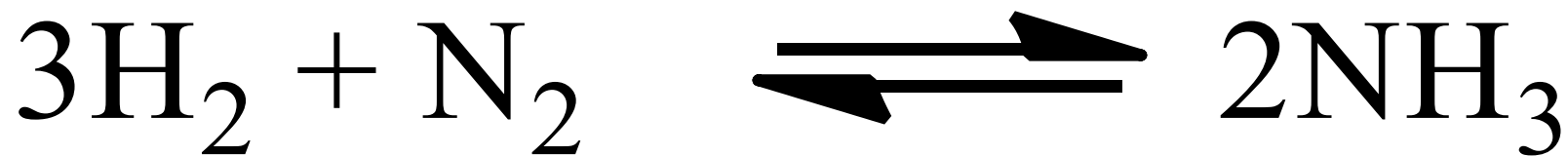


Equilibrio chimico

- Legge azione di massa, K_c ...
- Equilibri eterogenei
- Principio di Le Chatelier

Reazione reversibile: reazione in cui si instaura un processo dinamico nel quale i reagenti producono prodotti di reazione (reazione diretta) e i prodotti producono i reagenti (reazione inversa)

Condizioni di equilibrio: il numero di moli di ciascun reagente che scompare durante la reazione diretta è uguale al numero di moli dello stesso reagente che si riformano durante la reazione inversa.



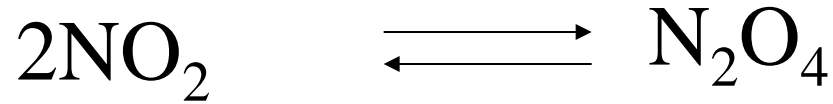
Legge di azione di massa



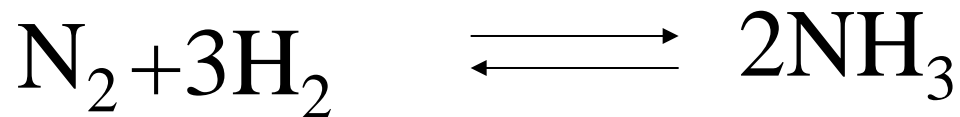
$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

- K_c e' la **costante di equilibrio** (K_{eq}) e relaziona le concentrazioni delle singole specie chimiche **all'equilibrio**
- Le dimensioni di K_c variano con la stechiometria della reazione
- Ogni reazione possiede una costante di equilibrio caratteristica, il cui **valore dipende solo dalla temperatura**.

L' Equilibrio chimico



$$K_{eq} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}$$



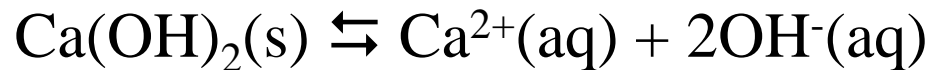
$$K_{eq} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

Equilibri omogenei e eterogenei

Esprimere la costante di equilibrio della reazione:



Esprimere la costante di equilibrio della reazione:



Costanti di equilibrio

Hanno valori molto diversi: da 10^{-2} a 10^{30}

Indicano la direzione della reazione

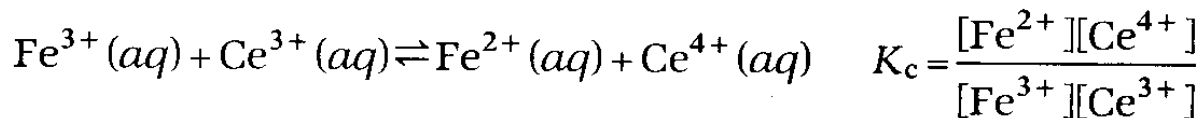
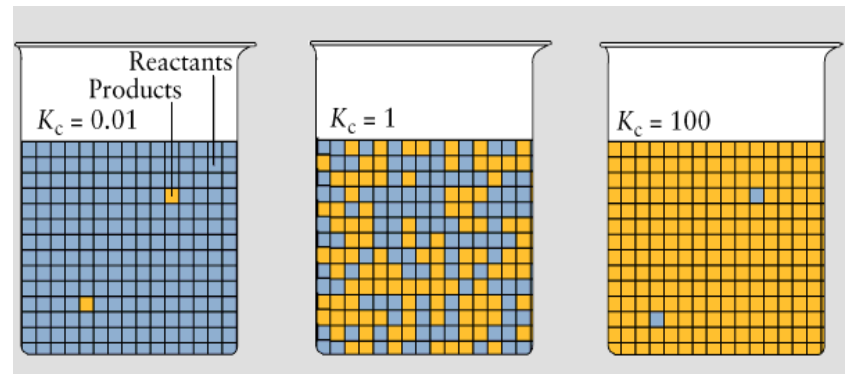
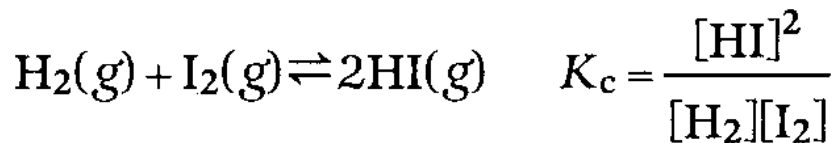
Tabella 13.2 Costanti di equilibrio K_c di alcune reazioni

Reazione	Temperatura, K	K_c
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HCl}(\text{g})$	300	$4,0 \times 10^{31}$
	500	$4,0 \times 10^{18}$
	1000	$5,1 \times 10^8$
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{HBr}(\text{g})$	300	$1,9 \times 10^{17}$
	500	$1,3 \times 10^{10}$
	1000	$3,8 \times 10^4$
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$	298	794
	500	160
	700	54
	763	46
$2\text{BrCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Br}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	300	377
	500	32
	1000	5
$2\text{HD}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{D}_2(\text{g})$	100	0,52
	500	0,28
	1000	0,26
$\text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{F}(\text{g})$	500	$7,3 \times 10^{-13} \text{ M}$
	1000	$1,2 \times 10^{-4} \text{ M}$
	1200	$2,7 \times 10^{-3} \text{ M}$
$\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Cl}(\text{g})$	1000	$1,2 \times 10^{-7} \text{ M}$
	1200	$1,7 \times 10^{-5} \text{ M}$
$\text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Br}(\text{g})$	1000	$4,1 \times 10^{-7} \text{ M}$
	1200	$1,7 \times 10^{-5} \text{ M}$
$\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{I}(\text{g})$	800	$3,1 \times 10^{-5} \text{ M}$
	1000	$3,1 \times 10^{-3} \text{ M}$
	1200	$6,8 \times 10^{-2} \text{ M}$

Equilibri chimici

e formazione dei reagenti o dei prodotti

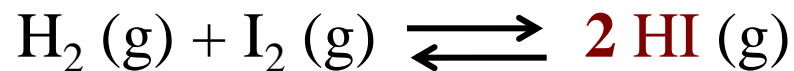
- Se le moli dei reagenti sono uguali a quelle dei prodotti allora K_c è un numero puro
- Se $K_c > 1$ sono favoriti i prodotti
- Se $K_c > 10^3$ reazione procede a termine
- Se $K_c < 1$ sono favoriti i reagenti



E' bene notare che le
concentrazioni molari
nell'espressione della K_{eq} sono
quelle ***all'equilibrio***, e non quelle
iniziali.

CALCOLO della Kc

Esempio:



	$\text{H}_2 (\text{g})$	$\text{I}_2 (\text{g})$	$\text{HI} (\text{g})$
Concentrazioni iniziali	0.0175	0.0175	
Variazioni delle concentrazioni nel raggiungimento dell'equilibrio			
Concentrazioni all'equilibrio			0.0276

CALCOLO della Kc

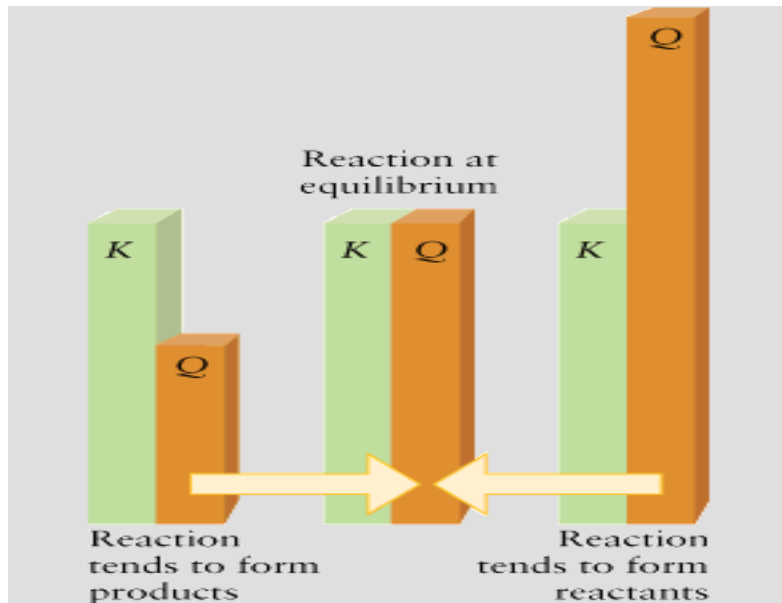
Esempio:



	$\text{H}_2 (\text{g})$	$\text{I}_2 (\text{g})$	$\text{HI} (\text{g})$
Concentrazioni iniziali	0.0175	0.0175	0
Variazioni delle concentrazioni nel raggiungimento dell'equilibrio	-0.0138	-0.0138	+0.0276
Concentrazioni all'equilibrio	0.0037	0.0037	0.0276

$$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(0.0276)^2}{(0.0037)(0.0037)} = \mathbf{56}$$

Relazioni tra le costanti di equilibrio



Quoziente della reazione, Q_c , pone in relazione le Concentrazioni delle specie chimiche, non all'equilibrio, con la K_c

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

Se $Q_c > K_c$ si formano i Reagenti

Se $Q_c = K_c$ si ha l'Equilibrio

Se $Q_c < K_c$ si formano i Prodotti

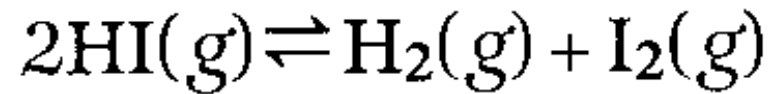
Calcoli sull'equilibrio chimico

La costante di equilibrio ci permette di **prevedere:**

- la **composizione di una miscela all'equilibrio** per qualsiasi composizione di partenza.
- il **modo in cui cambia** la composizione al cambiare delle condizioni (pressione, temperatura e proporzioni in cui sono presenti i reagenti).

Condizioni Iniziali definite

Nella decomposizione di
una sostanza (HI) $[H_2]$
 $= [I_2] = x$



Se C è la conc. iniziale di
HI, all'equilibrio

$$[HI] = C - 2x$$

Nota la K_c

$$K_c = x^2 / (C-2x)^2$$

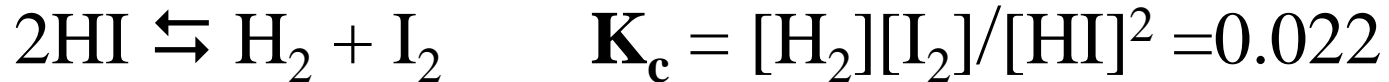
	$[HI]$	$[H_2]$	$[I_2]$
Concentrazione iniziale	C	0	0
Trasformazione per raggiungere l'equilibrio	$-2x$	$+x$	$+x$
Concentrazione all'equilibrio	$C - 2x$	x	x

$$K_c = 0.022 \text{ (a } 783 \text{ K)}$$

Esercizio

Calcolare la composizione della miscela che si forma all'equilibrio quando HI puro (2.1 mM) è introdotto in un contenitore. $T = 490^\circ \text{ C}$, $K_c = 0.022$.

Calcolare la composizione della miscela che si forma all'equilibrio quando HI puro (2.1 mM) è introdotto in un contenitore. T = 490° C, K_c = 0.022.



Chiamiamo X la quantità di H₂ e I₂ presenti all'equilibrio

$$K_c = \frac{XX}{(C-2X)^2} = \frac{X}{C-2X}$$

$$\sqrt{K_c} = X / C - 2X = 0,15$$

$$X / (2.1 \text{ mM} - 2X) = 0.15$$

$$X = 2.1 \text{ mM} \times 0.15 / 1 + 0.3 = 0.24 \text{ mM}$$

ALL' EQUILIBRIO:

$$\text{H}_2 = 0.24 \text{ mM}$$

$$\text{I}_2 = 0.24 \text{ mM}$$

$$\text{HI} = 2.1 \text{ mM} - 0.48 \text{ mM} = 1.6 \text{ mM}$$

Esercizio

Una miscela di iodio e idrogeno è scaldata a 490°C. Le concentrazioni all'equilibrio sono $[I_2] = 3.1 \text{ mM}$ e $[HI] = 2.7 \text{ mM}$. **Calcolare la concentrazione all'equilibrio di H_2** , sapendo che, a questa T, $K_c = 46$ per la reazione:



Esercizio

Una miscela di iodio e idrogeno è scaldata a 490°C. Le concentrazioni all'equilibrio sono $[I_2] = 3.1 \text{ mM}$ e $[HI] = 2.7 \text{ mM}$. **Calcolare la concentrazione all'equilibrio di H_2** , sapendo che, a questa T, $K_c = 46$ per la reazione:



Scriviamo la costante di equilibrio della reazione

$$K_c = [HI]^2/[H_2][I_2] = 46$$

Poiché conosciamo le conc. all'equilibrio di due dei tre composti possiamo determinare quello richiesto

$$[H_2] = [HI]^2/[I_2] \times K_c = ((2.7 \times 10^{-3})^2 / [(3.1 \times 10^{-3}) \cdot 46])$$

$$[H_2] = 0.051 \times 10^{-3}$$

0,086 moli di Br₂ sono posti in un contenitore da 1,26 L, T = 1756 K.

Calcolare la K_c sapendo che a questa temperatura il bromo è dissociato nei propri atomi per il 3,7%. $\text{Br}_2(\text{g}) = 2\text{Br}(\text{g})$

3,7% significa che prese 100 molecole di bromo 3,7 sono dissociate in atomi.

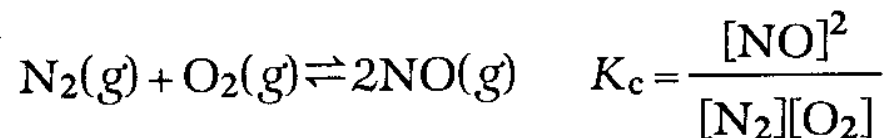
Quindi:

0,086 moli di bromo x 0,037 = 0,0032 moli di bromo dissociati

pari a 0,0032 moli x 2 = 0,0064 moli di atomi di bromo prodotti

$$K_c = [\text{Br}]^2 / [\text{Br}_2] = (0,0064 \text{ mol} / 1,26 \text{ L})^2 / (0,086 - 0,0032) \text{ mol} / 1,26 \text{ L} = 3,9 \times 10^{-4}$$

Reagenti presenti in proporzioni stechiometriche



Se nelle condizioni iniziali

$$[\text{N}_2] = [\text{O}_2] = C$$

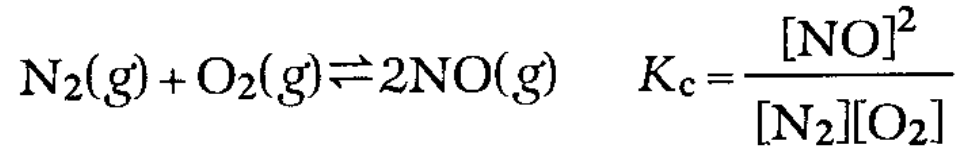
e x è la diminuzione

	$[\text{N}_2]$	$[\text{O}_2]$	$[\text{NO}]$
Concentrazione iniziale	C	C	0
Trasformazione per raggiungere l'equilibrio	$-x$	$-x$	$+2x$
Concentrazione all'equilibrio	$C-x$	$C-x$	$2x$

Allora la costante è: $K_c = \left(\frac{2x}{C-x} \right)^2$ $K_c = 1.0 \times 10^{-6}$ a 1000°C

Condizioni iniziali arbitrarie

Se le conc. iniziali di ossigeno e azoto sono diverse la relazione è più complessa



	$[\text{N}_2]$	$[\text{O}_2]$	$[\text{NO}]$
Concentrazione iniziale	$[\text{N}_2]_0$	$[\text{O}_2]_0$	0
Trasformazione per raggiungere l'equilibrio	$-x$	$-x$	$+2x$
Concentrazione all'equilibrio	$[\text{N}_2]_0 - x$	$[\text{O}_2]_0 - x$	$2x$

$$K_c = \frac{(2x)^2}{([\text{N}_2]_0 - x) \times ([\text{O}_2]_0 - x)}$$

Semplificazione per approssimazione

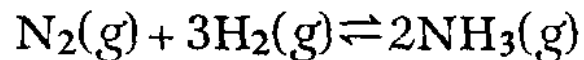
Se prevediamo che si formi poco prodotto

$(x < 5\% C)$

Allora, se $x \ll C$ o C' :

$$(C-x) \sim C$$

$$(C'-3x) \sim C'$$



$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

	$[\text{N}_2]$	$[\text{H}_2]$	$[\text{NH}_3]$
Concentrazione iniziale	C	C'	0
Trasformazione per raggiungere l'equilibrio	$-x$	$-3x$	$+2x$
Concentrazione all'equilibrio	$C-x$	$C'-3x$	$2x$

$$K_c = \frac{(2x)^2}{(C-x) \times (C'-3x)^3}$$

$$K_c = \frac{(2x)^2}{C \times (C')^3}$$

Il principio di Le Chatelier

- Sia data una miscela di reazione all'equilibrio.
- I parametri che determinano la condizione di equilibrio sono T, P e le concentrazioni delle varie specie.
- Quando si cambia uno di questi parametri, il sistema evolverà per raggiungere un **nuovo stato di equilibrio** che si oppone alla modifica apportata.

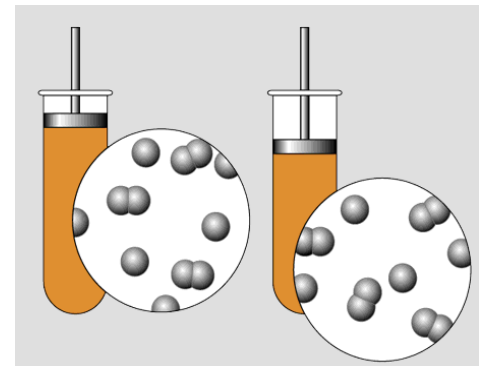
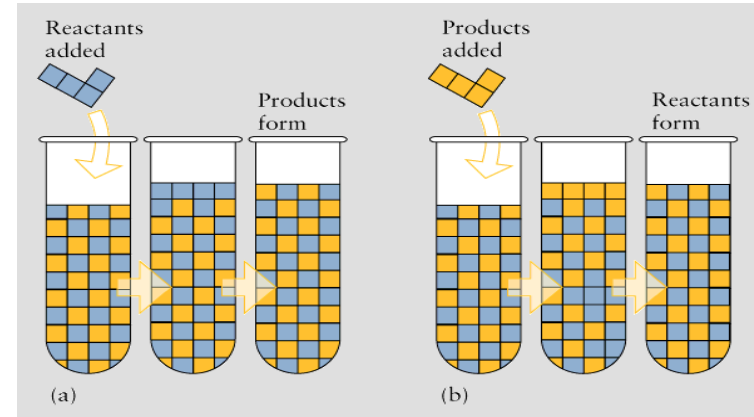
Variazione delle condizioni

Principio di Le Chatelier:

Un sistema in equilibrio tende a reagire ad una modifica impostagli dall'esterno minimizzandone gli effetti.

Variazioni di

- Temperatura
- Concentrazione
- Pressione



Principio di Le Chatelier e posizione dell'equilibrio

- Una variazione in **P** o nelle **Concentrazioni** provocherà una variazione nelle concentrazioni all'equilibrio.
- L'effetto della variazione di **T** sulla posizione dell'equilibrio si comprende sapendo se una reazione è esotermica o endotermica.

Effetto dell'aggiunta di un reagente

$$K_c = [C]^c[D]^d/[A]^a[B]^b$$

- Se si aumenta la concentrazione di un **reagente** la reazione procederà verso destra fino a ristabilire concentrazioni tali da soddisfare la K_c . - vedi slide quoziente di reazione.
- Effetto opposto se si introduce un **prodotto** nella miscela di reazione.

Effetto della temperatura

Reazione esotermica

consideriamo il calore come un prodotto



Reazione endotermica

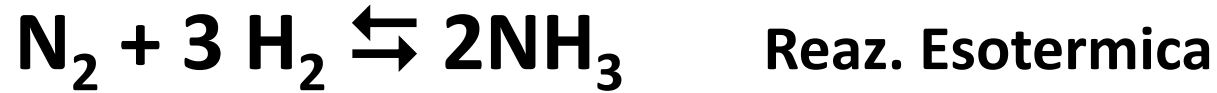
consideriamo il calore come un reagente



Dipendenza dell'equilibrio dalla temperatura

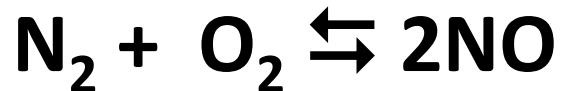
- Se la reazione è **endotermica** un aumento della temperatura sposta a destra (verso i prodotti) l'equilibrio e la K_{eq} aumenta.
- Se una reazione è **esotermica** un aumento della temperatura sposta a sinistra (verso i reagenti) l'equilibrio e la K_{eq} diminuisce.

Aspetti quantitativi



$K_c = 6.8 \times 10^5$ a 25 °C

$K_c = 40$ a 400 °C



Reaz. Endotermica

$K_c = 10^{-30}$ a 25 °C

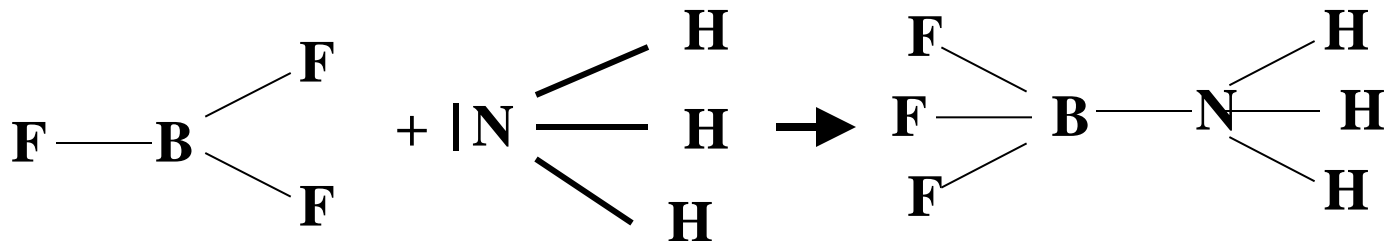
$K_c = 10^{-1}$ a 2000 °C

Gli acidi e le basi

Acidi e basi di Lewis

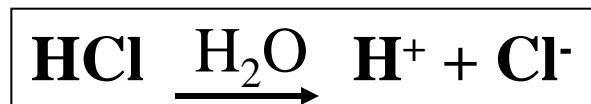
Acidi di Lewis= specie che possono accettare in compartecipazione una coppia di elettroni da un'altra specie.

Base di Lewis = specie che può cedere in compartecipazione una coppia di elettroni ad un'altra sostanza.

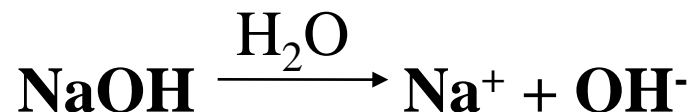


Secondo la teoria di Arrhenius

Sono *acide* le sostanze che dissociandosi in acqua producono ioni H^+



Sono *basiche* le sostanze che dissociandosi in acqua producono ioni OH^-



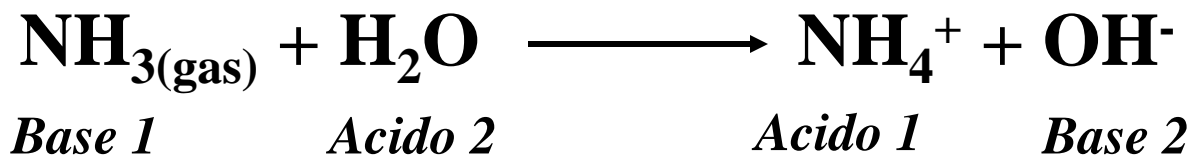
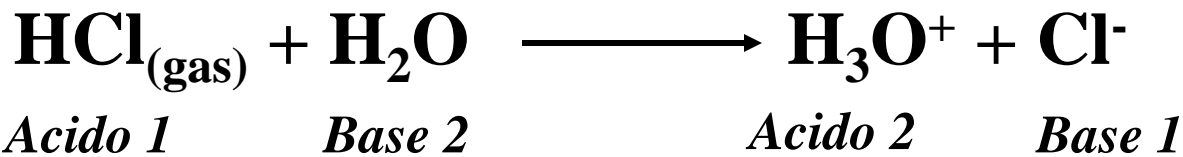
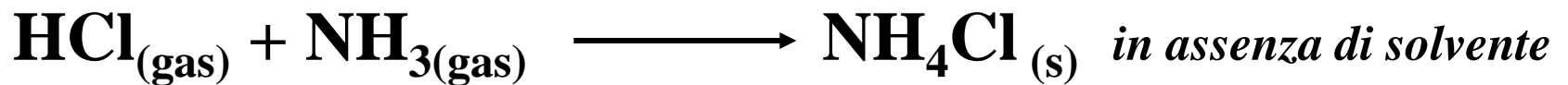
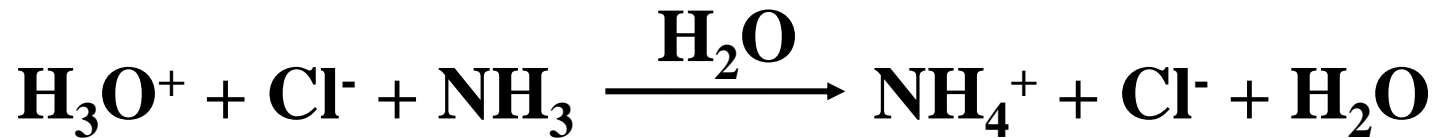
Secondo la teoria di Brønsted-Lowry :

Un acido è una qualunque sostanza che è capace di donare uno ione H^+ ad un'altra sostanza in una reazione chimica

Una base è una sostanza che accetta lo ione H^+ dall'acido

Questa definizione non è vincolata alla presenza del solvente; una reazione acido-base può avvenire quindi in un solvente qualunque, in assenza di solvente ed in qualunque stato di aggregazione delle sostanze.

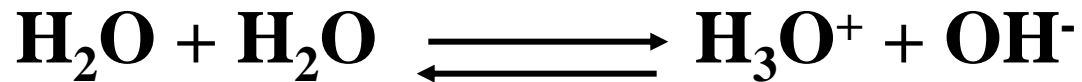
Esempi di reazione acido-base secondo Brønsted- Lowry



L'autoprotolisi dell'acqua

Il prodotto della concentrazione di OH⁻ per quella dello ione H₃O⁺ in una qualunque soluzione acquosa è costante a temperatura costante.

Esso corrisponde alla costante dell'equilibrio di autoprotolisi dell'acqua che a 25°C è uguale a 1.0×10^{-14} .



Equilibrio spostato fortemente verso sinistra; concentrazione dell'H₂O molto elevata ([H₂O] = 55.3 M!!!)

d = 0,997 g/mL a 25°C

L'autoprotolisi dell'acqua

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

K_w = prodotto ionico dell'acqua

In assenza di sostanze che perturbino l'equilibrio (acidi o basi):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7}$$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ soluzione NEUTRA

$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ soluzione ACIDA

$[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$ soluzione BASICA

Tramite K_w si possono sempre calcolare $[\text{H}^+]$ e $[\text{OH}^-]$

Calcolare $[\text{OH}^-]$ in una soluzione in cui $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4.52 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

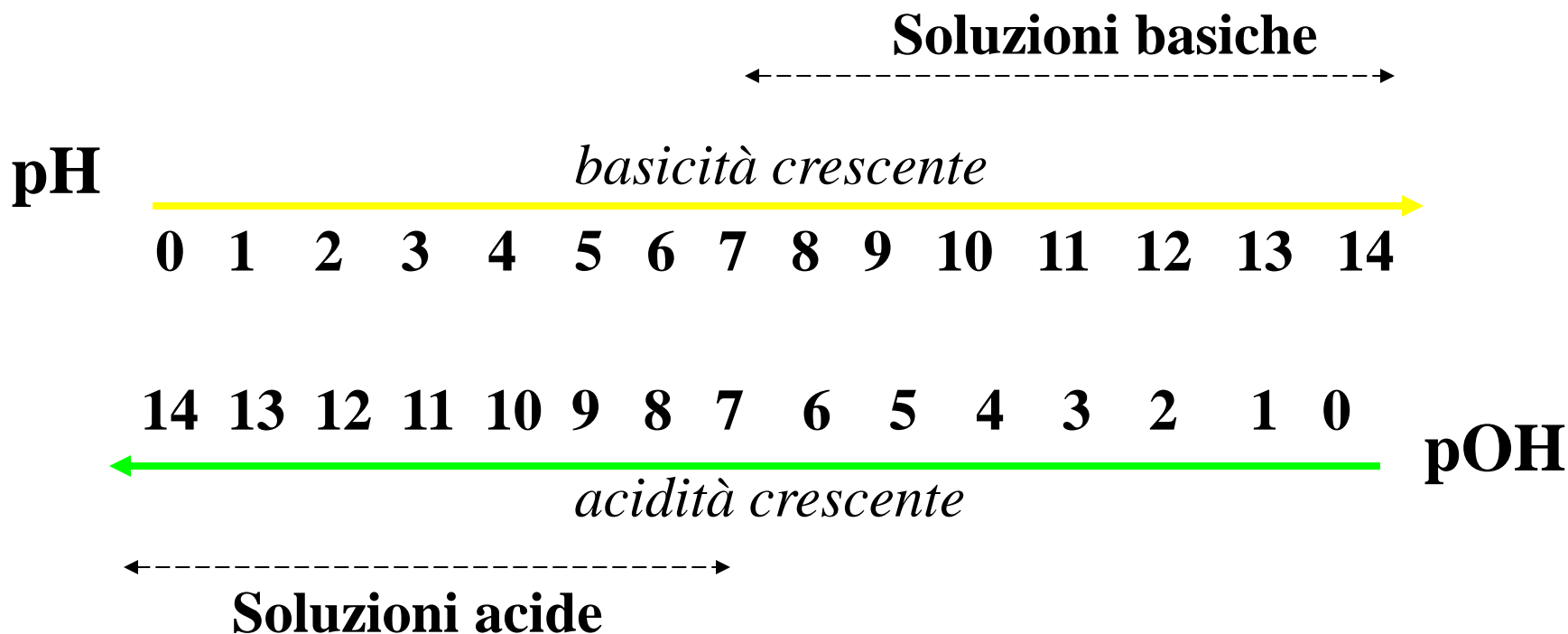
Sapendo che in una soluzione $[\text{H}_3\text{O}^+]$ è $7.9 \cdot 10^{-10} \text{ M}$, calcolare la $[\text{OH}^-]$ nella stessa soluzione

Il pH e la sua scala

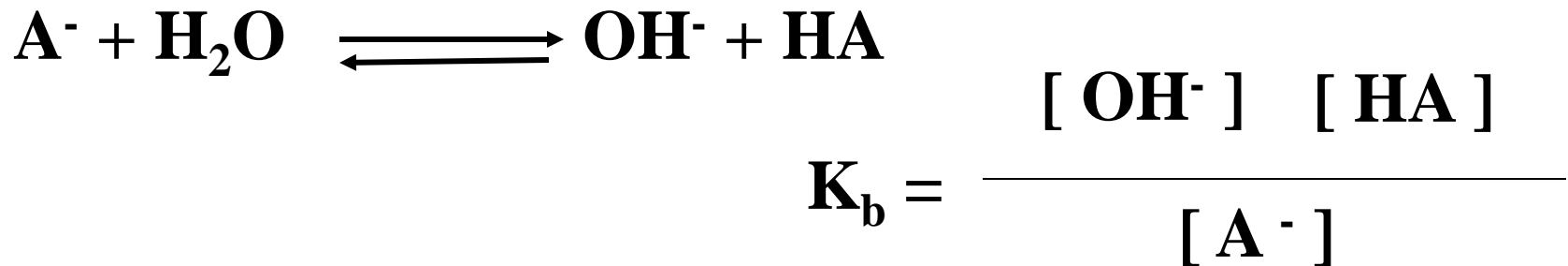
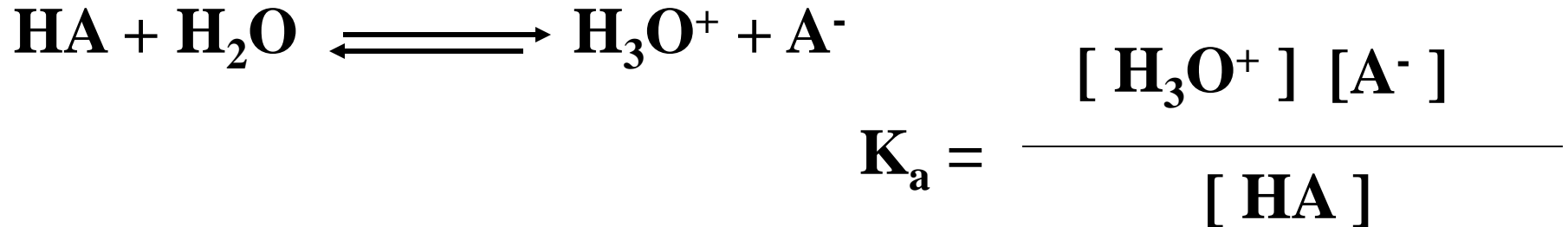
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

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

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w = 14$$



Gli equilibri acido-base: K_a , K_b



$$K_a \times K_b = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$$

	K_a		K_b
HClO₄	>1	ClO₄⁻	< 10⁻¹⁴
HBr	>1	Br⁻	< 10⁻¹⁴
H₂SO₄	>1	HSO₄⁻	< 10⁻¹⁴
HCl	>1	Cl⁻	< 10⁻¹⁴
HNO₃	>1	NO₃⁻	< 10⁻¹⁴
H₃O⁺ (*)	1	H₂O(*)	1,0·10⁻¹⁴
HSO₄⁻	2·10⁻²	SO₄²⁻	5·10⁻¹³
SO₂	1,7·10⁻²	HSO₃⁻	5,9·10⁻¹³
H₃PO₄	7,5·10⁻³	H₂PO₄⁻	1,3·10⁻¹²

	K_a		K_b
HF	$7,1 \cdot 10^{-4}$	F⁻	$1,4 \cdot 10^{-11}$
HNO₂	$4,5 \cdot 10^{-4}$	NO₂⁻	$2,2 \cdot 10^{-11}$
HCOOH	$2,1 \cdot 10^{-4}$	HCOO⁻	$4,8 \cdot 10^{-11}$
CH₃COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	CH₃COO⁻	$5,6 \cdot 10^{-10}$
CO₂	$4,2 \cdot 10^{-7}$	HCO₃⁻	$2,4 \cdot 10^{-8}$
H₂S	$1,0 \cdot 10^{-7}$	HS⁻	$1,0 \cdot 10^{-7}$
H₂PO₄⁻	$6,0 \cdot 10^{-8}$	HPO₄²⁻	$1,7 \cdot 10^{-7}$
HSO₃⁻	$5,6 \cdot 10^{-8}$	SO₃²⁻	$1,8 \cdot 10^{-7}$
HClO	$3,2 \cdot 10^{-8}$	ClO⁻	$3,1 \cdot 10^{-7}$

	K_a		K_b
H_3BO_3	$6,0 \cdot 10^{-10}$	H_2BO_3^-	$1,7 \cdot 10^{-5}$
NH_4^+	$5,6 \cdot 10^{-10}$	NH_3	$1,8 \cdot 10^{-5}$
HCN	$4,0 \cdot 10^{-10}$	CN^-	$2,5 \cdot 10^{-5}$
HCO_3^-	$4,8 \cdot 10^{-11}$	CO_3^{2-}	$2,1 \cdot 10^{-4}$
H_2O_2	$2,6 \cdot 10^{-12}$	HO_2^-	$3,8 \cdot 10^{-3}$
HPO_4^{2-}	$4,4 \cdot 10^{-13}$	PO_4^{3-}	$2,3 \cdot 10^{-2}$
HS^-	$1,1 \cdot 10^{-13}$	S^{2-}	$9,1 \cdot 10^{-2}$
H_2O^*	$1,0 \cdot 10^{-14}$	OH^*	1
CH_3OH	$< 10^{-14}$	CH_3O^-	> 1
NH_3	$< 10^{-14}$	NH_2^-	> 1
OH^-	$< 10^{-14}$	O_2^-	> 1
H_2	$< 10^{-14}$	H^-	> 1

Il calcolo del pH: acidi forti

Si calcoli il pH di una soluzione 0.100 M di HNO₃

Il calcolo del pH: acidi forti

Si calcoli il pH di una soluzione 0.100 M di HNO₃

HNO₃ è un acido forte con $K_a > 1$ quindi in H₂O si dissocia completamente:

$[H_3O^+]$ derivante dall'acido = $C_{HNO_3} = 0.100$ M

$$pH = -\log 0.100 = 1$$

Il pH risultante è acido

**Si calcolino il pH ed il pOH di una soluzione acquosa
 1.00×10^{-4} M di HClO_4**

**Si calcolino il pH ed il pOH di una soluzione acquosa
1.00 x 10⁻⁴ M di HClO₄**

HClO₄ è un acido forte con $K_a > 1$ quindi in H₂O si dissocia completamente:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ derivante dall'acido} = C_{\text{HClO}_4} = 1.00 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 1.00 \times 10^{-4} = 4$$

poiché $[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ M}$ risulta che:

$$[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} / 1.0 \times 10^{-4} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 10.0$$

Si noti che $\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w = 14$

Nel problema non si è tenuto conto del contributo degli ioni H_3O^+ derivanti dalla dissociazione dell' H_2O

Si verifica a posteriori che l'approssimazione fatta sia lecita:

dato che la $[\text{OH}^-] = 10^{-10} \text{ M}$ deriva dalla dissociazione delle molecole di H_2O , la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ derivante dalla medesima dissociazione sarà uguale, cioè pari a 10^{-10} M

Questa concentrazione è trascurabile rispetto alla concentrazione di $[\text{H}_3\text{O}^+]$ derivante dall'acido (10^{-4} M)

Si calcoli il pH di una soluzione 1.00×10^{-7} M di HClO_4

Si calcoli il pH di una soluzione 1.00×10^{-7} M di HClO_4

HClO_4 è un acido forte con $K_a > 1$ quindi in H_2O si dissocia completamente:

$$C_{\text{H}_3\text{O}^+} \text{ derivante dall'acido} = C_{\text{HClO}_4} = 1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$$

tale concentrazione è paragonabile alla dissociazione delle molecole di H_2O che quindi contribuirà al pH della soluzione:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.00 \times 10^{-7} + \mathbf{x}$$

dove x è la concentrazione di H_3O^+ , e quindi anche di OH^- , derivante dalla dissociazione del solvente

quindi:

$$K_w = (1.00 \times 10^{-7} + \mathbf{x}) \mathbf{x} = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$\mathbf{x} = 0.62 \times 10^{-7} \text{ M}$$

la concentrazione totale di $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.62 \times 10^{-7} \text{ M}$

$$\text{pH} = 6.79$$

Si noti che il pH è acido come atteso

Solo quando gli ioni H_3O^+ derivanti da un acido sono in concentrazione $< 10^{-6}$ M occorre tenere conto del contributo della dissociazione dell'acqua al pH

Il calcolo del pH: acidi deboli

Si calcoli il pH di una soluzione 0.100 M di CH₃COOH

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5}$$

Si calcoli il pH di una soluzione 0.100 M di CH₃COOH

CH₃COOH è un acido debole con $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$, quindi in H₂O non si dissocia completamente:

La concentrazione di H₃O⁺ derivante dalla sua dissociazione si può ricavare dalla K_a .

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$K_a = \frac{x^2}{0.100-x} \approx \frac{x^2}{0.100} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$x = 1.34 \times 10^{-3} \quad \text{pH} = 2.9$$

molto meno acido di quello di un acido forte della stessa concentrazione

La x al denominatore risulta generalmente trascurabile quando siano contemporaneamente soddisfatte le condizioni:

- a) **K_a è minore o dell'ordine di 10^{-5}**
- b) **la concentrazione dell'acido è maggiore di 10^{-2} M**

**Il calcolo del pH di basi forti e deboli
si effettua in maniera analoga**

Si calcoli il pH di una soluzione 0.100 M di NaOH

Si calcoli il pH di una soluzione 0.100 M di NH₃

L'idrolisi

Sali derivanti da un acido debole e una base forte



$$K_{ib} = \frac{[HA] [OH^-]}{[A^-]}$$

Sali derivanti da un acido forte e una base debole



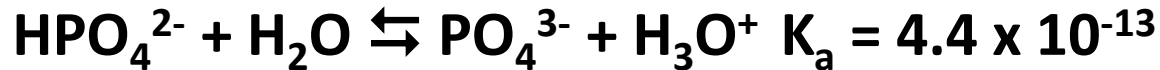
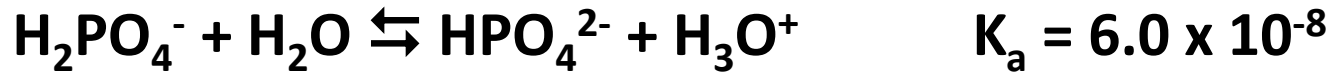
$$K_{ia} = \frac{[B^-] [H_3O^+]}{[HB]}$$

Calcolare il pH di una soluzione di acetato di sodio 0.1 M sapendo che
La costante di dissociazione dell'acido acetico vale $1.76 \cdot 10^{-5}$

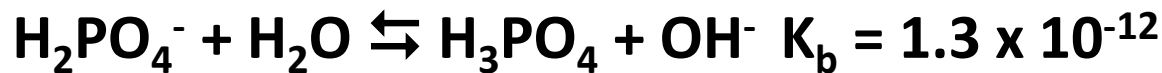
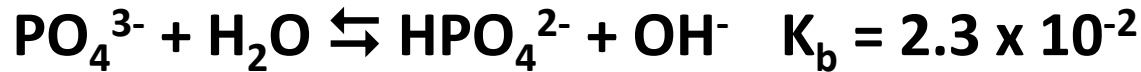
Calcolare il pH di una soluzione di cloruro d'ammonio 0.2 M sapendo che
la costante di dissociazione dell'ammoniaca vale $1.8 \cdot 10^{-5}$

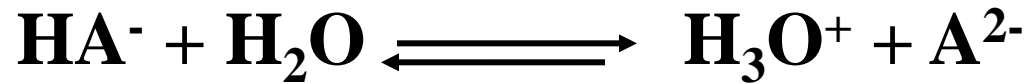
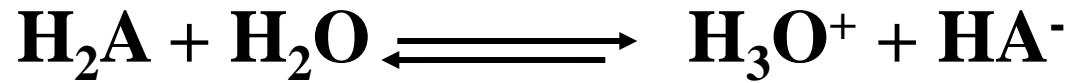
Acidi e basi polifunzionali

Acido poliprotico = acido che ha la possibilità di cedere più di uno ione H^+ .



Base poliacida = base che può accettare più di un protone:





Ci sono 4 incognite da calcolare $[\text{H}_2\text{A}]$ $[\text{HA}^-]$ $[\text{H}_3\text{O}^+]$ $[\text{A}^{2-}]$

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} \quad K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$$

Da queste due equazioni ricaviamo $[\text{HA}^-]$ $[\text{A}^{2-}]$

Se C_A è la concentrazione iniziale dell'acido: $C_A = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$

Condizione di elettroneutralità = $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}]$

Normalmente $K_1 \gg K_2$ quindi gli equilibri possono essere trattati separatamente

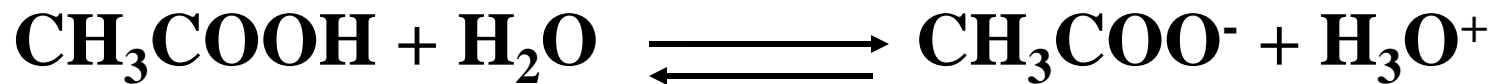
Calcolare la concentrazione delle specie all'equilibrio in una soluzione 0.100 M di acido solfidrico sapendo che $K_1 = 1.1 \cdot 10^{-7}$ e $K_2 = 1.0 \cdot 10^{-14}$

Le soluzioni tampone

Se in una soluzione acquosa sono presenti un acido ed una base coniugata (CH_3COOH e CH_3COO^- ; NH_4^+ e NH_3 , etc.) si ha una soluzione tampone quando il rapporto fra le concentrazioni stechiometriche dell'acido e della base è compreso tra 0.1 e 10

Le soluzioni tampone hanno proprietà chimiche peculiari:

- Il pH non varia al variare della diluizione**
- Il pH tende a rimanere costante per piccole aggiunte di acidi e basi forti**



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

dalla quale si ha:

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

e quindi:

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Se le concentrazioni delle due specie CH_3COOH e CH_3COO^- sono uguali, $\text{pH} = \text{pK}_a$.

Le concentrazioni dell'acido e della base coniugata all'equilibrio sono prese uguali a quelle iniziali per effetto dello ione a comune

Il calcolo del pH: soluzioni tampone

Si calcoli il pH di una soluzione 0.321 M di CH_3COOH e 0.281 M di CH_3COO^- .

Si calcoli il pH di una soluzione 0.321 M di CH₃COOH e 0.281 M di CH₃COO⁻.

Si tratta di una soluzione tampone (0.321/0.281= 1.14).

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.8 \times 10^{-5} \frac{0.321}{0.281} = 2.06 \times 10^{-5}$$

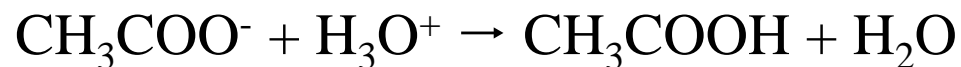
$$\text{pH} = 4.69$$

Effetto tampone

Il pH varia poco per piccole aggiunte di acidi e basi, anche forti, purché in quantità piccole rispetto a quelle delle specie che costituiscono la soluzione tampone.

Es. Calcolare la variazione di pH che si verifica per aggiunta di 6.25×10^{-3} mol di HCl alla soluzione tampone dell'esempio precedente.

L'aggiunta di HCl fa avvenire la reazione:



Con aumento di $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ e diminuzione di $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.8 \times 10^{-5} \frac{(0.321 + 6.25 \times 10^{-3})}{(0.281 - 6.25 \times 10^{-3})} = 2.14 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4.67$$

L'effetto di un'analogha aggiunta di HCl in H_2O è di portare il pH a 2.2.

Alcuni sistemi tampone

<i>Coppia HA/A⁻</i>	<i>K_a</i>	<i>Intervallo di pH</i>
CH₃COOH/CH₃COO⁻	1.8 x 10⁻⁵	3.75-5.75
H₂CO₃/HCO₃⁻	4.3 x 10⁻⁷	5.37-7.37
H₂S/HS⁻	9.1 x 10⁻⁸	6.04-8.04
H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻	6.2 x 10⁻⁸	6.21-8.21
NH₄⁺/NH₃	5.6 x 10⁻¹⁰	8.25-10.25

Titolazioni acido-base

Titolazione = è una operazione il cui scopo è la determinazione del titolo di una soluzione.

Consiste nell'aggiungere volumi noti di una soluzione a concentrazione nota di un *titolante* ad un volume noto di una soluzione a concentrazione ignota.

Il titolante deve reagire in modo rapido, completo e con stechiometria ben definita con la sostanza da titolare.

Nel caso delle titolazioni acido-base, il titolante è costituito quindi da acidi e basi forti.

La sostanza da titolare può essere una base o un acido qualsiasi.

Gli indicatori

Indicatore = sostanza organica che cambia colore tra la sua forma acida e quella basica (acidi e basi deboli)



Il ***pH di viraggio*** è il pH in corrispondenza del quale la concentrazione della forma protonata è uguale alla concentrazione della forma non protonata

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{HIn}}$$

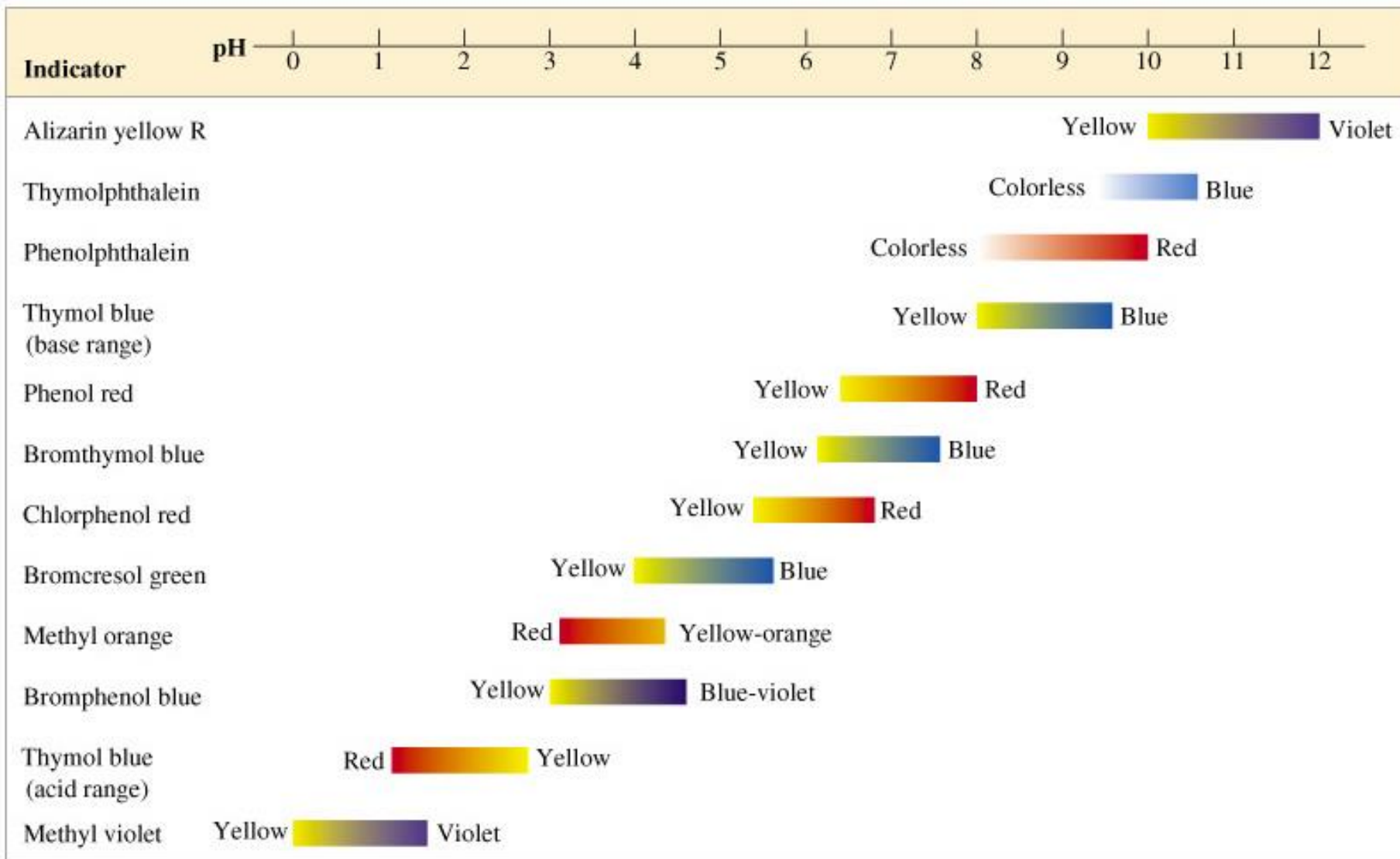
Indicatori universali

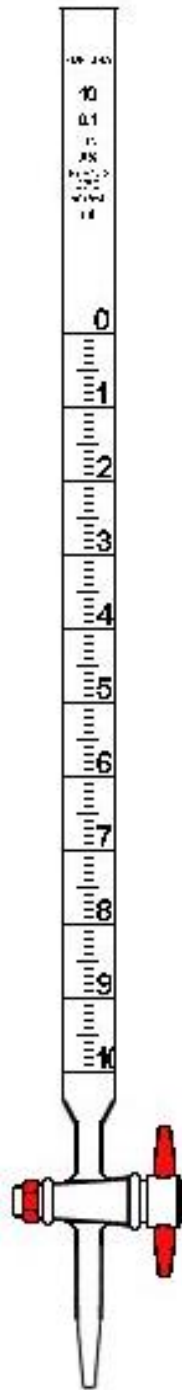
Cartina tornasole

L'intervallo di viraggio dell'indicatore indica l'entità della variazione di pH che si deve produrre perché l'occhio apprezzi la differenza di colore tra la forma acida e quella basica e viceversa. E' necessario che una della due forme sia presente rispetto all'altra con un eccesso di 10 volte. si ricava considerando che: $[\text{Hin}]/[\text{In}^-] \geq 10$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a(\text{ind})} [\text{Hin}]/[\text{In}^-]$$

ed è compreso fra $K_{a(\text{ind})}/10$ e $10K_{a(\text{ind})}$





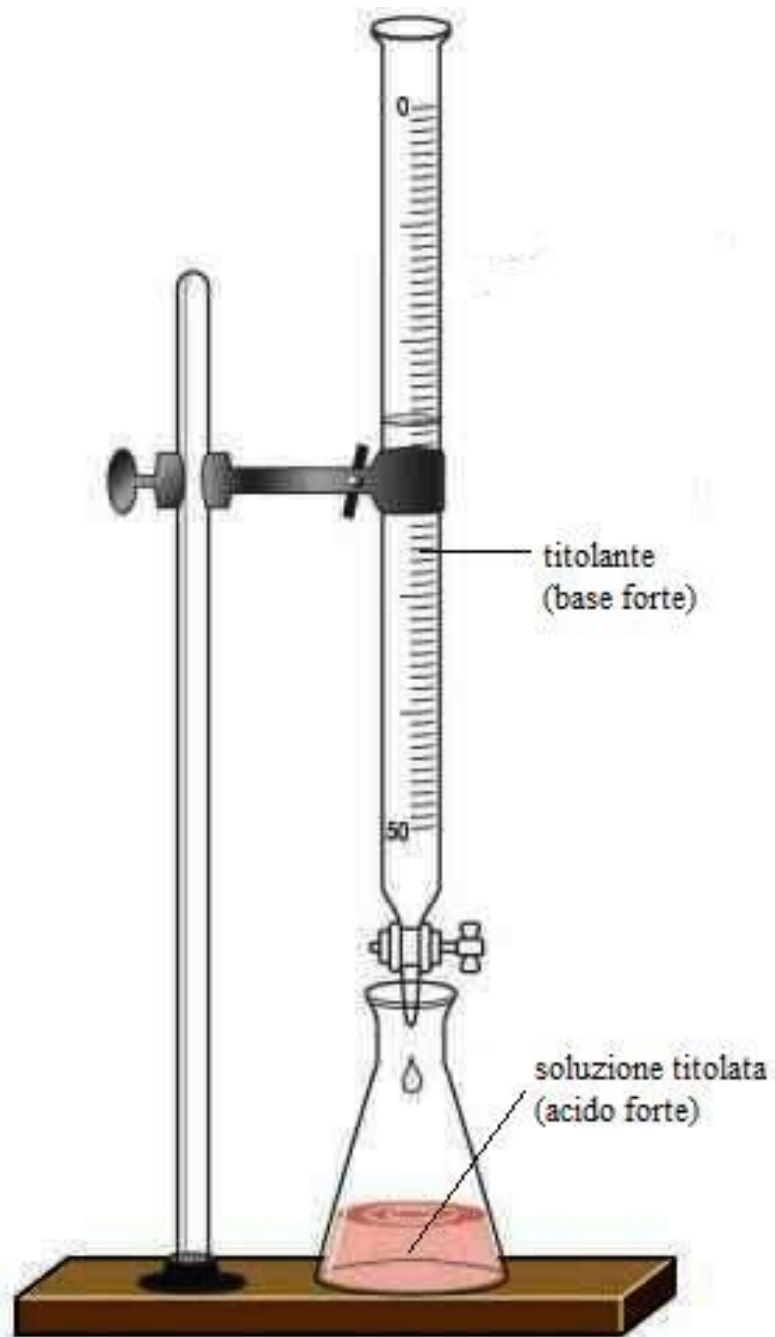
BURETTA: tubo di vetro calibrato provvisto di rubinetto graduato con inizio della numerazione all'estremità opposta al rubinetto. Si usano per misurare il volume di liquido erogato leggendo il livello prima e dopo l'erogazione.



**Linea di Shellbach:
Striscia verticale colorata che
Agevola la lettura della buretta**

Utilizzo della buretta

- 1) *Controllare che il rubinetto sia correttamente chiuso*
- 2) *Versare una piccola quantità della soluzione all'interno della buretta e farla scorrere lentamente lungo le pareti ruotando la buretta tenuta in posizione quasi orizzontale (AVVINAMENTO)*
- 3) *Bloccare la buretta con l'apposita pinza e riempirla con l'aiuto di un imbuto.*
- 4) *Aprire il rubinetto per un paio di secondi in modo da riempire anche la parte inferiore della buretta (tra il rubinetto e la punta. Eliminare tutte le bolle d'aria*
- 5) *L'erogazione del liquido deve essere fatta lentamente per consentire al velo del liquido di aderire in modo uniforme alle pareti della buretta*
- 6) *La lettura si effettua posizionando l'occhio all'altezza del menisco per evitare errori di parallasse*
- 7) *Terminato l'uso la buretta si svuota, si lava e si fissa di nuovo alla pinza di sostegno con il rubinetto aperto rivolto verso l'alto per facilitare l'asciugatura.*



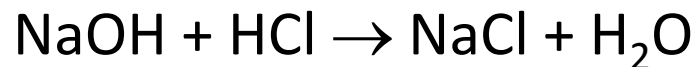
Punto equivalente e punto finale della titolazione

- Una titolazione termina quando le moli di titolante uguagliano quelle della sostanza da titolare (**punto equivalente**):

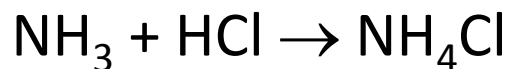
$$M_A V_A = M_B V_B$$

Quando si fa una titolazione si usa un indicatore che ci dice quando i due reagenti si miscelano nelle esatte proporzioni. Quando l'indicatore cambia colore si ha il **punto finale** della titolazione.

Titolazione acido-base



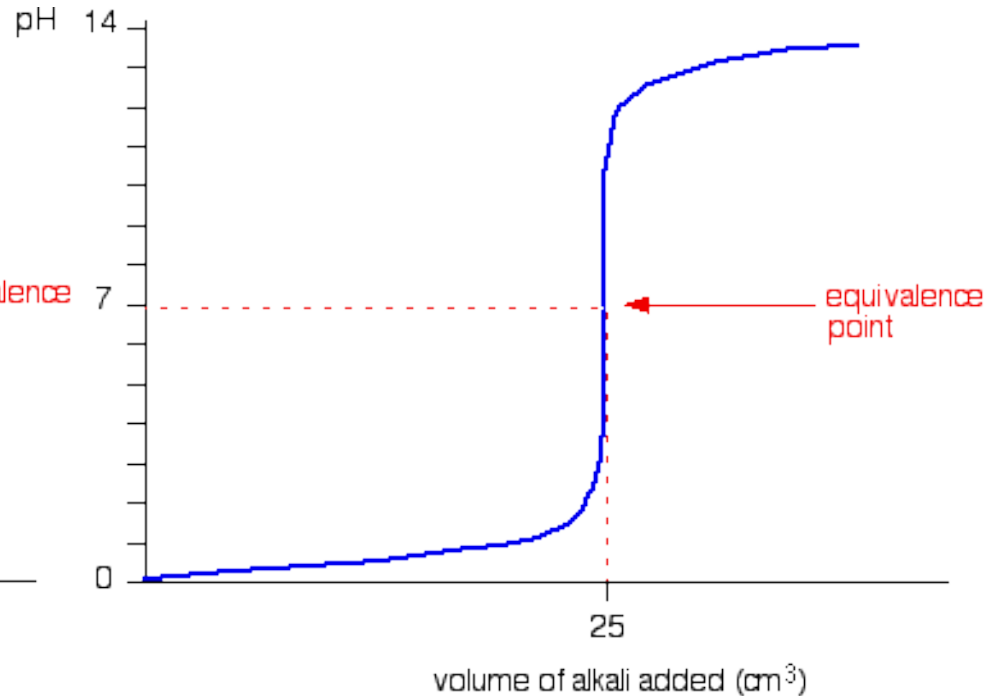
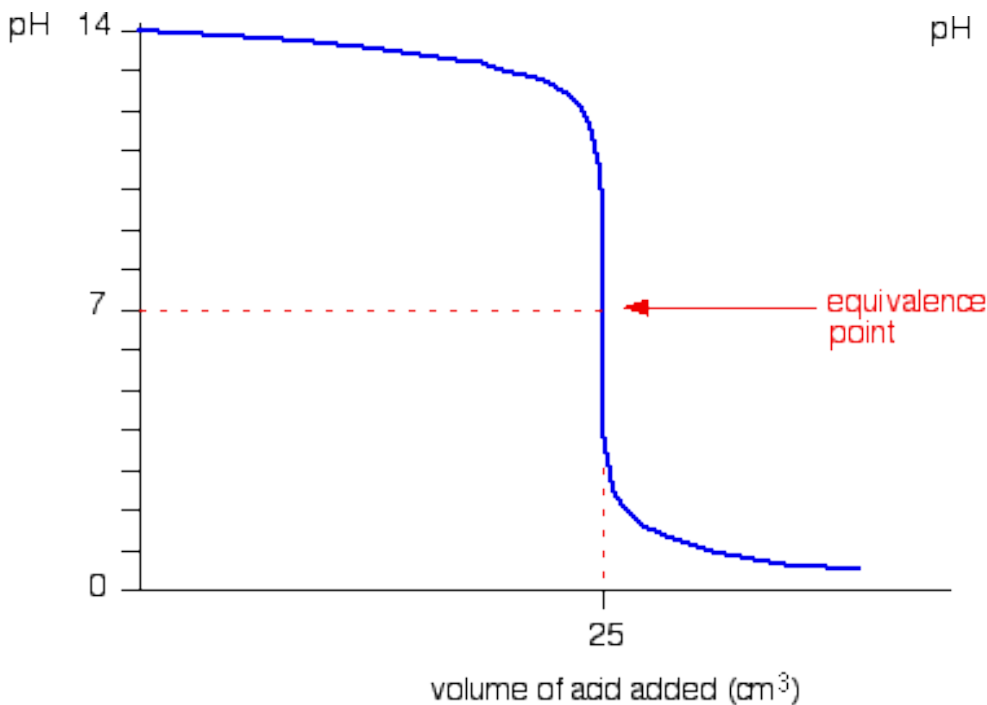
- Nel caso di un acido forte con una base forte di uguale concentrazione il punto equivalente della titolazione coincide con il punto di neutralità



Acido!!!! Il punto equivalente non sarà a pH =7

Titolazione acido forte-base forte

Consideriamo un esperimento in cui sia l'acido che la base hanno una concentrazione 1M e utilizziamo 25 mL di una delle soluzioni nella beuta e l'altra nella buretta.

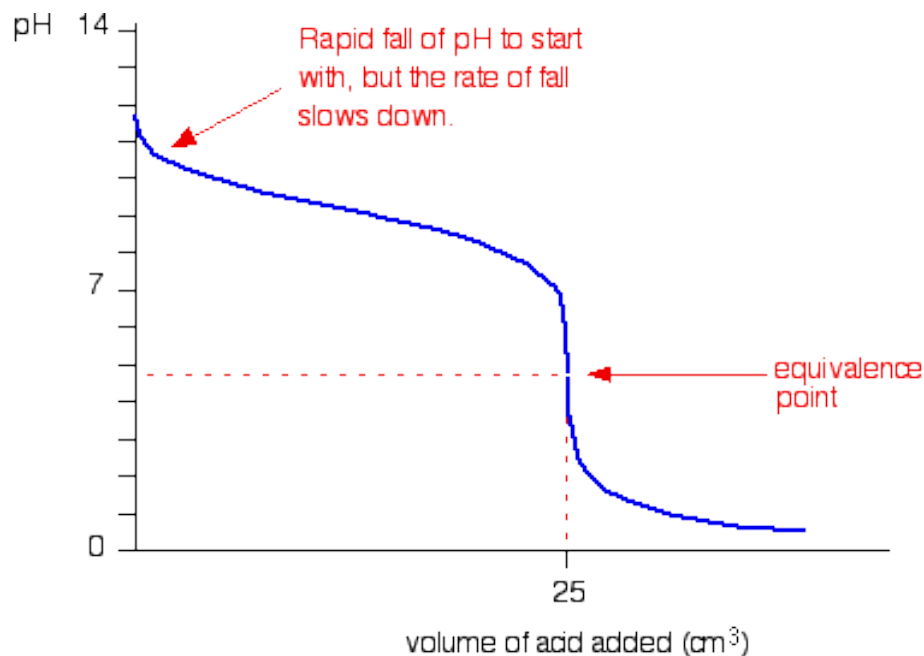
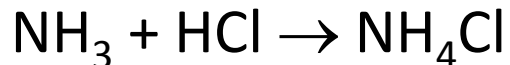


Il pH diminuisce poco fino a che arriviamo vicino al punto equivalente. Poi c'è una ripida discesa. Il pH scende da 11.3 quando si aggiungono 24.9 mL a 2.7 quando si aggiungono 25.1 mL.

Il pH aumenta poco fino a che arriviamo vicino al punto equivalente. Poi c'è un ripido aumento. Il pH sale da 2.7 quando si aggiungono 24.9 mL a 11.3 quando si aggiungono 25.1 mL.

Titolazione acido forte-base debole

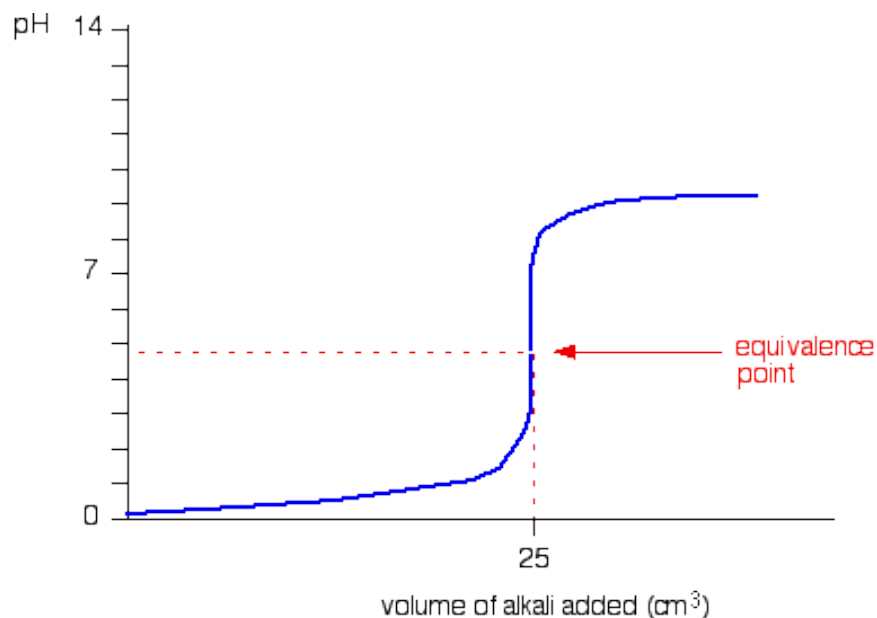
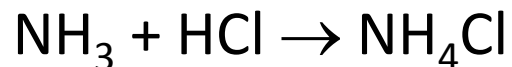
Consideriamo un esperimento in cui aggiungiamo l'acido alla base



All'inizio della curva il pH inizia a variare velocemente quando si aggiunge l'acido, ma poi la pendenza della curva diminuisce perché si forma una soluzione tampone composta da ammoniaca e cloruro di ammonio. N.B. Il punto equivalente è acido (<5) perché il cloruro di ammonio è un sale che dà idrolisi acida. Il punto equivalente sta nella parte più ripida della curva, come nell'esempio precedente.

Titolazione acido forte-base debole

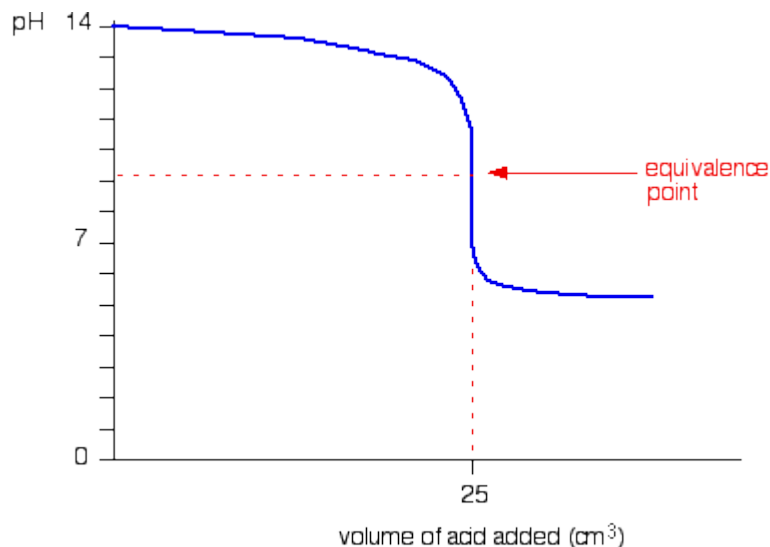
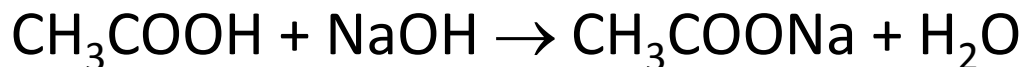
Consideriamo un esperimento in cui aggiungiamo la base debole all'acido



Nella parte iniziale di questa titolazione c'è un eccesso di HCl in soluzione e la curva è identica a quanto visto nella titolazione acido forte-base forte. Solo dopo il punto equivalente si osservano delle differenze nella curva. Si forma una soluzione tampone in cui c'è un eccesso di ammoniaca e cloruro di ammonio. Per questo motivo non vi è un aumento netto del pH anche in presenza di un eccesso di base.

Titolazione acido debole-base forte

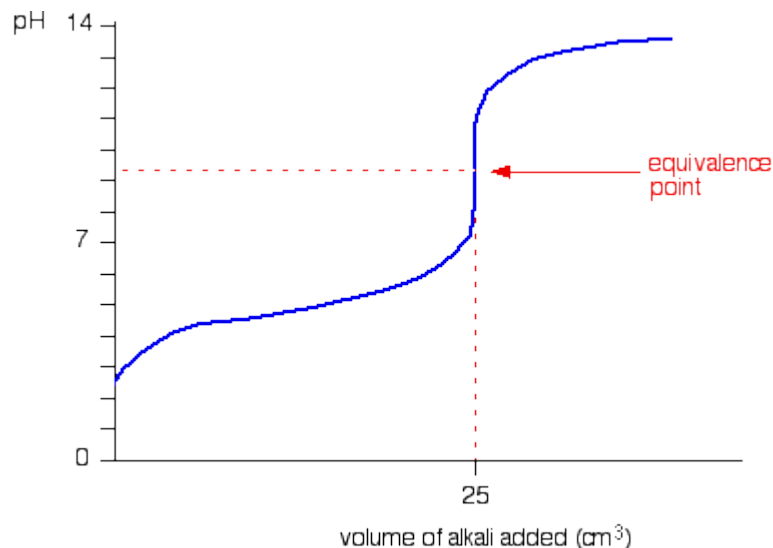
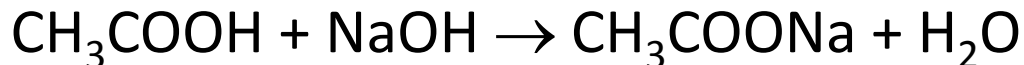
Consideriamo un esperimento in cui aggiungiamo un acido debole alla base forte



Nella parte iniziale di questa titolazione c'è un eccesso di NaOH in soluzione e la curva è identica a quanto visto nella titolazione acido forte- base forte. Solo dopo il punto equivalente si osservano delle differenze nella curva. Si forma una soluzione tampone in cui c'è un eccesso di acido acetico e acetato di sodio. Per questo motivo non vi è una diminuzione netta del pH anche in presenza di un eccesso di acido.

Titolazione acido debole-base forte

Consideriamo un esperimento in cui aggiungiamo una base forte ad un acido debole



All'inizio della curva il pH inizia a variare velocemente quando si aggiunge la base, ma poi la pendenza della curva diminuisce perchè si forma una soluzione tampone composta da acido acetico e acetato di sodio. N.B. Il punto equivalente è basico (circa 8) perchè l'acetato di sodio è un sale che da idrolisi basica.

La parte finale della curva in cui è presente solo NaOH è simile a quella vista per la titolazione acido forte-base forte.

A 100 mL di acido acetico 0.5 M vengono aggiunti 0.8g di NaOH
Calcolare il pH della soluzione sapendo che la costante di dissociazione
Dell'acido acetico è 1.76×10^{-5} .