

Trattazione di un equilibrio chimico: calcolo della concentrazione all'equilibrio di tutte le specie chimiche coinvolte nella reazione, note le costanti d'equilibrio e le concentrazioni stechiometriche.

Impostazione del problema:

- definizione delle specie chimiche coinvolte
 - calcolo della loro concentrazione: *eseguito mediante un APPROCCIO ALGEBRICO* che prevede di risolvere un sistema di ***n equazioni con n incognite**, dove *n* è il numero di componenti all'equilibrio e le *incognite* sono le concentrazioni delle specie *oppure mediante un APPROCCIO GRAFICO* con l'uso di *diagrammi logaritmici*.
- ✓ APPROCCIO ALGEBRICO

n equazioni:

- *K equilibrio:* La prima o le prime equazioni da inserire nel sistema sono date dalla legge dell'azione di massa. ***K deve essere noto***
- *Il bilancio di materia (o massa):* In genere, una soluzione è preparata per aggiunta di uno o più componenti di cui è nota la concentrazione. Sono quindi note le loro concentrazioni totali o concentrazioni stechiometriche, che sono indicate con il simbolo di concentrazione e con uno zero al piede. I componenti aggiunti sottostanno poi alla reazione chimica che comporta la loro trasformazione parziale in prodotti.

All'equilibrio, la concentrazione stechiometrica di un qualsiasi componente è quindi pari alla somma della concentrazione di prodotto e di reagente che non ha reagito

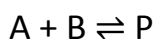
- *Il bilancio di carica:* In generale vale il principio di elettroneutralità della soluzione, che permette di scrivere il *bilancio di carica*.

All'equilibrio la somma delle concentrazioni delle specie aventi carica positiva deve essere uguale alla somma delle concentrazioni delle specie aventi carica negativa

Risoluzione del sistema:

Il sistema di equazioni che permette di ottenere l'informazione cercata è dato dunque dalla legge dell'azione di massa, dai bilanci di materia ed eventualmente dai bilanci di carica. **Tale sistema presenta una e una sola soluzione.**

- Impostare e risolvere il sistema di equazioni per una soluzione nella quale sono stati aggiunti delle concentrazioni stechiometriche di A e B pari rispettivamente a $[A]_0$ e $[B]_0$. Si supponga che l'unica reazione che può avvenire è:



la cui costante di equilibrio è pari a K .

Poiché sono presenti tre incognite, $[A]$, $[B]$ e $[P]$, servono tre equazioni, che sono la legge dell'azione di massa e i due bilanci di materia. Il sistema di equazioni è

$$K = \frac{[P]}{[A][B]}$$

$$[A]_0 = [A] + [P]$$

$$[B]_0 = [B] + [P]$$

Il sistema può essere risolto seguendo varie strade. Per esempio, ponendo $[B] = x$ e riordinando secondo le potenze di x si arriva all'equazione:

$$Kx^2 + ([A]_0K - [B]_0K + 1)x - [B]_0 = 0$$

che ha come soluzione:

$$x = [B]$$

$$= \frac{K([B]_0 - [A]_0) - 1 \pm \sqrt{K^2([B]_0 - [A]_0)^2 + 2K([B]_0 + [A]_0) + 1 + 4K[B]_0}}{2K}$$

L'ambiguità del segno della radice quadrata deve essere risolta scegliendo il segno +. L'equazione ottenuta è un'espressione esplicita che fornisce $[B]$ in funzione dei valori noti di $[A]_0$, $[B]_0$ e K . Combinando questa espressione con le altre equazioni del sistema sarebbe possibile, volendo, ricavare espressioni esplicite anche per $[A]$ e per $[P]$. Si tratterebbe però, in tutti e tre i casi, di espressioni complicate e scomode da usare. È preferibile introdurre i valori numerici di $[A]_0$, $[B]_0$ e K propri del caso particolare in esame direttamente nell'equazione risolutiva in x , risolvere

quest'ultima, usare il valore numerico ottenuto per $x = [B]$ per calcolare $[P]$ dal bilancio di materia per B, ecc.

Approssimazioni

Nella risoluzione del sistema di equazioni, *se n è il numero di specie chimiche, e quindi n sono le equazioni messe a sistema, si ottiene un'equazione risolutiva di grado minore od uguale ad $n-1$.*

Una soluzione con poche specie chimiche presenta un'equazione risolutiva che può essere risolta con facilità. Se sono presenti più di tre - quattro specie chimiche, l'equazione risolutiva potrebbe diventare di grado superiore a due; la risoluzione di tali equazioni richiede l'uso di metodi grafici o numerici piuttosto dispendiosi in termini di tempo. Vi sono tuttavia dei casi in cui anche per soluzioni contenenti numerose specie chimiche è possibile calcolare manualmente le varie concentrazioni all'equilibrio. Questo accade quando le costanti di equilibrio, e/o le concentrazioni stechiometriche utilizzate, sono tali da permettere di effettuare delle *approssimazioni*, cioè di considerare trascurabile uno o più tra gli addendi nei bilanci di materia e/o nei bilanci di carica.

L'approssimazione di un addendo in un bilancio (di materia e/o di carica) ha generalmente l'effetto di *semplificare notevolmente la risoluzione del sistema, spesso abbassando di grado l'equazione risolutiva.*

Un'approssimazione molto semplice riguarda reazioni con costanti di equilibrio molto elevate, cioè spostate verso destra; in tali casi il reagente in difetto stechiometrico viene consumato in maniera praticamente completa, e nel *bilancio di materia corrispondente è quindi possibile trascurare la concentrazione della specie che non ha reagito.*

Entro quale misura un'approssimazione può essere considerata corretta?

Un termine che contribuisce meno del 5% a una somma può essere trascurato.

La regola del 5% verrà applicata nel proseguo anche per stabilire se una concentrazione è trascurabile rispetto ad un'altra. In tale caso si dirà che la concentrazione è molto minore (simbolo \ll) dell'altra.

✓ APPROCCIO GRAFICO

Si basa sulla costruzione del **diagramma logaritmico**, che riporta il logaritmo della concentrazione delle varie specie in funzione del cologaritmo di una di queste specie.

In seguito saranno illustrate le procedure necessarie alla costruzione del diagramma logaritmico, ed il modo mediante il quale ottenere da questo la composizione della soluzione all'equilibrio.