

EQUILIBRIO CHIMICO

Se una o più sostanze, dette reagenti, sono poste nelle condizioni sperimentali adatte, si possono trasformare in altre sostanze, dette prodotti.

Durante un processo di reazione chimica, dopo un determinato tempo, si osserva sperimentalmente che la quantità dei prodotti e dei reagenti non cambia più. Quando si raggiunge questa condizione siamo alla fine della reazione chimica.

Percorso verso l'equilibrio

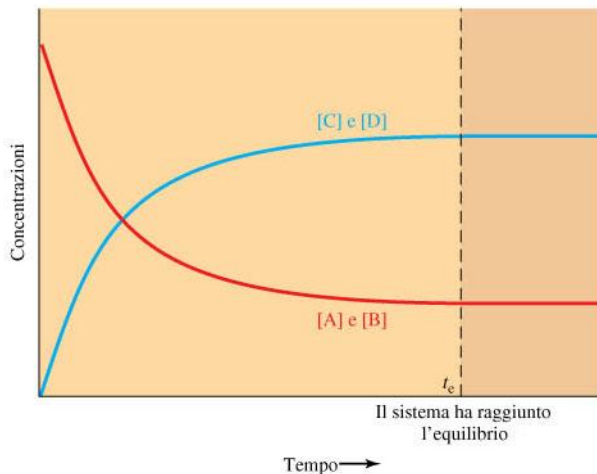
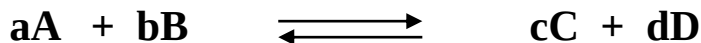


Figura 17-1 Variazione delle concentrazioni delle specie presenti nel sistema $A + B \rightleftharpoons C + D$ che si sposta verso l'equilibrio a partire da concentrazioni uguali di A e B. Per questa reazione è favorita la formazione dei prodotti. Ciò corrisponde, come vedremo, ad un valore della costante di equilibrio maggiore di 1. Le parentesi quadre, $[]$, rappresentano le concentrazioni, espresse in moli per litro, delle specie racchiuse in parentesi. Il tempo, riportato sulle ascisse, può essere espresso in una qualsiasi unità opportuna (secondi, minuti, ore o altra).

Raggiungimento dell'equilibrio

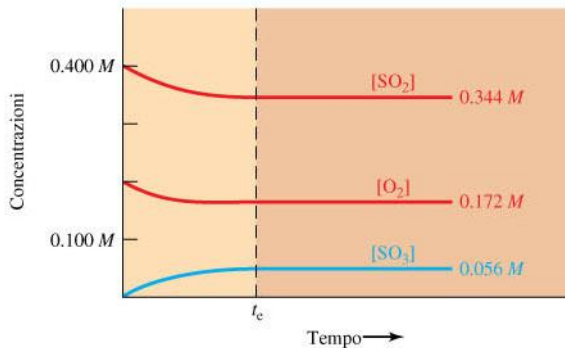
Se si parte da quantità stechiometriche dei reagenti, la reazione chimica che avviene, in genere conduce alla formazione di prodotti, ma rimane una certa quantità di reagenti senza reagire. Quando questo succede ci troviamo in una situazione di equilibrio.

Ogni reazione raggiunge un proprio stato finale caratterizzato da un ben preciso rapporto tra le quantità di prodotti e reagenti. Questo è uno stato di equilibrio chimico.

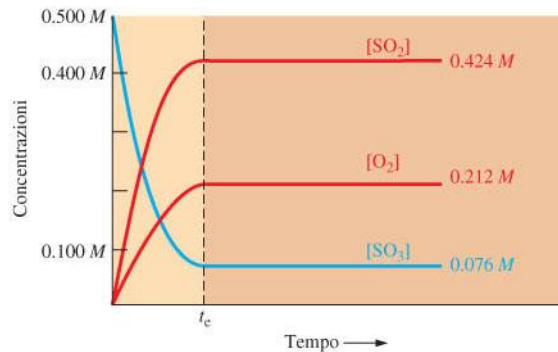
Reversibilità e dinamicità dell'equilibrio chimico

Lo stato finale di equilibrio chimico si raggiunge sia partendo dai reagenti che dai prodotti.

Nello stato di equilibrio finale c'è una continua trasformazione dei reagenti in prodotti e dei prodotti in reagenti, con la invariabilità della loro concentrazione.



(a) A partire da SO_2 ed O_2 .

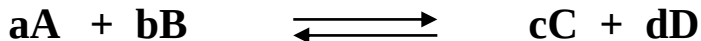


(b) A partire da SO_3 .

Figura 17-2 Raggiungimento dell'equilibrio nel sistema $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$. (a) A partire da quantità stechiometriche di SO_2 e O_2 , in assenza di SO_3 . (b) A partire da SO_3 , in assenza di SO_2 e di O_2 . Nel raggiungimento dell'equilibrio si hanno maggiori variazioni di concentrazione quando la reazione avviene a partire da SO_3 rispetto al caso in cui avviene a partire da SO_2 ed O_2 . L'equilibrio favorisce la formazione di SO_2 ed O_2 .

Quoziente di reazione e costante di equilibrio

In una reazione chimica la quantità di reagenti e prodotti possono essere espressi mediante il valore del quoziente di reazione Q .



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

$$K = Q_{equilibrio}$$

Quando il sistema raggiunge l'equilibrio il quoziente di reazione diventa K costante di equilibrio, il cui valore dipende solo dalla temperatura.

Costante inversa.

$$K' = \frac{1}{K}$$

Relazione tra K_p e K_c

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$\Delta n = N^{\circ} \text{ moli prodotti} - N^{\circ} \text{ moli reagenti}$$

Influenze esterne sull'equilibrio

Il valore di K dipende solo dalla temperatura.

Principio di Le Châtelier :

se in un sistema all'equilibrio si perturba uno dei fattori che lo governano, il sistema reagirà in modo da minimizzare la perturbazione.

Effetto della pressione

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad \Delta n = N^{\circ} \text{ moli prodotti} - N^{\circ} \text{ moli reagenti}$$

se $\Delta n = 0$ non c'è nessun effetto

se $\Delta n < 0$ un aumento di pressione farà aumentare i prodotti

se $\Delta n > 0$ un aumento di pressione farà diminuire i prodotti

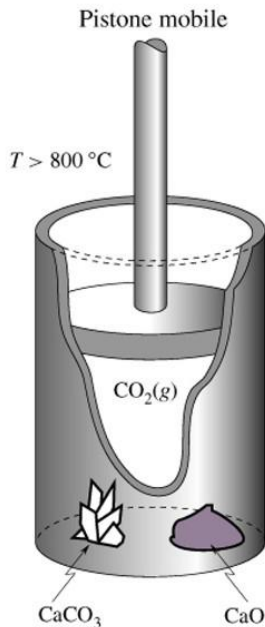
Variazione della temperatura

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

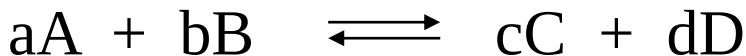
Equazione di van't Hoff

Equilibri omogenei ed eterogenei.

Un equilibrio è **omogeneo** se reagenti e prodotti si trovano nella stessa fase.



Relazione tra K_p e K_c



$$PV = nRT; \left(\frac{n}{V} \right) = \frac{P}{RT} \quad \text{quindi} \quad M = \frac{P}{RT}$$

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{\left(\frac{P_C}{RT} \right)^c \left(\frac{P_D}{RT} \right)^d}{\left(\frac{P_A}{RT} \right)^a \left(\frac{P_B}{RT} \right)^b} = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} \cdot \frac{\left(\frac{1}{RT} \right)^{c+d}}{\left(\frac{1}{RT} \right)^{a+b}}$$

$$= K_p \cdot \frac{RT^{-(c+d)}}{RT^{-(a+b)}} = K_p \cdot RT^{-(c+d-a-b)} = K_p \cdot RT^{-\Delta n} \quad K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

L' autoionizzazione dell'acqua



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2};$$

Come l'acqua è pura la sua attività è 1.

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-14}; [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-7}$$

Le scale del pH e del pOH

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]; \quad [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$$

$$K_{\text{W}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-14}$$

$$\text{p}K_{\text{W}} = -\log K_{\text{W}} = 14.0 \quad \text{a } 25^\circ\text{C}$$

Per una soluzione di acqua pura si ha:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-7} \quad \text{e } \text{pH} = 7 \text{ (neutro)}$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1.0 \cdot 10^{-14}$$

Applicando il logaritmo ai due lati dell'uguaglianza

$$\log(K_w) = \log([H_3O^+][OH^-]) = \log(1.0 \cdot 10^{-14})$$

$$\begin{array}{ccccccc} (-\log[H_3O^+]) & + & (-\log[OH^-]) & = & -\log(1.0 \cdot 10^{-14}) & = & 14 \\ \text{pH} & & \text{pOH} & & & & \end{array}$$

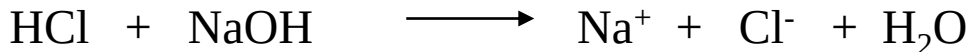
Se:

$[H_3O^+] = [OH^-]$	pH = pOH = 7 e la soluzione è neutra
$[H_3O^+] > [OH^-]$	pH < pOH e la soluzione è acida
$[H_3O^+] < [OH^-]$	pH > pOH = 7 e la soluzione è basica

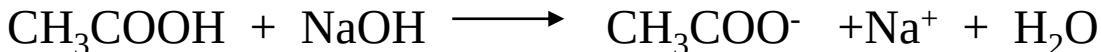
Titolazione acido base

La titolazione è un processo in cui una soluzione di un reagente, il titolante, è aggiunto ad una soluzione di un altro reagente. Il volume di titolante necessario per avere reazione completa determina la concentrazione della soluzione titolata.

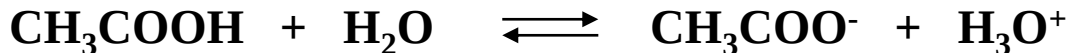
acido forte + base forte



acido debole + base forte



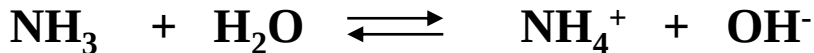
Equilibrio di un acido debole



$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}; \quad \text{Nelle soluzioni diluite l'attività di } \text{H}_2\text{O} \text{ è } 1$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

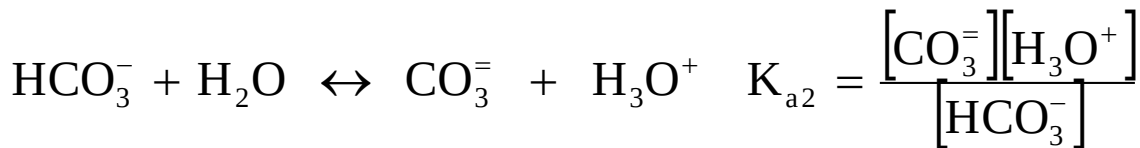
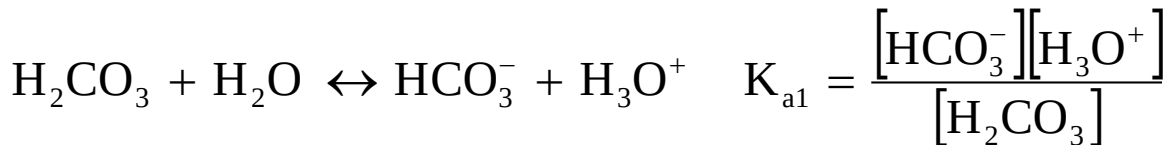
Equilibrio di un base debole



$$K_c = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]}; \quad \text{Nelle soluzioni diluite l'attività di H}_2\text{O è 1}$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

Acidi poliprotici



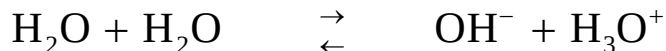
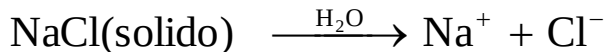
Processo di idrolisi

L'idrolisi è la reazione di una sostanza con l'acqua.

Uno dei tipi più comuni di idrolisi coinvolge la reazione di un anione di un acido debole con l'acqua a formare molecole acide non ionizzate e ioni OH^- . Lo stesso fenomeno si osserva con il catione di una base debole e l'acqua per ottenere molecole basiche e ioni H_3O^+ .

Questo processo si osserva quando sciogliamo un sale in acqua. Le possibili reazioni sono rappresentate dai seguenti processi chimici.

Sali di basi forti e acidi forti



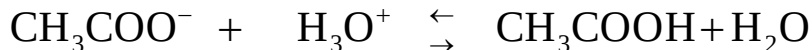
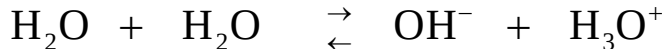
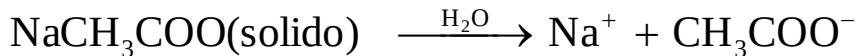
Nella soluzione si trovano tutti questi ioni.

Il Na^+ proviene da una base forte, quindi è un acido debole e non reagisce con l' H_2O .

Il Cl^- proviene da un acido forte, quindi è una base debole e non reagisce con l' H_2O .

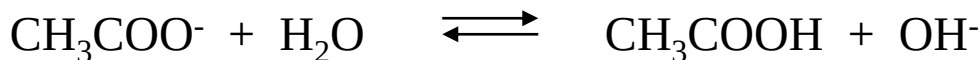
Le soluzioni di sali di acidi forti e basi forti non reagiscono con l' H_2O e sono neutre.

Sali di basi forti e acidi deboli



Lo ione acetato è la base coniugata di un acido debole, ed è una base forte, e reagisce con H_3O^+ per formare di nuovo l'acido acetico.

La reazione precedente può essere rappresentata da una singola reazione: l'idrolisi dello ione acetato.



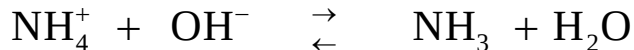
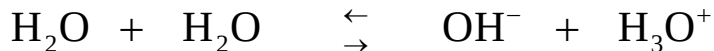
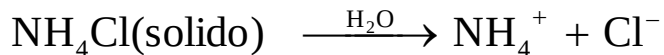
La costante di equilibrio è K_b (costante di idrolisi basica)

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}, \quad \text{moltiplicando numeratore e denominatore per } [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{1}$$

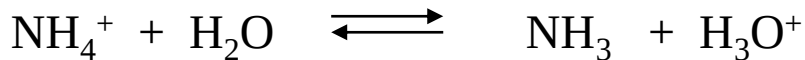
$$K_b = \frac{1}{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})} \cdot \frac{K_w}{1} = \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{1.8 \cdot 10^{-5}} = 5.6 \cdot 10^{-10}$$

Sali di basi deboli e acidi forti



Lo ione ammonio è l'acido coniugato di una base debole, ed è un acido forte, e reagisce con OH^- per formare di nuovo l'ammoniaca.

La reazione precedente può essere rappresentata da una singola reazione: l'idrolisi dello ione ammonio.



$$K_a = \frac{1}{K_b(\text{NH}_3)} \cdot \frac{K_w}{1} = \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{1.8 \cdot 10^{-5}} = 5.6 \cdot 10^{-10}$$

Effetto dello ione comune e le soluzioni tampone

In alcuni processi chimici è necessario mantenere costante il valore del pH, nonostante aggiunte, moderate, di acidi e basi.

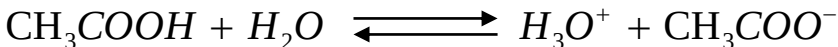
Per questo alcuni sistemi usano una combinazione di composti nota come sistema tampone, che serve a mantenere il pH costante dentro un ristretto intervallo.

Una soluzione tampone contiene una coppia acido-base coniugata dove l'acido e la base sono in concentrazione considerevoli.

Il funzionamento di una soluzione tampone dipende dall'effetto dello ione comune.

Acido debole contenente un sale dell'acido debole

Consideriamo una soluzione di acido acetico e acetato di sodio, che è un sale totalmente dissociato.



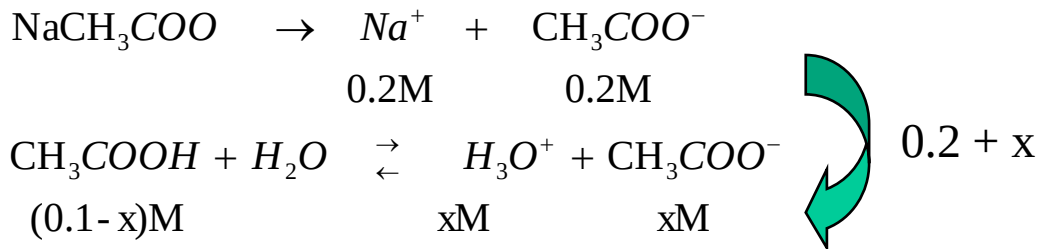
Per il principio di Le Chatelier la presenza di CH_3COO^- prodotto dal sale, totalmente dissociato, inibisce la dissociazione dell'acido e riduce la concentrazione di H_3O^+ .

Le soluzioni che contengono un acido debole in presenza di un suo sale sono sempre meno acide di soluzioni che contengono solo l'acido.

Studio di una soluzione tampone

Studio di una soluzione tampone formata da un acido debole e dal suo sale.

La concentrazione è 0.1 M di CH_3COOH e 0.2 M per NaCH_3COO .



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x \cdot (0.2 + x)}{0.1 - x} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

Il valore di x è molto basso per il principio di Le Chatelier e l'espressione rimane:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{x \cdot 0.2}{0.1} = 1.8 \cdot 10^{-5} ; x = 9.0 \cdot 10^{-6} \text{ e } pH = 5.05$$

L'espressione generale per la concentrazione di H_3O^+ è

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = K_a \frac{[Acido]}{[Base Coniugata]}$$

Applicando il logaritmo e riordinando

$$-\log[H_3O^+] = -\log K_a - \log \frac{[Acido]}{[Base Coniugata]}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[Base Coniugata]}{[Acido]} \quad \text{Tampone acido/sale}$$

Tampone base/sale

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acido Coniugato}]}$$

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{[\text{Acido Coniugato}]}{[\text{Base}]}$$

Una soluzione tampone attenua la variazione di pH sia per aggiunte di acidi che di basi, in quantità moderate.

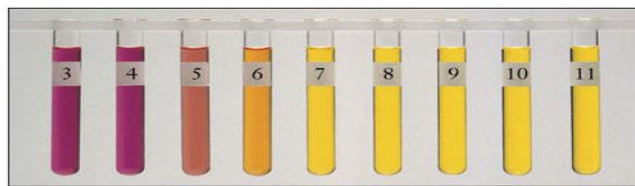
Il maggior effetto tampone si ha quando

$$[\text{Acido}] \cong [\text{Base coniugata}] \text{ o } [\text{Base}] \cong [\text{Acido coniugato}]$$

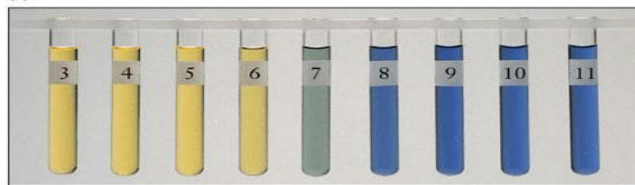
Indicatori acido-base

Un indicatore è un colorante organico il cui colore dipende dal valore del pH.

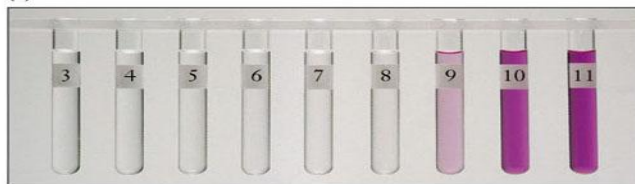
Figura 19-1 Tre degli indicatori più comuni che in soluzione coprono un intervallo di pH da 3 a 11 (i numeri in nero sulle provette). (a) Il Rosso di metile è rosso a pH 4 ed a valori più bassi; è giallo a pH 7 ed a valori più elevati. Tra pH 4 e 7 la variazione di colore va dal rosso, al rosso-arancio, all'arancio fino al giallo. (b) Il Blu di Bromotimolo è giallo a pH 6 ed a valori più bassi; è blu a pH 8 ed a valori più elevati. Tra pH 6 e 8 il colore varia progressivamente dal giallo al blu attraverso il verde. (c) La Fenolftaleina è incolore a pH 8 ed a valori più bassi, mentre è rosa brillante a pH 10 ed a valori più elevati. Il suo colore varia progressivamente nell'intervallo di pH da 8 a 10 dall'incolore al rosa brillante passando per un rosa pallido.



(a)

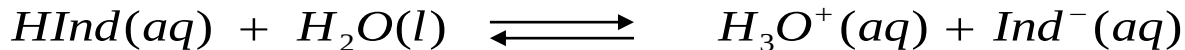


(b)



(c)

Equilibrio indicatore



$$K_{Ind} = \frac{[H_3O^+][Ind^-]}{[HInd]} \quad [H_3O^+] = \frac{[HInd]}{[Ind^-]} K_{Ind}$$

Si aggiungono quantità molto piccole per cui non si altera l'equilibrio acido-base.

$$\text{Se} \quad [HInd] = [Ind^-]$$

$$[H_3O^+] = K_{Ind} ; \quad pH = -\log[H_3O^+] = -\log K_{Ind} = pK_{Ind}$$

Questo è il punto di viraggio

$$\text{Se } [\text{HInd}] = 10[\text{Ind}^-] \quad \longrightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10 \left[\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{Ind}^-]} \right] K_{\text{Ind}}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(10K_{\text{Ind}}) = -\log 10 - \log K_{\text{Ind}}$$

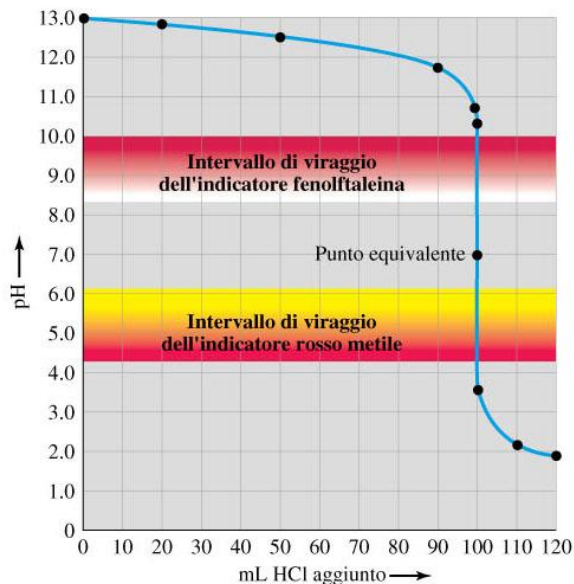
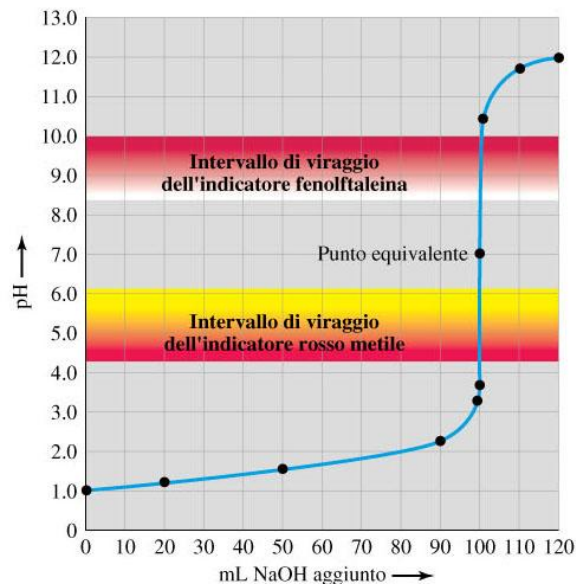
$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{ind}} - 1$$

$$\text{Se } [\text{HInd}] = \frac{1}{10}[\text{Ind}^-] \quad \longrightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{\text{Ind}}}{10}$$

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -(\log \frac{1}{10} + \log K_{\text{Ind}}) = \text{p}K_{\text{Ind}} + 1$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} \pm 1$$

Curve di titolazione



(a)

(b)

Figura 19-3 (a) Curva di titolazione per 100 mL di HCl 0.100 *M* con NaOH 0.100 *M*. Notare come la sezione verticale della curva sia abbastanza estesa. Le titolazioni per altri acidi forti con basi forti sono identiche a questa se vengono usate le stesse concentrazioni di acido e di base e se entrambi sono monoprotici. (b) Curva di titolazione per 100 mL di NaOH 0.100 *M* con HCl 0.100 *M*. La curva è simile a quella riportata nella parte (a), ma invertita.

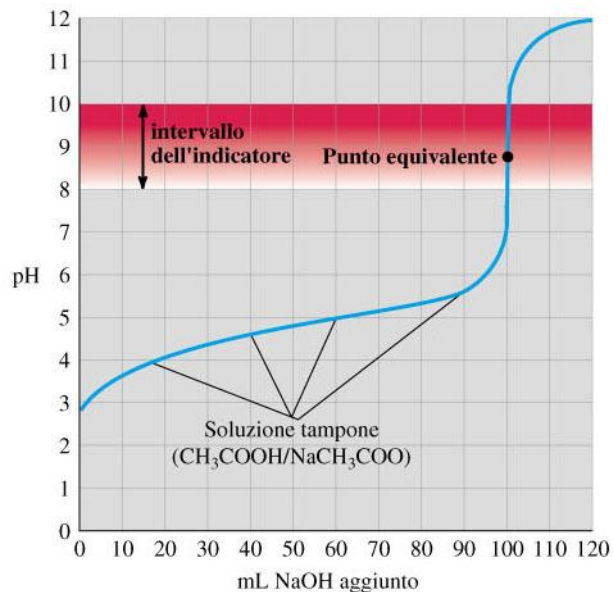


Figura 19-4 Curva di titolazione per 100. mL di 0.100 M CH_3COOH con 0.100 M NaOH . Notare come la sezione verticale della curva sia abbastanza più corta di quella riportata nella Figura 19-3, perché la soluzione è tamponata prima del punto equivalente.

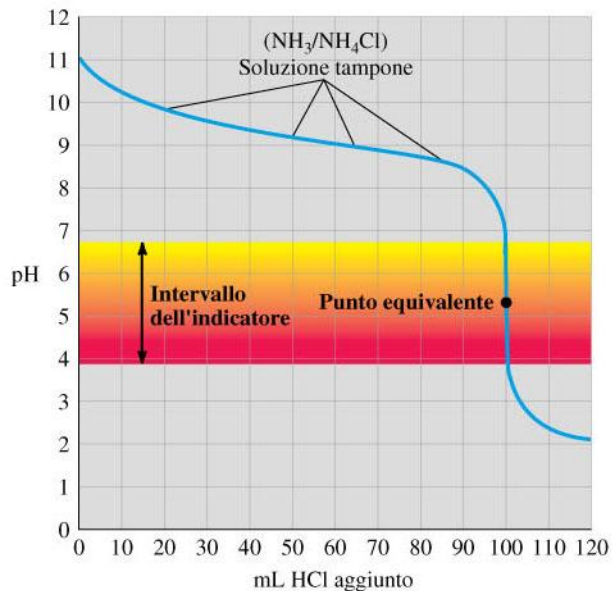
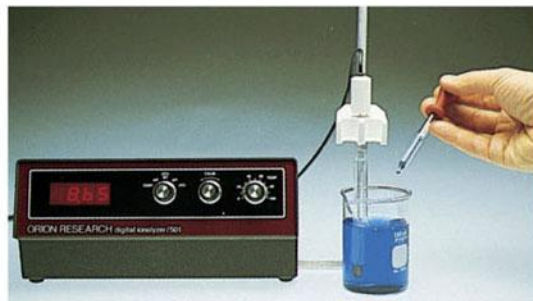
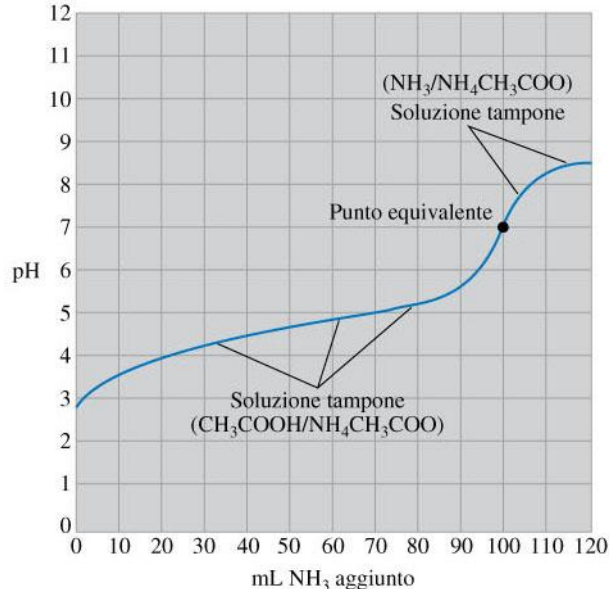


Figura 19-5 Curva di titolazione per 100 mL di una soluzione acquosa di ammoniaca 0.100 M con HCl 0.100 M. Notare come la sezione verticale della curva sia abbastanza corta, perché la soluzione è tamponata prima del punto equivalente. La curva è molto simile a quella riportata nella Figura 19-4, ma invertita.

Figura 19-6 Curva di titolazione per 100 mL di CH_3COOH 0.100 M con una soluzione acquosa di ammoniaca 0.100 M. Notare come la sezione verticale della curva sia così piccola da essere notata con difficoltà, perché la soluzione è tampone prima e dopo del punto equivalente. Gli indicatori con le loro variazioni di colore non possono essere usati in questa titolazione. Per poter determinare il punto finale della titolazione, occorrono tecniche chimico-fisiche, come le misure di conducibilità.



Charles D. Winters

Il punto finale di una titolazione di HCl 0.100.0 M con NaOH 0.100 M usando un altro indicatore, il blu di bromotimolo.