

Corso di
Chimica analitica dei materiali
a.a. 2023 - 2024

Prof. Enrico Prenesti

Dipartimento di Scienze, progetto e politiche del territorio

Viale Pier Andrea Mattioli, 39 - Torino

Email: enrico.prenesti@unito.it

Frequenza al corso e modalità di verifica

Frequenza alle lezioni:

- **opzionale, ma fortemente consigliata.**

Frequenza alle esercitazioni in laboratorio:

- **obbligatoria almeno per il 70% delle ore.**

L'esame è orale e individuale e verte su tutti gli argomenti trattati a lezione e sulle esercitazioni di laboratorio, partendo dalla discussione della relazione.

Programma del modulo (24 ore)

- **Equilibrio chimico e chimica analitica**
- **I quattro tipi di equilibrio chimico:**
 - *equilibri acido base*
 - *equilibri di ossido-riduzione (o redox)*
 - *equilibri di complessazione*
 - *equilibri di solubilità*
- **Analisi volumetrica (titolazioni)**
- **Pretrattamenti del campione**
- **Misura elettrochimica del pH**

Testi di riferimento

Harris, Chimica Analitica Quantitativa, Zanichelli (parte su equilibri e titolazioni).

Di Marco, Pastore, Bombi, Chimica Analitica, EdiSES (parte su equilibri e titolazioni).

Skoog, Holler, Crouch, Chimica analitica strumentale, EdiSES (parte di chimica analitica strumentale).

INTRODUZIONE

Perché l'equilibrio chimico?

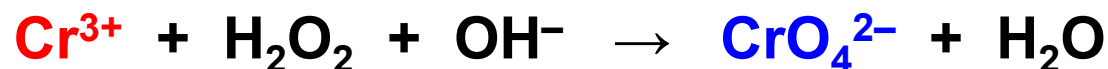
Molte specie chimiche si ritrovano in un determinato contesto in condizioni di equilibrio chimico. In tal caso, la determinazione della concentrazione di tali specie deve comprendere tecniche analitiche (anche abbinate a calcoli stechiometrici) che non alterano l'equilibrio.

Molte tecniche analitiche che prevedono la separazione fisica degli analiti si basano su condizioni di equilibrio chimico (es. estrazione con solventi), a volte anche miratamente forzate (es. cromatografia).

Molte metodiche classiche di determinazione – es. gravimetria, volumetria – si basano su concetti legati all'equilibrio chimico.

Un esempio: l'analisi del cromo e l'equilibrio

Reazione chimica tra specie redox comuni del cromo:

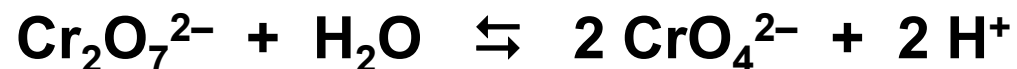


Specie redox e alcuni equilibri chimici del cromo:

1. Cr(III), con varie specie stabili in soluzione acquosa:

- acquoione, idrossocomplessi, clorocomplessi, ecc.,

2. Cr(VI), con due specie stabili in soluzione acquosa, CrO_4^{2-} (ione cromato) e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (ione dicromato), in relazione acido-base tra loro:



Un esempio: l'analisi del cromo e l'equilibrio

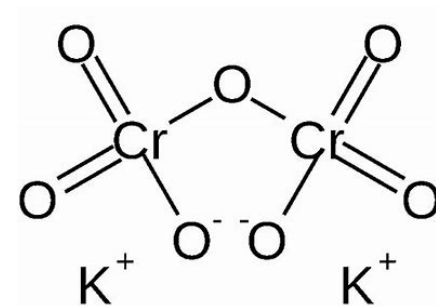
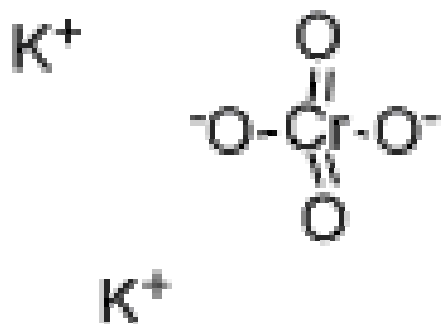


cromo esavalente
 Cr(VI)



Polvere di cromato di potassio

Cristalli di dicromato di potassio



standard primario redox

Un esempio: l'analisi del cromo e l'equilibrio

Possibili obiettivi di analisi chimica:

- **del Cr totale (varie tecniche molecolari e atomiche),**
- **delle singole specie chimiche del Cr in soluzione acquosa → analisi di speciazione (tecniche elettrochimiche).**

Nell'analisi chimica non si deve perdere analita, nell'analisi di speciazione non si deve perdere analita né le FORME CHIMICHE specifiche in cui l'analita è presente nel campione.

L'analisi di speciazione implica, pertanto, l'uso di una CONDOTTA ANALITICA NON INVASIVA che rispetti, cioè, le condizioni di equilibrio chimico delle specie chimiche d'interesse in soluzione.

Chimica analitica: campione, matrice, analita



I componenti chimici di un campione che si vogliono IDENTIFICARE e/o DETERMINARE (quantificare) si denominano ANALITI.

Il **CAMPIONE** è la porzione di materia oggetto di studio; in esso è contenuta la sostanza d'interesse (o la famiglia di sostanze, es. cationi alcalini o alcoli da C1 a C4) a una concentrazione incognita. Di solito, nel campione sono presenti altri componenti (spesso preponderanti).

La **MATRICE** è il nome assegnato all'insieme delle sostanze che formano il campione tranne l'analita.

Chimica analitica: pretrattamento del campione

La preparazione del campione si avvale di diverse tecniche atte a estrarre gli analiti di interesse da matrici più o meno complesse, rimuovere potenziali interferenti, effettuare una concentrazione selettiva dell'analita al fine di ottenere una sensibilità adeguata e una quantificazione affidabile. Gli aspetti che influenzano la scelta della tecnica preparativa più appropriata sono correlati principalmente al composto d'interesse e alla tecnica strumentale impiegata per la determinazione analitica finale. Per esempio, l'utilizzo di una tecnica separativa come la cromatografia aggiunge un ulteriore livello di selettività al sistema analitico, rispetto a una tecnica non separativa, come l'analisi fotometrica.

Chimica analitica qualitativa e quantitativa

Sia l'analisi chimica qualitativa sia quella quantitativa possono essere basate:

- su reazioni chimiche quantitative tra reagenti per dare prodotti (tecniche classiche), e/o**
- sulla determinazione di grandezze fisiche (ottiche, elettriche, termiche, ecc.) riconducibili a comportamenti dell'analita e, quindi, all'analita e alla sua concentrazione nel campione.**

EQUILIBRIO CHIMICO

L'equilibrio chimico

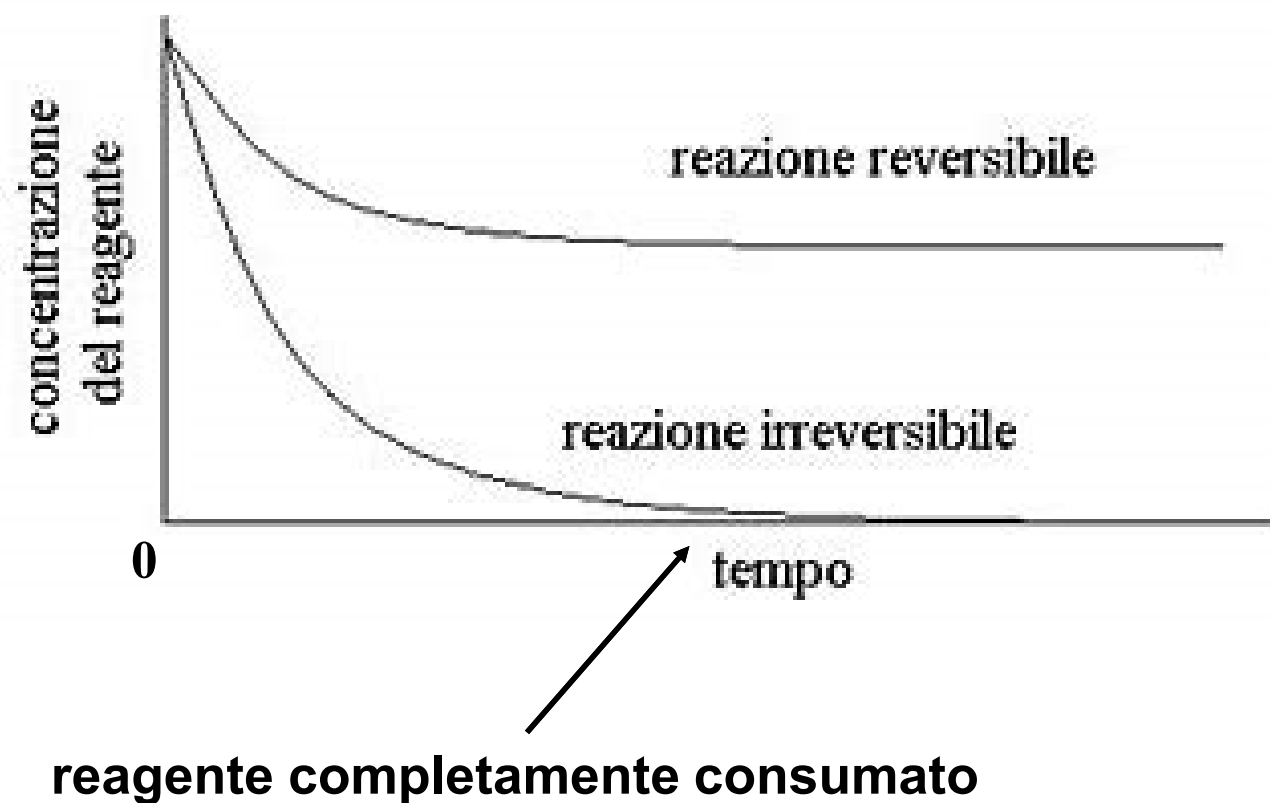
Le reazioni chimiche possono essere:

- **IRREVERSIBILI**, quando i reagenti si trasformano completamente nei prodotti senza alcuna possibilità di ritorno;
→ in tal caso si denominano **COMPLETE**,
- **REVERSIBILI**, quando coesistono due reazioni che trasformano i reagenti in prodotti e i prodotti in reagenti;
→ in tal caso si denominano **INCOMPLETE**.

Se una reazione chimica è reversibile, i reagenti non sono mai del tutto consumati.

Quando nella reazione chimica partecipano specie con differenti stati di aggregazione l'equilibrio si denomina **ETEROGENEO**.

L'equilibrio chimico



L'equilibrio chimico

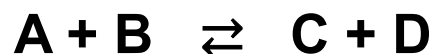


Si DEFINISCE EQUILIBRIO CHIMICO «uno stato di costanza mantenuto attraverso il bilanciamento di forze opposte».

Nell'equilibrio chimico ciò che si mantiene costante è la composizione chimica del sistema in esame. A equilibrio raggiunto, le concentrazioni di reagenti e prodotti rimangono perciò costanti.

L'equilibrio chimico è un fenomeno DINAMICO.

Se consideriamo una reazione chimica generica:



essa è giunta all'equilibrio quando la reazione diretta e la reazione inversa continuano a decorrere, ma i reagenti si formano con la stessa velocità con cui si consumano. Macroscopicamente, il sistema appare, però, statico.

L'equilibrio chimico

L'equilibrio chimico è raggiunto quando una **TRASFORMAZIONE INCOMPLETA E INVERTIBILE** – ossia, una trasformazione chimica che può procedere sia da sinistra a destra che da destra a sinistra – avviene in un sistema chiuso a temperatura costante.

Per esempio, la reazione chimica $\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{HI}_{(g)}$:

- è **incompleta**, poiché anche dopo moltissimo tempo non tutto il reagente si trasforma in prodotto,
- è **invertibile**, poiché può avvenire anche la sua opposta, cioè la trasformazione $2 \text{HI}_{(g)} \rightarrow \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$, e si può raggiungere lo stesso stato di equilibrio partendo da situazioni opposte, cioè ponendo in un pallone soltanto H_2 e I_2 oppure soltanto HI (*ioduro di idrogeno*). L'equilibrio, perciò, è indipendente dalle concentrazioni iniziali. In sintesi si scrive (doppia freccia): $\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{HI}_{(g)}$

Caratteristiche fondamentali dell'equilibrio

- Le proprietà macroscopiche del sistema si mantengono costanti in determinate condizioni;
- i processi microscopici continuano, ma le proprietà macroscopiche non variano, in quanto i processi opposti si bilanciano;
- l'equilibrio chimico può essere raggiunto in entrambi i sensi, sia partendo dai reagenti che partendo dai prodotti (in queste condizioni la reazione è definita reversibile);
- l'equilibrio chimico può essere raggiunto solo in un sistema chiuso, che non scambia cioè materia con l'esterno.

- Dal punto di vista CINETICO, l'equilibrio è raggiunto quando la velocità della reazione diretta è uguale alla velocità della reazione inversa.
- Dal punto di vista TERMODINAMICO, l'equilibrio è il risultato della tendenza di un sistema chimico a raggiungere una configurazione alla quale corrisponde il MINIMO CONTENUTO ENERGETICO.

Sia partendo da considerazioni cinetiche che termodinamiche si può ottenere un'espressione quantitativa che mette in relazione le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti di un sistema chimico all'equilibrio. Questa espressione è la costante di equilibrio (K_{eq}) e rappresenta quantitativamente la legge di azione di massa (legge di Guldberg e Waage, 1864).

Per una generica reazione: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

La costante d'equilibrio

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

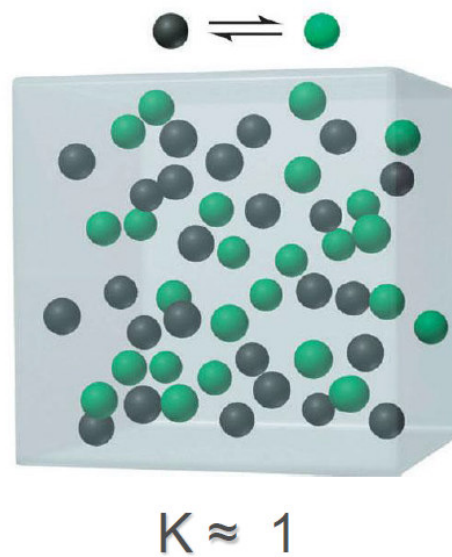
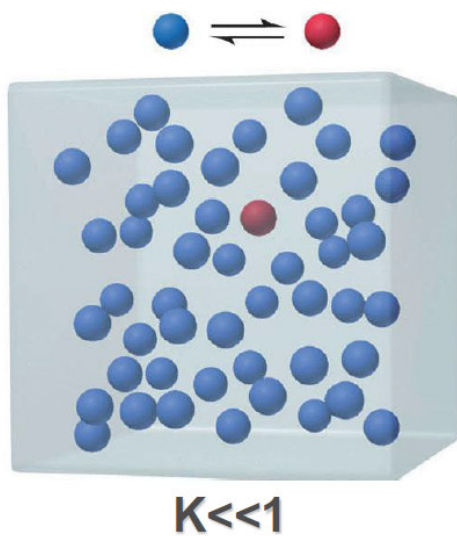
$K_{eq} \gg 1$: la reazione è pressoché completa (quasi tutti i reagenti si sono consumati).

- K_{eq} è costante a T costante.
- Se $K_{eq} > 1$ sono favoriti i prodotti.
- Se $K_{eq} < 1$ sono favoriti i reagenti.

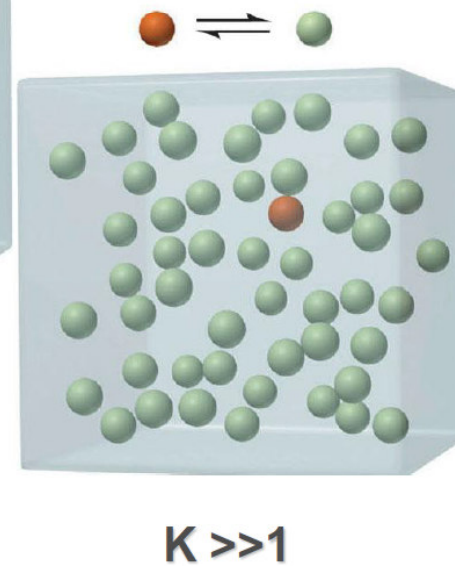
Una reazione è tanto più spostata a destra (prevalgono i prodotti) quanto più elevato è il valore della sua K_{eq} .

La costante d'equilibrio

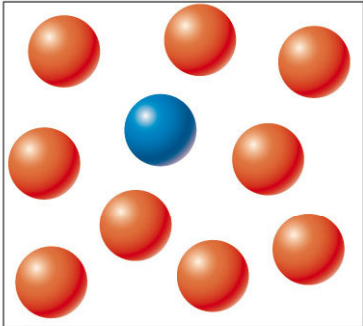
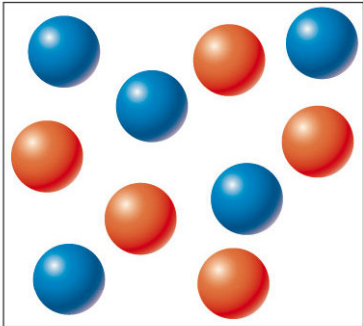
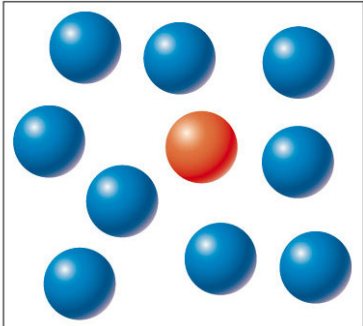
sono favoriti i reagenti



sono favoriti i prodotti

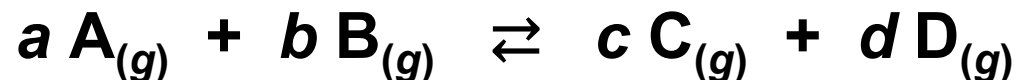


La costante d'equilibrio

Esempio	$\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K_{eq}$	Situazione all'equilibrio: reagenti (<i>in blu</i>) e prodotti (<i>in rosso</i>)	Posizione dell'equilibrio
$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2HCl_{(g)}$ $K_{eq} = 4 \cdot 10^{31}$ sono favoriti i prodotti	K_{eq} molto grande: la concentrazione del prodotto HCl (al numeratore) è molto grande e quella dei reagenti H_2 e Cl_2 (al denominatore) è molto piccola.		Equilibrio molto spostato a destra. Reazione pressoché completa.
$SO_{2(g)} + NO_{2(g)} \rightleftharpoons SO_{3(g)} + NO_{(g)}$ $K_{eq} = 3$	$K_{eq} \approx 1$: la concentrazione dei prodotti, SO_3 e NO (al numeratore) è molto simile a quella dei reagenti SO_2 e NO_2 (al denominatore).		Reazione con una resa in prodotti del 50% circa.
$Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2Cl_{(g)}$ $K_{eq} = 1,2 \cdot 10^{-7}$ sono favoriti i reagenti Cl_2 ossia $Cl-Cl$ $Cl\cdot$	K_{eq} molto piccola: la concentrazione del prodotto Cl (al numeratore) è molto piccola e quella del reagente Cl_2 (al denominatore) è molto grande.		Equilibrio molto spostato a sinistra. La reazione praticamente non avviene.

La costante d'equilibrio

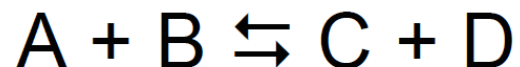
Nelle reazioni omogenee in fase aeriforme, la costante di equilibrio è espressa in funzione delle pressioni parziali e si indica con K_p :



$$K_p = \frac{(p_C)^c \cdot (p_D)^d}{(p_A)^a \cdot (p_B)^b}$$

K_p = costante di equilibrio espressa con le pressioni parziali,
 K_c = costante di equilibrio espressa con le concentrazioni.

L'equilibrio dal punto di vista CINETICO



- Indicando la velocità della reazione diretta tra A e B con v_1 e con v_2 la velocità della reazione inversa tra C e D, abbiamo:

$$v_1 = k_1 [A] [B]$$

$$v_2 = k_2 [C] [D]$$

dove k_1 e k_2 sono le costanti di velocità delle reazioni. Nelle condizioni di equilibrio le due velocità sono uguali e quindi possiamo scrivere:

$$v_1 = v_2$$

$$k_1 [A] [B] = k_2 [C] [D]$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C] [D]}{[A] [B]}$$

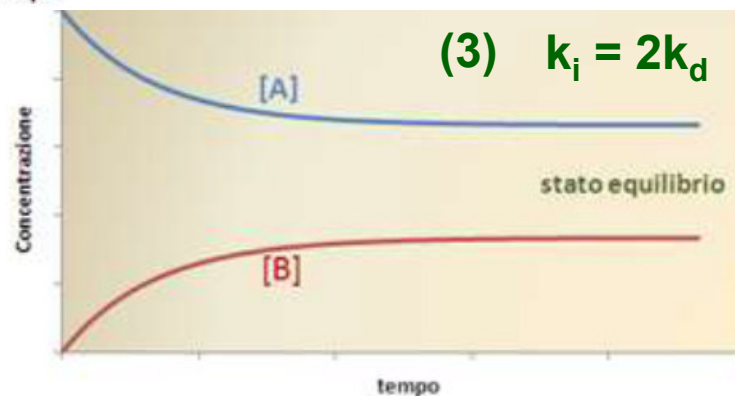
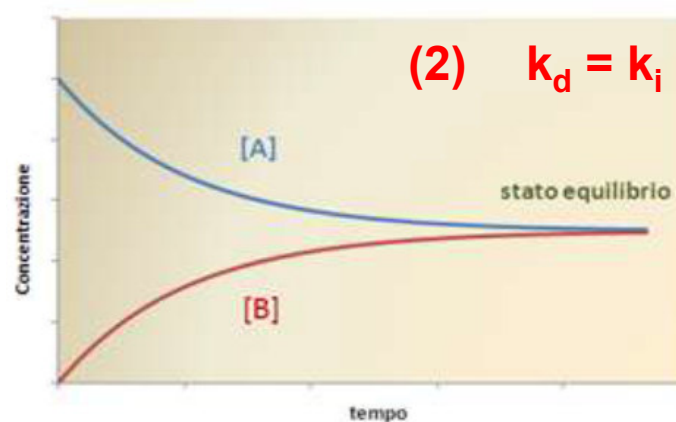
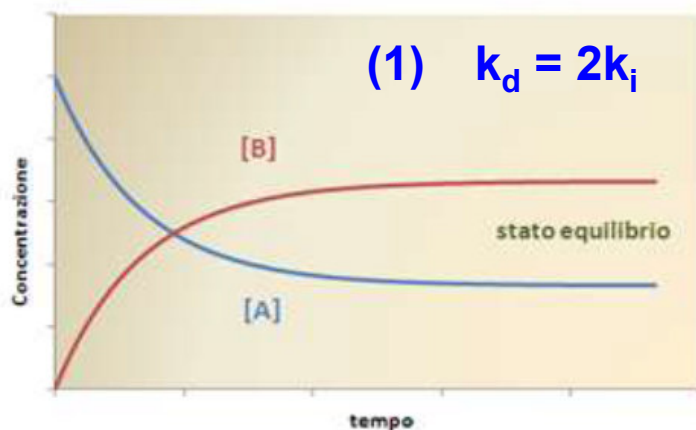
CINETICA

Poiché k_1 e k_2 sono costanti, il loro rapporto è anch'esso una costante. Questa nuova grandezza si indica con il simbolo **K** e si chiama **costante di equilibrio** della reazione.

$$K = \frac{[C] [D]}{[A] [B]}$$

All'equilibrio, le velocità (v) di reazione diretta (d) e inversa (i) sono uguali, ma le costanti di velocità (k_i e k_d) sono generalmente differenti.

Consideriamo, ad esempio, tre possibili scenari per una generica reazione $A \rightleftharpoons B$.



CINETICA

Per una generica reazione $A \rightleftharpoons B$: (1) il valore della costante k_d è il doppio di k_i e si osserva una quantità maggiore di prodotto; (2) le costanti di velocità k_d e k_i sono uguali e così i valori di [A] e [B]; (3) in questo caso, k_i è il doppio di k_d e l'equilibrio è quindi spostato verso sinistra (prevale [A]).

L'equilibrio dal punto di vista TERMODINAMICO

L'equilibrio chimico è controllato dalla termodinamica della reazione. Il calore assorbito o ceduto (entalpia) e la dispersione di energia nei moti molecolari (entropia) contribuiscono in modo indipendente a stabilire quanto la reazione è sfavorita o favorita energeticamente.

- **Entalpia:** la variazione di entalpia, ΔH , di una reazione rappresenta il calore assorbito o rilasciato (ossia, scambiato) quando la reazione avviene a pressione costante.
- Una reazione con $\Delta H > 0$ è denominata **ENDOTERMICA** (assorbe calore dall'esterno: $A + B + \text{calore} \rightarrow C + D$); se, invece, $\Delta H < 0$ la reazione è **ESOTERMICA** (cede calore all'esterno: $A + B \rightarrow C + D + \text{calore}$).
- **Entropia:** quando una variazione chimica o fisica avviene in modo reversibile, a T costante, la variazione di entropia, ΔS , è uguale al calore assorbito (q_{rev}) diviso per il valore della temperatura (T):

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

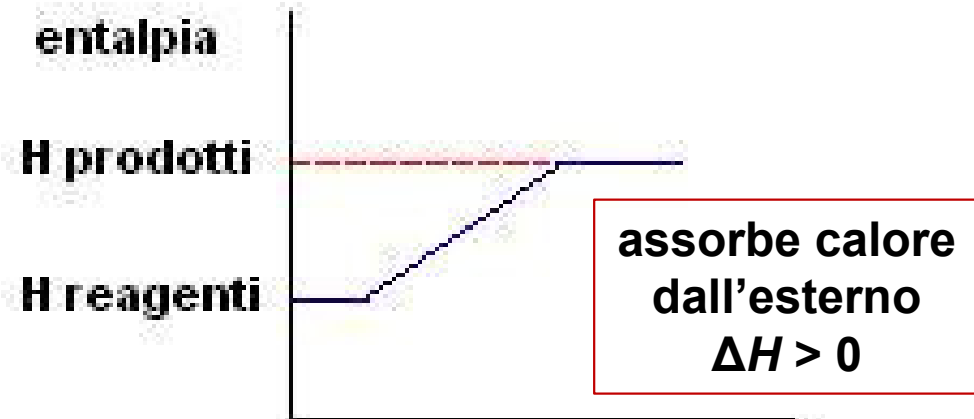
I sistemi a T e p costanti (che sono comuni condizioni di laboratorio) **tendono spontaneamente a evolvere verso una MINORE ENTALPIA e una MAGGIORE ENTROPIA.**

L'equilibrio dal punto di vista TERMODINAMICO

Reazioni Esotermiche



Reazioni Endotermiche



Variazione di entalpia (ΔH) = H_{prodotti} - H_{reagenti}

$\Delta H < 0$

$\Delta H > 0$

- Le reazioni **ESOTERMICHE** sono favorite dalla diminuzione della temperatura; la costante di equilibrio diminuisce all'aumentare della temperatura.
- Le reazioni **ENDOTERMICHE** sono favorite dall'aumento della temperatura; la costante di equilibrio aumenta all'aumentare della temperatura.

L'equilibrio dal punto di vista TERMODINAMICO

Entalpia ed entropia sono correlate nella funzione G, denominata **ENERGIA LIBERA DI GIBBS**.

L'energia libera è il lavoro utile massimo che il sistema può compiere:

$$G = H - T \cdot S$$

da cui

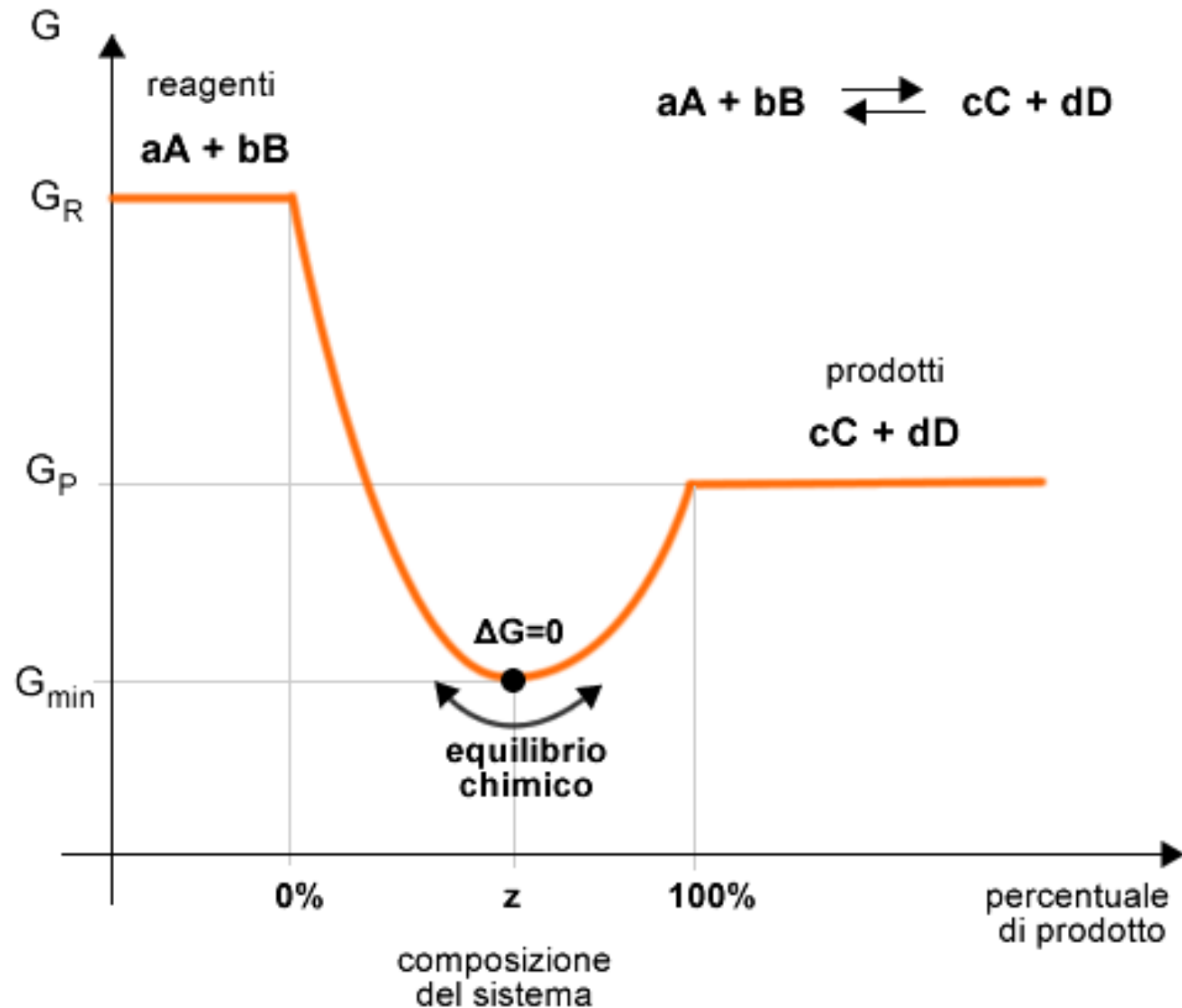
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

- $\Delta G < 0$ il sistema può compiere lavoro (trasformazione spontanea).
- $\Delta G = 0$ il sistema è in equilibrio (a un dato valore di T e p).
- $\Delta G > 0$ il sistema non può compiere lavoro.

L'energia libera standard (°) di reazione (r), ΔG_r° , è correlabile a K_{eq} :

$$\Delta G_r^\circ = -RT \cdot \ln K_{eq}$$

L'equilibrio dal punto di vista TERMODINAMICO



Le condizioni standard di una specie chimica

Le condizioni standard di una specie chimica, quelle della specie allo stato puro, si definiscono alla pressione di 1 atm (101325 Pa) e una data temperatura, che è generalmente assunta pari a 25 °C ed espressa in gradi Kelvin (298,15 K).

Le condizioni standard sono indicate con la sigla STP, acronimo di *Standard Temperature and Pressure* (temperatura e pressione standard).

L'entalpia di formazione di una data sostanza è la variazione di entalpia della reazione chimica che forma una mole della sostanza a partire dai suoi elementi. Si indica con il simbolo H_f . Se la sostanza (prodotto) e gli elementi (reagenti) sono allo stato standard, è denominata *entalpia standard di formazione* della sostanza (H_f°).

Concentrazione e attività

È più corretto esprimere K_{eq} in termini di **ATTIVITÀ** e non di concentrazioni.

Considerando una soluzione, tanto più essa è concentrata tanto più gli ioni presenti sono soggetti a interazioni reciproche. In tali condizioni, gli ioni hanno minore libertà individuale e si influenzano a vicenda diventando così meno efficaci come carica reale. **La concentrazione ionica attiva è perciò minore di quella analitica.**

L'**attività** di una sostanza è la sua **CONCENTRAZIONE ATTIVA** in soluzione, cioè la concentrazione così come risulta dalla minore libertà degli ioni in soluzione.

attività a:	$a = \gamma \cdot C$
coefficiente di attività γ:	$0 \leq \gamma \leq 1$
forza ionica I (z = carica elettrica):	$I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2$

La forza ionica
esprime
l'intensità del
campo elettrico
generato dalle
cariche in una
soluzione
elettrolitica.

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

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

K_{eq} funzione
solo di T

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

Le condizioni standard per le soluzioni

Gli stati standard sono stati scelti in modo che se il sistema in quella condizione si comporta *idealmente*, obbedendo a leggi semplici (es. la legge dei gas ideali per le fasi aeriformi, la legge di Henry e di Raoult per le soluzioni ideali), l'attività si esprime in modo semplice.

Se, invece, il sistema non è ideale è necessario introdurre un fattore di correzione, chiamato **COEFFICIENTE DI ATTIVITÀ γ** , necessario per convertire l'attività (quella dello stato ideale) nell'attività reale.

Per le soluzioni acquose è generalmente adottato, come stato di riferimento standard, la condizione di soluzione *ipotetica* 1 molale riferita alla condizione di diluizione infinita a pressione e temperatura d'interesse [tipici: $p = 1 \text{ bar}$ ($1 \text{ bar} = 0,986923 \text{ atm}$), $T = 298,15 \text{ K}$].

Costanti termodinamiche e stechiometriche

Considerando i tipici obiettivi della chimica analitica, che è interessata a determinare la concentrazione di un analita e non la sua attività, risulta opportuno passare dalle costanti di equilibrio termodinamiche ($^T K_{eq}$, espresse in funzione delle attività di reagenti e prodotti) ad altri tipi di costanti d'equilibrio con valenza operativa molto più significativa per il chimico analitico. In tal senso, è utile disporre di valori delle costanti di equilibrio espressi in funzione delle concentrazioni delle specie coinvolte nell'equilibrio d'interesse. **È pratica comune riportare la costante d'equilibrio ottenuta a una certa forza ionica I in luogo della costante termodinamica, la quale può comunque essere calcolata (avendo il modello adeguato) mediante un procedimento di estrapolazione a $I = 0$.** In questa situazione, il rapporto dei coefficienti di attività non è necessariamente unitario, ma è costante. **La costante d'equilibrio che si ottiene vale rigorosamente solo per quel dato valore della forza ionica (oltre che per quella data temperatura, naturalmente) e viene denominata COSTANTE STECHIOMETRICA.**

Costanti stechiometriche

Le costanti d'equilibrio stechiometriche dipendono pertanto, in generale, da:

- temperatura,**
- forza ionica (concentrazione del sale di fondo),**
- mezzo ionico (natura del sale di fondo).**

Per l'esecuzione di misure a forza ionica controllata sono proposte in letteratura soluzioni apposite. In generale, per ottenere la costante d'equilibrio a una data forza ionica si devono eseguire misure su soluzioni in cui è presente un elettrolita di fondo costituito da ioni che non interferiscono con l'equilibrio chimico in studio (ioni non interagenti a bassa densità di carica).

Derivazione termodinamica dell'equilibrio

L'energia libera di reazione in un particolare momento della trasformazione è data dalla differenza tra l'energia libera molare dei prodotti e quella dei reagenti *alla pressione parziale o alla concentrazione che essi assumono in quel punto* ponderata dai coefficienti stechiometrici.



p, r = coefficienti stechiometrici

$$\Delta G_r = \sum pG_{\text{prodotti}} - \sum rG_{\text{reagenti}}$$

IMPORTANTE: l'energia libera di reazione ΔG_r che varia nel corso della reazione con il modificarsi della composizione della miscela di reazione non deve essere confusa con l'energia libera standard di reazione ΔG_r° che non cambia nel corso della reazione.

$$\Delta G^\circ = \sum p\Delta G_f^\circ(\text{prodotti}) - \sum r\Delta G_f^\circ(\text{reagenti})$$

Derivazione termodinamica dell'equilibrio



$$\Delta G_r = \sum p G_{\text{prodotti}} - \sum r G_{\text{reagenti}}$$

a_J = attività
della specie J

Energia libera molare
della specie J

$$G_m(J) = G_m^\circ(J) + RT \ln a_J$$

$$\Delta G_r = c G_m(C) + d G_m(D) - a G_m(A) - b G_m(B)$$

sostituendo $G_m(i) = G_m^\circ(i) + RT \ln a_i$

a_i = attività
della specie i

a = attività **per un gas ideale**

$$a_A = P_A \quad A = \text{specie A}$$

per una soluzione ideale $a_A = [A]$

Siamo ora pronti a calcolare ΔG in un qualsiasi momento della reazione sulla base della composizione della miscela di reazione in quel determinato istante

$$\Delta G_r = \Delta G^\circ_r + RT \ln(a_C^c a_D^d / a_A^a a_B^b)$$

$Q = (a_C^c a_D^d / a_A^a a_B^b)$ **quoziente di reazione non all'equilibrio**

$K = (a_C^c a_D^d / a_A^a a_B^b)$ **costante di equilibrio**

non all'equilibrio

$$\Delta G_r = \Delta G^\circ_r + RT \ln Q$$

Nell'espressione di Q le attività si riferiscono ad un momento **qualunque** della reazione

non all'equilibrio

$$\Delta G_r = \Delta G^\circ_r + RT \ln Q$$

all'equilibrio $\Delta G_r = \Delta G^\circ_r + RT \ln(a_C^c a_D^d / a_A^a a_B^b) = 0$
 $\Delta G_r = 0$

$K = (a_C^c a_D^d / a_A^a a_B^b)$ **costante di equilibrio**

$$\Delta G_r = \Delta G^\circ_r + RT \ln K = 0$$

$$\Delta G^\circ_r = - RT \ln K$$

$$\Delta G^\circ_r = - RT \ln K$$

- Se $\Delta G^\circ_r < 0$ $\ln K$ deve essere positivo quindi $K > 1$:
all'equilibrio sono favoriti i prodotti
- Se $\Delta G^\circ_r > 0$ $\ln K$ deve essere negativo quindi $K < 1$:
all'equilibrio sono favoriti i reagenti

Il quoziente di reazione

Quando una reazione chimica non ha ancora raggiunto l'equilibrio se ne può capire l'andamento confrontando il quoziente di reazione Q_c con la costante d'equilibrio K_{eq} .

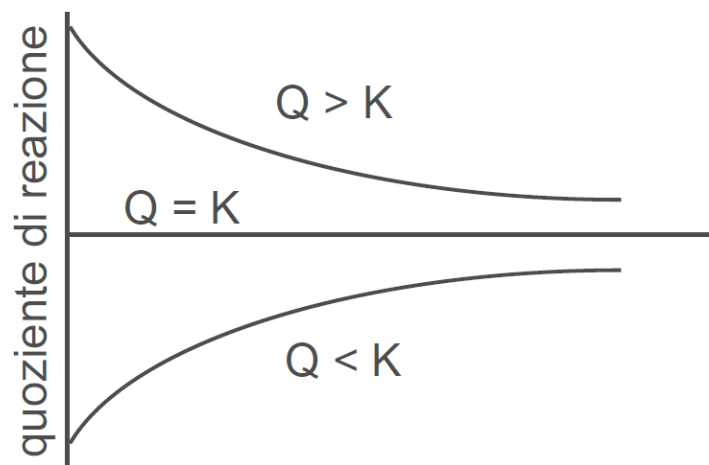
Q_c è il rapporto fra il prodotto delle concentrazioni molari dei prodotti e il prodotto delle concentrazioni molari dei reagenti, ciascuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico.

Il quoziente di reazione



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

Q = quoziente di
reazione

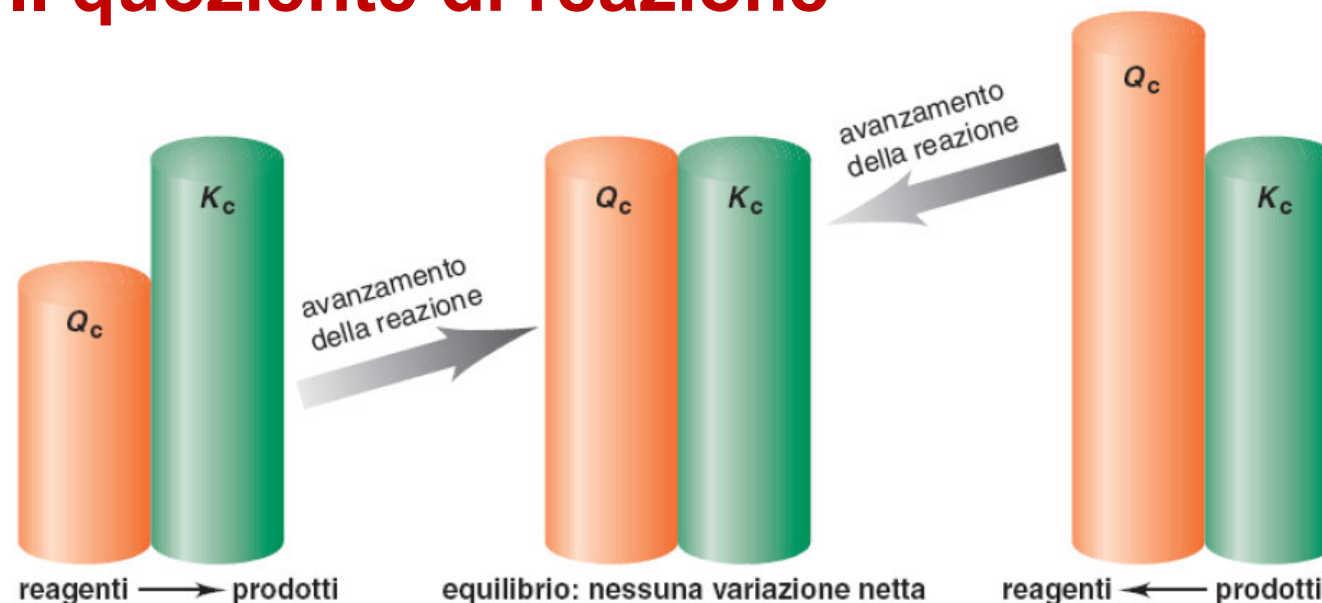


**Previsione della
direzione di una
reazione chimica
che non si trova
all'equilibrio**

- | | |
|---------|--|
| $Q > K$ | la reazione procede verso sinistra |
| $Q < K$ | la reazione procede verso destra |
| $Q = K$ | la miscela della reazione è all'equilibrio |

Il quoziente di reazione

Direzione della reazione e valori relativi di Q e K . Quando Q_c è minore di K_c , il sistema in equilibrio si sposta verso destra, cioè, verso i prodotti. Quando Q_c è maggiore di K_c , il sistema in equilibrio si sposta verso sinistra. Entrambi gli spostamenti proseguono finché non è $Q_c = K_c$. Si noti che il valore di K_c rimane continuamente costante.



Il valore della costante di equilibrio comunica:

- se all'equilibrio si ha una concentrazione alta o bassa di prodotti,
- qual è la direzione di svolgimento di una miscela reattiva di qualsiasi composizione.

Combinazione delle costanti nei calcoli

- Se si inverte la direzione della reazione, il nuovo valore di K_{eq} è semplicemente il reciproco del valore originario di K_{eq} .
- Se si sommano due reazioni, la K_{eq} risultante è il prodotto dei valori delle due K_{eq} individuali.
- Se si sommano n reazioni, la K_{eq} complessiva è il prodotto dei valori delle n K_{eq} individuali.

Principio di Le Chatelier

Un sistema giunto all'equilibrio chimico può essere destabilizzato con azioni esterne, come variazioni di temperatura o di pressione oppure alterando la concentrazione di un reagente o di un prodotto. Il sistema chimico, però, reagirà per ripristinare la sua stabilità opponendosi alle variazioni occorse dall'esterno.

Principio di le Chatelier (o principio dell'equilibrio mobile, 1884):

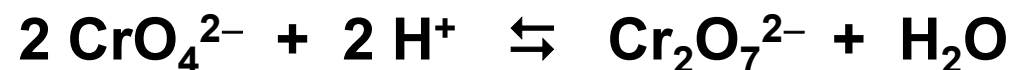
«Ogni azione tendente dall'esterno a modificare uno dei fattori che concorrono al mantenimento di un sistema chimico in equilibrio provoca una reazione contraria da parte del sistema tendente ad annullarla».

L'obiettivo del sistema reattivo è quello di riportare il valore attuale di quoziente di reazione Q al valore di K_{eq} (di minima energia).

Principio di Le Chatelier: esempi

Variazione di concentrazione

Nella reazione:



aggiungendo ioni H^+ (ossia, acidificando), secondo il principio di Le Chatelier l'equilibrio si sposta a destra verso lo ione dicromato, quindi la sua concentrazione aumenta e il colore della soluzione passa dal giallo del cromato all'arancione del dicromato.

Principio di Le Chatelier: esempi

Variazione di temperatura

Si hanno due situazioni:

$\Delta H < 0$ (ad un aumento di T corrisponde una diminuzione di K_{eq})

La reazione è esotermica, dunque un aumento della temperatura sposta l'equilibrio a sinistra, una diminuzione della temperatura sposta l'equilibrio a destra.

$\Delta H > 0$ (ad un aumento di T corrisponde un aumento del valore di K_{eq})

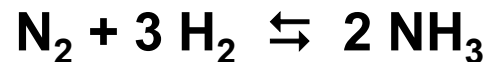
La reazione è endotermica, dunque un aumento della temperatura sposta l'equilibrio a destra, una diminuzione della temperatura sposta l'equilibrio a sinistra.

Principio di Le Chatelier: esempi

Variazione di pressione

Aumentando la pressione l'equilibrio della reazione si sposterà dove ci sarà una diminuzione del numero di moli. Diminuendo la pressione, invece, avviene il contrario e la reazione si sposta dove ci sarà un aumento del numero di moli. Questo avviene per riequilibrare la pressione totale del sistema rendendola costante (tenendo conto che un aumento di specie gassose, in un volume definito, comporta un aumento della pressione del sistema).

Per esempio, nella reazione (sintesi dell'ammoniaca):



che avviene con diminuzione del numero di moli (1 + 3 = 4 nei reagenti; 2 nei prodotti) un aumento della pressione farà spostare la reazione verso la formazione dell'ammoniaca (NH₃).

Principio di Le Chatelier: esempi

Aggiunta di un catalizzatore

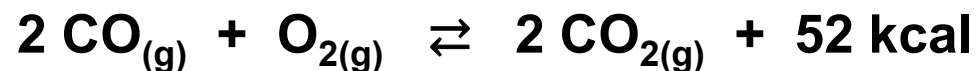
Non avviene nessun tipo di spostamento della reazione, in quanto l'unica cosa che si modifica è la velocità di reazione.

Effetto di varie perturbazioni su un sistema in equilibrio

Perturbazione	Verso netto della reazione	Effetto sul valore di K
concentrazione		
aumento di [reagente]	verso la formazione di prodotto	
diminuzione di [reagente]	verso la formazione di reagente	nessuno
aumento di [prodotto]	verso la formazione di reagente	nessuno
diminuzione di [prodotto]	verso la formazione di prodotto	nessuno
pressione		
aumento di P (diminuzione di V)	verso la formazione di meno moli di gas	nessuno
diminuzione di P (aumento di V)	verso la formazione di più moli di gas	nessuno
aumento di P (aggiunta di gas inerte, nessuna variazione di V)	nessuno; concentrazione invariata	nessuno
temperatura		
aumento di T	verso l'assorbimento di calore	aumenta se $\Delta H_r^0 > 0$ diminuisce se $\Delta H_r^0 < 0$
diminuzione di T	verso il rilascio di calore	aumenta se $\Delta H_r^0 < 0$ diminuisce se $\Delta H_r^0 > 0$
aggiunta di catalizzatore	nessuno; l'equilibrio è raggiunto più rapidamente; le velocità delle reazioni diretta e inversa aumentano in uguale misura	nessuno

Principio di Le Chatelier: esercizio

Data la reazione:



prevedere come si sposta l'equilibrio chimico a seguito di:

- aggiunta di reagente,
- aumento della temperatura,
- aumento della pressione.

La reazione ha un valore di $\Delta n < 0$ (n = numero di moli), infatti $\Delta n = 2 - (2 + 1) = -1$. Inoltre, la reazione è esotermica, in quanto avviene con sviluppo di calore, quindi $\Delta H < 0$.

Si ha, perciò, che per aggiunta di reagente l'equilibrio si sposta a destra; un aumento di temperatura sposta a sinistra l'equilibrio e un aumento di pressione lo sposta a destra.

Sintesi

In questo corso ci occuperemo particolarmente di sistemi in soluzione liquida, per cui sarà possibile trascurare l'effetto dovuto alla pressione.

In particolare, ci si riferirà a soluzioni di elettroliti, che rivestono un ruolo determinante nella chimica analitica.

Ci occuperemo sia di equilibri OMOGENEI (in un'unica fase) che di equilibri ETEROGENEI (in più fasi).

