

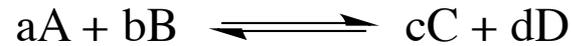
CHIMICA ANALITICA

EQUILIBRI IN SOLUZIONE

Lezione 2 – Introduzione e richiamo ed argomenti trattati in precedenti insegnamenti

EQUILIBRIO CHIMICO

Ogni reazione chimica avviene fino al raggiungimento dell'equilibrio chimico



Le reazioni chimiche possono essere reazioni

omogenee – una sola fase

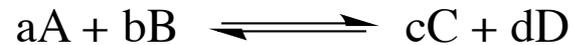


eterogenee – due o più fasi



EQUILIBRIO CHIMICO

L'equilibrio chimico viene raggiunto quando la formazione dei prodotti e la rigenerazione dei reagenti avvengono con la stessa velocità.



Il tempo di raggiungimento dell'equilibrio è funzione delle caratteristiche cinetiche della reazione.

In questo corso ignoreremo la velocità di reazione e tratteremo quegli equilibri che vengono raggiunti istantaneamente.

EQUILIBRIO CHIMICO

Durante il corso studieremo gli equilibri chimici in soluzione acquosa.

acido – base

complessazione

precipitazione

ossidoriduzione

ripartizione

EQUILIBRIO CHIMICO

La costante di equilibrio è una funzione della temperatura e dalle caratteristiche chimico-fisiche del solvente

polarità del solvente

composizione del solvente (miscela acqua/etanolo, etc.)

forza ionica

LEGGE DELL'AZIONE DI MASSA

Una reazione di equilibrio $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

obbedisce alla legge di azione di massa:

il rapporto tra il prodotto delle attività dei prodotti elevate ai rispettivi coefficienti stechiometrici ed il prodotto delle attività dei reagenti elevate ai rispettivi coefficienti stechiometrici è costante

$$K = \frac{\{C\}^c \{D\}^d}{\{A\}^a \{B\}^b}$$

EQUILIBRIO CHIMICO

La legge dell'azione di massa va espressa in funzione delle attività dei reagenti e dei prodotti.

Operando con soluzioni diluite e a forza ionica del sistema controllata, le concentrazioni sostituiscono le attività conservando la validità dei risultati.

LEGGE DELL'AZIONE DI MASSA

Ricordando che

la concentrazione dei reagenti e prodotti è dell'ordine di $10^{-3}/10^{-5}$ M,

la forza ionica è controllata ed è in largo eccesso rispetto alle concentrazioni dei reagenti e dei prodotti.

la legge di azione di massa può essere espressa in funzione delle concentrazioni.



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

LEGGE DELL'AZIONE DI MASSA



$$K' = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]} \times \frac{\gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\gamma_{\text{CH}_3\text{COOH}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$K^* = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

BILANCIO DI MATERIA O DI MASSA

In una reazione all'equilibrio siamo in presenza sia dei reagenti che delle specie che sono state prodotte.

Consideriamo la dissociazione di un acido debole monoprotico di concentrazione totale C



La concentrazione totale $C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ sarà data dalla somma delle concentrazioni delle specie dell'acido acetico diversamente protonate presenti in soluzione

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

BILANCIO DI MATERIA O DI MASSA

Consideriamo la dissociazione di una quantità pesata di nitrato d'argento in una soluzione acquosa a cui è stata aggiunta una quantità nota di ammoniaca.

Sono note le concentrazioni iniziali (totali) C_{AgNO_3} e C_{NH_3}

EQUILIBRIO CHIMICO

Equazione di bilancio di massa o di materia



$$C_{\text{AgNO}_3} = [\text{NO}_3^-]$$

bilancio di materia per NO_3^-

$$C_{\text{AgNO}_3} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]$$

bilancio di materia per Ag^+

$$C_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]$$

bilancio di materia per NH_3

EQUILIBRIO CHIMICO

Equazione di bilancio di massa o di materia



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

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

BILANCIO DI CARICA

Elettroneutralità

La somma delle concentrazioni delle specie aventi carica positive moltiplicate per la carica corrispondente deve essere uguale alla somma delle concentrazioni delle specie cariche negativamente moltiplicate per il valore assoluto della loro carica.

BILANCIO DI CARICA

In una soluzione contenente cloruro di ferro(III) 0.001 M e solfato di sodio 0.005 M vale la relazione:



Tenuto conto che le concentrazioni degli ioni in soluzione sono

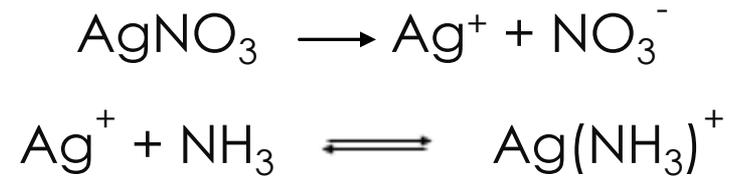
$$[Fe^{3+}] = 10^{-3} \text{ M}, [Cl^-] = 3 \times 10^{-3} \text{ M}, [Na^+] = 2 \times 5 \times 10^{-3} \text{ M} \text{ e } [SO_4^{2-}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Si ha:

$$3[1 \times 10^{-3}] + [10 \times 10^{-3}] = 2[5 \times 10^{-3}] + [3 \times 10^{-3}]$$

EQUILIBRIO CHIMICO

Equazione di bilancio di carica



$$[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = [\text{NO}_3^-] \quad \text{bilancio di carica}$$

EQUILIBRIO CHIMICO

Per calcolare le concentrazioni delle specie all'equilibrio, note le costanti di equilibrio, K , e le concentrazioni iniziali (totali o analitiche) dei reagenti, occorrono ulteriori informazioni.

Queste informazioni le possiamo trovare dalle reazioni che governano:

- il bilancio di massa o di materia

- il bilancio di carica

RISOLUZIONE DELLE EQUAZIONI D'EQUILIBRIO

Storicamente nella risoluzione delle equazioni relative agli equilibri si è fatto ricorso a diverse approssimazioni semplificative.

La disponibilità di computer e di programmi appropriati permette oggi di risolvere le diverse equazioni senza fare ricorso ad approssimazioni.

EQUILIBRI ACIDO-BASE

Definizione di acido e di base secondo Brönsted

acido è una sostanza in grado di cedere ioni H^+

base è una sostanza in grado di accettare ioni H^+



acido + base \rightleftharpoons base coniugata + acido coniugato

EQUILIBRI ACIDO-BASE

la forza di un acido è funzione della base a cui cede il protone



LEGGE DELL'AZIONE DI MASSA



$$K' = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]} \times \frac{\gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\gamma_{\text{CH}_3\text{COOH}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$K^* = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

EQUILIBRI ACIDO-BASE

Indichiamo con HA l'acido CH_3COOH e con A^- la sua base coniugata CH_3COO^- .

Le specie presenti in soluzione sono tre: HA, A^- ed H^+

EQUILIBRI ACIDO-BASE

Per calcolare le concentrazioni delle tre specie incognite, quando siano conosciute la concentrazione totale dell'acido e quella totale del protone* servono due equazioni aggiuntive.

La conservazione di massa dell'acido acetico (1) e quella del protone (2):

$$[\text{HA}]_{\text{T}} = [\text{HA}] + [\text{A}^{-}] \quad (1)$$

$$[\text{H}]_{\text{T}} = [\text{H}^{+}] + [\text{HA}] \quad (2)$$

*la concentrazione del protone può essere diversa di quella dell'acido per aggiunta di un acido forte o di una base

EQUILIBRI ACIDO-BASE

$$K = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

$$[HA]_T = [HA] + [A^-] \quad (1)$$

$$[H]_T = [H^+] + [HA] \quad (2)$$

La (1) si può esprimere in funzione di una sola delle due specie, utilizzando la costante di equilibrio.

La specie scelta assume la qualifica di *componente indipendente* del sistema assieme al protone.

EQUILIBRI ACIDO-BASE

$$K = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

$$[HA]_T = [HA] + [A^-] \quad (1)$$

$$[H]_T = [H^+] + [HA] \quad (2)$$

Quando si tratta di reazioni di dissociazione si assume generalmente come componente indipendente la forma completamente protonata **HA**.

Quindi ricavata $[A^-]$ dalla costante di equilibrio $[A^-] = K [HA] / [H^+]$, si ha:

$$(1) \quad [HA]_T = [HA] + K [HA] / [H^+] = [HA] (1 + K / [H^+]).$$

$$(2) \quad [H]_T = [H^+] + [HA]$$

EQUILIBRI ACIDO-BASE

$$K = \frac{[A^-] [H^+]}{[HA]}$$

$$[A]_T = [HA] + [A^-] \quad (1)$$

$$[H]_T = [H^+] + [HA] \quad (2)$$

Quando nel sistema si ha un acido debole ad una data concentrazione iniziale $[A]_T$ e si devono conoscere le concentrazioni di $[H^+]$, di $[AH]$ e di $[A^-]$ sono valide le relazioni $[H^+] = [A^-]$

Dalla costante di equilibrio si ricava $[A^-] = K [HA] / [H^+]$,

$$(1) \quad [A]_T = [HA] + K [HA] / [H^+] = [HA] (1 + K / [H^+]).$$

$$(2) \quad [H]_T = [H^+] + [HA]$$