

EQUILIBRIO CHIMICO

Per una reazione generica



si ha:

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

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

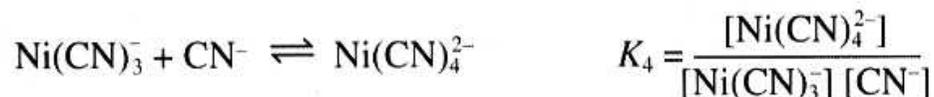
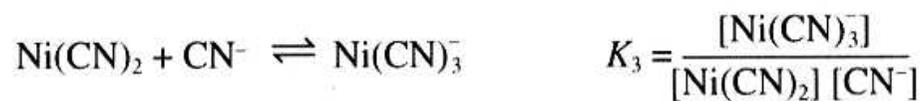
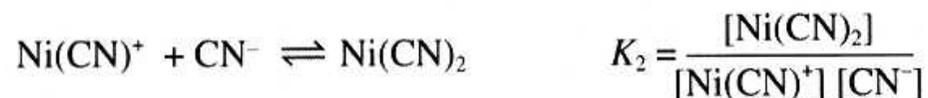
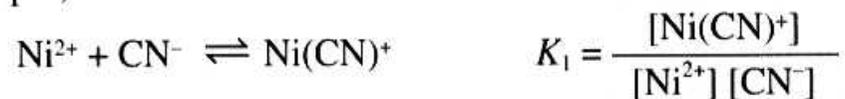
Nel caso di prodotti gassosi, si usa la pressione P al posto della concentrazione.

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.

Nota 3-2**COSTANTI DI FORMAZIONE INTERMEDIE E TOTALI DI IONI COMPLESSI**

Le costanti di formazione intermedie vengono simbolizzate con K_i .
Per esempio,



Le costanti totali sono indicate col simbolo β_n . Così,

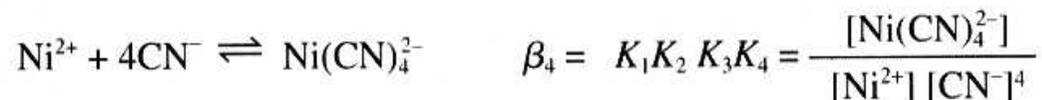
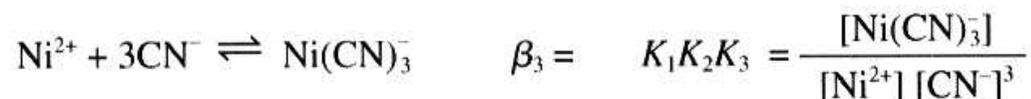
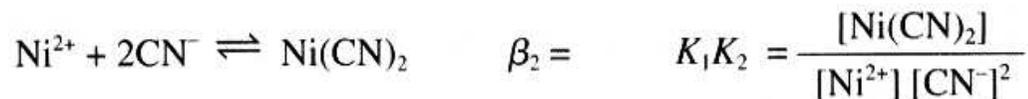


Tabella 3-2
Equilibri e costanti di equilibrio importanti in chimica analitica

Tipo di equilibrio	Nome e simbolo della costante di equilibrio	Esempio tipico	Espressione della costante di equilibrio
Dissociazione dell'acqua	Costante del prodotto ionico, K_w	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$
Equilibrio eterogeneo fra una sostanza scarsamente solubile ed i suoi ioni in una soluzione satura	Prodotto di solubilità, K_{sp}	$\text{BaSO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$
Dissociazione di un acido o di una base debole	Costante di dissociazione, K_a o K_b	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$
		$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{CH}_3\text{COOH}$	$K_b = \frac{[\text{OH}^-] [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$
Formazione di uno ione complesso	Costante di formazione β_n	$\text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	$\beta_4 = \frac{[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}] [\text{CN}^-]^4}$
Equilibrio di ossido/riduzione	K_{redox}	$\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$K_{redox} = \frac{[\text{Mn}^{2+}] [\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-] [\text{Fe}^{2+}]^5 [\text{H}^+]^8}$
Equilibrio di distribuzione tra solventi non miscibili	K_d	$\text{I}_2(acq) \rightleftharpoons \text{I}_2(org)$	$K_d = \frac{[\text{I}_2]_{org}}{[\text{I}_2]_{acq}}$

COSTANTI DI EQUILIBRIO

Le costanti di equilibrio termodinamiche ($f(\mathbf{a})$) dipendono solo da P e T .

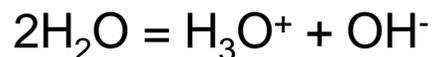
Le costanti di equilibrio stechiometriche ($f(\mathbf{C})$) dipendono da P, T e dalla forza ionica.

$$K_T = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \cdot \frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b}$$

$$K_C = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} = K_T \cdot \frac{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b}{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}$$

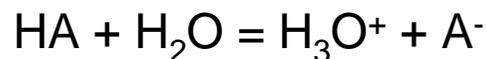
Esempi

❖ Prodotto ionico dell'acqua



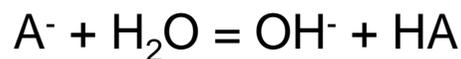
$$K_w^{25^\circ\text{C}} = K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1.008 \cdot 10^{-14}$$

❖ Costante di dissociazione di un acido debole, HA



$$K_a^{25^\circ\text{C}} = K_a \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-] / [\text{HA}]$$

❖ Costante di dissociazione di una base debole, A⁻



$$K_b^{25^\circ\text{C}} = K_b \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{OH}^-] \cdot [\text{HA}] / [\text{A}^-]$$

❖ Prodotto di solubilità



$$K_s^{25^\circ\text{C}} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]$$

Esempi

❖ Perché l'attività o la concentrazione dell'acqua non compaiono nelle costanti di equilibrio?

$$a_{\text{H}_2\text{O}} (\text{solvente sol. dil.}) = 1$$

$$[\text{H}_2\text{O}] (\text{solvente sol. dil.}) = \text{costante} = 1000/18 = 55,5$$

❖ Che relazione si può scrivere tra la K_a e la K_b di una coppia acido-base coniugata?

$$K_a = [\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}] \quad K_b = [\text{HA}][\text{OH}^-]/[\text{A}^-]$$

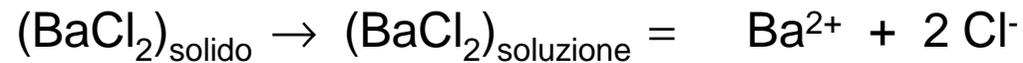
$$K_a \cdot K_b = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

❖ Qual è la definizione di solubilità di un sale?

La solubilità ad una certa temperatura è la massima concentrazione possibile all'equilibrio (o la concentrazione in presenza del corpo di fondo).

Esempi

❖ Qual è la relazione tra solubilità e prodotto di solubilità?



Dato che $K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{Cl}^-]^2$ allora $K_s = S \cdot (2S)^2$

❖ E nel caso del sale $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$?

Dato che $K_s = [\text{Fe}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$ allora $K_s = (3S)^3 \cdot (2S)^2$

.....

.....

BILANCIO DI MASSA

Il bilancio di massa esprime il principio di conservazione della massa.

In una soluzione 0,1 M di ac. debole il bilancio di massa è dato da:

$$C_a = [\text{HA}] + [\text{A}^-] = 0,1 \text{ M}$$

C_a è la concentrazione analitica.

In una soluzione 0,02 M di acetato di bario, $\text{Ba}(\text{Ac})_2$, il bilancio di massa dell'ac. acetico è dato da:

$$C_{\text{Ac}} = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-] = 0,04 \text{ M}$$

In una soluzione contenente ac. acetico 0,02 M (C_a) e acetato sodico 0,008 M (C_s), il bilancio di massa dell'ac. acetico è dato da

$$C_{\text{Ac}} = C_a + C_s = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-] = 0,028 \text{ M}$$

.....

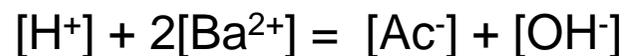
BILANCIO DI CARICA

Il bilancio di carica esprime il principio di elettroneutralità delle soluzioni.

In una soluzione 0,1 M di ac. debole il bilancio di carica è dato da:



In una soluzione 0,02 M di acetato di bario, $\text{Ba}(\text{Ac})_2$, il bilancio di carica è dato da:



In una soluzione contenente ac. solfidrico $1,0 \cdot 10^{-5}$ M, il bilancio di carica è dato da



.....

BILANCIO PROTONICO

Il bilancio protonico esprime l'uguaglianza tra la concentrazione di ioni idrogeno ceduta dalle specie acide e quella acquistata dalle specie basiche.

In una soluzione contenente la concentrazione analitica C_a di HCl il bilancio protonico è dato da:

$$[H^+] = [Cl^-] + [OH^-] = C_a + [OH^-]$$

In una soluzione contenente la concentrazione analitica C_a di ac. solforico, il bilancio protonico è dato da:

$$[H^+] = [SO_4^{2-}] + [OH^-] + C_a$$

In una soluzione contenente la concentrazione analitica C_a di Na_2HPO_4 , il bilancio protonico è dato da:

$$2[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [H^+] = [PO_4^{3-}] + [OH^-]$$

BILANCIO ELETTRONICO

Il bilancio elettronico esprime l'uguaglianza tra la concentrazione di elettroni ceduta dalle specie che si ossidano e quella acquistata dalle specie che si riducono.

Nel caso della reazione $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} = \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$
il bilancio elettronico è dato da $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$

Perché?

Quando è possibile scrivere anche $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}]$?

Solo quando sono presenti concentrazioni stechiometriche di Fe^{2+} e Ce^{4+} !

Perché?

Esempi

❖ Scrivere i bilanci di massa del sodio e dell'acido fosforico in una soluzione C_s molare di Na_2HPO_4

$$2.C_s = [\text{Na}^+] \quad C_s = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

❖ Scrivere il bilancio protonico di una soluzione C_s molare di Na_3PO_4

$$3.[\text{H}_3\text{PO}_4] + 2.[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

❖ Scrivere il bilancio di carica di una soluzione satura contemporaneamente di $\text{Ba}(\text{OH})_2$ e $\text{Al}(\text{OH})_3$

$$[\text{H}^+] + 2[\text{Ba}^{2+}] + 3[\text{Al}^{3+}] = [\text{OH}^-]$$