

Equilibrio Chimico



EQUILIBRIO CHIMICO

Una equazione chimica rappresenta **quale** è il processo di trasformazione e il bilanciamento della stessa ci fornisce gli aspetti quantitativi, nel rispetto del principio di conservazione della massa, della trasformazione

Per esempio



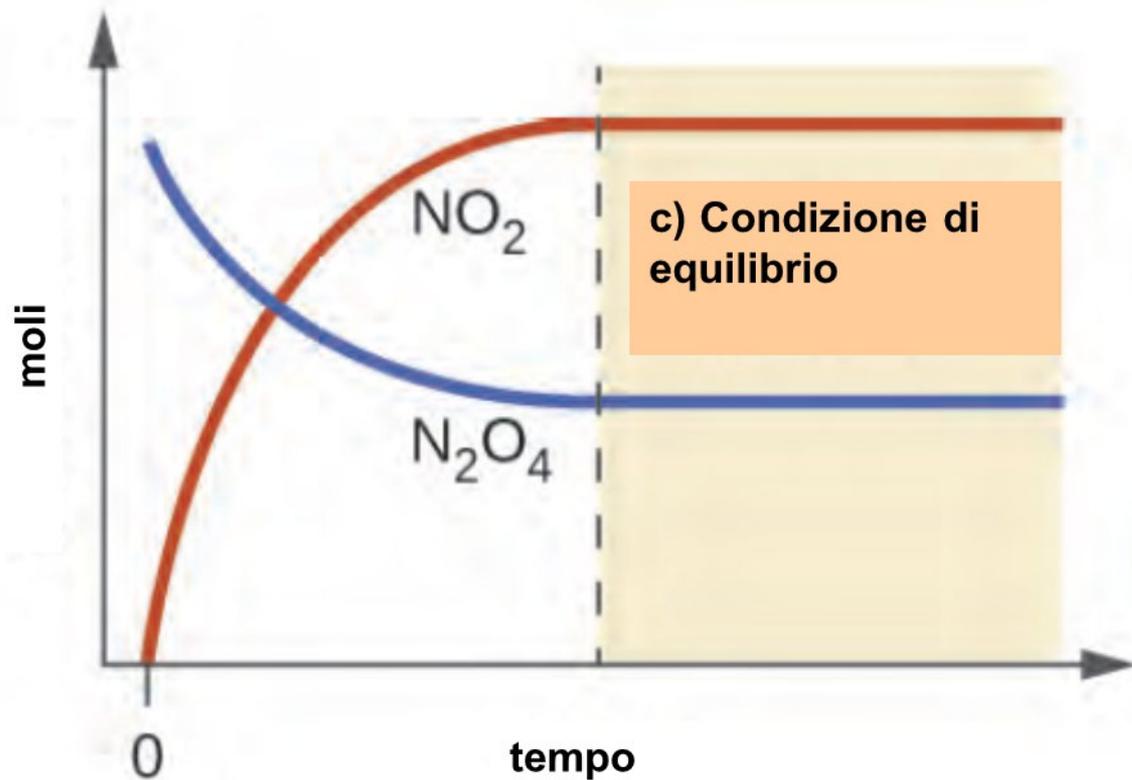
indica che il processo è la decomposizione del tetraossido di azoto in biossido di azoto e che dalla decomposizione di una mole di N_2O_4 si ottengono 2 moli di NO_2 .

Fermo restando questi concetti, nella **pratica le reazioni avanzano fino al raggiungimento di una condizione di equilibrio.**

Proviamo a spiegare graficamente questo concetto seguendo l'avanzamento della reazione nel tempo



Consideriamo di far avvenire la reazione ad una data temperatura T costante e misuriamo nel tempo il progredire della reazione



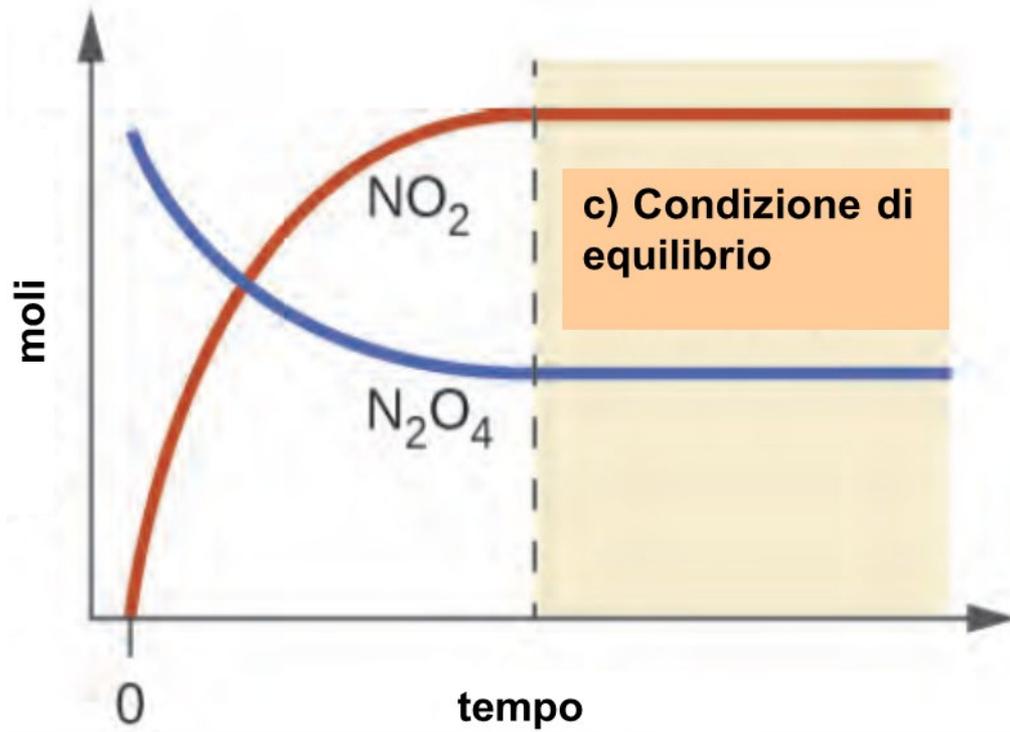
- Il numero di moli di N_2O_4 diminuisce nel tempo poiché si trasforma in NO_2 , il cui numero di moli aumenta.
- Dopo un certo tempo t il numero di moli di N_2O_4 e NO_2 rimangono costanti nel tempo. Il sistema si porta in una **condizione di equilibrio**.
- L'equilibrio è dinamico ovvero la velocità con cui N_2O_4 si trasforma in NO_2 è uguale alla velocità con cui NO_2 si ricombina per formare N_2O_4

Rappresentazione della reazione che perviene all'equilibrio



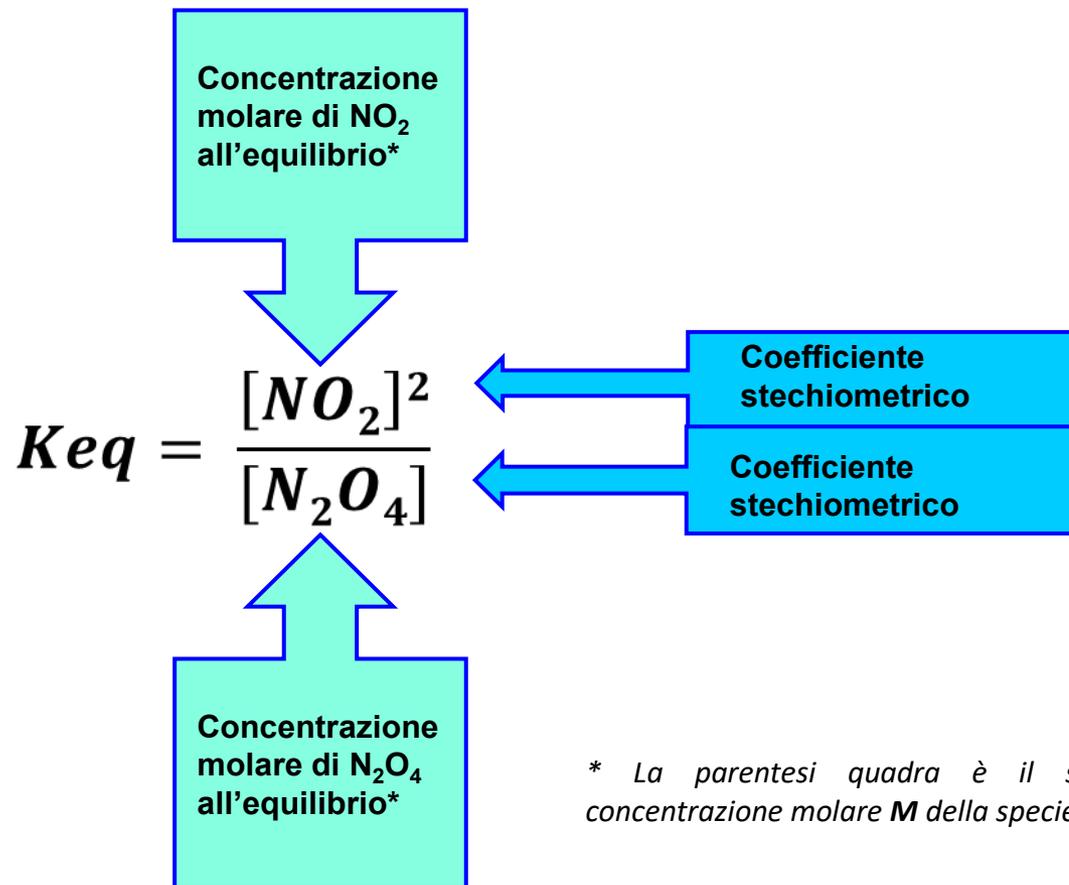
La doppia freccia \rightleftharpoons rappresenta che la reazione avviene sia da sinistra verso destra che da destra verso sinistra (*il processo è reversibile*)

Al raggiungimento della condizione di equilibrio **può non corrispondere** la totale scomparsa del reagente, ovvero la reazione può non essere completa, come dimostrato nel grafico.



La condizione di equilibrio chimico si esprime attraverso una grandezza chiamata **costante di equilibrio** - K_{eq}

Costante di equilibrio



La costante di equilibrio – K_{eq} - espressa come rapporto di concentrazioni molari è comunemente indicata come K_c

In generale

Data una generica reazione, a temperatura costante ,



il valore la costante di equilibrio K_c è uguale al rapporto fra il prodotto delle concentrazioni molari dei prodotti all'equilibrio e il prodotto delle concentrazioni molari dei reagenti all'equilibrio, ognuno elevato il proprio coefficiente stechiometrico

$$K_c = \frac{[C_{eq}]^c [D_{eq}]^d}{[A_{eq}]^a [B_{eq}]^b}$$

Costante di equilibrio in funzione delle concentrazioni molari;

unità di misura: in **(moli/L)** $(c+d)-(a+b)$

Per le reazioni in fase gas possiamo esprimere la costante di equilibrio anche in funzione delle pressioni dei reagenti e dei prodotti. In questo caso la costante di equilibrio è K_p

$$K_p = \frac{(P_{C_{eq}})^c (P_{D_{eq}})^d}{(P_{A_{eq}})^a (P_{B_{eq}})^b}$$

Costante di equilibrio in funzione delle pressioni dei singoli componenti

unità di misura : **atm** $(c+d)-(a+b)$

RELAZIONE FRA K_p e K_c

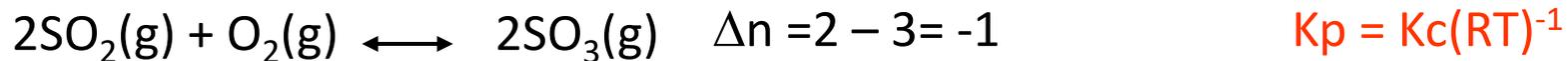
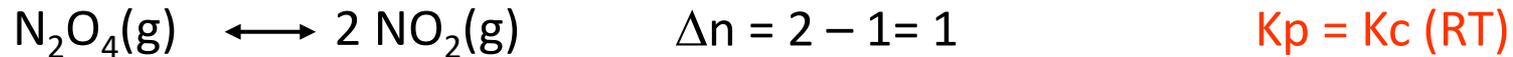
Per la stessa reazione in fase gas, i valori di K_p e K_c sono correlati attraverso la seguente equazione:

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

$$R = 0,0821 \frac{L \text{ atm}}{\text{mole K}}$$

T= temperatura in Kelvin

$$\Delta n = (c+d) - (a+b)$$



I valori numerici delle costanti di equilibrio di reazioni diverse variano da numeri molto piccoli (potenze negative di 10) a numeri elevati. Osservando il valore numerico della costante, si può capire in quale verso tende a procedere una reazione reversibile, ad una certa temperatura :

$$K_{eq} \geq 1$$

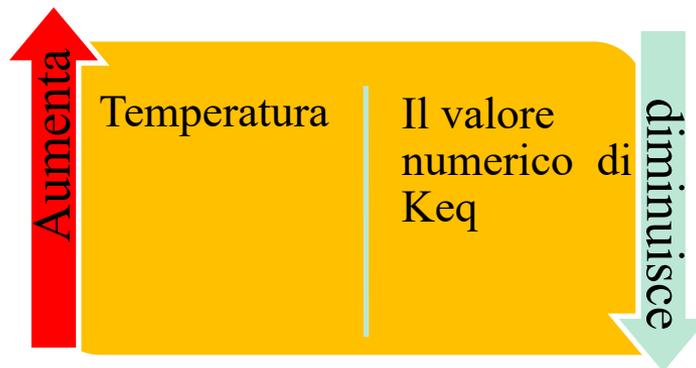
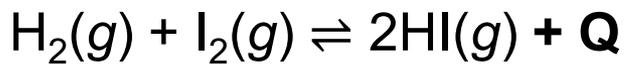
la reazione
procede di preferenza nel
verso i prodotti
(numeratore maggiore del
denominatore)

$$K_{eq} < 1$$

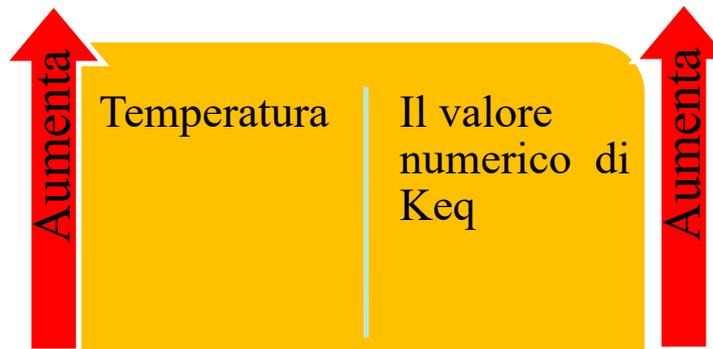
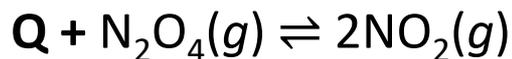
la reazione è poco spostata
verso i prodotti
(numeratore minore del
denominatore)

Per una data reazione il **valore numerico della costante di equilibrio è funzione SOLO della temperatura**. Le variazioni di temperatura perché *causano sempre una variazione del valore numerico di Keq*

Reazioni esotermiche (che avvengono con produzione di calore verso l'esterno)



Reazioni endotermiche (che assorbono calore dall'esterno)



Esercizio: Calcolo della costante di equilibrio (metodo sperimentale)

Si introducono in un pallone una mole di H₂ e una mole di I₂ e, alla temperatura di 490 °C, avviene la reazione di sintesi di HI. Quando la reazione apparentemente si arresta nella miscela di equilibrio si registrano le seguenti concentrazioni:

$$[I_2] = 0,228 \text{ mol/L}$$

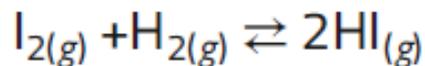
$$[H_2] = 0,228 \text{ mol/L}$$

$$[HI] = 1,544 \text{ mol/L}$$

Calcola il valore di K_c .

Soluzione

In primo luogo occorre scrivere l'equazione bilanciata della reazione per ricavare l'espressione della costante di equilibrio:



Avremo quindi:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[I_2] \cdot [H_2]}$$

Si riportano entro le parentesi le concentrazioni registrate all'equilibrio (mai quelle iniziali) e si effettua il calcolo per definire il valore numerico di K_c .

$$\frac{[1,544]^2}{[0,228] \cdot [0,228]} = 45,9$$

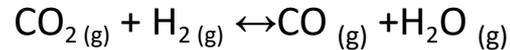
La costante di equilibrio di questa reazione a 490 °C è quindi $K_{eq} = 45,9$.

Ciò significa che una qualunque miscela di HI, I₂ e H₂ all'equilibrio, alla temperatura di 490 °C, avrà una composizione in accordo con questo valore della costante, indipendentemente dalle quantità iniziali utilizzate.

Esercitazioni sul calcolo delle composizioni all'equilibrio

Esercizio svolto (A)

In un reattore di 1 litro a 2000 K vengono introdotti 57,2 g di CO₂ e 2,6 g di H₂. Si stabilisce il seguente equilibrio



Sapendo che a 2000 K la K_c = 4,40, calcolare

- le concentrazioni di equilibrio
- il valore di K_p

Soluzione

a) Calcolo delle concentrazioni di equilibrio

Sappiamo che all'equilibrio il rapporto dei prodotti delle concentrazioni dei prodotti e delle concentrazioni dei reagenti, ognuno elevato al proprio coefficiente stechiometrico deve essere uguale a K_c

$$K_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = 4,40$$

Calcoliamo le concentrazioni iniziali di CO₂ e H₂

$$[\text{CO}_2] = \frac{m/PM}{V} = \frac{57,2/44}{1} = 1,3 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2] = \frac{m/PM}{V} = \frac{2,6/2}{1} = 1,3 \text{ M}$$

Procediamo con il seguente schema

	CO_2 (g)	+	H_2 (g)	\leftrightarrow	CO (g)	+	H_2O (g)
Concentrazione iniziale	1,3		1,3		-----		-----
Concentrazione prodotti	-----		-----		x		x
Concentrazione equilibrio	1,3-x		1,3-x		x		x

$$K_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = 4,40$$

$$K_c = \frac{x \cdot x}{(1,3-x) \cdot (1,3-x)} = 4,40$$

Risolviendo l'equazione di secondo grado, si considera delle 2 soluzioni quella con significato fisico

$$x = 0,88 \text{ mol/L}$$

Le concentrazioni all'equilibrio saranno:

$$[\text{CO}]_{\text{eq}} = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}} = x = 0,88 \text{ mol/L}$$

$$[\text{CO}_2]_{\text{eq}} = [\text{H}_2]_{\text{eq}} = 1,3 - x = 1,3 - 0,88 = 0,42 \text{ mol/L}$$

b) Calcolo del valore di K_p

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

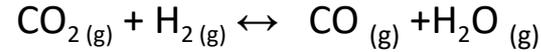
$$\Delta n = (c+d) - (a+b) = (1+1) - (1+1) = 0$$

$$K_p = K_c = 4,40$$

Attraverso i seguenti esempi vedremo come è possibile modificare la concentrazione delle specie all'equilibrio a T costante (ovvero mantenendo costante il valore numerico della K_{eq})

Esercitazioni effetto della variazione della concentrazione sulla composizione dell'equilibrio

Considerata la reazione dell' esercizio A



calcolare come variano le concentrazioni di equilibrio se viene introdotta, insieme ai reagenti una quantità pari a 7 g di CO.

Calcolo delle concentrazioni di equilibrio

Sappiamo che all'equilibrio il rapporto dei prodotti delle concentrazioni dei prodotti e delle concentrazioni dei reagenti, ognuno elevato al proprio coefficiente stechiometrico deve essere uguale a K_c

$$K_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = 4,40$$

Calcoliamo la concentrazione iniziale di CO

$$[\text{CO}] = \frac{m/PM}{V} = \frac{7/28}{1} = 0,25 \text{ M}$$

Ricordiamo che la concentrazione iniziale di CO_2 e di H_2 è pari a 1,3M

Procediamo con lo schema

Concentrazione iniziale	1,3	1,3	0,25	-----
Concentrazione prodotti	-----	-----	0,25+ x	x
Concentrazione equilibrio	1,3-x	1,3-x	0,25+ x	x

$$K_c = \frac{(0,25+x) \cdot x}{(1,3-x) \cdot (1,3-x)} = 4,40$$

Risolvendo l'equazione di secondo grado, si considera delle 2 soluzioni quella con significato fisico

$$x = 0,84 \text{ mol/L}$$

Le concentrazioni all'equilibrio saranno:

$$[\text{CO}_2]_{\text{eq}} = [\text{H}_2]_{\text{eq}} = 1,3 - x = 1,3 - 0,84 = 0,46 \text{ mol/L}$$

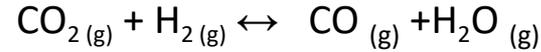
$$[\text{CO}]_{\text{eq}} = 0,25 + 0,84 = 1,09 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}} = x = 0,84 \text{ mol/L}$$

Come si può notare all'equilibrio la concentrazione dei reagenti è aumentata (0,46 > 0,42) rispetto al caso A): l'equilibrio si è spostato a sinistra ovvero verso i reagenti.

Esercitazioni effetto della variazione della concentrazione sulla composizione dell'equilibrio

Considerata la reazione dell' esercizio A



calcoliamo come variano le concentrazioni di equilibrio se la concentrazione iniziale di H_2 è 2 M anzichè 1,3 M.

Calcolo delle concentrazioni di equilibrio

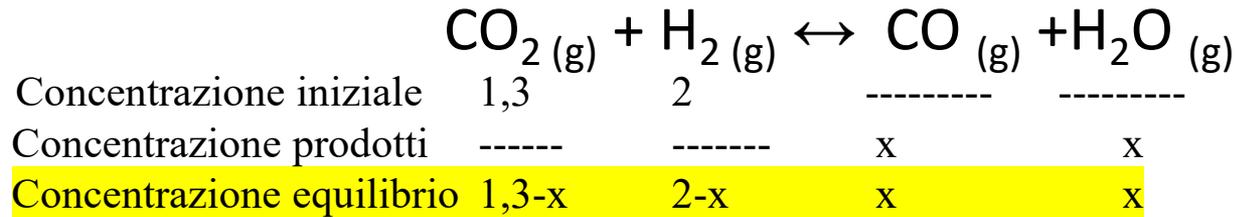
Sappiamo che all'equilibrio il rapporto dei prodotti delle concentrazioni dei prodotti e delle concentrazioni dei reagenti, ognuno elevato al proprio coefficiente stechiometrico deve essere uguale a K_c

$$K_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = 4,40$$

Ricordiamo che la concentrazione iniziale di CO_2 è 1,3 M

La nuova concentrazione di H_2 è pari a 2M

Procediamo con lo schema



$$K_c = \frac{(x) \cdot x}{(1,3-x) \cdot (2-x)} = 4,40$$

Risolvendo l'equazione di secondo grado, si considera delle 2 soluzioni quella con significato fisico

$$x = 1,04 \text{ mol/L}$$

Le concentrazioni all'equilibrio saranno:

$$[\text{CO}_2]_{\text{eq}} = 1,3 - x = 1,3 - 1,04 = 0,26 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_2]_{\text{eq}} = 2 - x = 2 - 1,04 = 0,96 \text{ mol/L}$$

$$[\text{CO}]_{\text{eq}} = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}} = x = 1,04 \text{ mol/L}$$

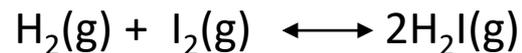
Come si può notare all'equilibrio la concentrazione dei prodotti di reazione è aumentata (1,04 > 0,88) rispetto al caso A): l'equilibrio si è spostato a destra ovvero verso i prodotti.

Nei tre esempi abbiamo verificato il principio dell'equilibrio mobile di Le Chatelier

«Data una reazione in equilibrio, se intervengono dei fattori esterni che ne alterano l'equilibrio chimico, il sistema reagisce cercando di minimizzare o annullare gli effetti di queste azioni esterne e ristabilire l'equilibrio»

Esercizi

1) Un pallone chiuso contiene 0,0685 moli di HI, 0,300 moli di I₂ e 0,0300 moli di H₂. Tutte le sostanze si trovano allo stato gassoso. La costante di equilibrio per la reazione è 45,3.



Verificare se la miscela è all'equilibrio. Se non lo è calcolare la composizione quando raggiunge l'equilibrio

2) In un pallone chiuso del volume di 2L sono contenuti 70,0 g di cloruro di nitrosile (NOCl). Il pallone è scaldato ad una temperatura alla quale NOCl si decompone secondo la reazione

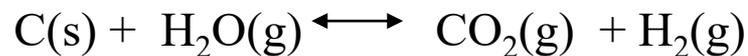


All'equilibrio sono rimasti nel pallone 22 g di NOCl. Calcolare K_c della reazione

In tutte le reazioni finora considerate reagenti e prodotti erano presenti nello stesso stato di aggregazione. Questo tipo di equilibri prende il nome di **Equilibri Omogenei**

Quando in una reazione sono presenti reagenti e/o prodotti in uno stato di aggregazione diverso si parla di **Equilibri Eterogenei**.

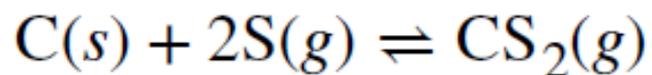
Per esempio



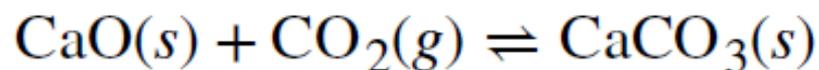
Negli equilibri eterogenei i reagenti e/o prodotti che si trovano in fase solida non compaiono nell'espressione della costante di equilibrio

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

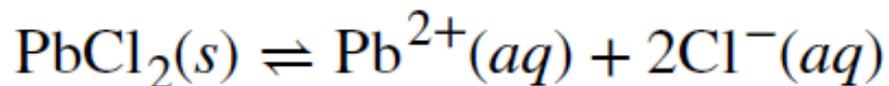
$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$$



$$K_c = \frac{[\text{CS}_2]}{[\text{S}]^2}$$



$$K_c = \frac{1}{[\text{CO}_2]}$$



$$K_c = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^{-}]^2$$

Esercizi sugli equilibri eterogenei

1) Il cloruro di ammonio si dissocia secondo l'equazione:



Alla temperatura di 247 °C la costante di equilibrio è $K_c = 3.44 \cdot 10^{-7} \text{ (mol/L)}^2$. Calcolare il numero di moli di NH_3 che si formano quando 0,02 moli di NH_4Cl sono riscaldate a 247 °C in un recipiente di 45 litri.

2) In un recipiente vuoto ($V = 25$ litri; $T = 1000$ K) si introducono 210 gr di Ag_2CO_3 . Quando si stabilisce l'equilibrio:



il peso dei solidi presenti è di 205,3 g

Calcolare la costante di equilibrio K_c e K_p a 1000 K.

3) 5,26 g di solfuro monoacido di ammonio NH_4HS vengono posti in un recipiente evacuato di 3 litri a 25 °C. Ad equilibrio raggiunto la pressione totale all'interno del recipiente è 0,659 atm. Quanto NH_4HS solido è rimasto?

Il bisolfuro di ammonio si decompone secondo la reazione:



EQUILIBRI IN SOLUZIONE

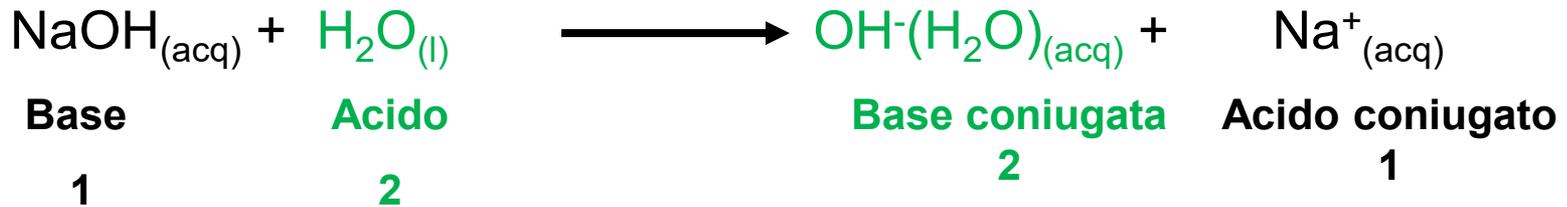
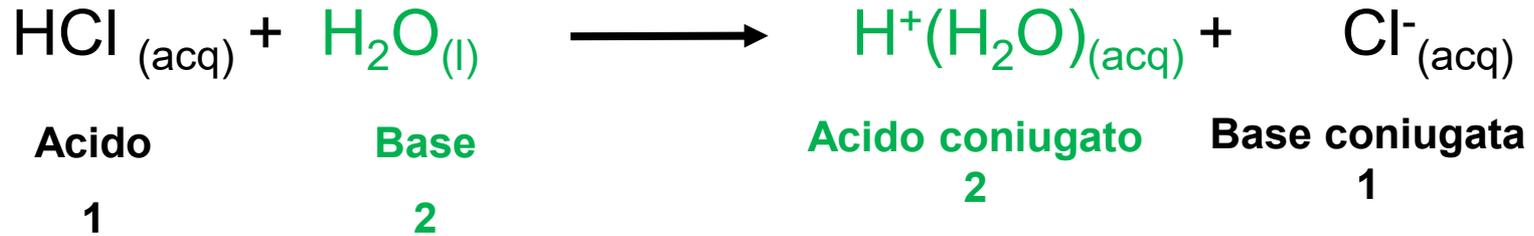


Doline come questa, ovvero cavità di origine carsica, sono il risultato di reazioni tra acque sotterranee acide e formazioni rocciose basiche, come il calcare- CaCO_3 .

- Equilibri in soluzione acquosa di acidi e basi e calcolo del pH
- Equilibri in soluzione acquosa di sali (equilibri di idrolisi)
- Equilibri di soluzioni acquose sature (equilibri di solubilità)

➤ Equilibri in soluzione acquosa di acidi e basi e calcolo del pH

Teoria di Bronsted Lowry: sono **acidi** quelle sostanze che sono in grado di donare H^+ , a qualunque sostanza che poiché in grado di accertarlo è detta **base**.



Forza di un acido e di una base in soluzione acquosa

Reazione semplificata



La forza dell'acido dipende dal valore della costante di equilibrio (**costante di dissociazione acida Ka**)

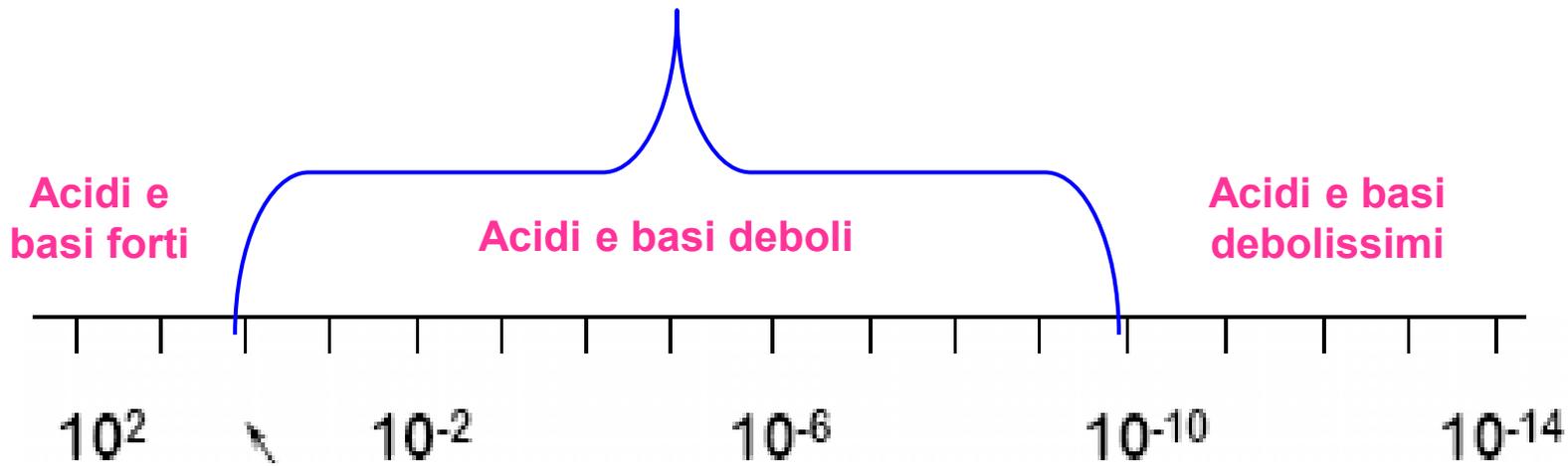
$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Reazione semplificata



La forza della base dipende dal valore della **costante di dissociazione basica Kb**

$$K_b = \frac{[\text{B}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}$$



L'aumento della concentrazione di H^+ o di OH^- all'interno della soluzione acquosa determina la variazione del pH della stessa.

Il pH è il parametro attraverso il quale si valuta l'acidità o la basicità di una soluzione.

Per definizione, il pH di una soluzione è :

$$pH = -\log [H^+]$$

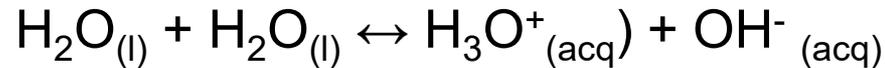
Trovate anche la notazione

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

per indicare che H^+ non è una specie isolata ma interagisce fortemente con l'acqua.

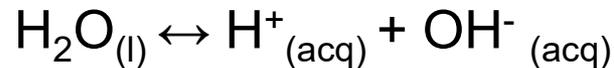
Per comprendere come varia il pH il punto di partenza è l'acqua alla T di 25°C.

Supponiamo di avere 1 L di H₂O ovvero 55,5 moli per L di H₂O



Equilibrio di autoprotolisi dell'acqua

Reazione semplificata



$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

A causa della debolezza dell'H₂O la sua concentrazione nella forma indissociata si può considerare invariata e pari 55,5 moli per L

$$K(55,5) = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

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

Costante del prodotto ionico dell'acqua

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ moli/L}$$

condizione di **neutralità**

$$-\log K_w = -\log ([H^+] [OH^-])$$

definiti

$$pH = -\log[H^+]$$

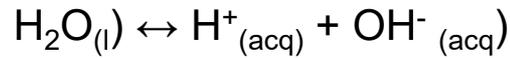
$$pOH = -\log[OH^-]$$

$$pK_w = -\log K_w = 14$$

$$pK_w = pH + pOH = 14$$

Qualunque sistema che sciolto in acqua modifica la concentrazione di H^+ o di OH^- modifica il pH del sistema

Qualunque sia la modifica apportata all'acqua deve sempre essere rispettato l'equilibrio di autoprotolisi



$$\text{pKw} = \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Aumenta la $[\text{H}^+]$ nell'acqua per aggiunta di un acido



$[\text{H}^+] = 1$	$[\text{OH}^-] = 10^{-14}$	pH= 0	pOH= 14	pH+pOH=14
$[\text{H}^+] = 10^{-1}$	$[\text{OH}^-] = 10^{-13}$	pH= 1	pOH= 13	pH+pOH=14
$[\text{H}^+] = 10^{-2}$	$[\text{OH}^-] = 10^{-12}$	pH= 2	pOH= 12	pH+pOH=14
$[\text{H}^+] = 10^{-3}$	$[\text{OH}^-] = 10^{-11}$	pH= 3	pOH= 11	pH+pOH=14
$[\text{H}^+] = 10^{-4}$	$[\text{OH}^-] = 10^{-10}$	pH= 4	pOH= 10	pH+pOH=14
$[\text{H}^+] = 10^{-5}$	$[\text{OH}^-] = 10^{-9}$	pH= 5	pOH= 9	pH+pOH=14
$[\text{H}^+] = 10^{-6}$	$[\text{OH}^-] = 10^{-8}$	pH= 6	pOH= 8	pH+pOH=14

H₂O pura

$[\text{H}^+] = 10^{-7}$	$[\text{OH}^-] = 10^{-7}$	pH= 7	pOH= 7	pH+pOH=14
--------------------------	---------------------------	-------	--------	-----------

Aumenta la $[\text{OH}^-]$ nell'acqua per aggiunta di una base



$[\text{H}^+] = 10^{-8}$	$[\text{OH}^-] = 10^{-6}$	pH= 8	pOH= 6	pH+pOH=14
$[\text{H}^+] = 10^{-9}$	$[\text{OH}^-] = 10^{-5}$	pH= 9	pOH= 5	pH+pOH=14
$[\text{H}^+] = 10^{-10}$	$[\text{OH}^-] = 10^{-4}$	pH= 10	pOH= 4	pH+pOH=14
$[\text{H}^+] = 10^{-11}$	$[\text{OH}^-] = 10^{-3}$	pH= 11	pOH= 3	pH+pOH=14
$[\text{H}^+] = 10^{-12}$	$[\text{OH}^-] = 10^{-2}$	pH= 12	pOH= 2	pH+pOH=14
$[\text{H}^+] = 10^{-13}$	$[\text{OH}^-] = 10^{-1}$	pH= 13	pOH= 1	pH+pOH=14
$[\text{H}^+] = 10^{-14}$	$[\text{OH}^-] = 1$	pH= 14	pOH= 0	pH+pOH=14

Calcolo del pH di soluzioni di acidi monoprotici forti ($K_a \geq 1$)

Tratteremo solo i casi in cui la concentrazione dell'acido è maggiore di 10^{-7} moli/L (trattazione semplificata)

Data una soluzione acquosa di HNO_3 di concentrazione Ca



$$[\text{H}^+] = \text{Ca}$$

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

Esempio : Calcolare il pH di una soluzione 10^{-3} M di HNO_3

Calcolo del pH di soluzioni di basi forti ($K_b \geq 1$)

Tratteremo solo i casi in cui la concentrazione della base è maggiore di 10^{-7} moli/L (trattazione semplificata)

Data una soluzione acquosa di NaOH di concentrazione C_b



$$[\text{OH}^-] = C_b$$

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

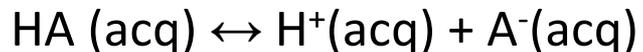
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

Esempio : Calcolare il pH di una soluzione 10^{-3} M di NaOH

Calcolo del pH di soluzioni di acidi monoprotici deboli

Tratteremo solo i casi in cui la concentrazione dell'acido è maggiore di 10^{-7} moli/L (trattazione semplificata)

Data una soluzione acquosa di HA , di concentrazione Ca



$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

	HA (acq)	\leftrightarrow	H ⁺ (acq) + A ⁻ (acq)	
Conc iniziale	Ca		-----	-----
Conc prodotti	-----		x	x
Conc equ.	Ca-x		x	x

$$K_a = \frac{x \cdot x}{Ca - x}$$

$$K_a = \frac{x^2}{Ca - x}$$

$$x^2 + K_a \cdot x - K_a Ca = 0$$

Se Ca è $> 10^{-3}$ M si può considerare trascurabile la x al denominatore della equazione di 2° grado per cui il calcolo del $[H^+]$ diventa:

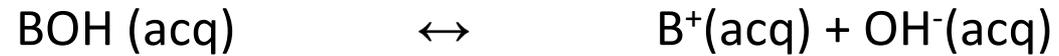
$$K_a = \frac{x^2}{Ca}$$

$$x = \sqrt{K_a Ca}$$

Calcolo del pH di soluzioni di basi deboli

Tratteremo solo i casi in cui la concentrazione della base è maggiore di 10^{-7} moli/L (trattazione semplificata)

Data una soluzione di una base BOH di concentrazione C_b



$$K_b = \frac{[\text{B}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}$$

	BOH (acq)	\leftrightarrow	B ⁺ (acq) + OH ⁻ (acq)	
Conc iniziale	C_b		-----	-----
Conc prodotti	-----		x	x
Conc equ.	$C_b - x$		x	x

$$K_b = \frac{x \cdot x}{C_b - x}$$

$$K_b = \frac{x^2}{C_b - x}$$

$$x^2 + K_b \cdot x - K_b C_b = 0$$

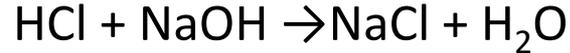
Se C_b è $> 10^{-3}$ M si può considerare trascurabile la x al denominatore della equazione di 2° grado per cui il calcolo degli $[OH^-]$ diventa:

$$K_b = \frac{x^2}{C_b}$$

$$x = \sqrt{K_b C_b}$$

Idrolisi

I sali sono solidi ionici che si comportano in soluzione come elettroliti forti. Sappiamo anche che i sali possono venire considerati come sostanze neutre che si ottengono dalla reazione di un acido con una base.



Vi sono sali che sciolti in acqua, impartiscono alla soluzione una reazione acida o basica.

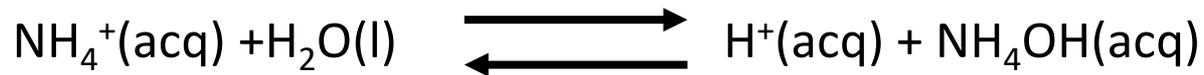
Per spiegare il fenomeno dobbiamo ammettere che in alcuni casi gli ioni del sale in soluzione possano reagire con l'acqua stessa producendo acidi e basi. Tali reazioni prendono il nome *di idrolisi*.

Quali sono i sali che danno idrolisi?

- Sali che si ottengono da un acido debole e una base forte (es. CH_3COONa)
- Sali che si ottengono da un acido forte e una base debole (es. NH_4NO_3)
- Sali che si ottengono da un acido debole e una base debole (es. NH_4CN)

Non danno idrolisi i sali che si ottengono da un acido forte e una base forte (es. NaCl)

Data una soluzione acquosa di NH_4NO_3 , un **sale formato da una base debole ed un acido forte**



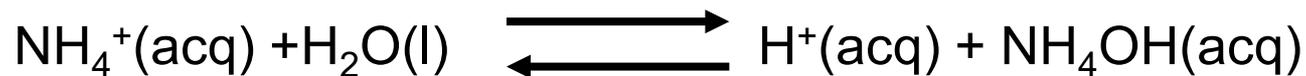
Reazione di idrolisi

Soluzione sar\`a acida

$$K_i = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$K_i = \frac{K_w}{K_b}$$

Calcolo del pH di idrolisi



Conc iniziale	Cs	-	-
Conc prodotti		x	x
Conc equ.	Cs-x	x	x

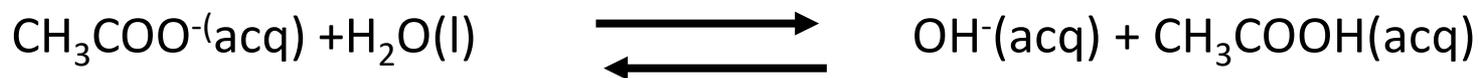
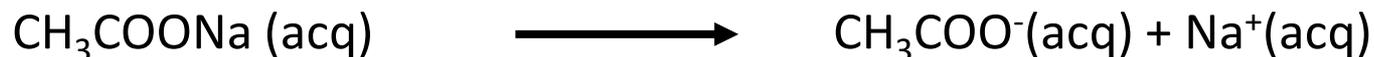
$$K_i = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$K_i = \frac{x \cdot x}{C_s - x}$$

$$K_i = \frac{x^2}{C_s - x} \quad \text{pH} = -\log x$$

Se $C_s > 10^{-3}$ M si può considerare trascurabile la x al denominatore della equazione di 2° grado.

Data una soluzione acquosa di CH_3COONa , un **sale formato da una base forte ed un acido debole**



Reazione di idrolisi

Soluzione finale sar\`a basica

$$K_i = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$K_i = \frac{K_w}{K_a}$$



Conc iniziale	Cs	-	-
Conc prodotti		x	x
Conc equ.	Cs-x	x	x

$$K_i = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$K_i = \frac{x \cdot x}{C_s - x}$$

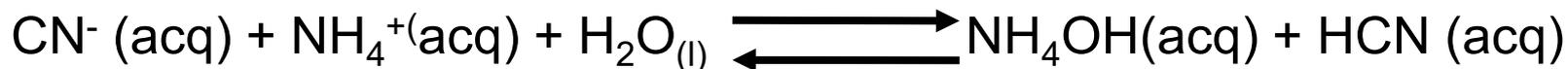
$$K_i = \frac{x^2}{C_s - x}$$

$$\text{pOH} = -\log x$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

Se $C_s > 10^{-3} \text{ M}$ si può considerare trascurabile la x al denominatore della equazione di 2° grado.

Data una soluzione acquosa di NH_4CN , un sale formato da una base debole ed un acido debole



Reazioni di idrolisi

La Soluzione finale può essere acida, basica o neutra



$$K_i = \frac{[\text{HCN}][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{CN}^-][\text{NH}_4^+]}$$

Non appare $[\text{OH}^-]$ o $[\text{H}^+]$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_w \frac{K_a}{K_b}}$$

L'equazione mostra come la $[\text{H}^+]$ per sali derivanti da acido e base debole sia indipendente dalla concentrazione del sale

$K_a = K_b$

soluzione neutra

$K_a > K_b$

soluzione acida

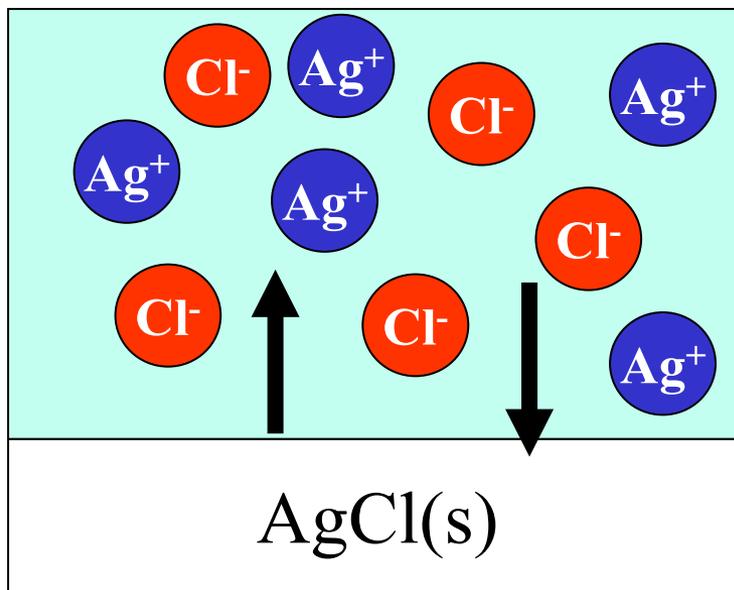
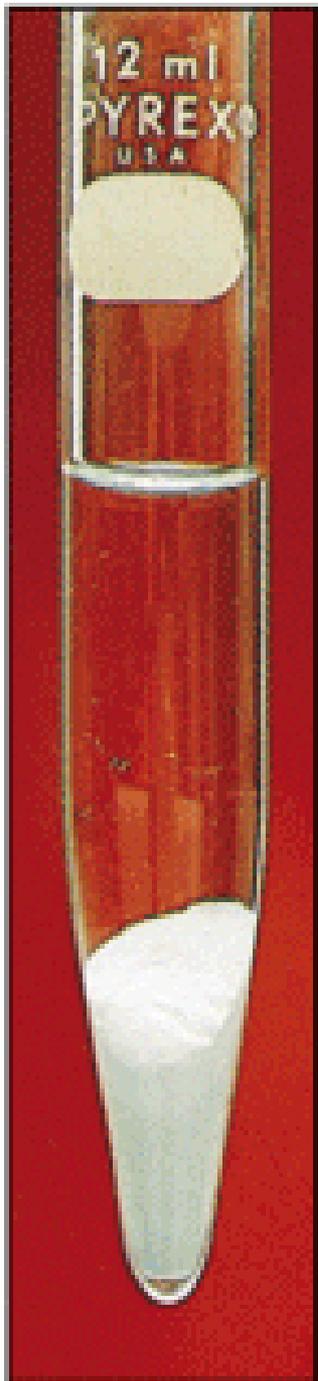
$K_a < K_b$

soluzione basica

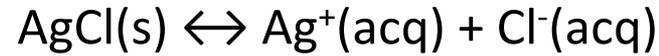
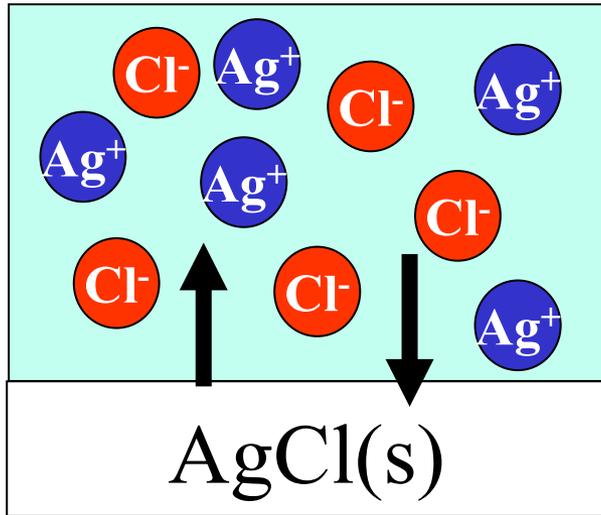
Esercitazione Idrolisi

- 1) Calcolare le concentrazioni di equilibrio delle specie chimiche ed il pH di una soluzione $1,85 \cdot 10^{-2}$ M di acetato di sodio CH_3COONa , sapendo che la K_a dell'acido acetico CH_3COOH è pari a $1,8 \cdot 10^{-5}$ mol/L
- 2) Calcolare le concentrazioni di equilibrio delle specie chimiche ed il pH di una soluzione $3 \cdot 10^{-4}$ M di cloruro di ammonio NH_4Cl , sapendo che la K_b dell'idrossido di ammonio NH_4OH è pari a $1,8 \cdot 10^{-5}$ mol/L
- 3) Calcolare il pH di una soluzione $5,7 \cdot 10^{-2}$ M di nitrito di ammonio NH_4NO_2 , sapendo che la K_b dell'idrossido di ammonio NH_4OH è pari a $1,8 \cdot 10^{-5}$ mol/L e la K_a dell'acido nitroso HNO_2 è $5,1 \cdot 10^{-4}$ mol/L
- 4) Calcolare quanti grammi di nitrito di sodio NaNO_2 devono essere sciolti in 115 mL di acqua per ottenere una soluzione avente $\text{pH} = 8$. La costante di dissociazione di HNO_2 è $K_a = 5,1 \cdot 10^{-4}$ mol/L

Equilibri di soluzioni acquose sature



Equilibri di soluzioni acquose sature

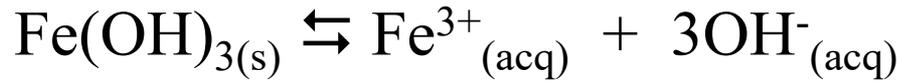


Equilibrio eterogeneo

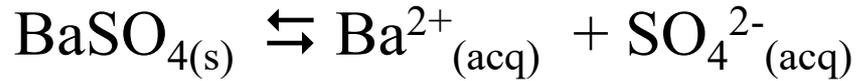
$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

K_{ps} : costante del prodotto di solubilità indica la tendenza di un soluto a passare in soluzione

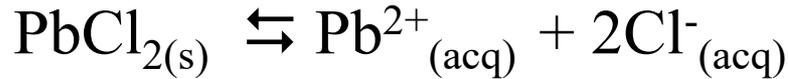
Esempi:



$$K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^{-}]^3 = 1,1 \cdot 10^{-36} \text{ (moli/L)}^4$$



$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ (moli/L)}^2$$



$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^{-}]^2 = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ (moli/L)}^3$$

Calcolo della solubilità del composto $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in mol/l;



Conc. iniziale		-	-
Conc. prodotti		s	2s
Conc. equil.		s	2s

$$K_{ps} = [\text{Cu}^{2+}] [\text{OH}^{-}]^2$$

$$K_{ps} = s (2s)^2$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} \quad \text{mol/l}$$

Solubilità del $\text{Cu}(\text{OH})_2$

$$[\text{Cu}^{2+}] = s \quad \text{mol/l}$$

$$[\text{OH}^{-}] = 2s \quad \text{mol/l}$$

Fattori che influenzano la solubilità :Effetto dello ione a comune



0,1 mol/L
Cl⁻

Conc. iniziali			- -	0,1-
Conc. prodotti			s' s	s'+0s1
Conc. equil.			s' s	s'+0s1
Conc. equil.			s' s	s'+0,1

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = s^2$$

$$s = \sqrt[2]{K_{ps}} = \sqrt[2]{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,04 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$s' = \frac{K_{ps}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{0,1} = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

Esercitazione equilibri di solubilità

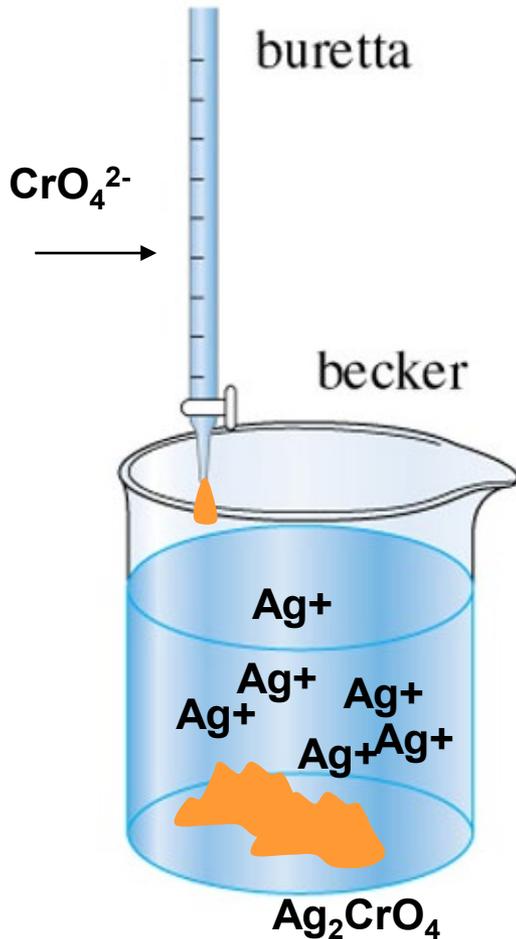
- 1) Calcolare la solubilità in g/L di Ag_3PO_4 , il cui prodotto di solubilità è $1,8 \cdot 10^{-18}$ (moli/L)⁴
- 2) Calcolare di quanto varia la solubilità del CaSO_4 quando ad 1 litro di soluzione satura di CaSO_4 , avente $K_{ps} = 2,4 \cdot 10^{-5}$ (moli/L)², sono aggiunti 10,0 g di Na_2SO_4 .
- 3) L'idrossido ferroso $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ha il prodotto di solubilità eguale a $3,7 \cdot 10^{-19}$ (moli/L)³.
Qual è il valore di pH necessario affinché 0,1 moli di $\text{Fe}(\text{OH})_2$ si sciolgano completamente in un litro di acqua?
- 4) Un campione di 5.0 g di BaF_2 viene lavato con 2.0 L di H_2O . Calcolare la perdita in peso del campione
 $K_{ps} \text{BaF}_2 = 1,7 \cdot 10^{-6}$ (moli/L)³

Costante del prodotto di solubilità e processi di separazione

La precipitazione ovvero la separazione del solido si ha quando



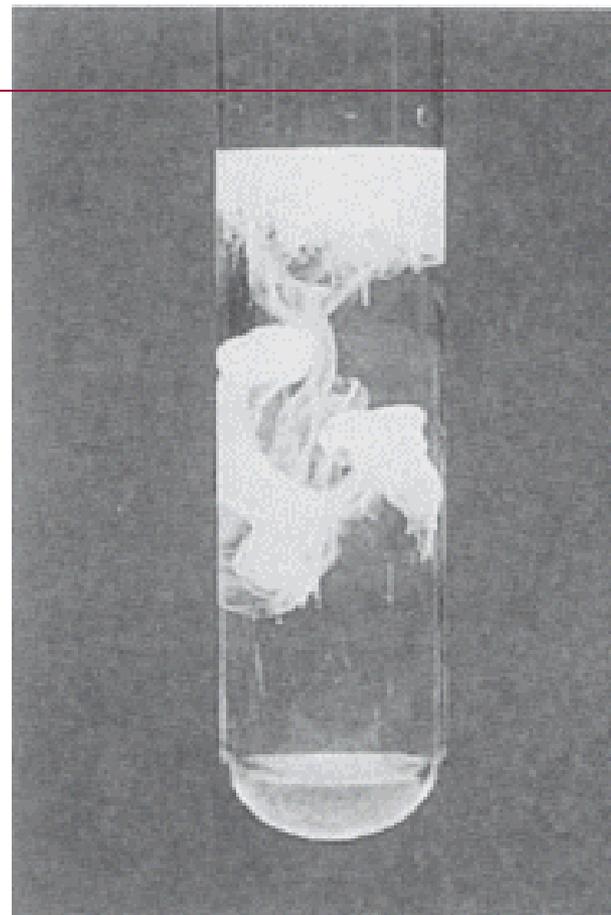
Per una massimizzare la separazione di Ag^+ dalla soluzione si aggiunge un eccesso di anione cromato



200.0ml di una soluzione 0.0040M BaCl_2 sono aggiunti a 600.0 ml of 0.0080M K_2SO_4 .

Si formerà il precipitato bianco di BaSO_4 ?

$K_{ps} \text{BaSO}_4 = 1,1 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$

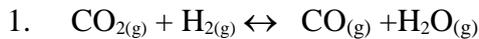


ESERCIZI –

EQUILIBRI CHIMICI	1
Dissociazione acidi e basi, pH.....	3
Equilibri di idrolisi.....	4
Equilibri di solubilità	6

1. EQUILIBRI CHIMICI

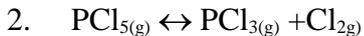
Problemi da risolvere



A 1120°C le concentrazioni di equilibrio delle diverse specie chimiche sono le seguenti:

$$[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = [\text{CO}] = 0,01\text{M} \quad [\text{H}_2\text{O}] = 0,02\text{M}$$

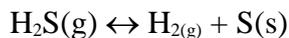
Calcolare la Kc



Sapendo che la costante di equilibrio a 200°C e' $K_c = 0,457 \text{ mol/L}$, calcolare quanti grammi di Pentacloruro di Fosforo PCl_5 rimangono indecomposti all'equilibrio in un recipiente di 30 L. La concentrazione iniziale del Pentacloruro e' 0,3 M.

Calcolare inoltre la pressione sviluppata dalla miscela dei 3 gas una volta raggiunto l'equilibrio.

3. L'acido solfidrico a 1065°C si decompone secondo la reazione



Sapendo che la $K_c = 1,1 \cdot 10^{-4}$, calcolare quanti grammi di zolfo si formano all'equilibrio in un recipiente di 5 L in cui la concentrazione iniziale di acido solfidrico era 0,7M .

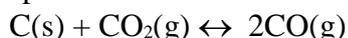
4. A 60°C la reazione $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(g)}$ presenta $K_c = 8,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. Se poniamo 50 g di N_2O_4 gassoso in un recipiente di 1 L, quale sara' la pressione sviluppata dai due gas all'equilibrio?

5. In un recipiente del volume di 1 L avviene la seguente reazione:



sapendo che a 212°C la K_p vale 0,338 atm, calcolare quante moli di SbCl_5 non si decompongono e sono presenti all'equilibrio se nel recipiente vengono inizialmente introdotte $2,75 \cdot 10^{-2}$ moli di SbCl_5 .

6. In un reattore portato alla temperatura di 1023 K avviene la reazione



per la quale la costante di equilibrio K_p vale 3,1 atm. Calcolare la frazione molare dei componenti in fase gassosa all'equilibrio se la pressione totale è di 5 atm e la Kc alla temperatura data.

7. In un recipiente di 2 L alla temperatura di 703 K avviene la seguente reazione



Calcolare la quantità in grammi di CO e H_2O presenti all'equilibrio se inizialmente sono presenti 88 g di CO_2 e 4 g di H_2 . La costante di equilibrio è pari a 0,95.

8. In un recipiente ermeticamente chiuso del volume di 10 L sono stati introdotti SO_2 e O_2 gassosi. Calcolare la costante Kc sapendo che all'equilibrio sono presenti 7 moli di SO_3 , 3 moli di SO_2 e 912,5 moli di O_2 .

9. Nella reazione $2\text{H}_2\text{O}_{(g)} \leftrightarrow \text{O}_{2(g)} + 2\text{H}_{2(g)}$, a 1227°C, la costante di equilibrio vale $K_p = 4 \cdot 10^{-12} \text{ atm}$. Calcolare la Kc.

10. In un recipiente di 5 L a 400°C viene introdotta 1 mole di $\text{NH}_3(g)$. Si produce la seguente reazione



Dopo aver bilanciato, calcolare Kc e Kp sapendo che all'equilibrio $N_2 = 8,6 \cdot 10^{-2} M$.

11. In un recipiente di 5 L viene introdotta 1 mole di N_2 e 1 mole di O_2 . Se si riscalda la miscela fino a $2000^\circ C$, quante moli di NO si formeranno sapendo che a quella temperatura $K_c = 0,1$ (tutte le sostanze si trovano allo stato gassoso).

12. Data la reazione $N_2(g) + 3H_2(g) \leftrightarrow 2NH_3(g)$, calcolare la Kc a $300^\circ C$, sapendo che in un recipiente di 5 L la miscela dei tre gas all'equilibrio è formata da 1 mole di NH_3 , 0,1 moli di N_2 e 3 moli di H_2 .

13. In un recipiente di 10 L vengono introdotte 10 moli di N_2 e 10 moli di NO. Calcolare la concentrazione delle specie chimiche all'equilibrio per la reazione $N_{2(g)} + O_{2(g)} \leftrightarrow 2NO_{(g)}$ ($K_c = 3,46 \cdot 10^{-3}$).

14. Data la seguente reazione: $2NOBr(g) \leftrightarrow 2NO(g) + Br_2(g)$
Calcolare la Kp sapendo che a $25^\circ C$ e ad una pressione di 0,25 atm (pressione totale della miscela di gas all'equilibrio) il bromuro di nitrosile (NOBr) è dissociato al 34%.

15. Data la seguente reazione $CO(g) + H_2O(g) \leftrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$ la cui costante di equilibrio a $986^\circ C$ vale 0,63; calcolare la concentrazione di equilibrio dell'idrogeno e la pressione parziale di ciascun gas, se una miscela inizialmente composta di 1 mole di vapor d'acqua e da 3 moli di CO, raggiunge il suo equilibrio ad una pressione totale di 2 atmosfere. Calcolare inoltre il volume del recipiente e la molarità del vapor d'acqua all'equilibrio.

16. Le costanti di equilibrio Kp delle seguenti reazioni vengono date a $0^\circ C$



Sapendo che la tensione di vapore dell'acqua a $0^\circ C$ è di 0,006 atm, calcolare la tensione di vapore dell'acqua in equilibrio a $0^\circ C$ con i tre sali;

b) quale dei tre sali reagenti è il disidratante più efficace;

17. A $27^\circ C$ e 1 atm il 20% delle molecole di ipoazotite si trasformano in biossido di azoto secondo la reazione $N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2$ Determinare la Kp e la Kc.

RISOLUZIONI

1. $K_c = 2$
2. 584 gr 19,65 atm
3. 1,36 g
4. 17,6 atm
5. $1,59 \cdot 10^{-2}$ moli

6. 46,4% CO₂ e 53,6% CO K_c = 3,69·10⁻² mol/L
7. 18,66 g 12 g
8. 5,97·10⁻² (mol/L)⁻¹
9. 3,25·10⁻¹⁴ mol/L
10. K_c = 1,88 (mol/L)² K_p = 5,8·10³ atm²
11. 0,27 moli
12. 9,26 (mol/L)⁻²
13. N₂ = 1,475 M O₂ = 0,475 M NO = 5·10⁻² M
14. 9,64·10⁻³ atm
15. 0,68 moli di H₂ P_{CO} = 1,16 atm P_{H₂O} = 0,16 atm P_{CO₂} = P_{H₂} = 0,34 atm V = 206,5 l
H₂O_{eq} = 1,55⁻³ M
16. a) 0,002 atm; 0,004 atm ; 0,004 atm
b) SrCl₂·2H₂O poichè possiede la pressione di vapor d'acqua d'equilibrio (1,23 atm) più bassa
17. K_p = 0,17 atm K_c = 6,91·10⁻³ moli/L

2. pH

Problemi da risolvere-(dove non riportata la costante è da intendersi > 1)

1. Calcolare il pH di una soluzione (dove non riportata la costante è da intendersi > 1):
 - a) 3·10⁻³ M di acido cloridrico HCl
 - b) 0,25 M di acido perclorico HClO₄
 - c) 1,5·10⁻² M di idrossido di sodio NaOH
 - d) 10⁻⁴ M di acido periodico HIO₄
 - e) 2·10⁻¹ M di acido nitrico HNO₃
 - f) 10⁻³ M di idrossido di potassio KOH
 - g) 6·10⁻² M di acido metaarsenioso HAsO₂ (K_a = 6·10⁻¹⁰ moli/l)
 - h) 1,2·10⁻³ M di acido ipocloroso HClO (K_a = 3·10⁻⁸ moli/l)
 - i) 2·10⁻¹ M di acido fluoridrico HF (K_a = 3,5·10⁻⁴ moli/l)
 - l) 10⁻² M di idrossido di ammonio NH₄OH (K_b = 1,8·10⁻⁵ moli/l)
 - m) 10⁻⁸ M di acido nitrico HNO₃
 - n) 5·10⁻⁹ M di idrossido di sodio NaOH
2. Calcolare il pH di una soluzione ottenuta mescolando 30 ml di HCl 1,25 M e 40 ml di HCl 1,75 M.
3. Calcolare il pH di una soluzione ottenuta mescolando 50 ml di KOH 0,5 M e 50 ml di KOH 5·10⁻² M.
4. Quanti ml di una soluzione 2·10⁻¹ M di HClO₄ occorrono per preparare 0,5 L di una soluzione a pH = 1,65.
5. Quanti grammi di KOH sono contenuti in 200 mL di una soluzione di idrossido di potassio a pH = 10.
6. Una soluzione è stata preparata aggiungendo 20 ml di HCl 0,1 M a 300 mL di acqua. Calcolare quanti grammi di HCl sono presenti nella soluzione ed il pH della soluzione.
7. Calcolare il pH di una soluzione di acido ipocloroso (K_a = 3,2·10⁻⁸ moli/L), preparata aggiungendo 1,5·10⁻² g di acido a 150 ml di acqua.

8. Calcolare la K_a di una soluzione $7,2 \cdot 10^{-2}$ M di acido benzoico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$) a pH 2,68. (L'idrogeno legato all'ossigeno è l'idrogeno acido)
9. Che concentrazione di acido acetico ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ mol/l) è necessaria per ottenere una soluzione a pH 3,45?
10. Dopo aver fatto passare dell'acido cloridrico gassoso attraverso dell'acqua si ottiene una soluzione di densità 1,12 g/ml, contenente il 30,5% di HCl (m/m). Calcolare il pH della soluzione.
11. Calcolare il valore della K_a di una soluzione 0,1 M di acido formico dissociato al 4,2% (grado di dissociazione).

RISOLUZIONI

1.

a) 2,52	b) 0,6	c) 12,2	d) 4
e) 0,7	f) 11	g) 5,2	h) 5,2
i) 2,07	l) 10,63	m) 6,98	n) 7,01
2. -0,186
3. 13,44
4. 56 mL
5. $1,122 \cdot 10^{-3}$ g
6. 0,073 g; pH 2,2
7. 5,1
8. $6,25 \cdot 10^{-5}$
9. $7,35 \cdot 10^{-3}$ mol/L
10. 9,4 M
11. $K_a = 1,84 \cdot 10^{-4}$

Equilibri di idrolisi

Problemi da risolvere

1. Calcolare il pH di una soluzione 0,1 M di NH_4Cl sapendo che la K_b dell'ammoniaca NH_4OH è pari a $1,8 \cdot 10^{-5}$ mol/L
2. Calcolare il pH di una soluzione 0,1 M di cianato d'ammonio NH_4CNO sapendo che la K_b dell'ammoniaca NH_4OH è pari a $1,8 \cdot 10^{-5}$ mol/L e la K_a dell'acido cianico HCNO è pari a $2,2 \cdot 10^{-4}$ mol/L
3. Calcolare la concentrazione delle specie chimiche in una soluzione $1 \cdot 10^{-2}$ M di cianuro di sodio NaCN sapendo che la K_a dell'acido cianidrico HCN è pari a $4,8 \cdot 10^{-10}$ mol/L
4. Determinare la K_b di $\text{Zn}(\text{OH})_2$ sapendo che il pH di una soluzione $1 \cdot 10^{-3}$ M di ZnCl_2 è 6,33.

RISOLUZIONI

1. pH = 5,13
2. pH = 6,46

$$4. \text{OH}^- = \text{HCN} = 2,19 \cdot 10^{-6} \quad \text{CN}^- = \text{Na}^+ = 9,9 \cdot 10^{-3}$$

$$4. 4,5 \cdot 10^{-5}$$

Equilibri di solubilità

Problemi da risolvere

1. Calcolare la concentrazione di anioni SO_4^{2-} che è necessario superare affinché inizi a precipitare solfato di calcio ($K_{ps} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ (moli/L)}^2$) da una soluzione $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ in CaCl_2 .
2. Un litro di soluzione è 110^{-3} M in ioni Mg^{2+} . Calcolare quanti ml di $\text{NaOH } 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ è necessario aggiungere affinché inizi a precipitare Mg(OH)_2 ($K_{ps} = 1,8 \cdot 10^{-11} \text{ (moli/L)}^3$).
3. Calcolare il prodotto di solubilità del solfato piomboso PbSO_4 sapendo che in 200 mL di soluzione si sciolgono $8 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ di PbSO_4 .
4. Calcolare la solubilità di Ag_2CrO_4 espressa in mol/L e in g/L, sapendo che la sua K_{ps} è pari a $1,5 \cdot 10^{-12} \text{ (moli/L)}^3$.
5. Calcolare la K_{ps} del fluoruro di calcio sapendo che le sue soluzioni sature contengono $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ g/L}$ di sale.
6. Calcolare quanti grammi di AgCl ($K_{ps} = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ (moli/L)}^2$) precipitano quando si mescolano 25 mL di una soluzione $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ di AgNO_3 con 500 mL di una soluzione $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ di HCl . Calcolare inoltre la solubilità in mol/L del cloruro di argento rimasto in soluzione.
7. Calcolare la solubilità in mol/L e in g/L dello iodato piomboso $\text{Pb(IO}_3)_2$ sapendo che la sua $K_{ps} = 2,6 \cdot 10^{-13} \text{ (moli/L)}^3$
8. Il prodotto di solubilità di CaF_2 è $K_{ps} = 3,9 \times 10^{-11} \text{ (mol/L)}^3$; calcolare la solubilità del CaF_2 :
 - a) in acqua pura;
 - b) in soluzione 0,01 M di CaCl_2 ;
 - c) in soluzione 0,01 M di NaF .
9. Calcolare la concentrazione dello ione Pb^{2+} :
 - a) in una soluzione satura di PbBr_2 ($K_{ps} = 6,6 \times 10^{-6} \text{ (moli/L)}^3$);
 - b) nella soluzione satura di PbBr_2 , dopo l'aggiunta di 0,1 moli/L di NaBr .

RISOLUZIONI

1. $7,8 \cdot 10^{-3}$
2. 170 ml
3. $1,74 \cdot 10^{-8}$
4. $7,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ $2,39 \cdot 10^{-2} \text{ g/L}$
5. $4 \cdot 10^{-11}$
6. precipitano $3,57 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ di AgCl rimangono in soluzione $1,77 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$
7. $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ 2,24 g/L
- 8 a) $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; b) $3,1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; c) $3,9 \cdot 10^{-7} \text{ M}$
- 9 a) $1,28 \times 10^{-2} \text{ M}$; b) $6,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$