

Equilibrio Chimico e Legge dell'azione di massa

Quando avviene una reazione chimica, questa decorre fino al raggiungimento dell'**equilibrio chimico**, che è una situazione nella quale le concentrazioni delle specie coinvolte o le loro pressioni parziali, per specie in fase gas) assumono valori invarianti nel tempo e aventi un rapporto tale da soddisfare la **legge dell'azione di massa**; tale legge prevede che all'equilibrio dev'essere costante il rapporto tra il prodotto delle concentrazioni dei prodotti ed il prodotto della concentrazione dei reagenti.

Per una generica reazione:



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

K_{eq} è detta **costante di equilibrio** della reazione in esame, ed è data dal rapporto tra le concentrazioni dei prodotti e quelle dei reagenti, ciascuna elevata per il rispettivo coefficiente stechiometrico.

Le reazioni all'equilibrio sono scritte con la doppia freccia, \rightleftharpoons , per esplicitare il fatto che la reazione può andare in entrambi i versi.

La formulazione di K_{eq} discende da considerazioni termodinamiche che qui si omettono.

Il valore numerico della costante di equilibrio è caratteristico per ciascuna reazione chimica e dipende unicamente dalla temperatura e dalla pressione.

A rigore, nell'espressione della legge dell'azione di massa dovrebbero comparire le attività e non le concentrazioni delle varie specie chimiche interessate.

Le costanti di equilibrio nelle quali compaiono le concentrazioni sono chiamate *costanti di equilibrio stechiometriche*; le costanti di equilibrio nelle quali compaiono le attività sono chiamate *costanti di equilibrio termodinamiche*. Almeno in prima approssimazione, è possibile confondere l'attività di una specie in soluzione con la sua concentrazione, e quindi le costanti termodinamiche con quelle stechiometriche; tale approssimazione sarà seguita da qui in avanti.

La K_{eq} è misurata empiricamente determinando le concentrazioni in [moli/L] delle diverse specie, rappresentata dal rapporto tra la costante di velocità di formazione e di scomparsa delle specie.

- se il valore della K_{eq} è grande, la reazione è spostata a destra;
- se il valore della K_{eq} è piccola, la reazione è spostata a sinistra

La K equilibrio è un numero che può assumere qualunque valore maggiore di zero e per ogni reazione d'equilibrio è presente una e una sola condizione di equilibrio. Il valore della costante di equilibrio indica quanto procede la reazione all'equilibrio.

Per una generica reazione, quando si raggiunge l'equilibrio chimico, il rapporto tra le concentrazioni delle specie, elevate per il rispettivo coefficiente stechiometrico, è costante, ed è pari alla costante di equilibrio K data dalla legge dell'azione di massa

Proprietà degli equilibri chimici – principio di Le Chatelier

Poiché il **valore di K_{eq}** per una certa reazione chimica **dipende solo da temperatura e pressione**, esso non dipende dal meccanismo seguito dalla reazione chimica, né da come è stata preparata la soluzione, né dalla presenza di altre specie, e non dipende nemmeno dal fatto se nella soluzione in esame sono presenti altri equilibri chimici.

L'aggiunta o la rimozione di un reagente o di un prodotto, a sua volta, non modifica il valore di K_{eq} . In una situazione di questo tipo, un po' di reagenti si trasformano in prodotti, o viceversa, in maniera tale da riportarsi all'equilibrio, cioè in modo tale che il loro rapporto sia uguale a K_{eq} .

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

Questo fenomeno è noto come principio dell'equilibrio mobile o principio di **Le Chatelier**: *un sistema all'equilibrio reagisce ad una perturbazione opponendosi ad essa*

Il **principio di Le Chatelier** si applica anche se in soluzione sono presenti altri equilibri chimici competitivi.

Il principio di **Le Chatelier** rappresenta un valido criterio qualitativo che permette di prevedere in quale direzione tende a spostarsi una determinata reazione all'equilibrio in dipendenza di una perturbazione esterna.

K dipende solo da temperatura e pressione. Il principio di Le Chatelier permette di prevedere in maniera qualitativa cosa accade in una soluzione all'equilibrio quando questo viene perturbato.

Equilibri chimici in soluzione acquosa

Gli equilibri chimici che possono avere luogo in soluzione acquosa sono essenzialmente **acido-base**, la reazione è basata sul trasferimento di ioni H^+ (K_a o K_b);

precipitazione, la reazione è basata sulla formazione di specie insolubili (K_{ps}); **complessamento**, la reazione è basata sulla coordinazione di leganti a un accettore (K_{form} β);

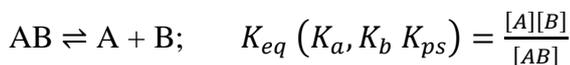
redox la reazione è basata sul trasferimento di elettroni (K_{redox})

In base alla reazione considerata esistono diverse K_{eq} :

- $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$; costante di acidità $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$

- $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$; costante di basicità $K_b = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]}$
- $AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$; prodotto di solubilità $K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$
- $M + L \rightleftharpoons ML$ complesso; costante di formazione $K_{form} (\beta)$
- $A_{red} + B_{ox} \rightleftharpoons A_{ox} + B_{red}$; K_{redox}

Per le reazioni di dissociazione



nel caso di elettroliti forti completamente dissociati:

$K_{eq} \rightarrow \infty$, cioè $[AB] \rightarrow 0$, la reazione è quantitativa

nel caso di elettroliti deboli l'entità della dissociazione dipende dal valore di K_{eq} :

se K_{eq} è grande la dissociazione è grande ; se K_{eq} è piccola la dissociazione è piccola.

Combinazioni di costanti di equilibrio

È possibile “combinare” costanti di equilibrio delle reazioni più svariate in modo da trovare costanti di equilibrio di nuove reazioni, talvolta non facili a calcolarsi sperimentalmente.

Regole:

- se due (o più) reazioni vengono *addizionate*, la nuova costante di equilibrio è il *prodotto* delle costanti
- se due (o più) reazioni vengono *sottratte*, la nuova costante di equilibrio è il *quoziente* delle costanti
- se si aggiunge la reazione *inversa*, la costante da moltiplicare o dividere sarà il *reciproco* della reazione diretta
- se i fattori di una reazione devono essere *moltiplicati* per n , la sua costante di equilibrio deve essere *elevata alla potenza n* .

Esempi:

➤ Se per la reazione $aA + bB \rightleftharpoons pP$ (*) il valore della costante $K_{eq} = \frac{[P]^p}{[A]^a[B]^b}$ (°) è pari a K , calcolare:

a) il valore della costante K' della reazione (*) moltiplicata per il fattore stechiometrico 2:

per la reazione $2aA + 2bB \rightleftharpoons 2pP$ la costante K' è pari a:

$$K' = \frac{[P]^{2p}}{[A]^{2a}[B]^{2b}} = \left(\frac{[P]^p}{[A]^a[B]^b} \right)^2 = K^2$$

b) il valore della costante K'' della reazione (*) moltiplicata per il fattore stechiometrico -1:

per la reazione $-aA - bB \rightleftharpoons -pP$, cioè $pP \rightleftharpoons aA + bB$, la costante K'' è pari a:

$$K'' = \frac{[A]^a[B]^b}{[P]^p} = \left(\frac{[P]^p}{[A]^a[B]^b} \right)^{-1} = K^{-1}$$

➤ Gli ioni Al^{3+} e F^- reagiscono tra di loro in soluzione acquosa per formare i complessi AlF^{2+} e AlF_2^+ .

Le costanti per le reazioni:



sono pari rispettivamente a:

$$K' = \frac{[\text{AlF}^{2+}]}{[\text{Al}^{3+}][\text{F}^-]}, \quad K'' = \frac{[\text{AlF}_2^+]}{[\text{Al}^{3+}][\text{F}^-]^2} = K$$

Calcolare la costante K per la reazione $\text{AlF}^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{AlF}_2^+$

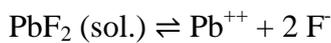
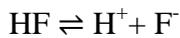


La costante K di tale reazione ha come espressione: $K = \frac{[\text{AlF}_2^+]}{[\text{AlF}^{2+}][\text{F}^-]}$

Si può facilmente dimostrare che K è data dal prodotto tra K'' e $(K')^{-1}$:

$$K''(K')^{-1} = \frac{[\text{AlF}_2^+]}{[\text{Al}^{3+}][\text{F}^-]^2} \times \frac{[\text{Al}^{3+}][\text{F}^-]}{[\text{AlF}^{2+}]} = \frac{[\text{AlF}_2^+]}{[\text{AlF}^{2+}][\text{F}^-]} = K$$

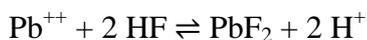
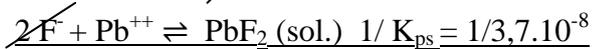
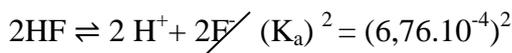
• Date le reazioni:



$$K_a = 6,76 \cdot 10^{-4}; \quad K_{ps} = 3,7 \cdot 10^{-8}$$

trovare la costante della reazione: $\text{Pb}^{++} + 2 \text{HF} \rightleftharpoons \text{PbF}_2 + 2 \text{H}^+$

Questa reazione corrisponde alla somma del doppio della prima con la seconda rovesciata (inverso)



$$K = (6,76 \cdot 10^{-4})^2 : 3,7 \cdot 10^{-8} = 12,4$$