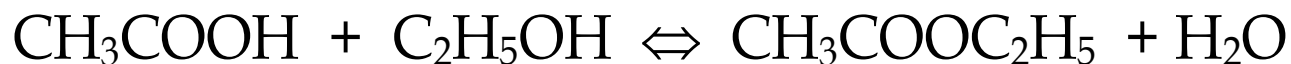


EQUILIBRIO CHIMICO

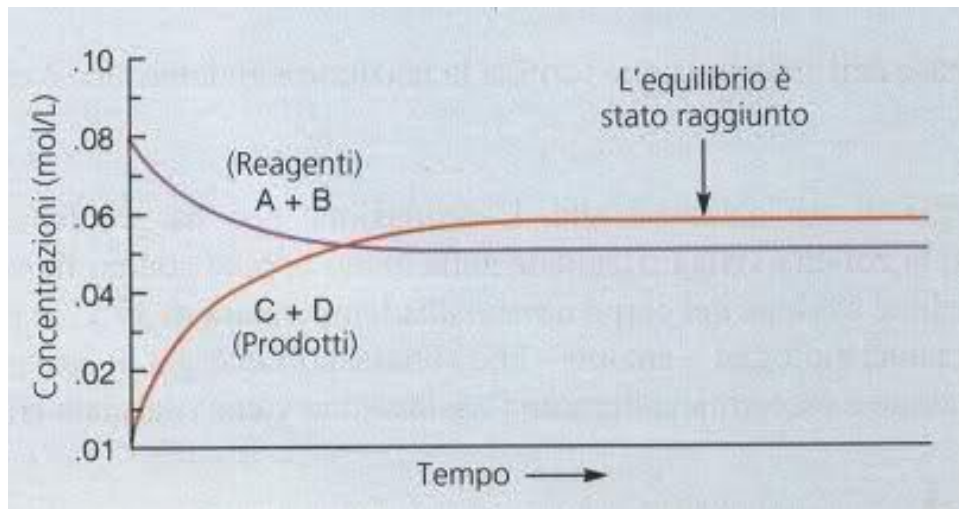
1

Consideriamo la reazione chimica seguente:

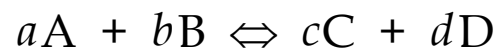


$$K_c = \frac{[\text{estere}] [\text{acqua}]}{[\text{acido}] [\text{alcol}]}$$

$K_c =$ costante di equilibrio



legge dell'azione di massa:



all'equilibrio

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = k_1/k_{-1}$$

ogni reazione chimica possiede una K_c caratteristica il cui valore dipende dalla temperatura

Il valore di K_c permette immediatamente di individuare se in una reazione chimica è favorita la formazione dei reagenti o dei prodotti nel caso che il numero di molecole di reagenti sia uguale a quello dei prodotti

per $K_c > 10^3$ si dice che la reazione “procede a termine”. Non è corretto pensare che reazioni con $K < 1$ non possano procedere; se uno dei prodotti viene, infatti, allontanato (o trasformato) la reazione tenderà a rispettare la legge dell'azione di massa con formazione di nuovo prodotto.

PRINCIPIO DI LE CHATELIER:

un equilibrio dinamico tende ad opporsi ad ogni cambiamento delle condizioni dell'equilibrio stesso

EQUILIBRI OMOGENEI ED ETEROGENEI

Gli equilibri in cui tutte le specie chimiche che prendono parte alla reazione sono nella stessa fase (p.es. sintesi dell'ammoniaca o esterificazione dell'acido acetico) si definiscono OMOGENEI.

Se almeno una delle specie chimiche si trova in una fase diversa l'equilibrio è detto ETEROGENEO.

Esempio: decomposizione del carbonato di calcio in un contenitore chiuso



$$K_c' = [\text{CO}_2] [\text{CaO}] / [\text{CaCO}_3]$$

la concentrazione di un solido (o di un liquido puro) è però costante indipendentemente dalla quantità di solido (o liquido puro) presente. Quindi $[\text{CaO}]$ e $[\text{CaCO}_3]$ possono essere inglobati in K_c' e la K_c di equilibrio reale sarà:

$$K_c = [\text{CO}_2] \text{ o } K_p = p\text{CO}_2$$

K_p (o K_c) possono essere determinate ad una temperatura prefissata misurando la pressione di CO_2 nel contenitore all'equilibrio (0.22 atm a 800 °C)

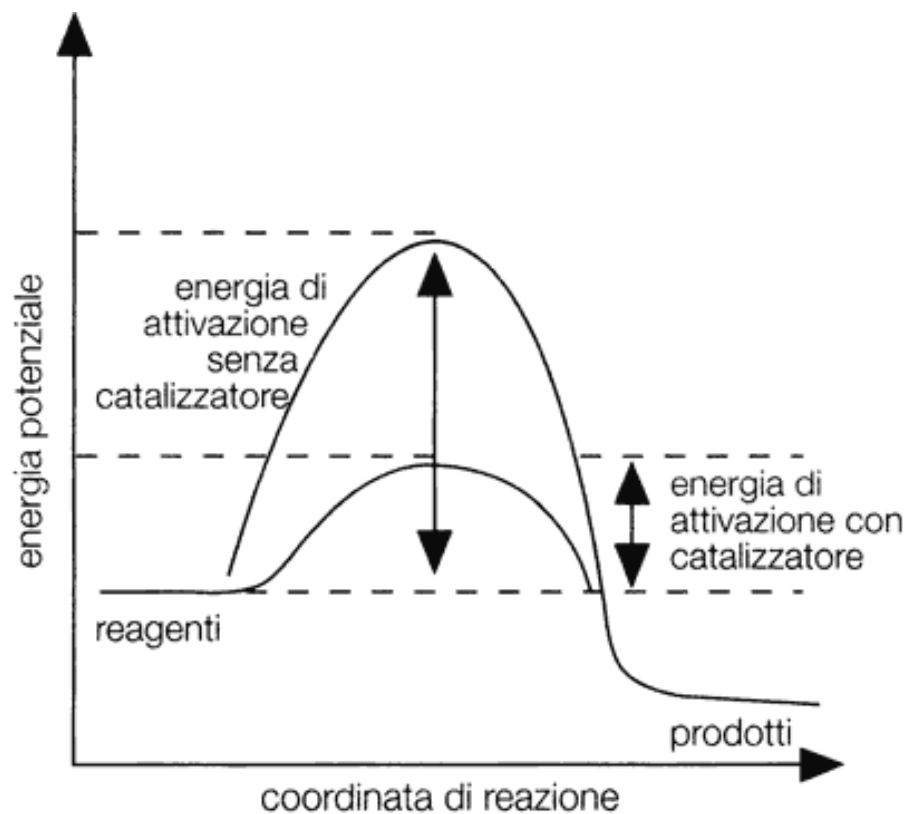
Fattori che influenzano l'equilibrio chimico

La **temperatura** influenza le costanti di velocità diretta ed inversa e quindi la costante di equilibrio. Un aumento di **t** favorirà la direzione di reazione che prevede un assorbimento di calore (endotermica), una diminuzione favorirà la reazione esotermica. **t** influenza anche la velocità in cui un equilibrio si instaura.

La **pressione** influenza reazioni che avvengono in fase gassosa, un aumento di **p** favorirà la direzione che porta ad una diminuzione di volume. Per reazione in fase liquida è poco importante.

La **concentrazione** delle specie influenza l'equilibrio infatti la rimozione o aggiunta di prodotti o reagenti causa una variazione dell'equilibrio secondo il principio di Le Chatelier. Per specie che si dissociano in soluzione (elettroliti) questa variazione viene spesso chiamata effetto dello ione comune.

L'uso di **catalizzatori** influenza la velocità con cui un equilibrio viene raggiunto, ma non influenza l'equilibrio



L'effetto sale (forza ionica)

Gli equilibri che coinvolgono composti ionici sono influenzati dalla presenza di elettroliti in soluzione indipendentemente dalla loro natura chimica e precisamente dalla *forza ionica* della soluzione μ

$$\mu = 1/2 \sum C_i Z_i^2$$

C_i e Z_i sono la concentrazione e la carica dei singoli ioni presenti in soluzione

L'effetto è dovuto alla interazione elettrostatica in soluzione tra gli ioni partecipanti all'equilibrio e gli altri ioni. La concentrazione *effettiva* degli ioni diminuisce all'aumentare della forza ionica

Coefficienti di attività

Equazione di Debye-Huckel (semplificata) $-\log \gamma_i = 0.51 Z_i^2 \sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu})$

$\gamma_i =$ *coefficiente di attività*

L'attività di uno ione in soluzione è $a_i = \gamma_i C_i$

γ_i varia da 0 a 1 per soluzioni diluite si può assumere ≈ 1

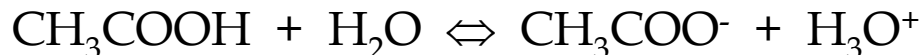
EQUILIBRI ACIDO-BASE

Secondo la teoria di Bronsted-Lowry ogni molecola o ione che agisce come donatore di protoni è un **acido** ed ogni molecola che agisce come accettore di protoni è una **base**

Secondo questa teoria tutte le reazioni di neutralizzazione tra acidi e basi in ambiente acquoso possono essere ricondotte alla seguente reazione:

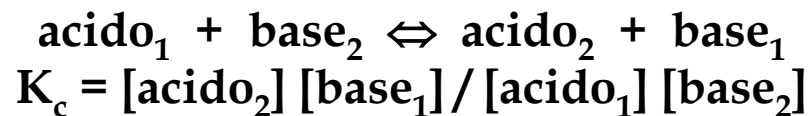


in acqua una molecola di acido produce sempre H_3O^+ donando un protone ad H_2O mentre una base produce sempre OH^- sottraendo un protone all'acqua questo è stato confermato dalla misura delle entalpie di neutralizzazione che hanno circa lo stesso valore (-57 kJ/mol) per tutte le reazioni acido-base



La formazione di questi 2 equilibri dinamici è molto rapida (frazioni di secondo)

la reazione generale acido base può essere scritta:



una soluzione contenente acido_1 (p.es. acido acetico) sarà acida, mentre una contenente la base coniugata (ione acetato) sarà basica.

Autoionizzazione

l' H_2O può ricevere o donare un protone (*anfiprotica*) alla reazione



corrisponde l'equilibrio di autoionizzazione

$$K_c = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}]^2$$

$[\text{H}_2\text{O}]$ pura può essere considerata costante nella reazione (55.6 mol/L) e quindi:

$$K_c [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} \text{ M}^2 \text{ a } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

per ogni aggiunta di acido o base in soluzione acquosa la K_w deve essere sempre soddisfatta

le dimostrazioni ed equazioni delle reazioni acido- base possono essere notevolmente semplificate utilizzando i termini logaritmici p.es.

$$-\log K_w = pK_w = -\log(1 \times 10^{-14}) = 14$$

Costanti di ionizzazione

l'equilibrio di Bronsted per un acido in soluzione acquosa è



possiamo definire una *costante di ionizzazione acida* in questo modo:

$$K_a = K_c [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

p.es. per l'acido acetico

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

$$pK_a = -\log K_a = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$$

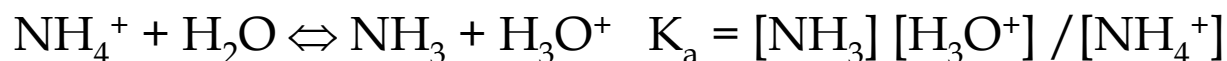
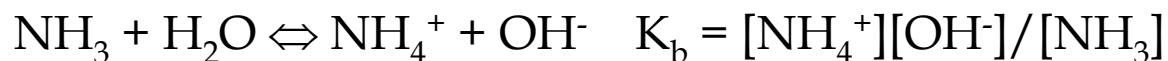
un acido con un equilibrio di ionizzazione meno favorevole dell'acido acetico presenta una K_a più piccola e, quindi, una pK_a più grande (acido più debole)

analogamente si può definire una *costante di ionizzazione basica* K_b



anche in questo caso la base con K_b più grande (pK_b più piccolo) è un accettore di protoni più forte

se prendiamo in considerazione una base (ammoniacca) ed il suo acido coniugato (ione ammonio) abbiamo i seguenti equilibri:



$$\begin{aligned} K_a \times K_b &= ([NH_3] [H_3O^+] / [NH_4^+]) \times ([NH_4^+][OH^-]/[NH_3]) \\ &= [H_3O^+] [OH^-] = K_w \end{aligned}$$

quindi, tanto più una base è forte tanto più è debole il suo acido coniugato, il pK_b dell'ammoniacca è 4.75 quindi il pK_a dello ione ammonio è dato da

$$K_a \times K_b = K_w \quad pK_a + pK_b = pK_w$$

$$pK_a = 14 - 4.75 = 9.25$$

definizione di pH

la concentrazione idrogenionica viene espressa sempre in termini di pH definito come

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (-\log a_{\text{H}_3\text{O}^+})$$

introdotto da Soerensen nel 1909 per il controllo di qualità nella produzione della birra è di fondamentale importanza in chimica, biochimica, chimica, geologia, chimica industriale, agricoltura, etc.

p.es. il pH del succo d'arancia fresco è 3.5 quindi $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3.5} = 3 \times 10^{-4} \text{ M}$, il pH del succo di limone e' invece 2.8 ($[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$) per questo il sapore è più aspro!

il pH dell'acqua pura a 25 °C è 7 ($[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ M}$) ed preso come punto di demarcazione tra gli acidi (pH < 7) e le basi (pH > 7)

K_w a 37°C = 2.5×10^{-14} , $\text{p}K_w = 13.60$, il pH di una soluzione neutra è $13.60/2 = 6.80!$

il pH di una soluzione di acido forte o di base forte si calcola considerando la dissociazione completa

$$\text{HCl } 0.2 \text{ M}; \quad \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 2 \times 10^{-1} = 0.7$$

$$\text{Ba}(\text{OH})_2 \text{ } 0.01 \text{ M}; \quad \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log 2 \times 10^{-2} = 1.7$$

$$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pOH} = 14 - 1.7 = 12.3$$

per conoscere il pH di un acido (o di una base) debole bisogna tenere conto di quanto è dissociato

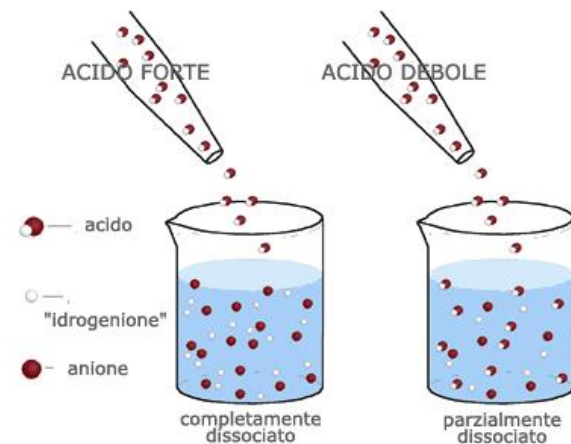


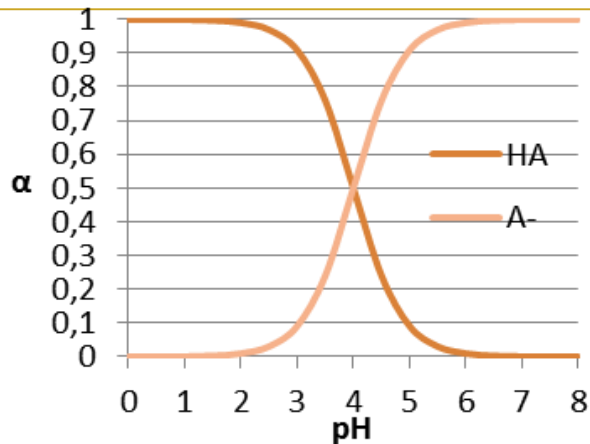
$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \\ (1.8 \times 10^{-5} \text{ M}) &= \frac{(x) (x)}{(0.1 - x)} \end{aligned}$$

poiché la quantità (x) è molto piccola

$$K_a = (x)^2 / 0.1 \quad \text{e} \quad (x) = \sqrt{(0.1 \times K_a)} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 1.3 \times 10^{-3} = 2.9$$



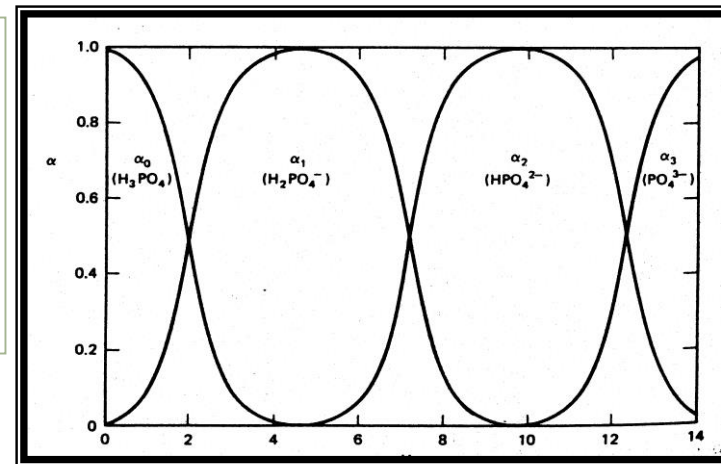


$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} = \frac{\alpha C \alpha C}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$$

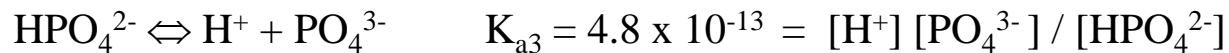
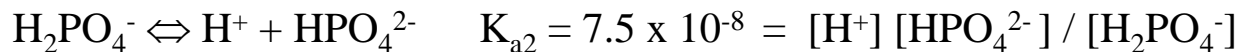
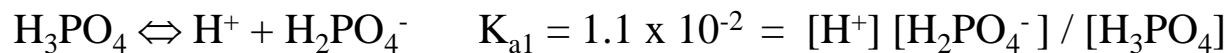
nel caso di acidi poliprotici (con più protoni) il primo equilibrio di ionizzazione ha una K_a più elevata degli equilibri successivi

p es. H_3PO_4 $pK_{a1} = 2.12$; $pK_{a2} = 7.21$; $pK_{a3} = 12.67$

H_2SO_4 $pK_{a1} = \text{forte}$; $pK_{a2} = 1.92$



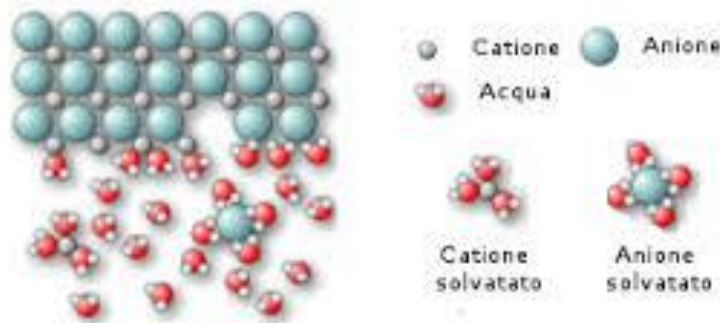
Calcoli di dissociazione per acidi poliprotici:



pH di soluzioni di sali

dipendentemente dalla loro solubilità i sali in acqua si dissociano fornendo ioni carichi positivamente e negativamente, se questi hanno caratteristiche di acidi o basi variano il pH della soluzione

- ✓ se aggiungo NaCl in acqua il pH della soluzione è neutro perchè Cl^- è una base molto debole (base coniugata dell'acido forte HCl) e Na^+ è uno ione a *carattere neutro*
- ✓ se aggiungo NH_4Cl la soluzione è acida perché lo ione ammonio è un acido debole
- ✓ se aggiungo CH_3COONa la soluzione è basica perché lo ione acetato è una base forte
- ✓ se aggiungo $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ la soluzione è basica
- ✓ se aggiungo FeCl_3 la soluzione è acida perché Fe^{3+} è uno ione a *carattere acido* e si instaura l'equilibrio ($\text{pK}_a = 2.2$)



EFFETTO TAMPONE

Durante la titolazione di un acido o di una base debole è possibile notare come a valori pH vicini al pK_a (o pK_b) una aggiunta di titolante provoca una variazione di pH contenuta, la soluzione *resiste* a variazioni di pH, ciò può essere spiegato se consideriamo che quando abbiamo il 50% dell'acido e della base coniugata l'aggiunta di acido o di base alla soluzione viene **tamponata** dalla trasformazione di una delle specie nell'altra come previsto dalla equazione di Henderson-Hasselbach

$$pH = pK_a - \log [acido] / [base]$$

la zona tampone è efficace nell'intervallo di ± 1 unità di pH dal valore di pK_a

una soluzione di acido acetico ha maggiore potere tamponante nell'intervallo di pH 3.8-5.8 ($pK_a = 4.76$) cioè quando il rapporto $[acido] / [base]$ è tra 10:1 e 1:10

per *capacità* di un tampone si intende la quantità di acido o di base che può essere aggiunta senza che il tampone perda la sua proprietà di opporsi alle variazioni di pH la capacità dipende quindi dal **pH** della soluzione e dalla **concentrazione** delle specie tamponanti