



REAZIONI COMPLETE E ... REAZIONI ALL'EQUILIBRIO

Cosa sono e come si identificano....

REAZIONE COMPLETA

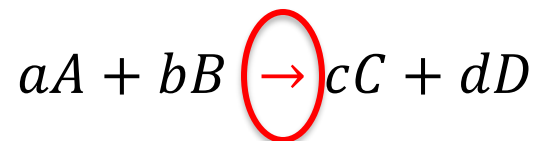


REAZIONE ALL'EQUILIBRIO

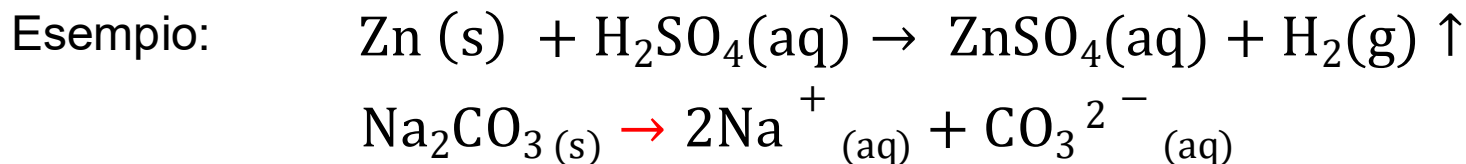


REAZIONI COMPLETE E REAZIONI ALL'EQUILIBRIO

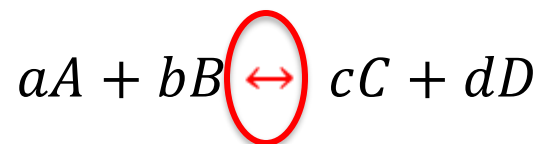
reazione completa
(irreversibile)



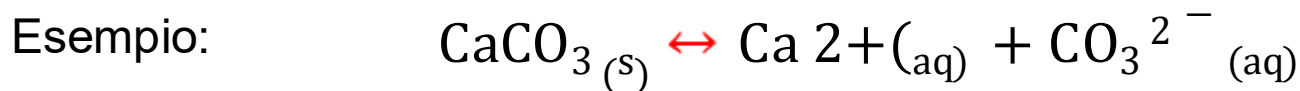
I reagenti si trasformano completamente nei prodotti. Al termine della reazione non vi è più traccia dei reagenti A e B.



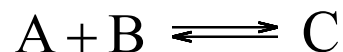
reazione all'equilibrio
(reversibile)



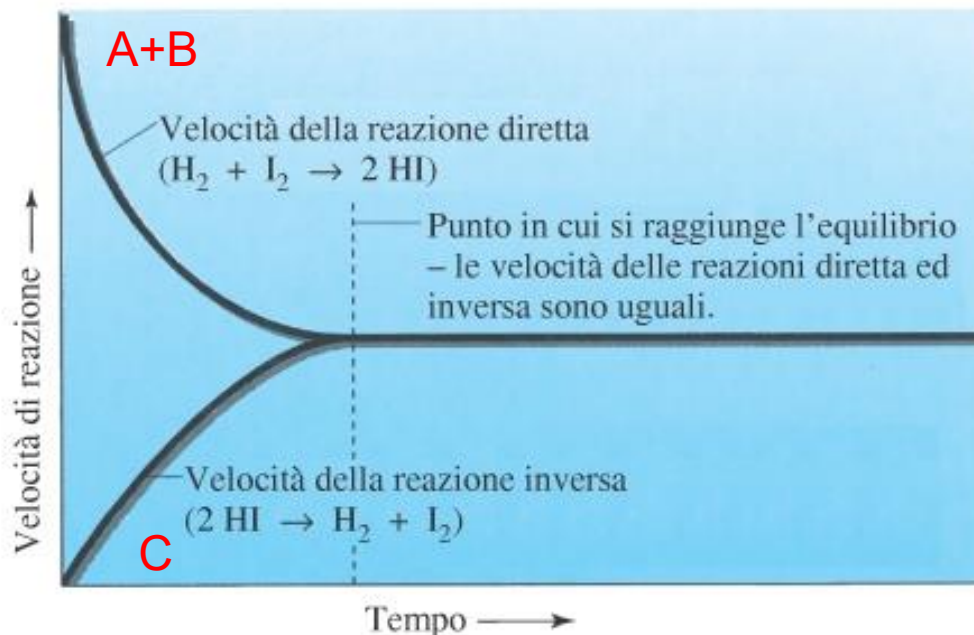
Man mano che i prodotti si formano reagiscono nuovamente fra loro per rigenerare i reagenti. C e D reagiscono per dare A e B.



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

concentrazione di

Man mano che diminuiscono le concentrazioni di A e B diminuisce v_{dir} .
Man mano che aumenta la concentrazione di C aumenta v_{inv} .

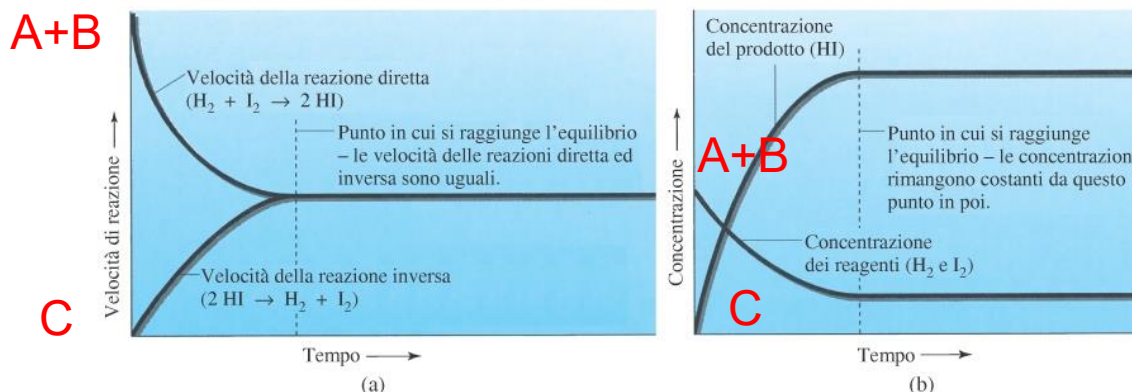
All'equilibrio:

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

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

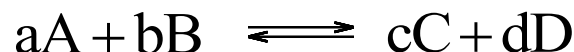
$$K_{\text{eq}} = \frac{k_{\text{dir}}}{k_{\text{inv}}} = \frac{[C]}{[A][B]}$$

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 $\text{H}_2\text{-I}_2\text{-HI}$. (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:



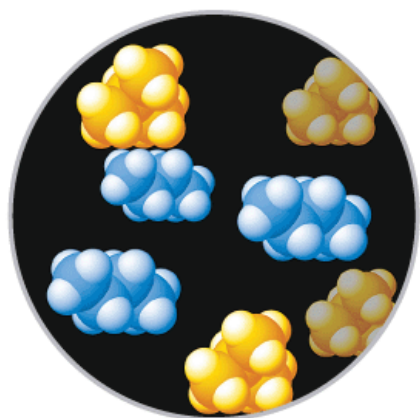
$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{C}]_{\text{eq}}^c [\text{D}]_{\text{eq}}^d}{[\text{A}]_{\text{eq}}^a [\text{B}]_{\text{eq}}^b}$$

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

Q è il **QUOZIENTE DI REAZIONE**

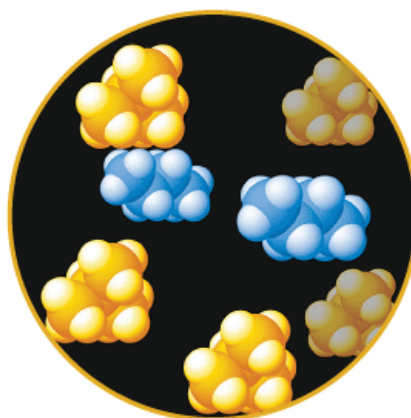
A seconda che Q sia maggiore o minore di K_{eq} la reazione raggiungerà l'equilibrio consumando i prodotti o i reagenti.

butano \square isobutano



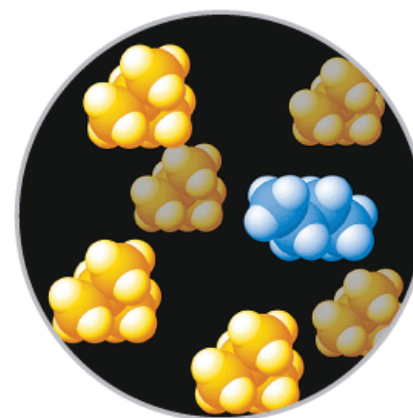
(a) **Non all'equilibrio. $Q < K$.**

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.

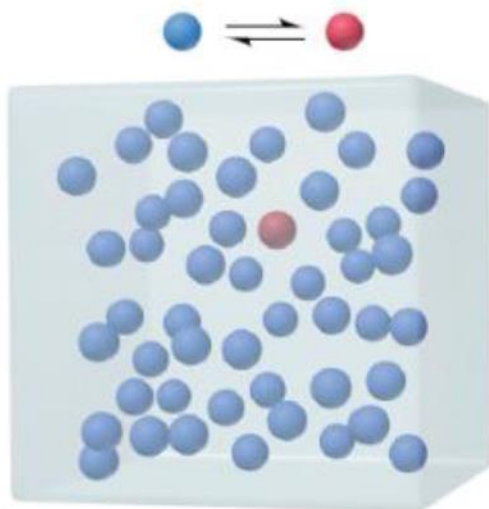


(c) **Non all'equilibrio. $Q > K$.**

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 $[\text{isobutano}/\text{butano}] = 2.5$ 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.

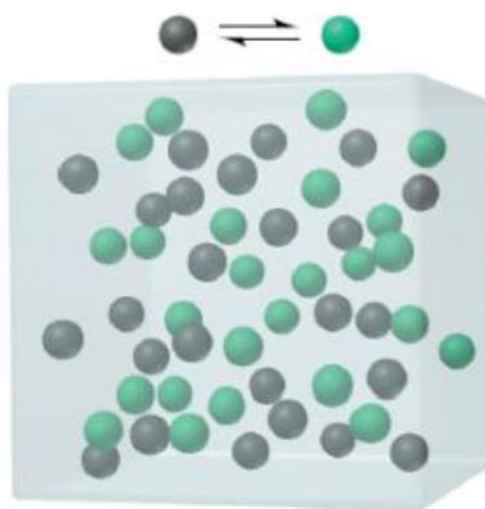
Dal valore di K_{eq} di una reazione si può prevedere se nella reazione è favorita la formazione dei prodotti o quella dei reagenti



$$K_{eq} \ll 1$$



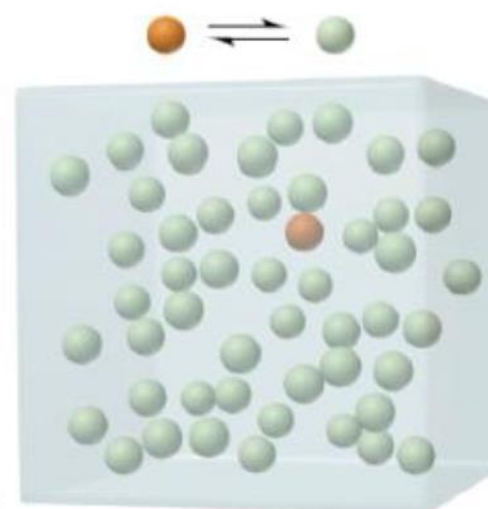
Reazione di tipo 1:
spostata verso i
reagenti



$$K_{eq} = 1$$



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.

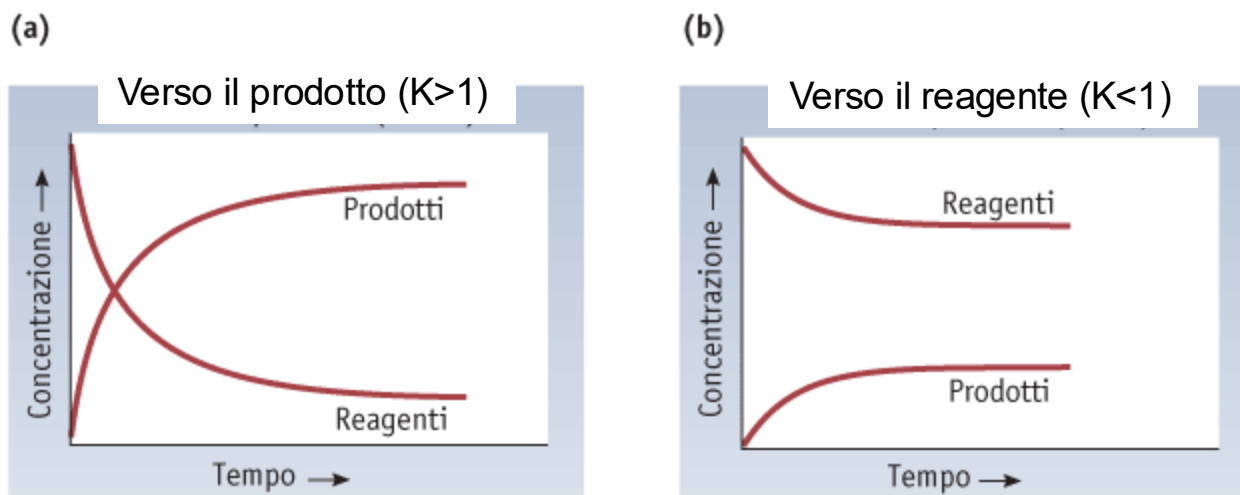


FIGURA 16.4 La differenza tra una reazione spostata preferenzialmente verso i prodotti o verso i reagenti. Nel caso (a) la concentrazione dei prodotti supera quella dei reagenti e la reazione è spostata verso i prodotti. Nel caso (b) la concentrazione dei reagenti supera quella dei prodotti e la reazione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

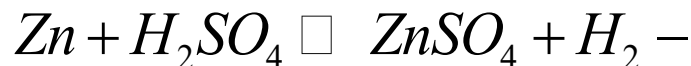
$\Delta G < 0$ trasformazione spontanea

$\Delta G = 0$ stato di equilibrio

$\Delta G > 0$ trasformazione non spontanea

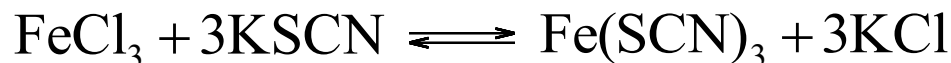
Una reazione completa è una reazione che procede fino alla scomparsa totale dei reagenti iniziali.

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:

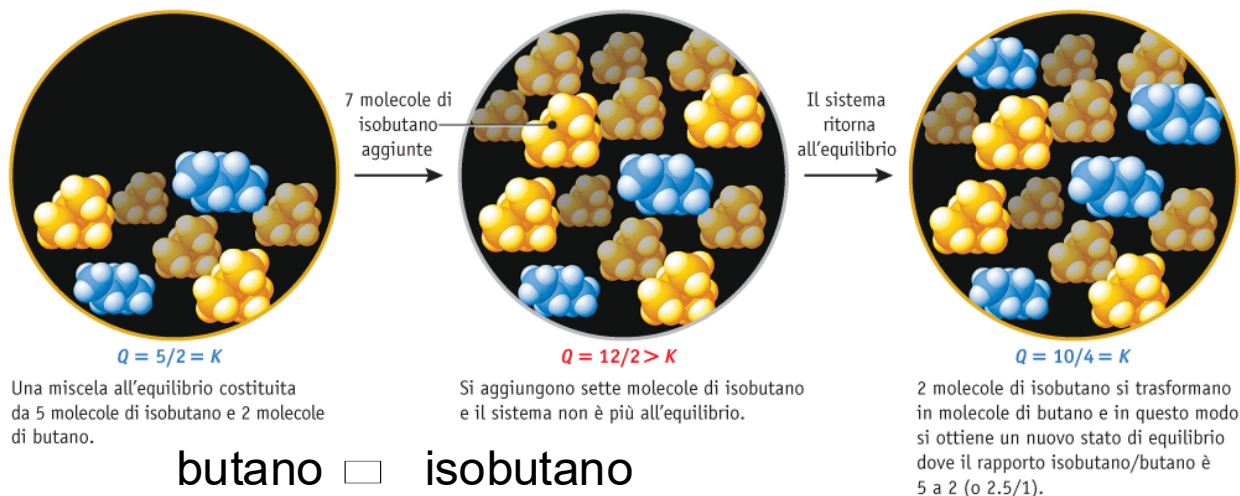


$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_3][\text{KCl}]^3}{[\text{FeCl}_3][\text{KSCN}]^3}$$

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.

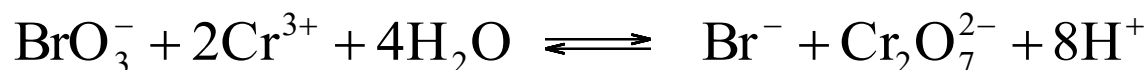


Normalmente l'eccesso di uno dei reagenti comporta lo spostamento dell'equilibrio verso destra (e viceversa!), ma lo spostamento verso destra può anche essere dovuto all'allontanamento di uno o più prodotti man mano che si formano.



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



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

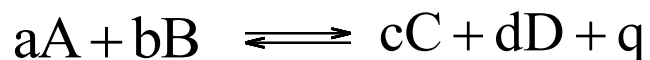
In un particolare stato di equilibrio si ha:

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

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

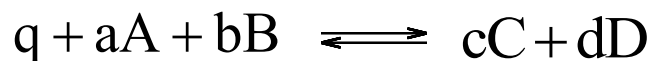
$$Q = \frac{(1,0)(0,20)(5,0)^8}{(0,043)(0,0030)^2} = 2 \times 10^{11} > K_{eq}$$

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

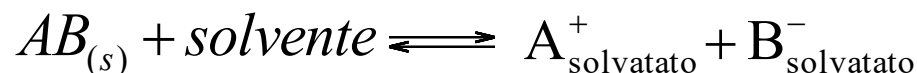


Reazione endotermica	
Perturbazione	Aumento temperatura
Effetto	→ spostamento destra
Perturbazione	Diminuzione temperatura
Effetto	← spostamento sinistra

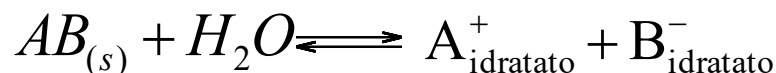
Gli **elettroliti** sono sostanze che si dissociano in ioni quando vengono disciolte in solventi ad alta costante dielettrica come H_2O .

(Non elettroliti: glucosio, etanolo...)

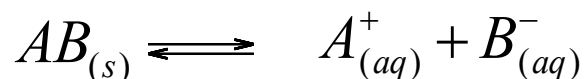
L'interazione dell'elettrolita con il solvente si rappresenta:



se il solvente è H_2O :



che per **semplicità** si scrive:

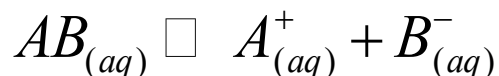


La forza di un elettrolita può essere misurata quantitativamente mediante il **grado di dissociazione α** , definito come il rapporto tra il numero di moli dissociate ed il numero iniziale di moli del soluto.

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

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

Per gli elettroliti forti:

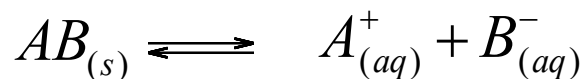


Elettroliti forti: sono completamente dissociati in soluzione

- ✓ 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..)

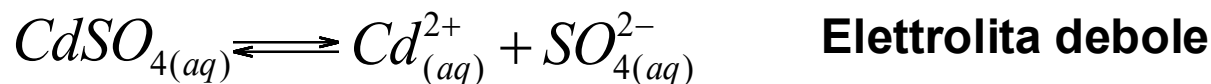
Elettroliti deboli: sono solo parzialmente dissociati in soluzione

- ✓ 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..)

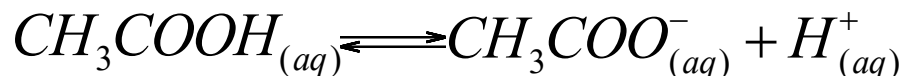
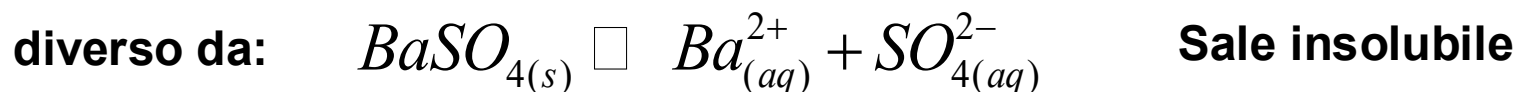


La scarsa solubilità di un sale non va confusa con il suo grado di dissociazione, in quanto anche sali pochissimo solubili come BaSO_4 possono essere completamente dissociati e quindi elettroliti forti (**la parte disciolta è totalmente dissociata**).

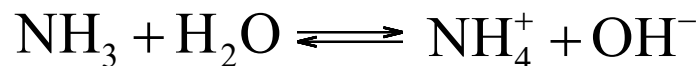
Quasi tutti i sali, disciolti in acqua, si comportano da elettroliti forti dissociandosi completamente. Fanno principalmente eccezione i sali di Zn, Cd, Hg e Pb.



$$K = \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CdSO}_4]} \quad K = \text{costante di dissociazione}$$



$$K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad K_A = \text{costante di dissociazione acida}$$

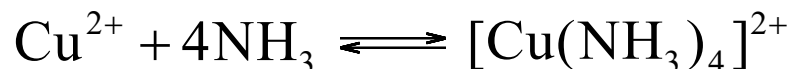


$$K_B = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$K_B = \text{costante di dissociazione basica}$$

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.

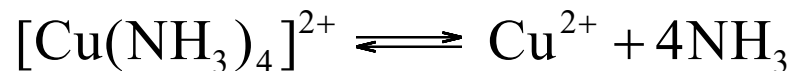
Per es. aggiungendo un eccesso di NH_3 ad una soluzione acquosa di un sale di rame le molecole di H_2O coordinate dallo ione Cu^{2+} vengono sostituite da molecole di NH_3 .



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

$$K = \text{costante di formazione o di stabilità}$$

Per l'equilibrio inverso:

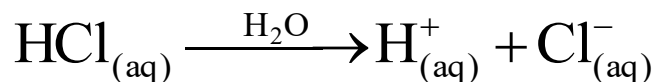


$$K_{\text{inst}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$$

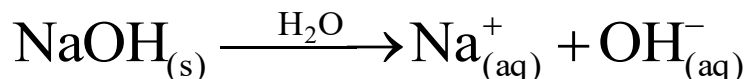
K_{inst} = costante di instabilità

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 disciolta in acqua



Base: sostanza capace di rilasciare uno ione idrossido (OH^{-}) se disciolta 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.

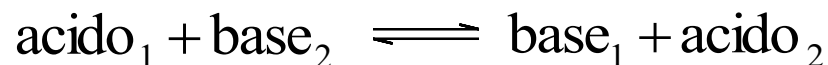


Analogamente ogni base produce un acido coniugato come risultato del suo accettare un protone.

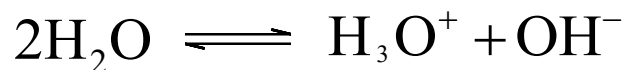


coppia coniugata

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



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



Modello di Lewis

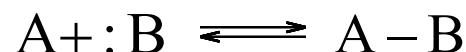
Questo modello definisce una sostanza acida o basica in funzione della sua capacità di accettare o donare un doppietto elettronico.

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

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

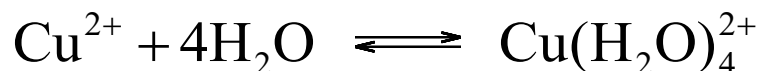
La definizione di base prevede la presenza di una coppia di elettroni disponibili, caratteristica già posseduta dalle basi secondo Brønsted-Lowry. La classe di acidi invece viene notevolmente espansa includendo anche CO_2 , BCl_3 e Cu^+ .

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.

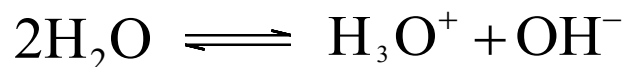


Gli acidi di Lewis sono specie caratterizzate dalla presenza di orbitali vuoti disponibili a formare un legame covalente.

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:



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



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:

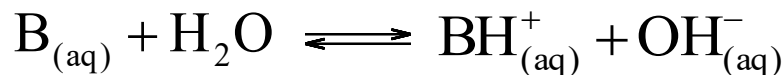
$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

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

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



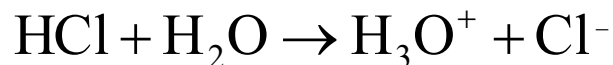
$$K_A = \frac{[\text{A}^{-}][\text{H}_3\text{O}^{+}]}{[\text{HA}]}$$



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

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

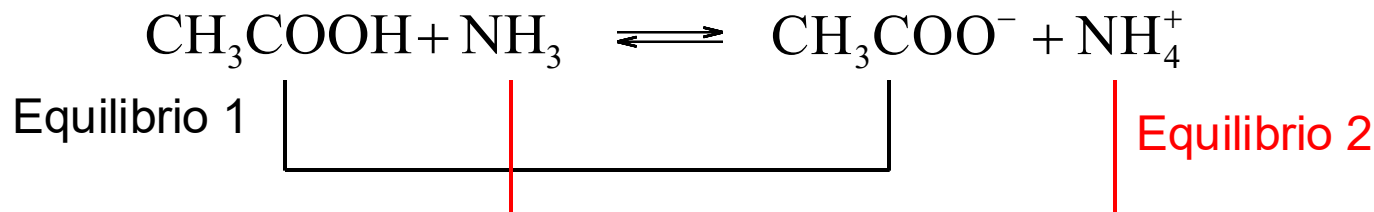
Gli acidi e le basi forti sciolte in acqua si dissociano completamente e di conseguenza all'equilibrio la quantità di acido o base indissociata è nulla (K_a o $K_b \gg 1$).



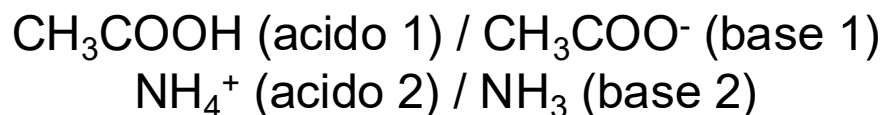
Acidi forti: HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄

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!



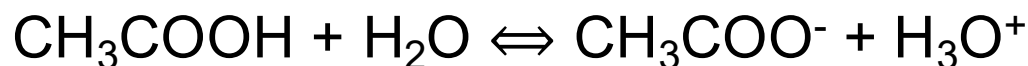
Una reazione acido-base procede nella direzione in cui l'acido e la base più forti formano l'acido e la base più deboli.

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.

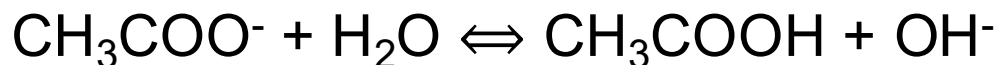
$$K_a \times K_b = K_w = 10^{-14}$$

Coppia coniugata:

CH_3COOH (acido 1) / CH_3COO^- (base 1)



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



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

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 :



ACIDI

forte	Acido Iodidrico	HI
	Acido Perclorico	HClO ₄
	Acido Bromidrico	HBr
	Acido Cloridrico	HCl
	Acido Solforico	H ₂ SO ₄
	Acido Clorico	HClO ₃
	Acido Nitrico	HNO ₃
	Ione Idronio	H ₃ O ⁺
	Ione Bisolfato	HSO ₄ ⁻
	Acido Fluoridrico	HF
	Acido Nitroso	HNO ₂
	Acido Acetico	CH ₃ COOH
	Acido carbonico	H ₂ CO ₃
	Acido Solfidrico	H ₂ S
	Ione Ammonio	NH ₄ ⁺
	Acido Cianidrico	HCN
	Ione Bicarbonato	HCO ₃ ⁻
	Acqua	H ₂ O
	Ammoniaca	NH ₃
	Idrogeno	H ₂
debole	Ione ossidrile	OH ⁻

BASI

Ione Ioduro	I ⁻	debole
Ione Perclorato	ClO ₄ ⁻	
Ione Bromuro	Br ⁻	
Ione Cloruro	Cl ⁻	
Ione Idrogenosolfato	HSO ₄ ⁻	
Ione Clorato	ClO ₃ ⁻	
Ione Nitrato	NO ₃ ⁻	
Acqua	H ₂ O	
Ione Solfato	SO ₄ ²⁻	
Ione Fluoruro	F ⁻	
Ione Nitrito	NO ₂ ⁻	
Ione Acetato	CH ₃ COO ⁻	
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**.

Periodic Table of the Elements

The periodic table is organized into groups (columns) and periods (rows). Elements are color-coded by category:

- Alkali Metal:** Group 1 (Hydrogen, Lithium, Sodium, Potassium, Rubidium, Cesium, Francium)
- Alkaline Earth:** Group 2 (Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Radium)
- Transition Metal:** Groups 3-10 (Scandium, Titanium, Vanadium, Chromium, Manganese, Iron, Cobalt, Nickel, Copper, Zinc, Gallium, Germanium, Arsenic, Selenium, Bromine, Krypton, etc.)
- Semimetal:** Groups 11-12 (Copper, Silver, Gold, Platinum, Iridium, Rhenium, Osmium, Iridium, Platinum, Gold, Silver, Copper, etc.)
- Nonmetal:** Groups 13-16 (Boron, Carbon, Nitrogen, Oxygen, Fluorine, Neon, Silicon, Phosphorus, Sulfur, Chlorine, Argon, etc.)
- Basic Metal:** Groups 17-18 (Aluminum, Silicon, Phosphorus, Sulfur, Chlorine, Argon, Potassium, Calcium, Scandium, Titanium, Vanadium, Chromium, Manganese, Iron, Cobalt, Nickel, Copper, Zinc, Gallium, Germanium, Arsenic, Selenium, Bromine, Krypton, etc.)
- Halogen:** Group 17 (Fluorine, Chlorine, Bromine, Iodine, Astatine)
- Noble Gas:** Group 18 (Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon, Radon)
- Lanthanide:** Lanthanum (La) to Lutetium (Lu)
- Actinide:** Actinium (Ac) to Lawrencium (Lr)

Each element cell contains its symbol, name, atomic number, and atomic weight.

© 2015 Todd Helmenstein
chemistry.about.com
subscribers.org

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.

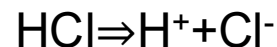
Lungo un gruppo l'acidità aumenta dall'alto verso il basso **all'aumentare della lunghezza del legame** tra il non metallo ed il protone acido.

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):

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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 **pH = -logC**
- Se $C \approx 10^{-7}$: bisogna risolvere equazione.
- Se $C = 0$; $[\text{H}^+]_{\text{tot.}} = 10^{-7}$; 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

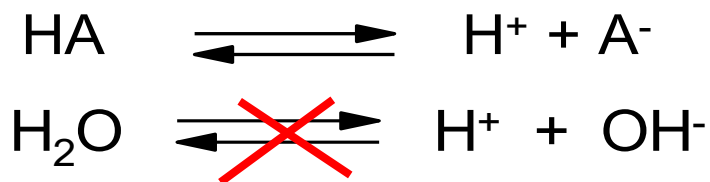
- **Coppie acido-base coniugate:**

NH_3 base: $pK_b \approx 5$;

NH_4^+ acido coniugato: $pK_a \approx 9$

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

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



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

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

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

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

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:

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

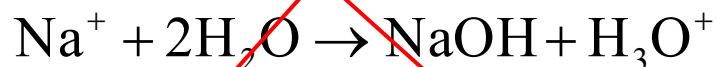
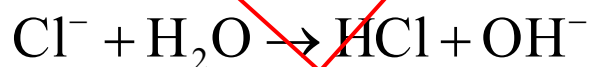
(errore percentuale $\leq 5\%$ nel caso in cui $c/K_a > 100$)

Altrimenti dovremmo risolvere l'equazione:

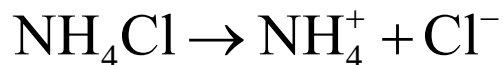
$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_A - [H^+]}$$
$$[H^+] = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a + 4C_A \cdot K_a}}{2}$$

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.

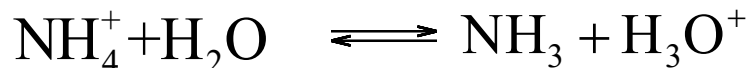
Le soluzioni dei sali di acidi e basi forti hanno reazione neutra perché l'anione di un acido forte ed il catione di una base forte sono acidi e basi più deboli dell'acqua, non riescono a strappare o cedere un protone (non danno idrolisi).



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.



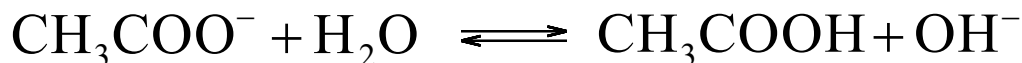
Idrolisi acida



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.



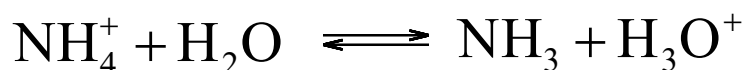
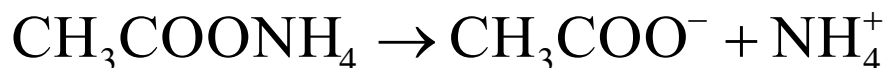
Idrolisi basica



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

$$K_A = K_B$$

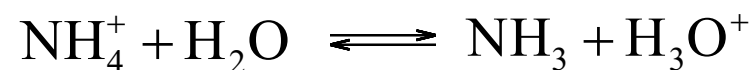
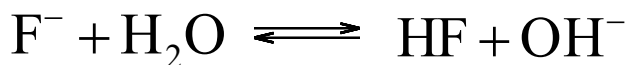
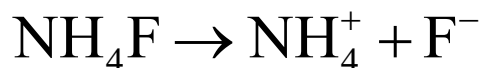


$$K_B^{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 5,7 \times 10^{-10}$$

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

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:

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

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

$K_i = K_a$ dell'acido coniugato!

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

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

- **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

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