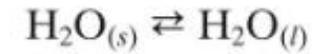


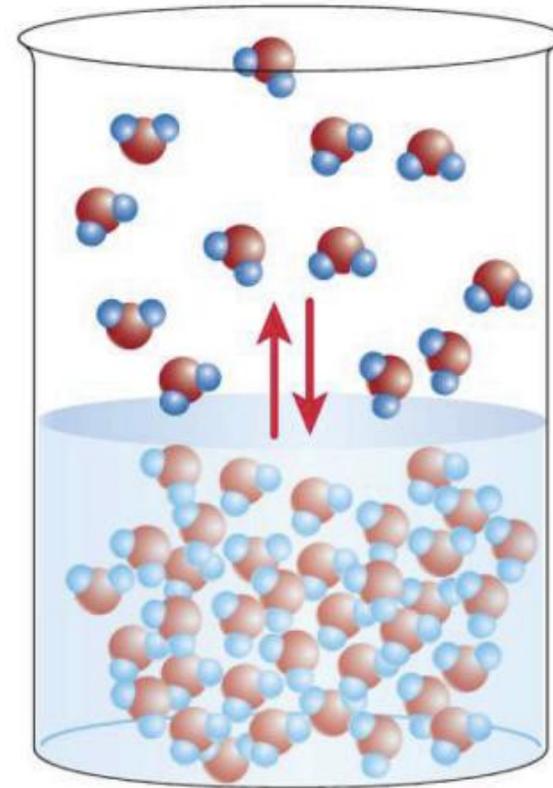
L'equilibrio dinamico

Quando le reazioni risultano incomplete e, soprattutto, sembrano non andare né avanti né indietro, si è in presenza di una **trasformazione reversibile in equilibrio dinamico**.



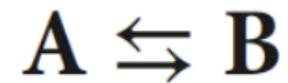
Un sistema si trova in **equilibrio dinamico** se, a livello molecolare, avvengono in uguale misura due processi che sono l'uno l'inverso dell'altro, ma macroscopicamente non si osserva alcun fenomeno.

È quello che accade sulla superficie di un liquido sovrastato da vapore saturo.

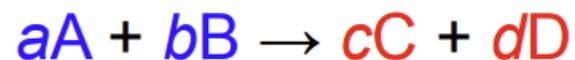


Anche le reazioni chimiche possono raggiungere tale stato chiamato **equilibrio chimico**. All'equilibrio chimico avviene contemporaneamente la **reazione diretta** ($A \rightarrow B$) e la **reazione inversa** ($B \rightarrow A$) alla stessa velocità. Cioè i reagenti si trasformano nei prodotti alla stessa velocità con cui i prodotti si trasformano in reagenti.

Una volta raggiunto l'equilibrio, le quantità dei reagenti e dei prodotti restano costanti nel tempo a meno che non cambino le condizioni del sistema (come temperatura, pressione, presenza di altre sostanze disciolte e loro concentrazione). L'equilibrio chimico è evidenziato nelle equazioni dalla **doppia freccia**.

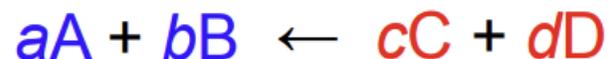


In una generica reazione tra A e B che si trasformano in C e D con a, b, c, d coefficienti stechiometrici, la **reazione diretta** è:



Appena prima che A e B inizino a reagire hanno concentrazione massima. Pertanto la velocità di reazione sarà massima. Dall'istante in cui A e B iniziano a reagire, le rispettive concentrazioni diminuiscono nel tempo e altrettanto accade alla velocità di reazione.

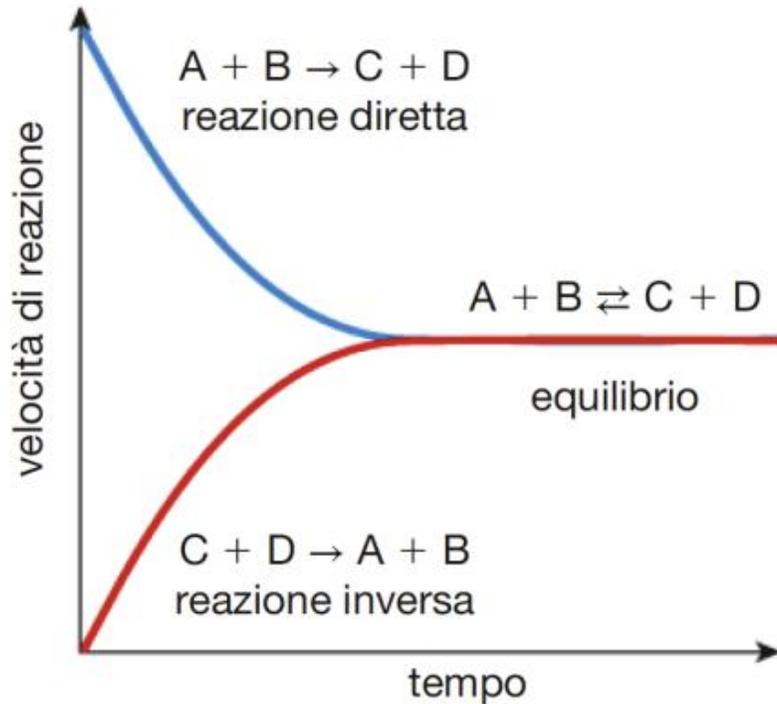
Nella **reazione inversa**:



C e D sono assenti finché non inizia il processo diretto. Appena cominciano a formarsi C e D, inizia anche la reazione inversa, che procede con velocità crescente man mano che C e D si accumulano. Dopo un certo tempo, le velocità della reazione diretta e inversa diventano uguali. Le concentrazioni di reagenti e prodotti restano costanti a meno che non varino le condizioni di reazione.

L'equilibrio chimico

Il sistema è in equilibrio chimico



K_{eq} è la costante di equilibrio e il suo valore per una data reazione dipende solo dalla temperatura. Perciò all'equilibrio il rapporto fra le concentrazioni dei prodotti e le concentrazioni dei reagenti, elevate ai rispettivi coefficienti stechiometrici è costante a temperatura costante.

Legge di azione di massa

Per la generica reazione: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

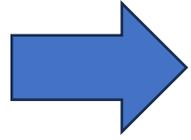
dove a , b , c e d sono i coefficienti stechiometrici, A e B i reagenti e C e D i prodotti, all'equilibrio vale la **legge di azione di massa**: il rapporto tra le concentrazioni molari dei prodotti elevati al proprio coefficiente stechiometrico e le concentrazioni molari dei reagenti elevati al proprio coefficiente stechiometrico è costante.

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

In base a questa legge, da qualunque concentrazione di reagenti/prodotti il sistema parta, lo stato di equilibrio raggiunge comunque il rapporto rappresentato dalla costante. Tale costante è la **costante di equilibrio** della reazione

La costante di equilibrio, che varia a seconda di quale reazione si consideri, NON VARIA CON LE CONCENTRAZIONI DI REAGENTI E PRODOTTI, ma dipende solo dalla temperatura.

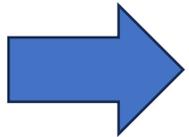
All'equilibrio si possono presentare due casi opposti:



$$K_{eq} \gg 1$$

$$[C]^c \cdot [D]^d \gg [A]^a \cdot [B]^b$$

K_{eq} è molto alta, quindi è favorita la formazione dei prodotti: all'equilibrio prevale la quantità dei prodotti su quella dei reagenti. Si dice che l'equilibrio è spostato verso destra...



$$K_{eq} \ll 1$$

$$[C]^c \cdot [D]^d \ll [A]^a \cdot [B]^b$$

K_{eq} è molto bassa, quindi è favorita la formazione dei reagenti: all'equilibrio prevale la quantità dei reagenti su quella dei prodotti. Si dice che l'equilibrio è spostato verso sinistra



PRINCIPIO DI LE CHÂTELIER



Henri Le Châtelier

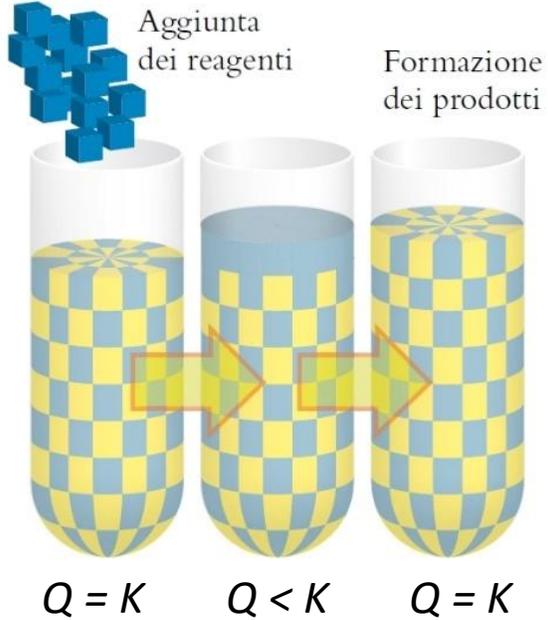
Il principio di Le Châtelier si applica a qualsiasi sistema all'equilibrio, il cui stato sia stato modificato da una perturbazione. E' un principio generale che aiuta a prevedere in che direzione il sistema si sposta per ristabilire l'equilibrio.

Il principio di Le Châtelier afferma che: un sistema in cui l'equilibrio è stato perturbato si modifica in modo da opporsi alla perturbazione, fino a ristabilire un nuovo stato di equilibrio.

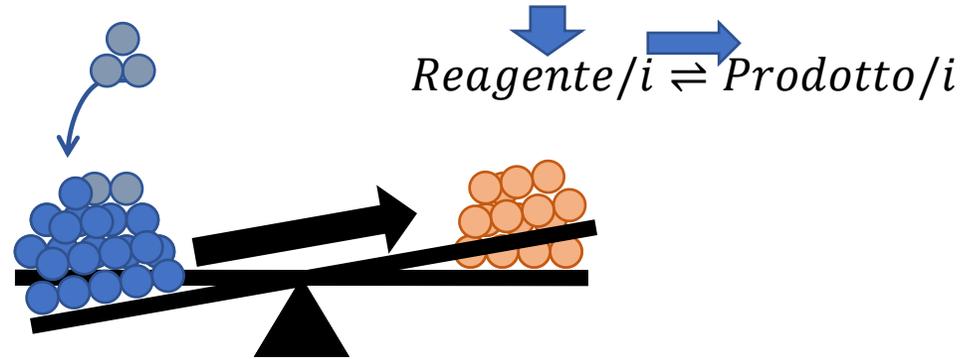
Per reazione all'equilibrio allo stato gassoso, una perturbazione del sistema può essere:

- Variazioni delle quantità (**concentrazioni**) di reagenti o prodotti,
- Variazione della **temperatura**.
- Variazione della **pressione** del reattore (o variazione del suo **volume**)



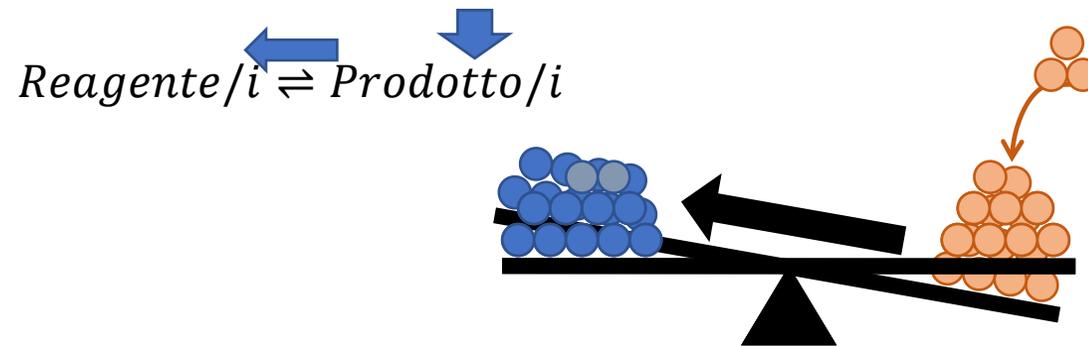


L'aggiunta di un reagente alla miscela di reazione



provoca uno "spostamento dell'equilibrio di reazione" verso i prodotti (ATTENZIONE: la costante non varia!).

L'aggiunta di un prodotto alla miscela di reazione



provoca uno "spostamento dell'equilibrio di reazione" verso i reagenti (ATTENZIONE: la costante non varia!).

L'inverso succede quando reagenti/prodotti vengono rimossi dall'ambiente di reazione.



Terminologia

Dissociazione: si riferisce alla scissione in *ioni* di carica opposta, che subiscono, per intervento dell'acqua, i **composti ionici (NaCl)**.

Ionizzazione: si riferisce alla separazione in *ioni* di carica opposta che subiscono i **composti covalenti polari** all'atto della loro dissoluzione in acqua (**HCl**).

Le teorie sugli acidi e sulle basi

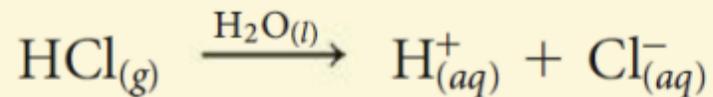
- 1660: Boyle descrive le proprietà di acidi e basi.
- 1787: Lavoisier ipotizza che gli acidi siano composti binari dell'ossigeno.
- 1811: Davy dimostra che l'elemento sempre presente negli acidi è l'idrogeno e non l'ossigeno.
- 1887: Arrhenius formula la prima *teoria su acidi e basi*.



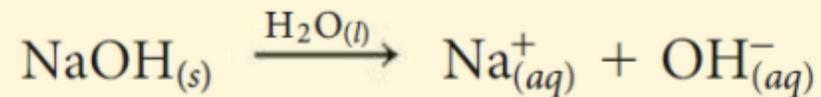
La teoria di Arrhenius

Teoria di Arrhenius (1887): un **acido** è una sostanza che, sciolta in acqua, **libera ioni H⁺**; una **base** è una sostanza che, sciolta in acqua, **libera ioni OH⁻**.

L'acido cloridrico, HCl, è un acido perché in acqua libera ioni H⁺:



L'idrossido di sodio, NaOH, è una base perché in acqua libera ioni OH⁻:



Un atomo di idrogeno → **acidi monoprotici** (HCl, HNO₃).

Più atomi di idrogeno → **acidi poliprotici** (H₂SO₄, H₃PO₄).

La teoria di Brønsted e Lowry

La teoria di Arrhenius è applicabile solo alle sostanze solubili in acqua e non spiega il comportamento basico di sostanze che non contengono gruppi OH^- , come l'ammoniaca NH_3 .

Nel 1922, Johannes N. Brønsted e Thomas M. Lowry, indipendentemente l'uno dall'altro, propongono una definizione più generale:

un **acido** è qualsiasi molecola o ione che può **donare un protone**; una **base** è qualsiasi molecola o ione che può **accettare un protone**.

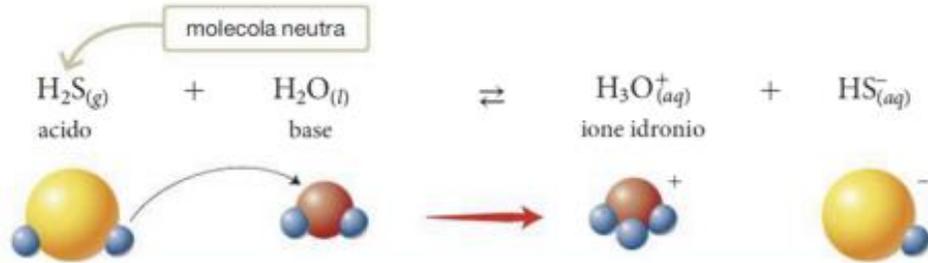
Un **donatore** di protoni è una qualsiasi specie che possiede atomi di idrogeno legati covalentemente ad altri atomi più elettronegativi.

Un **accettore** di protoni può essere qualsiasi molecola neutra o anione che abbia disponibile una coppia di elettroni.

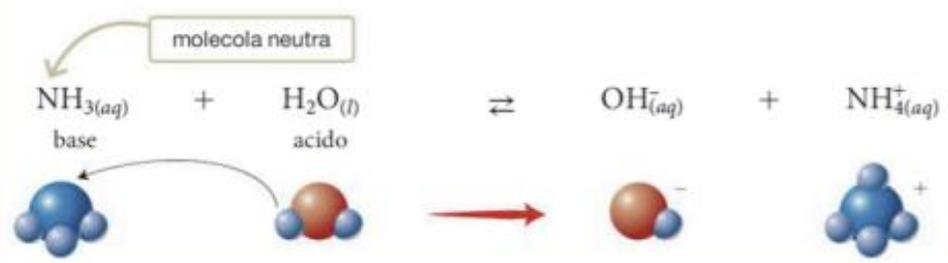
Il comportamento acido e basico è indipendente dalla presenza dell'acqua come solvente e non è necessaria la presenza del gruppo OH^- per giustificare la basicità.

La teoria di Brønsted e Lowry

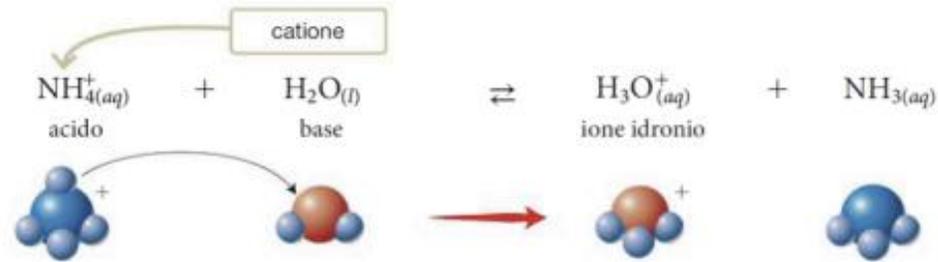
reazione 1 Donatore di protoni: molecola neutra



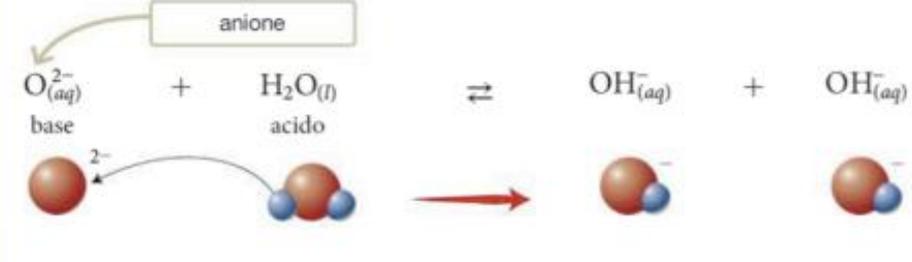
reazione 4 Accettore di protoni: molecola neutra



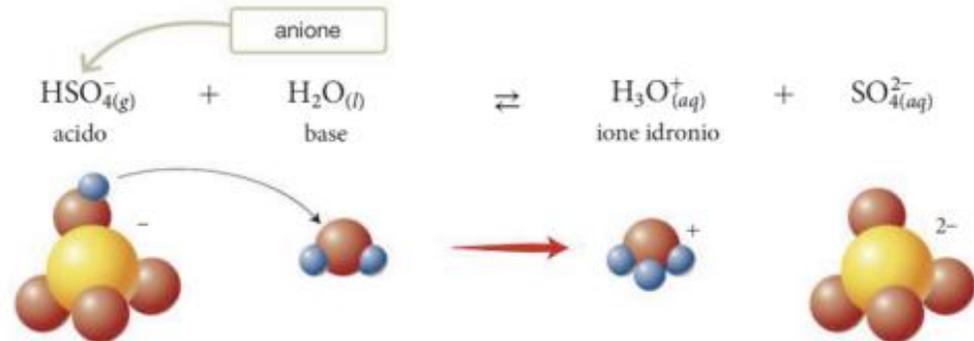
reazione 2 Donatore di protoni: catione



reazione 5 Accettore di protoni: anione

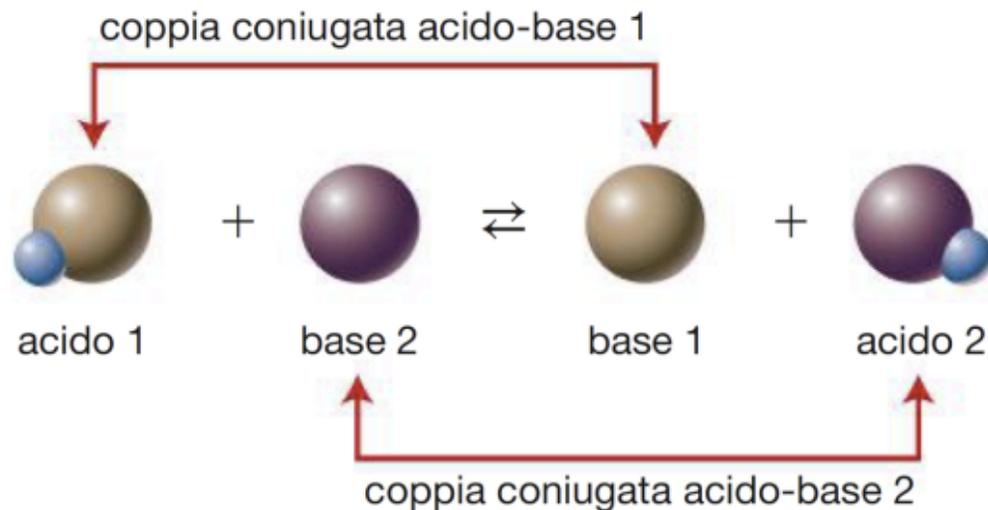


reazione 3 Donatore di protoni: anione



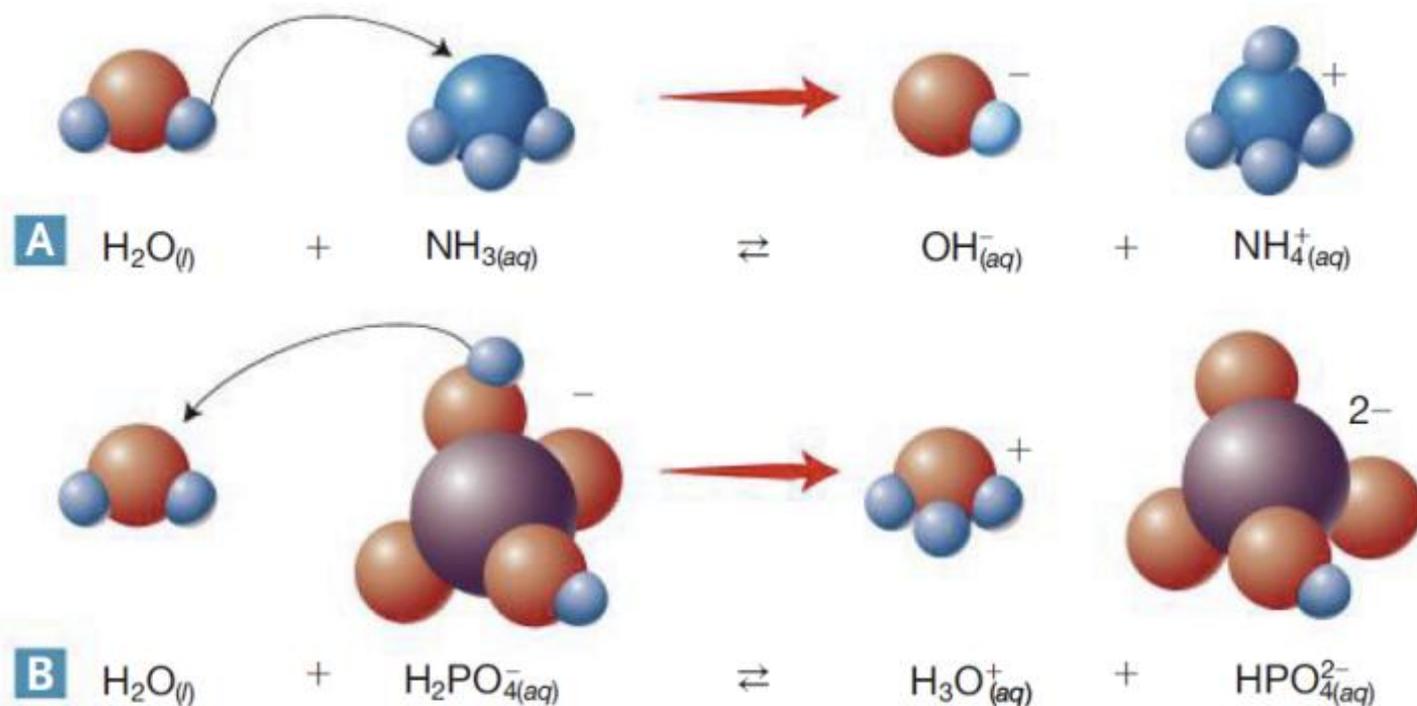
La teoria di Brønsted e Lowry

Quando si stabilisce un equilibrio chimico nella reazione, ogni acido, donando il proprio protone, si trasforma in una base, chiamata **base coniugata**. Allo stesso modo, ogni base, accettando il protone, si converte nel corrispondente **acido coniugato**.



Alcune specie chimiche, come acqua e HCO_3^- , sono **anfiprotiche** cioè in grado sia di accettare sia di donare protoni, comportandosi sia da acido sia da base.

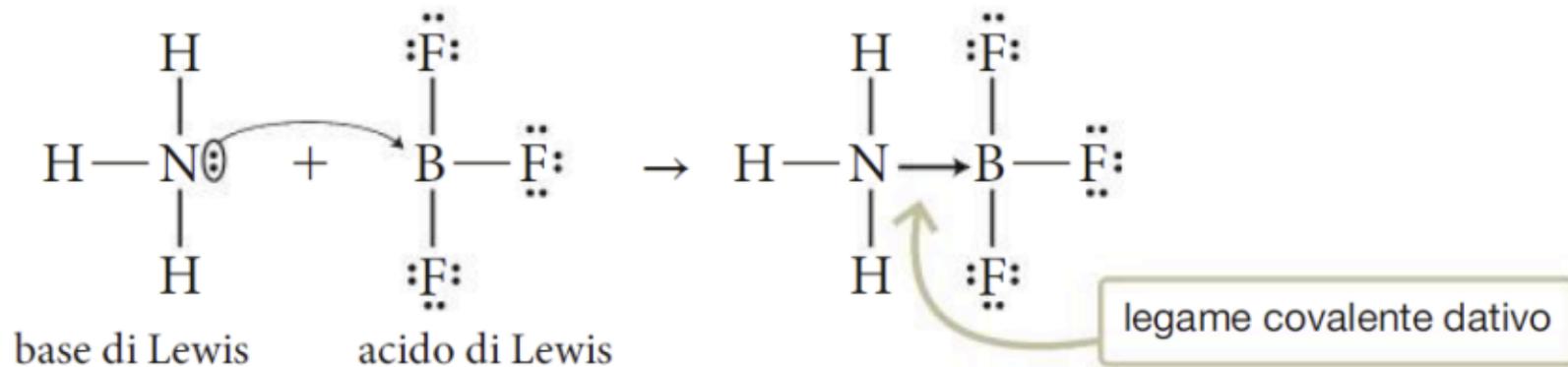
L'acqua si comporta
A da acido e
B da base.



La teoria di Lewis

Nel 1923 Gilbert N. Lewis formula una teoria che permette di considerare reazioni acido-base anche reazioni dove non si assiste a uno scambio di protoni.

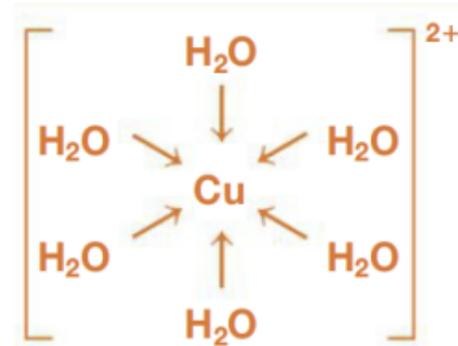
Un **acido** è una specie che può **accettare una coppia di elettroni**; una **base** è una specie capace di **donare una coppia di elettroni** liberi da legami.



La teoria di Lewis

Sono **acidi di Lewis**:

- molecole con struttura elettronica incompleta, come BF_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , SnCl_4
- cationi metallici, soprattutto di metalli di transizione, che in acqua condividono i doppietti elettronici trasformandosi in **ioni complessi**, come $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

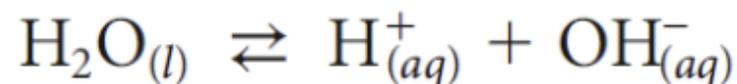


Sono **basi di Lewis**:

- sostanze con il livello di valenza completo e coppie di elettroni non condivise come NH_3 o O_2^- .

La ionizzazione dell'acqua

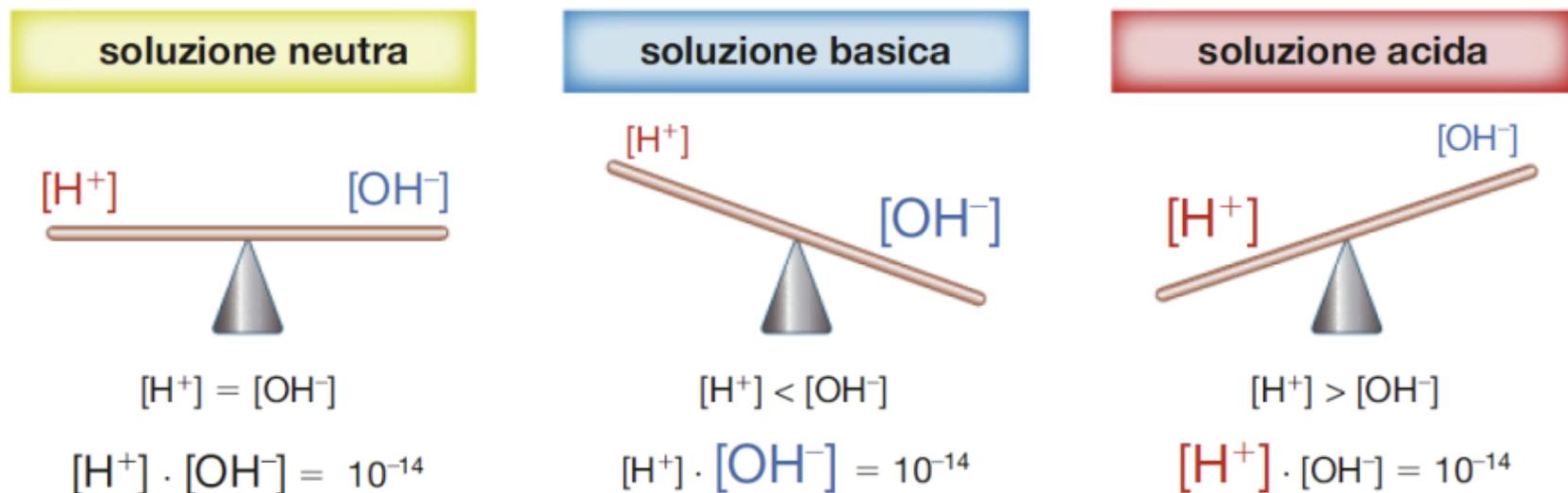
Nell'acqua distillata sono presenti pochissimi ioni liberi che derivano dalla ionizzazione delle sue molecole, detta **autoprotolisi** o **autoionizzazione**.



Poiché $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ si può considerare un liquido puro, si può omettere dall'espressione di K_{eq} , ricavando la nuova costante K_w , chiamata **prodotto ionico dell'acqua**:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-14}$$

La ionizzazione dell'acqua



Una soluzione acquosa è:

- **acida** se $[H^+] > 10^{-7} \text{ M}$
- **neutra** se $[H^+] = [OH^-]$
- **basica** se $[H^+] < 10^{-7} \text{ M}$

La scala del pH

La scala del pH, introdotta nel 1909 da Søren P.L. Sørensen, esprime la concentrazione di H^+ nelle soluzioni diluite senza far ricorso alla notazione esponenziale.

Si definisce **pH** il logaritmo decimale negativo della concentrazione molare degli ioni H^+ :

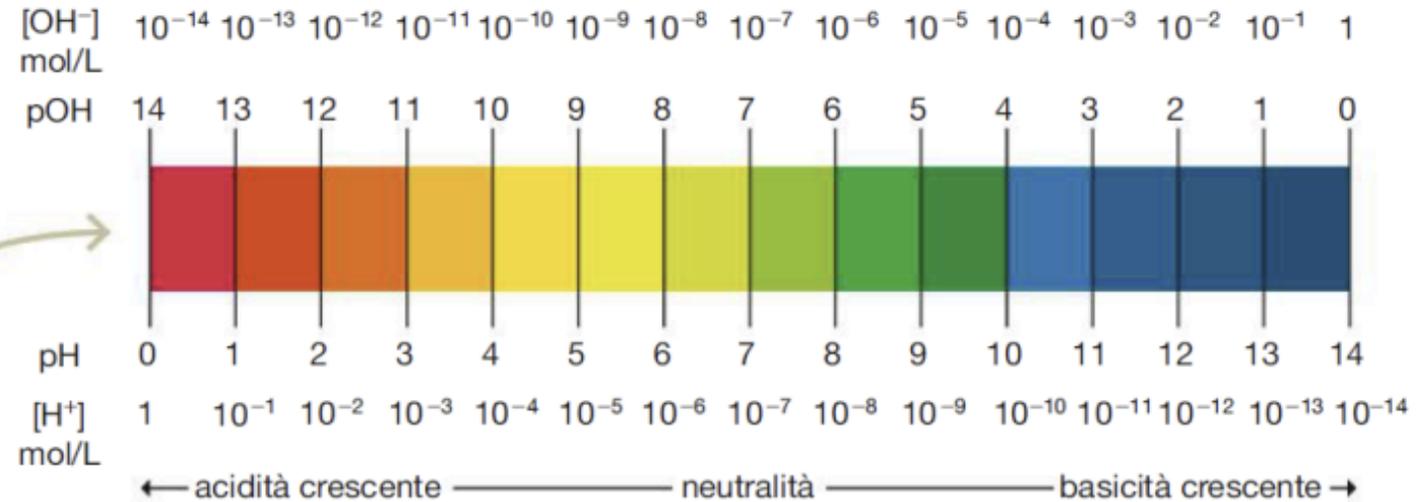
$$pH = -\log[H^+] \quad \rightarrow \quad [H^+] = 10^{-pH}$$

Benché la scala del pH esprima sia l'acidità sia la basicità di una soluzione, è conveniente introdurre anche la definizione di **pOH**:

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

Le soluzioni acide hanno pH minore di 7 e le soluzioni basiche maggiore di 7.

All'aumento dell'acidità di una soluzione corrispondono un aumento della $[H^+]$, una diminuzione del pH, una diminuzione della $[OH^-]$ e un aumento del pOH.



Il pH e la forza degli acidi e delle basi

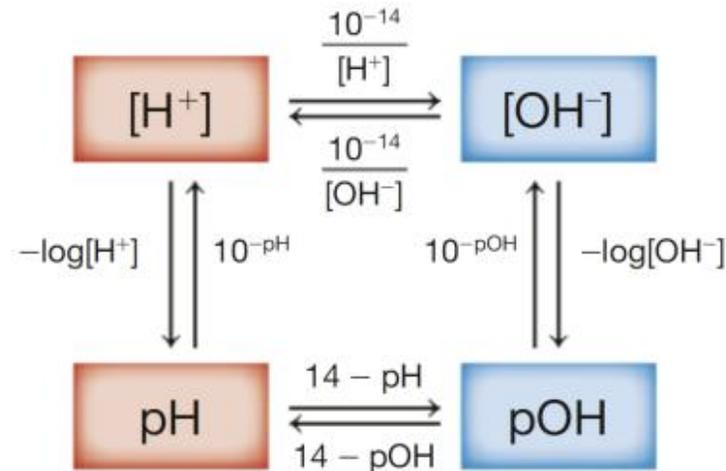
Per individuare la relazione tra pH e pOH:

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

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

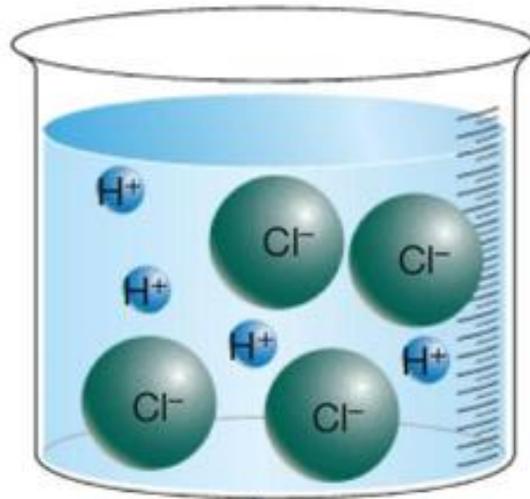
$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH}$$

$$14,00 = \text{pH} + \text{pOH}$$

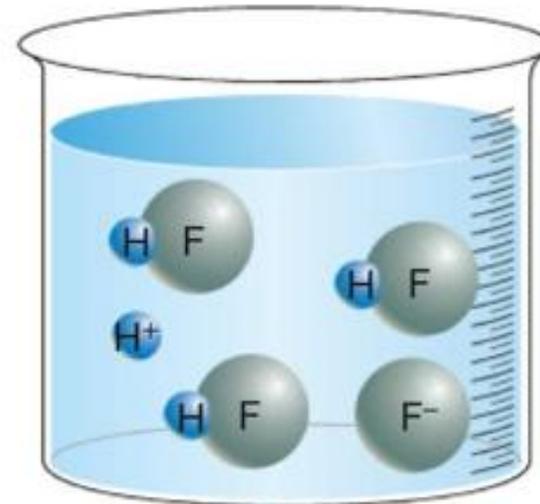


La forza degli acidi e delle basi

Gli **acidi** si distinguono in forti, medi e deboli in base alla loro capacità di protonare l'acqua.



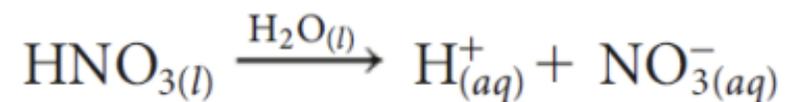
Acido forte (come HCl): la maggior parte delle molecole è ionizzata.



Acido debole (come HF): la maggior parte delle molecole non è ionizzata.

ACIDI FORTI

Secondo Brønsted, sono **acidi forti** quelli che in acqua sono completamente ionizzati.



Principali
acidi forti.

Nome	Formula		Ioni in soluzione		
Acidi (composti covalenti)					
acido perclorico	$\text{HClO}_{4(l)}$	→	$\text{H}^+_{(aq)}$	+	$\text{ClO}_4^-_{(aq)}$
acido nitrico	$\text{HNO}_{3(l)}$	→	$\text{H}^+_{(aq)}$	+	$\text{NO}_3^-_{(aq)}$
acido solforico	$\text{H}_2\text{SO}_{4(l)}$	→	$\text{H}^+_{(aq)}$	+	$\text{HSO}_4^-_{(aq)}$
acido cloridrico	$\text{HCl}_{(g)}$	→	$\text{H}^+_{(aq)}$	+	$\text{Cl}^-_{(aq)}$
acido bromidrico	$\text{HBr}_{(g)}$	→	$\text{H}^+_{(aq)}$	+	$\text{Br}^-_{(aq)}$
acido iodidrico	$\text{HI}_{(g)}$	→	$\text{H}^+_{(aq)}$	+	$\text{I}^-_{(aq)}$

ACIDI DEBOLI

Secondo Brønsted, sono **acidi deboli** quelli che in acqua si ionizzano limitatamente.

L'equilibrio di una reazione di ionizzazione di un acido debole in soluzione acquosa è espresso dalla **costante di ionizzazione acida, K_a** .

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Più elevato è il suo valore, più l'acido è forte.

BASI FORTI

Secondo Brønsted, sono **basi forti** quelle che in acqua sono completamente ionizzate.

Quanto più è forte un acido, tanto più è debole la sua base coniugata.

Principali
basi forti.

Nome	Formula		Ioni in soluzione		
Basi (composti ionici)					
idrossido di sodio	$\text{NaOH}_{(s)}$	→	$\text{OH}^-_{(aq)}$	+	$\text{Na}^+_{(aq)}$
idrossido di litio	$\text{LiOH}_{(s)}$	→	$\text{OH}^-_{(aq)}$	+	$\text{Li}^+_{(aq)}$
idrossido di potassio	$\text{KOH}_{(s)}$	→	$\text{OH}^-_{(aq)}$	+	$\text{K}^+_{(aq)}$
idrossido di magnesio	* $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$	→	$2\text{OH}^-_{(aq)}$	+	$\text{Mg}^{2+}_{(aq)}$
idrossido di calcio	* $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$	→	$2\text{OH}^-_{(aq)}$	+	$\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$
idrossido di bario	$\text{Ba}(\text{OH})_{2(s)}$	→	$2\text{OH}^-_{(aq)}$	+	$\text{Ba}^{2+}_{(aq)}$

* Poco solubili.

BASI DEBOLI

Secondo Brønsted, sono **basi deboli** quelle che in acqua si ionizzano limitatamente.

L'equilibrio di una reazione di ionizzazione di una base debole in soluzione acquosa è espresso dalla **costante di ionizzazione basica, K_b** .

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Più elevato è il suo valore, più la base è forte.

$$K_b \cdot K_a = K_w$$

Come calcolare il pH di soluzioni di acidi e basi forti

Acidi e basi forti in soluzione acquosa sono completamente ionizzati, quindi la concentrazione degli ioni H^+ e OH^- corrispondono alla concentrazione molare dell'acido e della base.

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

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

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

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

Per **acidi e basi deboli** dobbiamo considerare l'equilibrio tra le molecole in forma ionizzata e non ionizzata.

Come calcolare il pH di soluzioni di acidi e basi deboli

Negli **acidi deboli**, poiché all'equilibrio $[H^+] = [A^-]$:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \longrightarrow K_a = \frac{[H^+]^2}{[HA]}$$

Trattandosi di un acido debole, la maggior parte dell'acido sarà presente in forma non ionizzata: $[HA]$ sarà quasi uguale alla concentrazione iniziale dell'acido.

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{[\text{acido}]} \qquad [H^+] = \sqrt{K_a \cdot [\text{acido}]}$$

$$\text{pH} = -\log [H^+] = -\log \sqrt{K_a \cdot [\text{acido}]}$$

Si può fare un discorso analogo per le **basi deboli**:

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot [\text{base}]} \qquad \text{pOH} = -\log [OH^-] = -\log \sqrt{K_b \cdot [\text{base}]}$$

Come misurare il pH



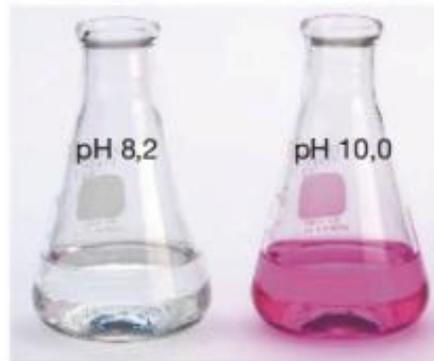
Per la misura precisa del pH possiamo usare particolari apparecchi elettronici denominati **piaccametri** o **pH-metri**, con un margine di errore di $\pm 0,01$.

Esistono poi **indicatori** che assumono colori diversi a seconda del pH della soluzione a cui sono aggiunti. Ogni indicatore presenta almeno due colori: la soluzione assume il colore della specie prevalente (colore A o B) o quello che deriva da entrambe le specie se le due concentrazioni sono simili (colore A + B).

Come misurare il pH

L'intervallo di viraggio dipende dal valore della K_a dell'equilibrio di ionizzazione dell'indicatore.

Indicatore	Intervallo di viraggio	
	Estremo inferiore	Estremo superiore
metilarancio	pH = 3,2	pH = 4,4
blu di bromotimolo	pH = 6,0	pH = 7,6
rosso metile	pH = 4,4	pH = 6,2
fenolftaleina	pH = 8,2	pH = 10,0
1-naftolftaleina	pH = 7,3	pH = 8,7
rosso congo	pH = 3,0	pH = 5,0
timolftaleina	pH = 9,3	pH = 10,5



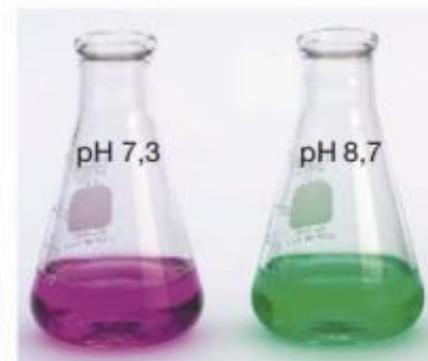
fenolftaleina



metilarancio



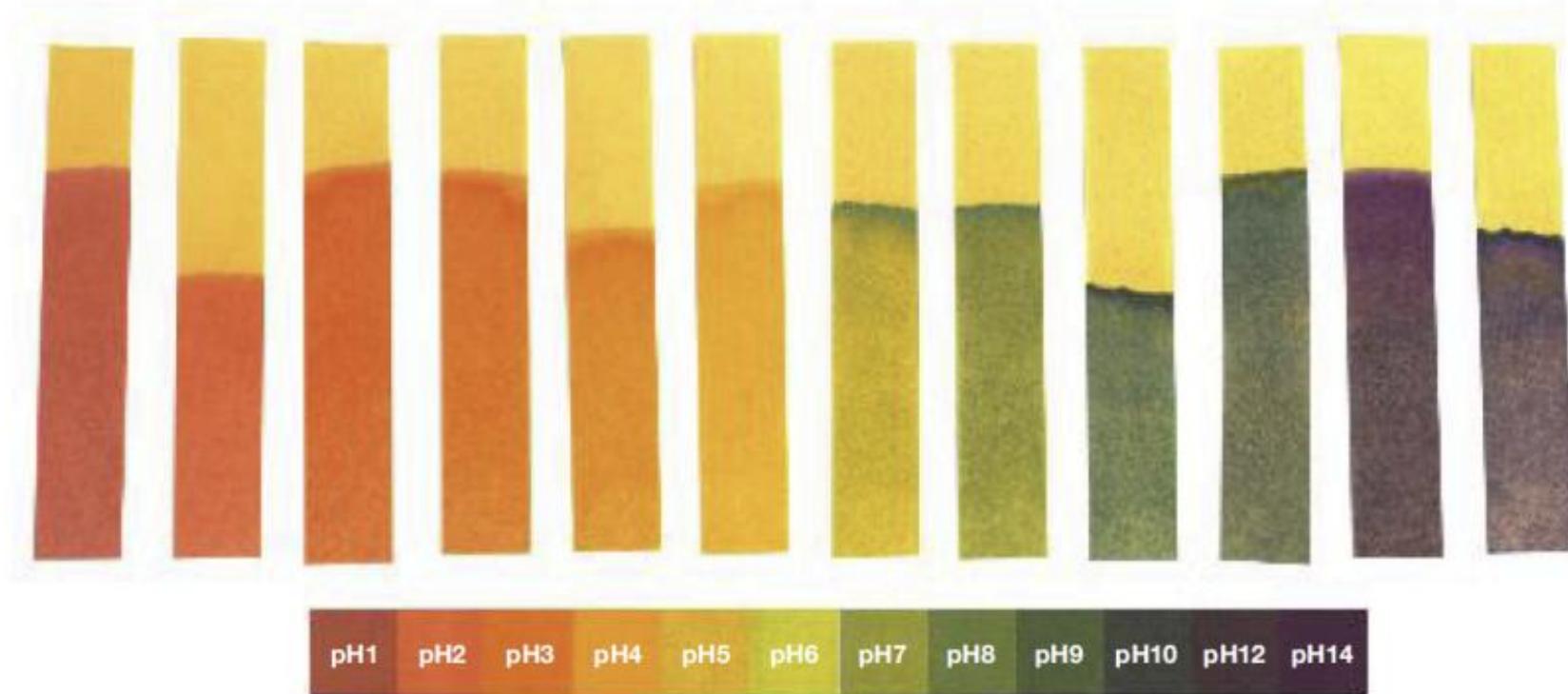
blu di bromotimolo



1-naftolftaleina

Come misurare il pH

I chimici hanno approntato un **indicatore universale**: una miscela di più indicatori capace di assumere un colore diverso per ogni valore di pH.



La neutralizzazione: una reazione tra acidi e basi

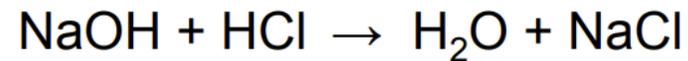


Una **reazione di neutralizzazione** è una reazione che avviene tra una soluzione acida e una soluzione basica in quantità stechiometricamente equivalenti.

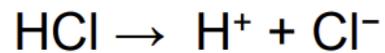
Può essere utilizzata nella **titolazione**, una tecnica di analisi quantitativa che serve a determinare la concentrazione incognita di una soluzione, tramite aggiunte progressive di un'altra soluzione a titolo noto, detta **titolante**.

Reazione neutralizzazione: esempio

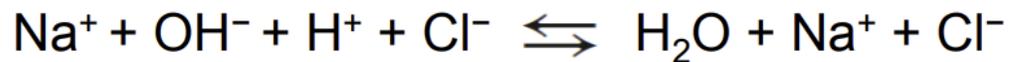
Nella reazione tra una base forte come NaOH e un acido forte come HCl:



NaOH e HCl in soluzione si dissociano:

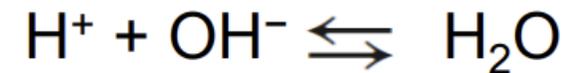


Unendo le due soluzioni si ha:



Gli ioni Na^+ e Cl^- sono sia a destra che a sinistra dell'equazione, quindi non partecipano realmente alla reazione. Sono detti **ioni spettatori**.

Le sole specie che reagiscono sono H^+ e OH^- e sono quindi questi ioni gli unici responsabili della neutralizzazione:



La neutralizzazione: una reazione tra acidi e basi

Titolazione di un acido forte con una base forte.



The diagram shows four stages of a titration process. A burette labeled "base forte" is positioned above a beaker labeled "acido forte". The liquid in the beaker changes color from yellow to blue as the titration progresses. Below each stage is a text box explaining the state of the solution.

base forte

acido forte

Prima del punto equivalente la soluzione è acida, perché gli ioni H^+ sono in eccesso ($[H^+] > 10^{-7} \text{ mol/L}$).

Vicino al punto equivalente il numero di ioni H^+ presenti è molto piccolo.

Il punto equivalente è segnalato dal viraggio dell'indicatore (blu di bromotimolo).

Se si aggiunge altro titolante la soluzione diventa basica, perché si ha un eccesso di ioni OH^- ($[OH^-] > 10^{-7} \text{ mol/L}$).

Idrolisi salina

Le soluzioni saline possono essere acide, basiche o neutre.

La capacità di una soluzione salina di variare il pH di una soluzione acquosa è detta **idrolisi salina**.

L'**idrolisi basica** è data dai sali i cui ioni negativi sono le basi coniugate di acidi deboli.

L'**idrolisi acida** è data da tutti i sali i cui ioni positivi sono gli acidi coniugati di basi deboli.

Esempi di Idrolisi salina

L'**idrolisi** è la reazione fra gli ioni del sale disciolto e le molecole d'acqua

Tutti gli anioni e i cationi provenienti da acidi o da basi forti, quando vengono disciolti in acqua, non fanno variare il pH.

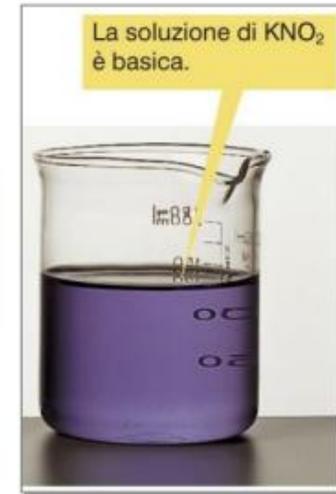
NaCl - KCl

Se il sale contiene un anione che è la base coniugata di un acido debole forma soluzioni basiche.

CH₃COONa – CH₃COOK

Se il sale contiene un catione che è l'acido coniugato di una base debole forma soluzioni acide.

NH₄Cl



Soluzione tampone

Quando una soluzione contiene sia un acido debole che un suo sale oppure una base debole e un suo sale si parla di **soluzione tampone**.

Le soluzioni tampone mantengono pressoché costante il pH per piccole aggiunte di acidi o di basi.

Una soluzione di acido acetico CH_3COOH e acetato di sodio $\text{Na}^+\text{CH}_3\text{COO}^-$ è una soluzione tampone.