$ , nm	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	0.9	0.967	0.933	0.914	0.86	0.83
Li <sup>+</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	0.6	0.965	0.929	0.907	0.84	0.80
Na <sup>+</sup> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , OAc <sup>-</sup>	0.4-0.45	0.964	0.928	0.902	0.82	0.78
OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , HS <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.35	0.964	0.926	0.900	0.81	0.76
K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HCOO <sup>-</sup>	0.3	0.964	0.925	0.899	0.80	0.76
Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , Tl <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.25	0.964	0.924	0.898	0.80	0.75
Mg <sup>2+</sup> , Be <sup>2+</sup>	0.8	0.872	0.755	0.69	0.52	0.45
Ca <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ftalato <sup>2-</sup>	0.6	0.870	0.749	0.675	0.48	0.40
Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , S <sup>2-</sup>	0.5	0.868	0.744	0.67	0.46	0.38
Pb <sup>2+</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.45	0.868	0.742	0.665	0.46	0.37
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.40	0.867	0.740	0.660	0.44	0.36
Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup> , Ce <sup>3+</sup>	0.9	0.738	0.54	0.44	0.24	0.18
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	0.4	0.725	0.50	0.40	0.16	0.095
Th <sup>4+</sup> , Zr <sup>4+</sup> , Ce <sup>4+</sup> , Sn <sup>4+</sup>	1.1	0.588	0.35	0.255	0.10	0.065
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	0.5	0.57	0.31	0.20	0.048	0.021

\* Da J. Kielland, *J. Am. Chem. Soc.*, **1937**, 59, 1675. Per gent. conc. dell'American Chemical Society.