



REAZIONI COMPLETE E ... REAZIONI ALL'EQUILIBRIO

Cosa sono e come si identificano....



REAZIONE COMPLETA



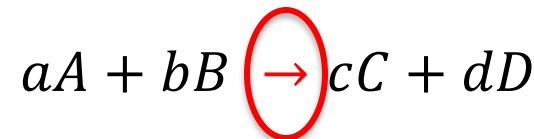
REAZIONE ALL'EQUILIBRIO



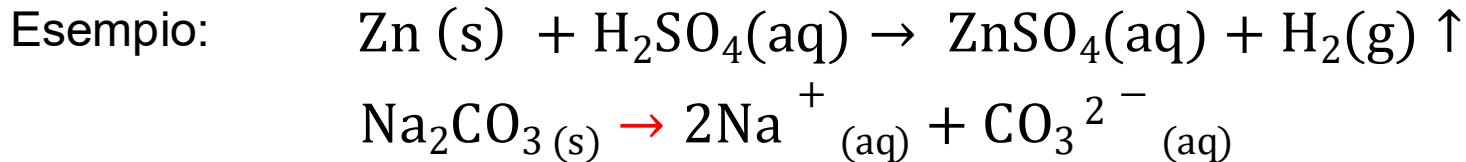


REAZIONI COMPLETE E REAZIONI ALL'EQUILIBRIO

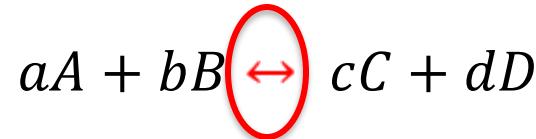
reazione completa
(irreversibile)



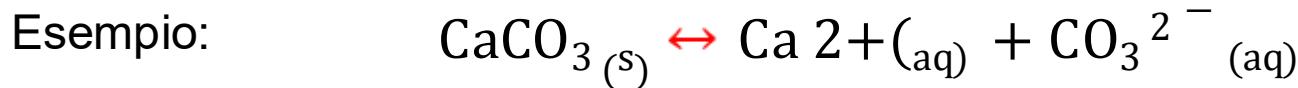
I reagenti si trasformano completamente nei prodotti. Al termine della reazione non vi è più traccia dei reagenti A e B.



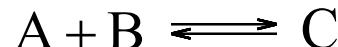
reazione all'equilibrio
(reversibile)



Man mano che i prodotti si formano reagiscono nuovamente fra loro per rigenerare i reagenti. C e D reagiscono per dare A e B.

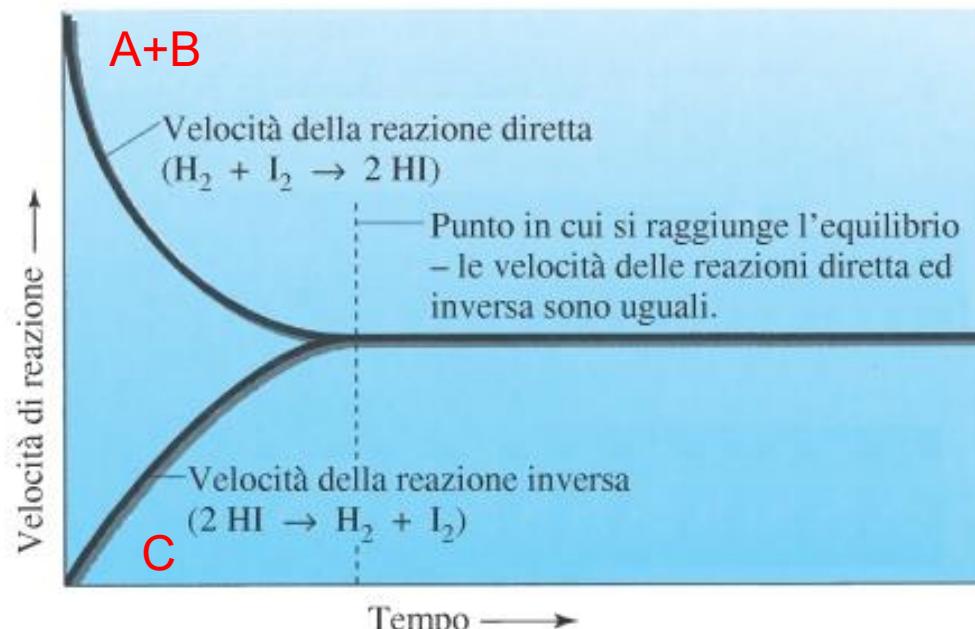


Per una generica reazione all'**equilibrio**:



le concentrazioni di A e B diminuiscono prima più velocemente e poi più lentamente fino a raggiungere un valore costante. Contemporaneamente la concentrazione di C aumenta fino ad un valore limite. A questo punto è stato raggiunto l'equilibrio chimico e le concentrazioni di prodotti e reagenti non varieranno più. Avvengono le due reazioni:

Le due reazioni a tutte le specie rea



Man mano che diminuisce la concentrazione di A e B aumenta quella di C. In questo modo la velocità di reazione diretta diminuisce e quella inversa aumenta. Il risultato è che la velocità di reazione inversa diventa maggiore di quella diretta.

Man mano che aumenta la concentrazione di C aumenta v_{inv} .

All'equilibrio:

$$V_{\text{dir}} = V_{\text{inv}}$$

$$k_{\text{dir}}[A][B] = k_{\text{inv}}[C]$$

$$K_{\text{eq}} = \frac{k_{\text{dir}}}{k_{\text{inv}}} = \frac{[C]}{[A][B]}$$

K_{eq} è la **COSTANTE DI EQUILIBRIO**

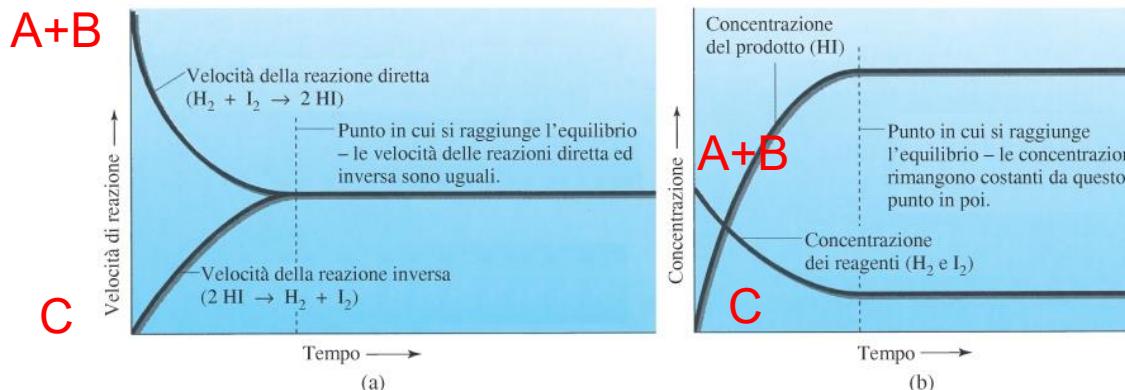
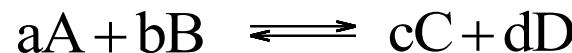


Figura 16.7 I grafici mostrano come variano le velocità di reazione e la concentrazione dei reagenti per il sistema chimico H_2-I_2-HI . (a) All'equilibrio, le velocità di reazione sono uguali. (b) All'equilibrio, le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti rimangono costanti, ma non sono uguali.

Per una generica reazione:



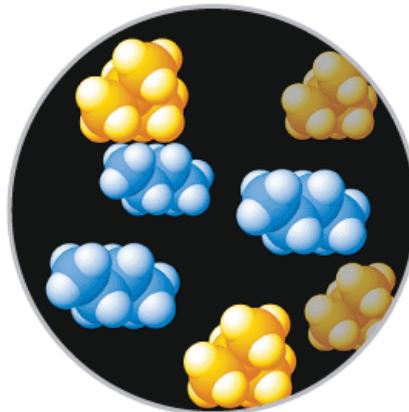
$$K_{\text{eq}} = \frac{[C]_e^c [D]_e^d}{[A]_e^a [B]_e^b}$$

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

Q è il **QUOZIENTE DI REAZIONE**

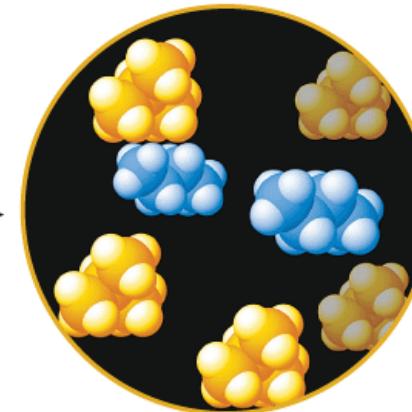
A seconda che Q sia maggiore o minore di K_{eq} la reazione raggiungerà l'equilibrio consumando i prodotti o i reagenti.

butano \square isobutano



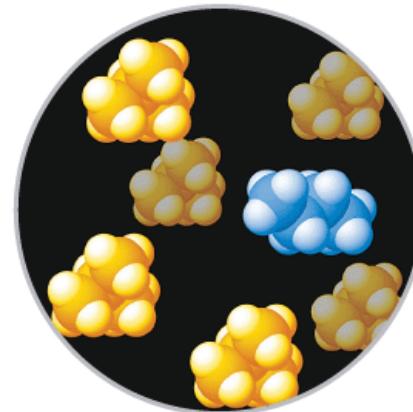
(a) Non all'equilibrio. $Q < K$.

In questo caso nel contenitore sono presenti 4 molecole di isobutano e 3 molecole di butano. La reazione procederà per convertire butano in isobutano per raggiungere l'equilibrio.



(b) All'equilibrio. $Q = K$.

In questo caso nel contenitore sono presenti 5 molecole di isobutano e 2 molecole di butano. La reazione è all'equilibrio.

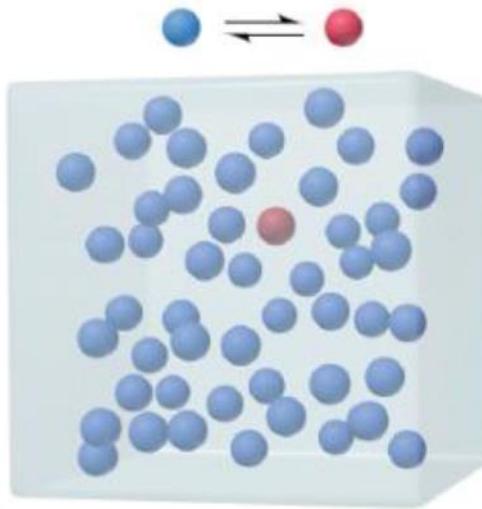


(c) Non all'equilibrio. $Q > K$.

In questo caso nel contenitore sono presenti 6 molecole di isobutano e 1 molecola di butano. La reazione procederà per convertire isobutano in butano per raggiungere l'equilibrio.

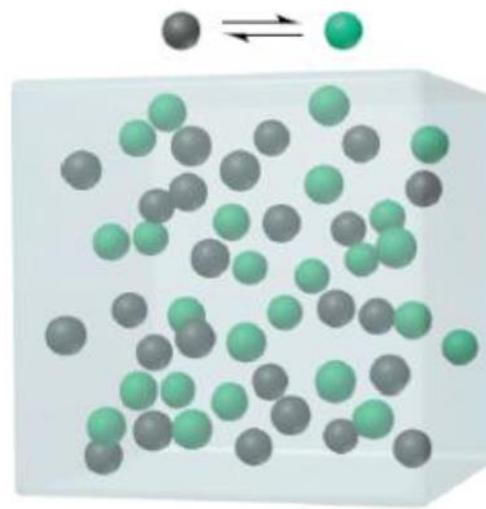
FIGURA 16.5 L'interconversione di isobutano in butano. Solo quando le concentrazioni di isobutano e butano sono in rapporto $[isobutano]/[butano] = 2.5$ il sistema è all'equilibrio. (b) Con qualunque altro rapporto di concentrazione, una molecola verrà convertita in un'altra fino a che si raggiunge l'equilibrio.

Dal valore di K_{eq} di una reazione si può prevedere se nella reazione è favorita la formazione dei prodotti o quella dei reagenti



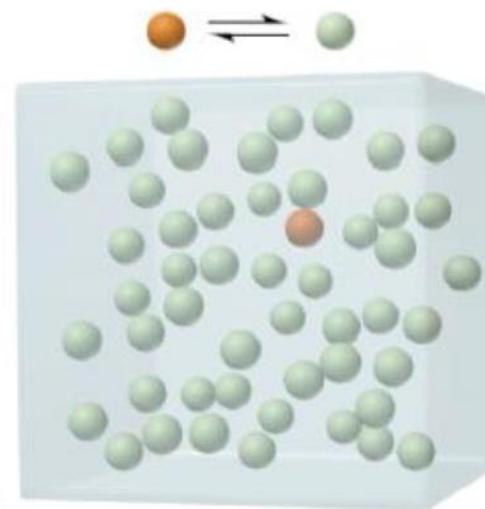
$$K_{eq} \ll 1$$

Reazione di tipo 1:
spostata verso i
reagenti



$$K_{eq} = 1$$

Reazione di tipo 2:
non spostata né verso i
reagenti né verso i
prodotti

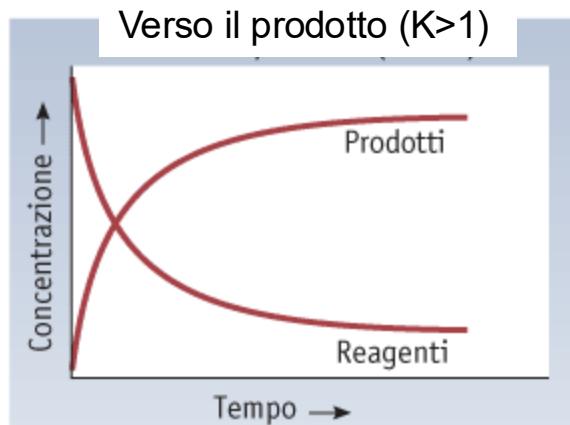


$$K_{eq} \gg 1$$

Reazione di tipo 3:
spostata verso i
prodotti

Il valore di K_{eq} indica la direzione della reazione.

(a)



(b)

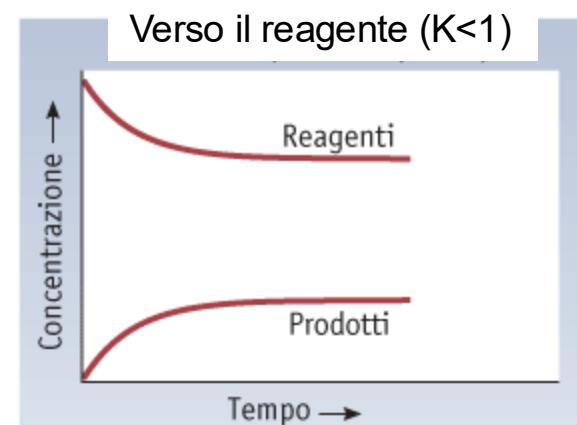


FIGURA 16.4 La differenza tra una reazione spostata preferenzialmente verso i prodotti o verso reagenti. Nel caso (a) la concentrazione dei prodotti supera quella dei reagenti e la reazione è spostata verso i prodotti. Nel caso (b) la concentrazione dei reagenti supera quella dei prodotti e la reazione è spostata verso i reagenti.

Se K_{eq} è molto grande la reazione è spostata verso destra ed all'equilibrio la concentrazione dei reagenti è molto bassa (è favorita la reazione diretta).

Se K_{eq} è molto piccola la reazione è spostata verso sinistra ed all'equilibrio la concentrazione dei reagenti è elevata (è favorita la reazione inversa).

$$\otimes G = \otimes H - T \otimes S$$

L'entalpia H rappresenta il **contenuto termico di una sostanza**, non si puo misurare in valore assoluto, si possono solo misurare variazioni di entalpia che una sostanza subisce durante una trasformazione (calore assorbito o svolto a pressione costante).

Ogni reazione è accompagnata da emissione o assorbimento di una certa quantità di calore (calore di reazione), che corrisponde ad una variazione dei contenuti termici delle varie sostanze.

La variazione di entalpia che accompagna una determinata reazione rappresenta la differenza tra le entalpie dei prodotti e le entalpie dei reagenti.

$\otimes H$ è la differenza tra il **contenuto termico del sistema nello stato finale ed il contenuto termico del sistema nello stato iniziale**, corrisponde allo scambio di energia termica tra il sistema e l'ambiente.

Ogni sistema tende a raggiungere lo stato più disordinato possibile (secondo principio della termodinamica). Questa tendenza è dovuta al fatto che il moto naturale delle molecole, avvenendo in modo casuale, tende a portare qualsiasi sistema da uno stato più ordinato ad uno stato sempre più disordinato.

L'entropia S è la grandezza che misura lo stato di disordine. S è maggiore in uno stato più disordinato che in uno stato ordinato.

$$S_{\text{ghiaccio}} < S_{\text{acqua}} < S_{\text{vapore}}$$

Sono favorite le trasformazioni in cui $\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$.

Per alcune reazioni entrambi i fattori sono favorevoli, in altri casi uno è favorevole e l'altro è sfavorevole.

La temperatura determina se prevale $\Delta S > 0$ o $\Delta H < 0$.

All'aumentare della temperatura aumenta il moto molecolare e quindi la tendenza al disordine diventa più forte; a temperature sufficientemente alte l'entropia prevale sull'entalpia.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

A temperatura e pressione costanti una trasformazione avviene solo se si ha una diminuzione di energia libera ΔG .

$\Delta G < 0$ trasformazione spontanea

$\Delta G = 0$ stato di equilibrio

$\Delta G > 0$ trasformazione non spontanea

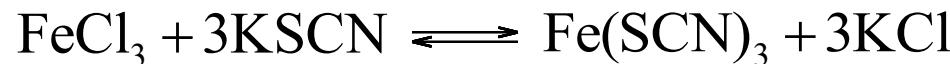
Una reazione completa è una reazione che procede fino alla scomparsa totale dei reagenti iniziali.

Esempi di reazioni completa:



Una reazione reversibile è una reazione che può avvenire sia in un senso sia nel senso opposto.

Esempio di reazione reversibile:

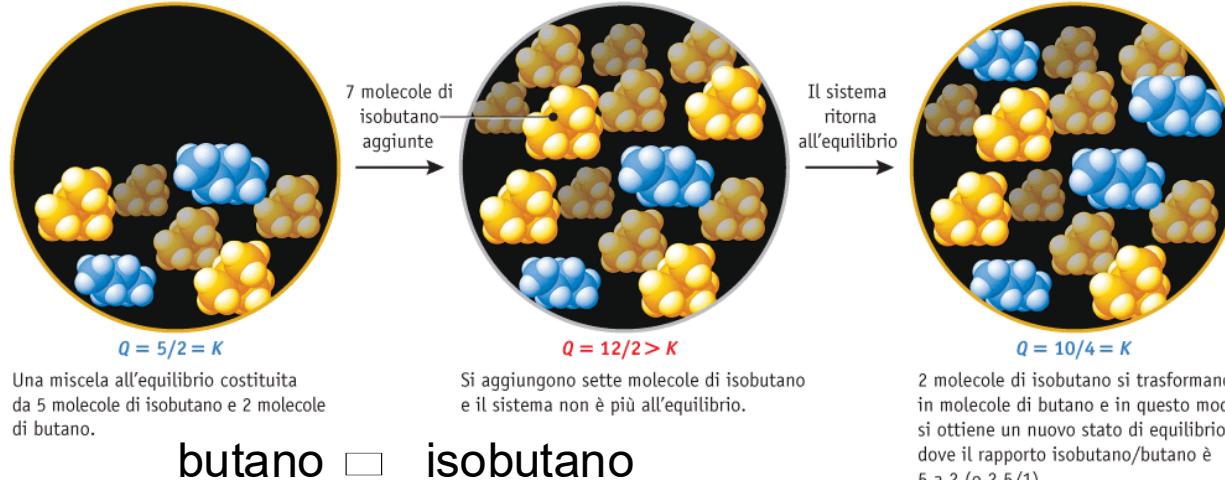


$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_3][\text{KCl}]^3}{[\text{FeCl}_3][\text{KSCN}]^3}$$

Il valore di K_{eq} è una **costante** per una data temperatura anche variando le concentrazioni delle sostanze.

Aggiungendo un eccesso di KSCN si sposta l'equilibrio verso destra, aggiungendo un eccesso di KCl l'equilibrio si sposta verso sinistra (**principio di Le Chatelier**).

Principio di Le Chatelier: ogni sistema in equilibrio reagisce ad una sollecitazione esterna mediante uno spostamento dell'equilibrio che si oppone a tale sollecitazione.

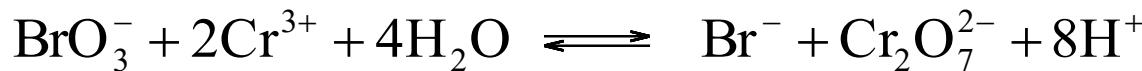


Normalmente l'eccesso di uno dei reagenti comporta lo spostamento dell'equilibrio verso destra (e viceversa!), ma lo spostamento verso destra può anche essere dovuto all'allontanamento di uno o più prodotti man mano che si formano.



In caso di reazioni in fase eterogenea l'espressione di K_{eq} non contiene le concentrazioni di tutte le specie che partecipano alla reazione, non vengono considerate quelle presenti sotto forma di solidi o liquidi puri, perché la loro concentrazione è sempre costante.

Esempio



$$K_{eq} = \frac{[\text{Br}^-][\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^8}{[\text{BrO}_3^-][\text{Cr}^{3+}]^2} = 1 \square 10^{11}$$

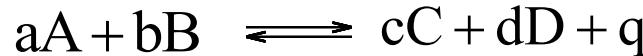
In un particolare stato di equilibrio si ha:

$$[\text{H}^+] = 5,0\text{M}; [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,10\text{M}; [\text{Cr}^{3+}] = 0,0030\text{M}; [\text{Br}^-] = 1,0\text{M}; [\text{BrO}_3^-] = 0,043\text{M}$$

Se aumenta la concentrazione di $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ a 0,20M allora la reazione si sposta verso sinistra per avere $Q = K$.

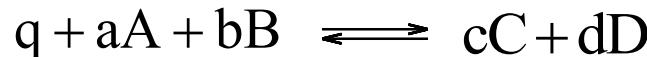
$$Q = \frac{(1,0)(0,20)(5,0)^8}{(0,043)(0,0030)^2} = 2 \square 10^{11} > K_{eq}$$

Reazioni esotermiche: reazioni accompagnate da svolgimento di calore



Reazione esotermica	
Perturbazione	Aumento temperatura
Effetto	← spostamento sinistra
Perturbazione	Diminuzione temperatura
Effetto	→ spostamento destra

Reazioni endotermiche: reazioni che assorbono calore

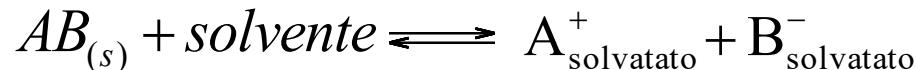


Reazione endotermica	
Perturbazione	Aumento temperatura
Effetto	→ spostamento destra
Perturbazione	Diminuzione temperatura
Effetto	← spostamento sinistra

Gli elettroliti sono sostanze che si dissociano in ioni quando vengono disciolte in solventi ad alta costante dielettrica come H_2O .

(Non elettroliti: glucosio, etanolo...)

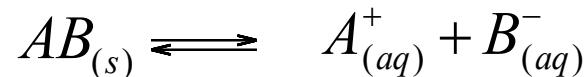
L'interazione dell'elettrolita con il solvente si rappresenta:



se il solvente è H_2O :



che per **semplicità** si scrive:



La forza di un elettrolita può essere misurata quantitativamente mediante il **grado di dissociazione α** , definito come il rapporto tra il numero di moli dissociate ed il numero iniziale di moli del soluto.

$$\alpha = \frac{\text{N}^\circ \text{ moli dissociate}}{\text{N}^\circ \text{ moli iniziali}}$$

α può variare tra 0 (soluti non dissociati) e 1 (soluti completamente dissociati).

Per gli elettroliti forti:



Elettroliti forti: sono completamente dissociati in soluzione

- ✓ quasi tutti i sali (NaCl, KNO₃, etc..)
- ✓ alcuni acidi inorganici (HCl, HBr, HNO₃, etc..)
- ✓ idrossidi di metalli alcalini ed alcalino-terrosi (NaOH, Ba(OH)₂, etc..)

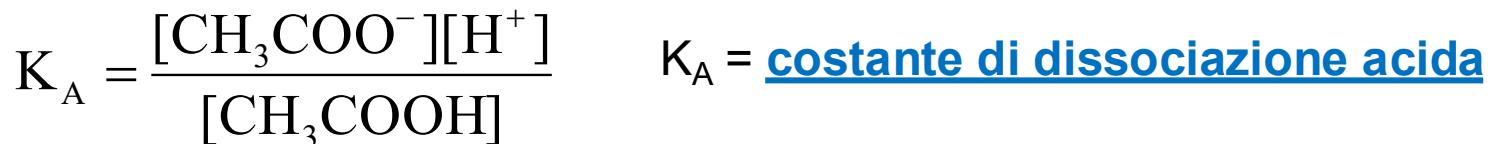
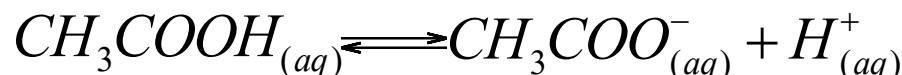
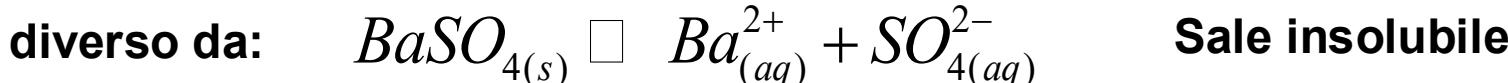
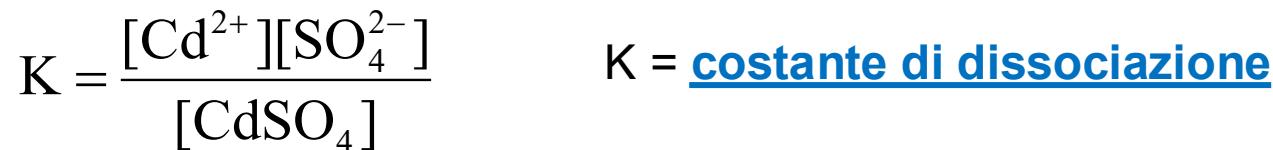
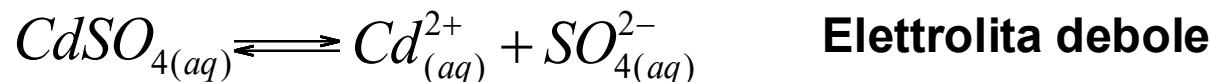
Elettroliti deboli: sono solo parzialmente dissociati in soluzione

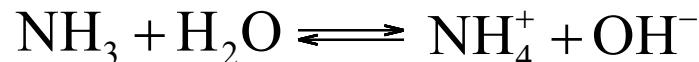
- ✓ molti acidi inorganici (H₂CO₃, H₂S, H₂SO₃, etc..)
- ✓ molti idrossidi (NH₄OH, etc..)
- ✓ quasi tutti gli acidi organici (CH₃COOH, etc..)
- ✓ quasi tutte le basi organiche (H₂N-NH₂, etc..)



La scarsa solubilità di un sale non va confusa con il suo grado di dissociazione, in quanto anche sali pochissimo solubili come BaSO_4 possono essere completamente dissociati e quindi elettroliti forti (**la parte disciolta è totalmente dissociata**).

Quasi tutti i sali, disciolti in acqua, si comportano da elettroliti forti dissociandosi completamente. Fanno principalmente eccezione i sali di Zn, Cd, Hg e Pb.



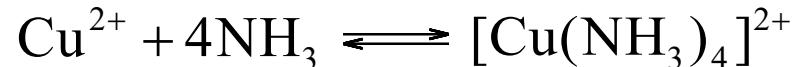


$$K_B = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

K_B = costante di dissociazione basica

Gli ioni metallici non esistono di solito come tali in soluzione, ma sono presenti sotto forma di ioni complessi in cui agli ioni metallici sono legate molecole di solvente. Per esempio in soluzione acquosa gli ioni Al^{3+} o Cu^{2+} sono presenti come acquocomplessi $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ e $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ anche se normalmente le molecole di H_2O vengono omesse. Altre piccole molecole o ioni negativi possono legarsi agli ioni metallici sostituendo una o più molecole di H_2O coordinate.

Per es. addizionando un eccesso di NH_3 ad una soluzione acquosa di un sale di rame le molecole di H_2O coordinate dallo ione Cu^{2+} vengono sostituite da molecole di NH_3 .

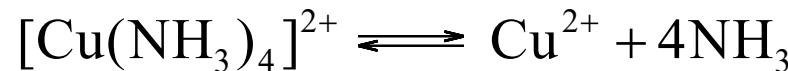


$$K = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

K = costante di formazione o di stabilità



Per l'equilibrio inverso:

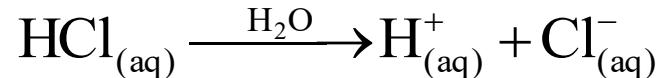


$$K_{\text{inst}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}_4]}$$

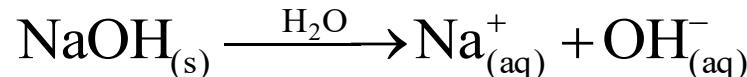
K_{inst} = costante di instabilità

Più piccolo è il valore di K_{inst} più stabile è il complesso e viceversa.

Modello di Arrhenius



Acido: sostanza contenente idrogeno e capace di rilasciare uno ione idrogeno (H^+) se discolta in acqua



Base: sostanza capace di rilasciare uno ione idrossido (OH^-) se discolta in acqua

Il modello di Arrhenius è limitato alle sole soluzioni acquose perché considera l'acqua come unico solvente per le reazioni acido-base.



Modello di Brønsted e Lowry

Acido: è una sostanza capace di donare protoni.

Base: è una sostanza capace di accettare protoni.

Affinchè una molecola si comporti da acido, deve incontrare un accettore di protoni (o base). Analogamente una molecola che può accettare un protone si comporta come una base, se incontra un acido.

Secondo questa teoria l'entità prodotta quando un acido dona un protone è essa stessa un potenziale accettore di protoni, chiamato base coniugata dell'acido di partenza.



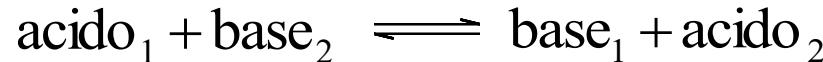
Analogamente ogni base produce un acido coniugato come risultato del suo accettare un protone.



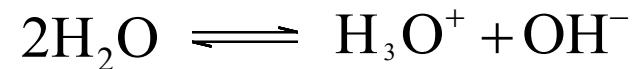
coppia coniugata



Quando i due processi si combinano si ha una reazione di neutralizzazione



In soluzione acquosa una delle coppie è data dall'acqua stessa che si può comportare sia da acido che da base.



Modello di Lewis

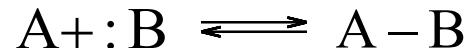
Questo modello definisce una sostanza acida o basica in funzione della sua capacità di accettare o donare un doppietto elettronico.

Acido: è una specie che accetta una coppia di elettroni.

Base: è una specie che dona una coppia di elettroni.

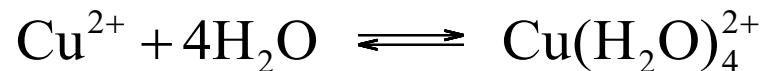
La definizione di base prevede la presenza di una coppia di elettroni disponibili, caratteristica già posseduta dalle basi secondo Brønsted-Lowry. La classe di acidi invece viene notevolmente espansa includendo anche CO_2 , BCl_3 e Cu^+ .

Una tipica reazione acido-base secondo Lewis coinvolge la formazione di un addotto con la formazione di un legame covalente tra la base e l'acido.



Gli acidi di Lewis sono specie caratterizzate dalla presenza di orbitali vuoti disponibili a formare un legame covalente.

Secondo Lewis alcuni ioni metallici idrati sono acidi:



L'acqua si comporta come acido che come base di Bronsted in presenza, rispettivamente, di basi e acidi, ma anche in assenza di altre sostanze, autoionizzandosi secondo l'equilibrio:



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad \longrightarrow$$

Equilibrio molto spostato a sinistra, l'acqua è un elettrolita molto debole.
Conc. dell'acqua trascurabile in quanto costante.

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14}$$

K_w è detto **prodotto ionico dell'acqua**.

All'equilibrio:

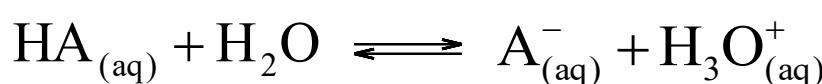
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1,00 \times 10^{-14}} = 1,00 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Quindi:

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

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

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



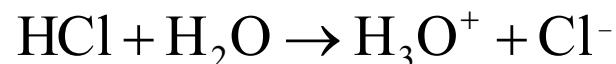
$$K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$



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

Gli acidi e le basi deboli in soluzione presentano una dissociazione limitata.

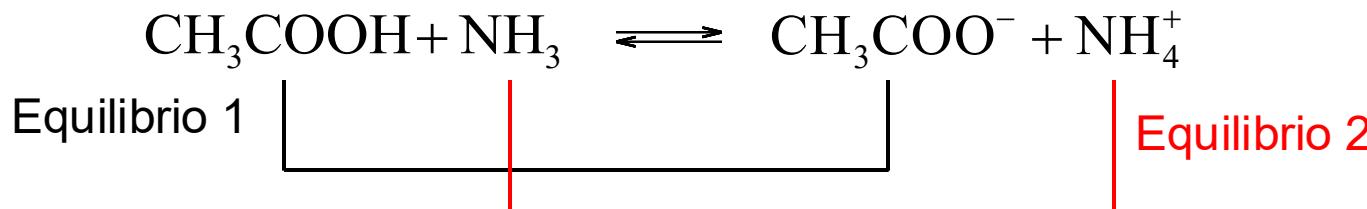
Gli acidi e le basi forti sciolte in acqua si dissociano completamente e di conseguenza all'equilibrio la quantità di acido o base indissociata è nulla (K_a o $K_b \gg 1$).



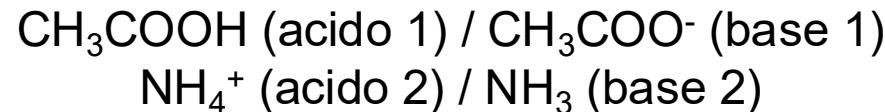
Acidi forti: HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄

Basi forti: NaOH, LiOH, KOH, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂

Una reazione acido-base coinvolge lo scambio di un protone dall'acido alla base quindi si identificano due coppie acido-base per ogni reazione.



Bilanciamento!

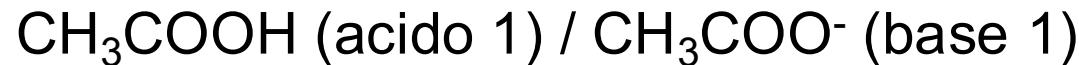


Una reazione acido-base procede nella direzione in cui l'acido e la base più forti formano l'acido e la base più deboli.

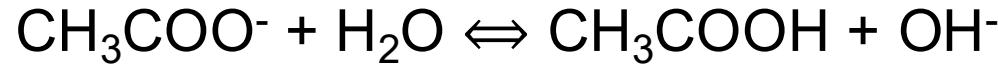
In una coppia acido-base coniugata la forza dell'acido e della base coniugata sono inversamente proporzionali tra di loro. Il loro prodotto corrisponde al prodotto ionico dell'acqua.

$$K_a \times K_b = K_w = 10^{-14}$$

Coppia coniugata:



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



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

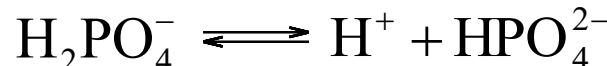
Gli acidi poliprotici contengono più atomi di idrogeno dissociabili; in soluzione acquosa danno luogo ad una dissociazione a stadi in cui la dissociazione del primo protone è indipendente da quella del secondo, e questa a sua volta è indipendente da quella del terzo, ...

$$K_{A1} > K_{A2} > K_{A3} > \dots$$

Per esempio per H_3PO_4 :



$$K_{A1} = \frac{[H_2PO_4^-][H^+]}{[H_3PO_4]} = 7,5 \times 10^{-3}$$



$$K_{A2} = \frac{[HPO_4^{2-}][H^+]}{[H_2PO_4^-]} = 6,2 \times 10^{-8}$$



$$K_{A3} = \frac{[PO_4^{3-}][H^+]}{[HPO_4^{2-}]} = 2,2 \times 10^{-13}$$

ACIDI

forte

Acido Iodidrico	HI
Acido Perclorico	HClO_4
Acido Bromidrico	HBr
Acido Cloridrico	HCl
Acido Solforico	H_2SO_4
Acido Clorico	HClO_3
Acido Nitrico	HNO_3
Ione Idronio	H_3O^+
Ione Bisolfato	HSO_4^-
Acido Fluoridrico	HF
Acido Nitroso	HNO_2
Acido Acetico	CH_3COOH
Acido carbonico	H_2CO_3
Acido Solfidrico	H_2S
Ione Ammonio	NH_4^+
Acido Cianidrico	HCN
Ione Bicarbonato	HCO_3^-
Acqua	H_2O
Ammoniaca	NH_3
Idrogeno	H_2
Ione ossidrile	OH^-

BASI

debole

Ione Ioduro	I^-
Ione Perclorato	ClO_4^-
Ione Bromuro	Br^-
Ione Cloruro	Cl^-
Ione Idrogenosolfato	HSO_4^-
Ione Clorato	ClO_3^-
Ione Nitrato	NO_3^-
Acqua	H_2O
Ione Solfato	SO_4^{2-}
Ione Fluoruro	F ⁻
Ione Nitrito	NO_2^-
Ione Acetato	CH_3COO^-
Ione Idrogenocarbonato	HCO_3^-
Ione Idrogenosolfuro	HS ⁻
Ammoniaca	NH_3
Ione Cianuro	CN^-
Ione carbonato	CO_3^{2-}
Ione Idrossido	OH^-
Ione Ammide	NH_2^-
Ione Idruro	H ⁻
Ione Ossido	O^{2-}

forte

Alcune sostanze si comportano sia da acido sia da base, queste sostanze vengono dette **ANFOTERE**.

1 H Hydrogen 1.008	2 He Helium 4.002	18 F Fluorine 19.000
3 Li Lithium 6.941	4 Be Boron 9.012	19 K Potassium 39.09
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.326	20 Ca Calcium 40.078
3 B Boron 10.811	4 C Carbon 12.011	13 N Nitrogen 14.007
5 V Boron 19.997	6 O Oxygen 15.999	14 F Fluorine 18.998
7 Cr Chromium 51.996	8 Mn Manganese 54.938	15 Ne Neon 20.180
21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.89	16 Al Aluminum 26.982
23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	17 Si Silicon 28.094
25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.893	18 P Phosphorus 30.974
27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.993	19 S Sulfur 32.066
29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	20 Cl Chlorine 35.453
31 Ga Gallium 69.722	32 Ge Germanium 72.61	21 Ar Argon 35.969
33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.938	22 Kr Krypton 84.02
35 Rb Rubidium 84.908	36 Br Bromine 87.904	23 Xe Xenon 131.33
37 Sr Strontium 87.62	38 Y Yttrium 88.906	39 In Indium 113.818
40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	41 Sn Tin 118.71
42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98.907	42 Sb Antimony 121.750
44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.956	43 Te Tellurium 127.6
46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.898	44 I Iodine 126.904
48 Cd Cadmium 112.411	49 Cd Cadmium 114.518	45 Xe Xenon 131.33
50 In Indium 113.818	51 Sn Tin 118.71	46 At Astatine 201.967
52 Sb Antimony 121.750	53 Te Tellurium 127.6	47 Rn Radon 222.018
54 Cs Cesium 132.910	55 Ba Barium 137.327	55 Tl Thallium 204.593
56 Ba Barium 137.327	57-71 Hf Hafnium 178.49	56 Pb Lead 207.2
72 Ta Tantalum 180.948	73 W Tungsten 183.85	57 Bi Bismuth 208.942
74 Re Rhenium 186.207	75 Os Osmium 190.23	58 Po Polonium 208.942
76 Ir Iridium 192.22	77 Pt Platinum 195.09	59 At Astatine 201.967
78 Au Gold 196.97	79 Hg Mercury 200.59	60 Rn Radon 222.018
80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.593	61 Fr Francium 223.025
82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.942	62 Ra Radium 226.025
84 Po Polonium 208.942	85 At Astatine 201.967	63 Fr Francium 223.025
86 Rn Radon 222.018	87 Uut Ununtrium 209.900	64 Fr Francium 223.025
88 Fr Francium 223.025	88 Fl Ununflorium 209.900	65 Fr Francium 223.025
89-103 Ra Radium 226.025	89 Uup Ununpentium 209.900	66 Fr Francium 223.025
104 Rf Rutherfordium 261	105 Db Dubnium 262	67 Fr Francium 223.025
106 Sg Seaborgium 263	107 Bh Bhertium 264	68 Fr Francium 223.025
108 Hs Hassium 265	109 Mt Moscovium 266	69 Fr Francium 223.025
110 Ds Darmstadtium 268	111 Rg Roentgenium 272	70 Fr Francium 223.025
112 Cn Cnoscium 274	113 Uut Ununtrium 209.900	71 Fr Francium 223.025
114 Fl Florium 209.900	115 Uup Ununpentium 209.900	72 Fr Francium 223.025
116 Lv Livermorium 209.900	116 Lv Livermorium 209.900	73 Fr Francium 223.025
117 Uus Ununseptium 209.900	117 Lv Livermorium 209.900	74 Fr Francium 223.025
118 Uuo Ununoctium 209.900	118 Uuo Ununoctium 209.900	75 Fr Francium 223.025

Alkali Metal
Alkaline Earth
Transition Metal
Semimetal
Nonmetal
Basic Metal
Halogen
Noble Gas
Lanthanide
Actinide

© 2011 T-DAT Periodic Table
www.periodictable.com

La forza di un acido dipende dalla sua capacità di donare protoni, capacità che dipende dalla forza del legame tra il protone acido e l'eteroatomo a cui è legato.

Idruri non metallici: la facilità con cui un protone viene strappato dipende **dall'elettronegatività del non metallo e dalla forza del legame**.

Lungo un periodo la forza acida aumenta da sinistra a destra **all'aumentare dell'elettronegatività** del non metallo che aumenta la polarità del legame con il protone acido.

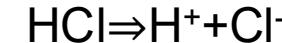
Lungo un gruppo l'acidità aumenta dall'alto verso il basso **all'aumentare della lunghezza del legame** tra il non metallo ed il protone acido.

Ossiacidi: il protone è sempre legato ad un atomo di ossigeno quindi in questo caso la forza acida aumenta con l'aumentare dell'elettronegatività del non metallo ($\text{HClO} > \text{HBrO} > \text{HIO}$).

Per gli ossiacidi che contengono un numero diverso di atomi di ossigeno l'acidità aumenta con l'aumentare del numero di atomi di ossigeno ($\text{HClO}_4 > \text{HClO}_3 > \text{HClO}_2 > \text{HClO}$). Per ossiacidi formati da non metalli diversi l'acidità aumenta all'aumentare della differenza tra il numero di atomi di ossigeno e il numero di atomi di idrogeno ($\text{H}_3\text{BO}_3 < \text{HNO}_2 < \text{H}_2\text{SO}_4$)

- **Calcolo del pH di soluzioni acquose di acidi e basi forti:** completamente dissociati nelle soluzioni diluite. Data la concentrazione (C) di un acido forte (HX):

$$[\text{H}^+]_{\text{totale}} = [\text{H}^+]_{\text{dall'acido}} + [\text{H}^+]_{\text{dall'acqua}}$$



$$[\text{H}^+]_{\text{dall'acido}} = C$$

$$[\text{H}^+]_{\text{dall'acqua}} = x$$

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

$$(C + x)x = 10^{-14}$$

$$x^2 + Cx - 10^{-14} = 0$$

$$ax^2 + bx + c = 0 \quad x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$x = \frac{-C \pm \sqrt{C^2 + 4 \cdot 10^{-14}}}{2} \quad x > 0 \quad x = \frac{-C + \sqrt{C^2 + 4 \cdot 10^{-14}}}{2}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{totale}} = C + x = C + \frac{-C + \sqrt{C^2 + 4 \cdot 10^{-14}}}{2} = \frac{C + \sqrt{C^2 + 4 \cdot 10^{-14}}}{2}$$



Calcolo del pH di soluzioni acquose di acidi e basi forti:

- Se $C \gg 10^{-7} \text{M}$: $C^2 + 4 \times 10^{-14} \approx C^2$, $[\text{H}^+]_{\text{tot.}} \approx C$ e $\text{pH} = -\log C$
- Se $C \approx 10^{-7}$: bisogna risolvere equazione.
- Se $C = 0$; $[\text{H}^+]_{\text{tot.}} = 10^{-7}$; $\text{pH} = 7$
- Lo stesso ragionamento può essere applicato al calcolo del pOH in caso di base forte.

$$[\text{OH}^-]_{\text{tot}} = C \text{ e } \text{pOH} = -\log C$$

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



Calcolo del pH di soluzioni acquose di Acidi e Basi deboli: si ha una dissociazione parziale governata da una costante di equilibrio acido o basico

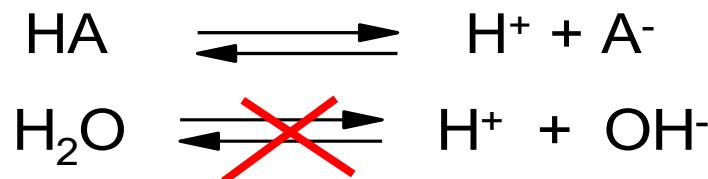
- **Coppie acido-base coniugate**:

NH₃ base: $pK_b \approx 5$;

NH₄⁺ acido coniugato: $pK_a \approx 9$

Acido acetico: $pK_a \approx 4,77$;

Acetato (base coniugata): $pK_b \approx 9,23$



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

$$c = [HA] + [A^-]$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

$$[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$$

conservazione della massa

elettroneutralità

Si ottiene che:

$$K_a = \frac{[H^+] \left\{ [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} \right\}}{c - [H^+] + \frac{K_w}{[H^+]}}$$

Nel caso in cui c non sia troppo piccolo ($C_A \geq 10^{-2}M$) e l'acido non sia estremamente debole ($10^{-14} < K_a \leq 10^{-4}$), il termine $K_w/[H^+]$ può essere trascurato rispetto a $[H^+]$ e, se $[H^+]$ è molto minore di c , può essere trascurato rispetto a c



Otteniamo quindi:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_A} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{C_A \cdot K_a}$$

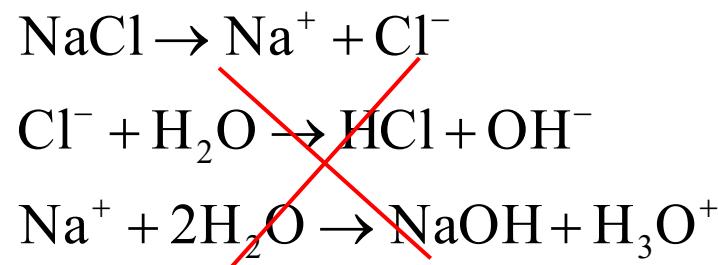
(errore percentuale $\leq 5\%$ nel caso in cui $c/K_a > 100$)

Altrimenti dovremmo risolvere l'equazione:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_A - [H^+]}$$
$$[H^+] = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a + 4C_A \cdot K_a}}{2}$$

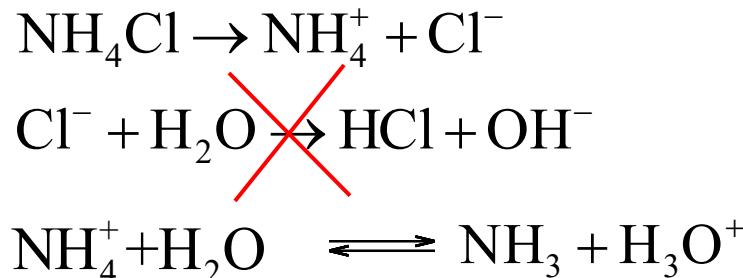
Quando si scioglie un sale nell'acqua si può ottenere una soluzione neutra, acida o basica a seconda della natura del sale. Anche nelle soluzioni di sali, infatti, si possono instaurare equilibri acido-base. Il pH della soluzione ottenuta dipende dalle proprietà acido-base degli ioni costituenti il sale.

Le soluzioni dei sali di acidi e basi forti hanno reazione neutra perché l'anione di una acido forte ed il catione di una base forte sono acidi e basi più deboli dell'acqua, non riescono a strappare o cedere un protone (non danno idrolisi).



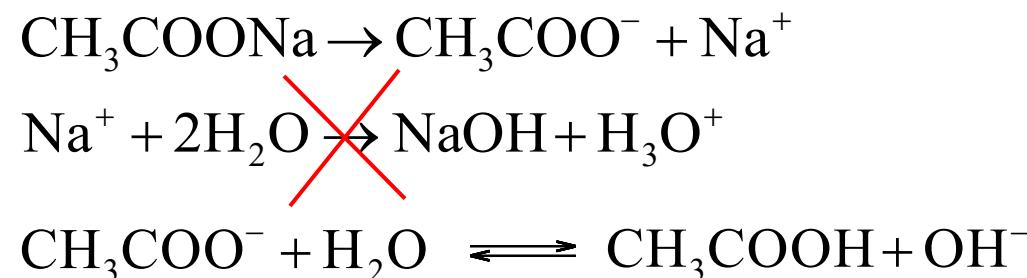
Le soluzioni dei sali di un acido forte ed una base debole hanno reazione acida perché il catione di una base debole si comporta da acido debole nei confronti dell'acqua, cede un protone.

Idrolisi acida

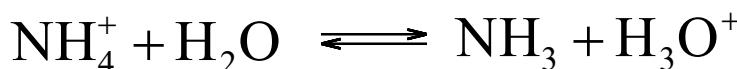
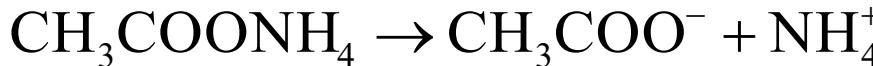


Le soluzioni dei sali di una base forte ed un acido debole hanno reazione basica perché l'anione di un acido debole si comporta da base debole nei confronti dell'acqua, strappa un protone.

Idrolisi basica



Le soluzioni dei sali di una base ed un acido debole possono avere reazione neutra, basica o acida perché l'anione di un acido debole ed il catione di una base debole si comportano da acido e base debole nei confronti dell'acqua, riescono a strappare e cedere un protone. Il pH della soluzione risultante dipenderà dalla forza relativa.



pH neutro

$$K_A = K_B$$

$$K_B^{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 5,7 \times 10^{-10}$$

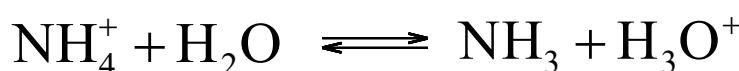
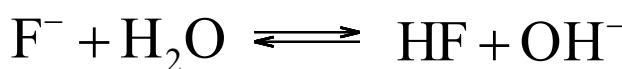
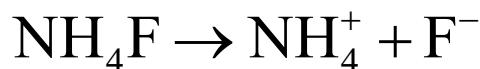
$$K_A^{\text{NH}_4^+} = 5,7 \times 10^{-10}$$

pH acido

$$K_A > K_B$$

$$K_B^{\text{F}^-} = 5,7 \times 10^{-11}$$

$$K_A^{\text{NH}_4^+} = 5,7 \times 10^{-10}$$



- **Calcolo del pH di una soluzione di un sale di acido debole – base forte:**
data la concentrazione C_s
definiamo costante di idrolisi:

$$K_i = \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]} \quad \square \quad K_i = \frac{[AH][OH^-][H^+]}{[A^-][H^+]} = \frac{K_w}{K_a} \quad K_i \quad K_a = K_w$$

$K_i = K_b$ della base coniugata!

$[AH] = [OH^-]$; se $K_i < 10^{-4}$ (ovvero $K_a > 10^{-10}$): $[A^-] = C_s - [OH^-] \approx C_s$

$$K_i = \frac{[OH^-]^2}{C_s} \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{\frac{C_s \cdot K_w}{K_a}}$$

- **Calcolo del pH di una soluzione di un sale di acido forte – base debole:**

data la concentrazione C_s

definiamo costante di idrolisi: $K_i = \frac{[BOH][H^+]}{[B^+]} \Rightarrow K_i = \frac{[BOH][H^+][OH^-]}{[B^+][OH^-]} = \frac{K_w}{K_b}$

$K_i = K_a$ dell'acido coniugato!

$$[BOH] = [H^+]; \text{ se } K_i < 10^{-4} \text{ (ovvero } K_b > 10^{-10}): [B^+] = C_s - [H^+] \approx C_s!$$

$$K_i = \frac{[H^+]^2}{C_s} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{\frac{C_s \cdot K_w}{K_b}}$$

- **Calcolo del pH di una soluzione di un sale di acido e base debole:**

se il sale non è troppo concentrato né troppo diluito la base e l'acido prodotti nell'idrolisi sono all'incirca uguali e possono essere trascurate

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