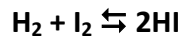


Gli equilibri chimici

Gli equilibri chimici

Non esistono solo reazioni irreversibili, esistono anche le **reazioni reversibili**. Tali reazioni avvengono nel solito verso ma anche nel verso opposto. Per esempio la reazione $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ (❶) non è corretto indicarla in questo modo perché avviene anche nel verso opposto $2HI \rightarrow H_2 + I_2$ (❷). Per cui questa reazione viene scritta:



Dove il simbolo “ \rightleftharpoons ” indica che la reazione avviene in entrambi i versi. Potremmo descrivere la velocità della reazione ❶ come:

$$\bar{v} = \bar{k} \cdot [H_2] \cdot [I_2]$$

Mentre la velocità della reazione ❷ è uguale a:

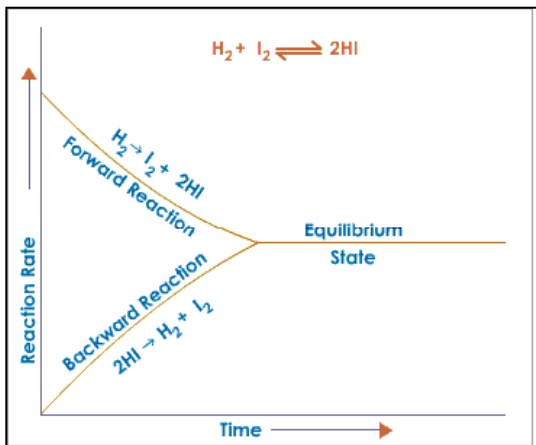
$$\bar{v} = \bar{k} \cdot [HI]^2$$

Le due velocità tendono a convergere ad un valore unico, per cui potremmo dire che quando la velocità della reazione diretta è uguale alla velocità della reazione inversa si è raggiunto **l'equilibrio dinamico**.

$$\frac{\bar{k}}{\bar{k}} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = K$$

\bar{k} su \bar{k} esprime una costante che viene generalmente indicata con **K** (maiuscola) chiamata **costante d'equilibrio**. L'equilibrio non è al 50% ma dipende da reazione a reazione e dalle

condizioni in cui si lavora; in particolare se K è grande (per esempio 10^5) significa che la quantità dei prodotti è grande e quindi l'equilibrio è spostato verso i prodotti. Se K è piccolo (per esempio 10^{-3}) anche la concentrazione dei prodotti sarà piccola e quindi l'equilibrio è spostato verso i reagenti.

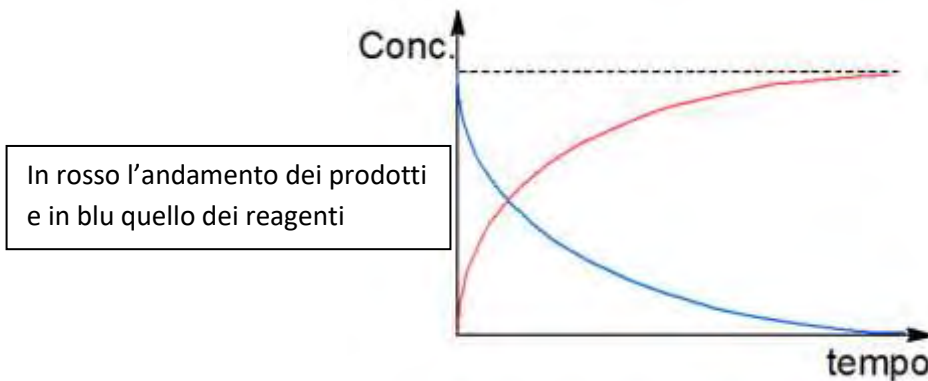


Il grafico indica proprio l'andamento della reazione: all'inizio ci sono solo reagenti e la reazione va verso destra, man mano che i prodotti aumentano, aumenta la velocità della reazione inversa fino a quando non si raggiunge l'equilibrio dinamico in cui una certa quantità di reagenti si trasformano in prodotti e la stessa di prodotti si trasformano nei reagenti.

Quindi, nel caso generale, per reazioni **irreversibili** del tipo **A+B→C** possiamo scrivere:

	A	B	→	C
moli iniziali	1	1		/
moli finali	/	/		1

Il grafico che riporta la concentrazione dei composti in funzione del tempo sarà:

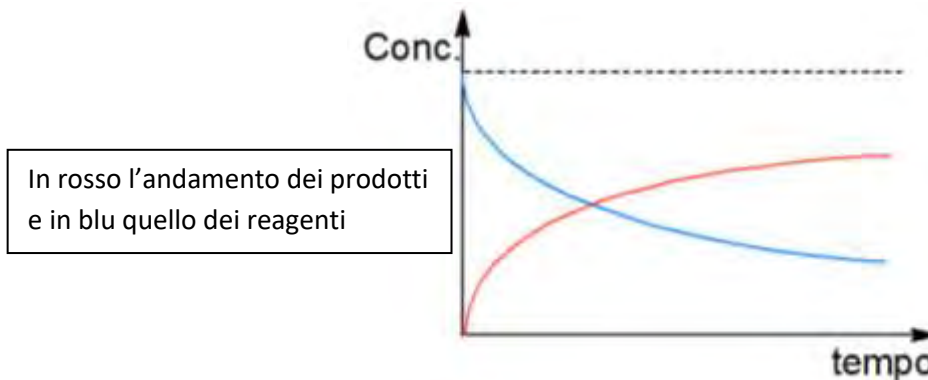


In rosso l'andamento dei prodotti e in blu quello dei reagenti

Per reazioni **reversibili** del tipo $A+B \rightleftharpoons C$ possiamo scrivere:

	A	B	\rightleftharpoons	C
moli iniziali	1	1		/
moli finali	1-x	1-x		x

Il grafico che riporta la concentrazione dei composti in funzione del tempo sarà:



In rosso l'andamento dei prodotti e in blu quello dei reagenti

Il termine x corrisponde alle moli di A che reagiscono con le moli di B al fine di dare le moli di C. Nel caso riportato hanno tutti coefficiente stechiometrico unitario, se così non fosse bisognerebbe moltiplicare la x per il coefficiente stechiometrico del reagente/prodotto.

Per la reazione $2A+B \rightleftharpoons 3C$ avremo:

	A	B	\rightleftharpoons	C
moli iniziali	1	1		/
moli finali	1-2x	1-x		3x

In una generica reazione del tipo: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ la costante K è data da:

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

La costante K dipende solo ed esclusivamente dallo stato iniziale e finale del sistema anche se la reazione complessiva decorre con un numero di stadi diverso da uno. Ciò è in contrapposizione con k (minuscola) il cui valore, invece, dipende da ogni singolo stadio.

In questo caso abbiamo determinato una costante che dipende dalle concentrazioni delle specie coinvolte. Pertanto è più corretto indicarla come K_c , anziché K .

Per equilibri in fase gassosa la costante d'equilibrio può anche essere espressa in funzione delle pressioni parziali:

$$pV = nRT \Rightarrow p = \frac{n}{V}RT \quad \text{dove } \frac{n}{V} = M \propto K_c$$

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

Dove Δv è la variazione del numero di molecole, nel caso della reazione generica $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ avremo $\Delta v = (c + d) - (a + b)$.

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

La costante d'equilibrio può anche essere scritta in funzione del numero di moli (sempre dalla $pV=nRT$):

$$K_n = \frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} \Rightarrow K_p = K_n \left(\frac{RT}{V}\right)^{\Delta v}$$

La costante d'equilibrio può anche essere scritta in funzione del frazione molare (Dalton:

$p_i = X_i \cdot p_{tot}$):

$$k_x = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} \Rightarrow K_c = K_x \left(\frac{P}{RT}\right)^{\Delta v} \Rightarrow K_p = K_x (p_{tot})^{\Delta v}$$

Problema 9.0

Una miscela formata da 1.00mol di HCl e 0.50mol di O₂ reagisce a 400°C. All'equilibrio si sono formate 0.390 mol di Cl₂ a 1atm. Calcolare K_p. HCl + O₂ ⇌ Cl₂ + H₂O (da bilanciare)

(42.4 atm⁻¹)

Problema 9.1

In un volume di 1L a 327°C sono introdotte 0.783 mol NH₃. All'equilibrio, la pressione totale è di 75.48atm. Calcolare K_c. NH₃ ⇌ N₂ + H₂ (da bilanciare)

(431.2 M²)

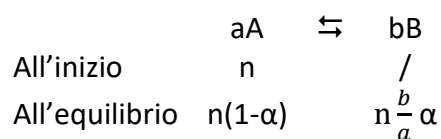
Problema 9.2

In un recipiente è introdotta CO₂ a concentrazione 0.70M. In presenza di H₂, viene raggiunto l'equilibrio a 2000K. Calcolare la concentrazione iniziale di H₂, affinché all'equilibrio risulti CO 0.50M. CO₂ + H₂ ⇌ CO + H₂O K_c = 4.40

(0.78 M)

Il grado di dissociazione

Per grado di dissociazione (α) si intende la frazione di moli di reagente che all'equilibrio si trova in forma dissociata ($\alpha \cdot 100 =$ dissociazione percentuale).



Problema 9.3

0.50mol di PCl_5 sono scaldate a 300°C in un volume di 1.0dm^3 . Calcolare il grado di dissociazione sapendo che K_c è 0.045M. $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$

(0.26)

Problema 9.4

A una data T, 0.100 mol di NH_3 sono scaldate in un volume di 1.0dm^3 . All'equilibrio l'ammoniaca si è dissociata per il 20%. Calcolare K_c . $\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{H}_2$

$(4.2 \cdot 10^{-5} \text{M}^2)$

Problema 9.5

A 75°C e 5.0atm, N_2O_4 è dissociato per il 35%. Calcolare K_c , sapendo che la massa totale all'equilibrio è 180mg (NB: legge di conservazione della massa...). $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{NO}_2$

$(9.8 \cdot 10^{-2} \text{M})$

Principio di Le Chatelier

Se l'equilibrio che si viene a creare in una certa reazione viene perturbato, esso reagisce in modo da ripristinare un nuovo equilibrio spostando la reazione verso destra (prodotti) o verso sinistra (reagenti); cioè cerca di minimizzare gli effetti della perturbazione e raggiungere un nuovo equilibrio. I fattori per cui un equilibrio può essere perturbato sono: **variazione delle concentrazioni dei composti (prodotti o reagenti) presenti all'equilibrio; variazione della temperatura e variazione della pressione** (solo per gli equilibri in cui vi sono dei gas).

- *Variazione della concentrazione di una specie presente all'equilibrio:* essendo $K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

se aggiungiamo aumentiamo la concentrazione di un reagente (A o B) l'equilibrio si sposta verso destra, cioè si formeranno altri prodotti (C e D) in modo tale che le il rapporto delle concentrazioni rimanga costante (deve rimanere costante K). Analogamente, per spostare l'equilibrio verso destra, potrei agire sottraendo prodotti. L'equilibrio viene poi spontaneamente spostato verso destra qualora vi siano: formazione di composti gassosi che si liberano, precipitati che vengono separati, estrazione con un solvente immiscibile, complessazione di un prodotto. Per esempio, l'equilibrio $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ avviene solo

se si trova in un ambiente chiuso, altrimenti la CO_2 sfugge all'equilibrio che si sposta verso destra. Svolgendo la reazione $\text{Fe}^{3+} + 3\text{I}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{I}_3^-$ (❶) avviene anche la reazione $\text{I}_3^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + \text{I}^-$ (❷); facciamo avvenire ciò in acqua e aggiungiamo cloroformio (immiscibile in acqua e si formeranno due fasi), agitando succede che I_2 passa in cloroformio, per cui viene sottratto dalla reazione che ripristinerà l'equilibrio sottraendo I_3^- dalla prima reazione; così facendo anche la prima reazione si sposta verso i prodotti.

- *Effetto della temperatura:* aumentando la temperatura vengono favorite le reazioni endotermiche e sfavorite quelle esotermiche. Bisogna pensare al calore (Q) come un reagente o prodotto: in una reazione endotermica si avrà $\text{reagenti} + Q \rightleftharpoons \text{prodotti}$, in una reazione esotermica invece si avrà $\text{reagenti} \rightleftharpoons \text{prodotti} + Q$.

Nella produzione di ammoniaca viene alzata la temperatura seppur la reazione è esotermica; ciò sfavorisce la produzione di ammoniaca ma la sintesi avviene in tali condizioni per favorire la cinetica e per creare le giuste condizioni di lavoro per il catalizzatore (a base di ferro).

- *Effetto della pressione:* per spiegare questo effetto dobbiamo ricordare l'equazione generale dei gas perfetti, $pV=nRT$. Supponendo di mantenere costante la temperatura, aumentando la pressione diminuisce il volume e devono diminuire le moli presenti all'equilibrio, perciò l'equilibrio si sposta verso la parte dell'equazione dove sono presenti un minor numero di moli. Per esempio la sintesi dell'ammoniaca $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ viene svolta a pressioni molto elevate (anche 1000atm), infatti tali condizioni spostano l'equilibrio verso destra dove ci sono 2 moli anziché 4.

NB: il catalizzatore non influenza l'equilibrio della reazione, modifica solo il tempo con cui viene raggiunto.

Problema 9.6

In un volume di 1 litro a pressione costante e 500°C , si ottengono all'equilibrio: $\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$
 $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0.42\text{M}$, $[\text{HI}] = 3.52\text{M}$ Calcolare K_c e le concentrazioni delle specie dopo aver introdotto 1mol HI e viene raggiunto un nuovo equilibrio.

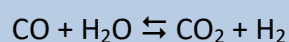
(0.0142; H_2 0.52M, HI 4.33M)

Problema 9.7

In un recipiente da 1000 cm^3 a 1207°C , si introducono uguali volumi di CO e H_2O . All'equilibrio sono presenti 4.0mol di gas e la pressione di H_2 è 97.2atm.

A) Calcolare K_c e K_p ;

B) Calcolare quanti grammi di CO devono essere ulteriormente aggiunti affinché $[\text{H}_2]$ all'equilibrio sia 1.0M.



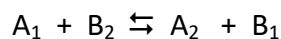
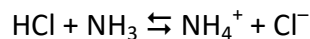
(A:0.44; B:35.6g)

Acidi e basi secondo Arrhenius e secondo Brønsted - Lowry

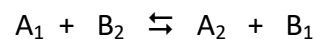
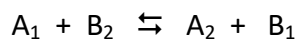
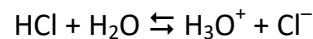
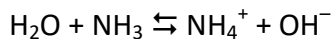
Secondo Arrhenius un acido è una sostanza che in acqua libera ioni H^+ ; una base è una sostanza che in acqua è in grado di liberare ioni OH^- .

È evidente che acidi e basi si neutralizzano secondo la reazione: $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$; tale reazione prende il nome di **reazione di neutralizzazione**. Tale teoria non riesce però a spiegare il comportamento basico dell'ammoniaca o del carbonato di sodio (per esempio).

Secondo Brønsted - Lowry un acido (A_1) è una sostanza capace di trasferire protoni ad una base (B_2) trasformandosi nella sua base coniugata (B_1); una base (B_2) è una sostanza che accetta protoni da un acido (A_1) trasformandosi nel suo acido coniugato (A_2).



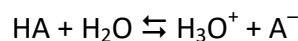
In soluzione acquosa bisogna considerare che l'acqua ha un *comportamento anfotero* (si comporta sia da acido che da base):



Potremo considerare un acido come una sostanza che cede protoni all'acqua costringendola a comportarsi da base e una base come una sostanza che strappa protoni all'acqua costringendola a comportarsi da acido.

Equilibri acido-base

Considerando un generico acido (HA), la reazione che darebbe con l'acqua sarebbe:

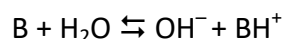


Tale equilibrio è regolato da una costante chiamata **costante di dissociazione** o **costante di acidità** e viene indicata con K_A :

$$K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

In base alla costante di acidità è possibile determinare se un acido è forte o debole; lo ione H_3O^+ ottenuto dall'equilibrio $H_3O^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2O$ si dice che è *l'acido di forza superiore* in quanto la sua costante K_A è pari a 1. Acidi come HCl, HBr, HI, $HClO_4$, HNO_3 sono acidi fortissimi perché in acqua danno luogo quantitativamente al 100% di dissociazione. Acidi come EtOH, HS^- , NH_3 , H_2 sono acidi debolissimi, fuori classifica, perché non trasferiscono H^+ .

Analogamente, considerando una generica base (B), la reazione che darebbe con l'acqua sarebbe:



Tale equilibrio è regolato da una costante chiamata **costante di dissociazione** o **costante di basicità** e viene indicata con K_B :

$$K_B = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]}$$

Anche in questo caso in base alla costante di basicità è possibile determinare se una base è forte o debole; lo ione OH^- ottenuto dall'equilibrio $OH^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_2O$ si dice che è *la base di forza*

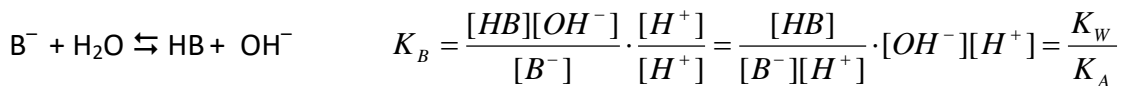
superiore in quanto la sua costante K_B è pari a 1. Basi come EtO^- , S^{2-} , NH_2^- , H^- sono basi fortissime perché in acqua strappano quantitativamente H^+ all'acqua. Basi come Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , BF_4^- , NO_3^- , HSO_4^- sono basi debolissime perché non strappano H^+ all'acqua.

L'acqua dà un equilibrio di **autoionizzazione** in cui si comporta contemporaneamente da acido e da base. L'equilibrio che segue è:



Tale equilibrio è regolato dalla **costante di dissociazione dell'acqua** indicata con K_W :

$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ (a } 25^\circ\text{C)}$$



$$K_A \cdot K_B = K_W$$

Tanto più forte è l'acido, tanto più debole è la sua base coniugata; tanto più forte è una base, tanto più debole è il suo acido coniugato.

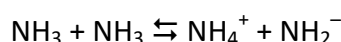
acidi fortissimi (fuori classifica): danno al 100% H_3O^+ : HCl, HBr, HI, $HClO_4$, HBF_4 , HNO_3 , H_2SO_4 (K_{A1})		basi debolissime: non strappano H^+ a H_2O : Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , BF_4^- , NO_3^- , HSO_4^-	
acido	K_A	K_B	base
H_3O^+	1	10^{-14}	H_2O
HSO_4^-	$10^{-2.0}$	$10^{-12.0}$	SO_4^{2-}
H_3PO_4	$10^{-2.1}$	$10^{-11.9}$	HPO_4^-
HF	$10^{-3.2}$	$10^{-10.8}$	F
HNO_2	$10^{-3.3}$	$10^{-10.7}$	NO_2^-
$C_6H_5NH_3^+$	$10^{-4.6}$	$10^{-9.4}$	$C_6H_5NH_2$
CH_3COOH	$10^{-4.8}$	$10^{-9.2}$	CH_3COO^-
$C_5H_5NH^+$	$10^{-5.2}$	$10^{-8.8}$	C_5H_5N
H_2CO_3	$10^{-6.3}$	$10^{-7.7}$	HCO_3^-
H_2S	$10^{-7.0}$	$10^{-7.0}$	HS^-
$H_2PO_4^-$	$10^{-7.2}$	$10^{-6.8}$	HPO_4^{2-}
HClO	$10^{-7.5}$	$10^{-6.5}$	ClO^-
$N_2H_5^+$	$10^{-8.1}$	$10^{-5.9}$	N_2H_4
NH_4^+	$10^{-9.2}$	$10^{-4.8}$	NH_3
HCN	$10^{-9.4}$	$10^{-4.6}$	CN^-
HCO_3^-	$10^{-10.3}$	$10^{-3.7}$	CO_3^{2-}
Et_3NH^+	$10^{-10.7}$	$10^{-3.3}$	Et_3N
H_2O_2	$10^{-11.6}$	$10^{-2.4}$	HO_2^-
HPO_4^-	$10^{-12.3}$	$10^{-1.7}$	PO_4^{3-}
H_2O	10^{-14}	1	OH^-
acidi debolissimi: non trasferiscono H^+ a H_2O : $EtOH$, HS^- , NH_3 , H_2		basi fortissime (fuori classifica): strappano quantitativamente H^+ a H_2O : EtO^- , S^{2-} , NH_2^- , H^-	

forza dell'acido cresce

forza della base cresce

Vengono riportati in tabella le costanti di acidità e di basicità dei principali acidi e basi. Gli acidi o basi debolissimi sono tali da avere rispettivamente una $K_A < 10^{-14}$ e una $K_B < 10^{-14}$.

L'ammoniaca come l'acqua dà luogo a 50°C alla reazione di autoionizzazione:



Tale equilibrio è regolato dalla costante K: $K = [NH_4^+][NH_2^-] = 10^{-33}$. L'equilibrio è quindi molto spostato verso sinistra.

Il pH

Il pH è una grandezza che viene misurata con piaccametro. Una sua importante proprietà è che nell'intervallo da 2 a 12: $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$. Da tale relazione ne deriva che $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$.

Considerando l'acqua pura, avremo l'equilibrio di autoionizzazione $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, da cui: $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$. Essendo che la concentrazione $[\text{OH}^-]$ è uguale alla concentrazione $[\text{H}^+]$,

avremo che: $K_w = [\text{H}^+]^2 \rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{K_w} \rightarrow \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$.

Da qui si ricava: $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log 10^{-7} = 7$

Ciò significa che il pH di una soluzione neutra è uguale a 7, così facendo è possibile dimostrare il pH di soluzioni acide e basiche che avranno rispettivamente un $\text{pH} < 7$ e un $\text{pH} > 7$. In una soluzione acida $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, in una soluzione basica $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$.

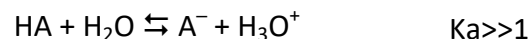
Analogamente è possibile determinare il pOH, definito come: $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$. Per l'acqua pura, siccome $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, il pH sarà uguale al pOH.

Possiamo scrivere:

$$-\log K_w = -\log[\text{H}^+] - \log[\text{OH}^-] \quad \text{per cui:} \quad \text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH}$$

Acidi e basi forti

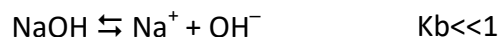
Un acido forte è un acido che è completamente dissociato cioè l'equilibrio di dissociazione è completamente spostato verso destra. Si può scrivere:



Sono acidi forti: HCl, HNO₃, HClO₄, HClO₃, HBr, HI.

Nel caso di acidi forti la $[\text{H}^+]$ è uguale alla concentrazione analitica C_a dell'acido: $[\text{H}^+] = C_a$. Per C_a si intende la concentrazione totale dell'acido se non fosse dissociato (nel caso di acidi deboli C_a sarebbe la somma dell'acido dissociato e non dissociato).

Una base forte è una base che è completamente dissociata cioè l'equilibrio di dissociazione è completamente spostato verso destra. Si può scrivere:



Nel caso di basi forti la $[\text{OH}^-]$ è uguale alla concentrazione analitica C_a della base: $[\text{OH}^-] = C_a$. Per C_a si intende, in questo caso, la concentrazione totale della base se non fosse dissociata (nel caso di basi deboli C_a sarebbe la somma della base dissociata e non dissociata).

Nel caso in cui la concentrazione dell'acido o della base fosse molto bassa, inferiore o uguale a 10^{-6}M , bisognerà tener conto del contributo dato dalla dissociazione dell'acqua.

Problema 9.8

250mL di HCl gassoso (in c.n.) sono gorgogliati in 250mL di acqua. Calcolare pH e pOH, considerando che il volume della soluzione ottenuta sia 250mL.

(pH=1.35)

Problema 9.9

Il pH di una soluzione di HNO₃ è 0.30; calcolare la concentrazione analitica dell'acido.

(0.5 M)

Problema 9.10

Calcolare pH e pOH di una soluzione 0.0536M di NaOH.

(pH=12.73)

Problema 9.11

Si calcoli il pH di una soluzione 10⁻⁸M di HNO₃.

(pH=6.94)