

Lezione 1

Il ruolo dei diversi equilibri chimici nell'analisi farmaceutica: richiami generali.

Richiami di Chimica Generale, Inorganica e Analitica utili all'analisi di farmaci.

Per una generica reazione: $A + B \rightleftharpoons C$

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 avvengono con due velocità proporzionali alla concentrazione di tutte le specie reagenti:

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

$$v_{\text{inv}} = k_{\text{inv}} [C]$$

Man mano che diminuiscono le concentrazioni di A e B diminuisce v_{dir} .

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

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

$$v_{\text{inv}} = k_{\text{inv}} [C]$$

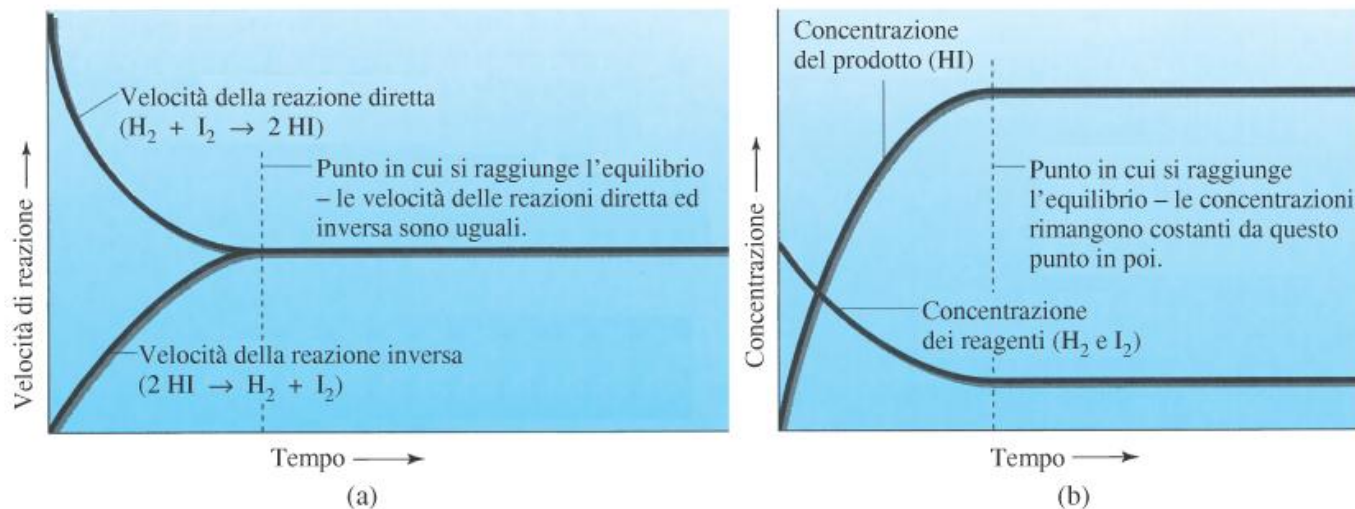
All'equilibrio:

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

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

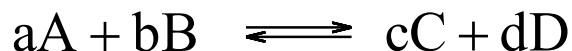
$$K_{\text{eq}} = \frac{k_{\text{dir}}}{k_{\text{inv}}} = \frac{[C]}{[A][B]}$$

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:

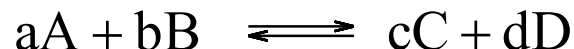


$$K_{\text{eq}} = \frac{[C]_{\text{eq}}^c [D]_{\text{eq}}^d}{[A]_{\text{eq}}^a [B]_{\text{eq}}^b}$$

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

Q è il **QUOZIENTE DI REAZIONE**

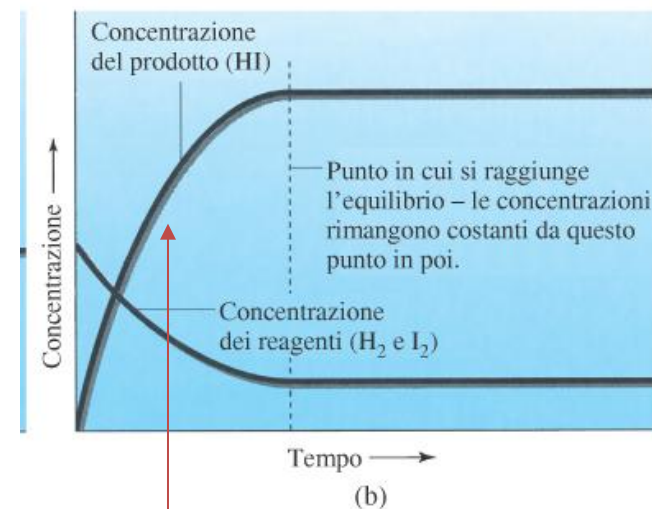
Per una generica reazione:



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

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

Q è il **QUOZIENTE DI REAZIONE**



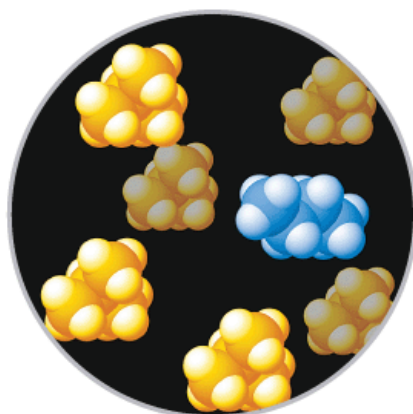
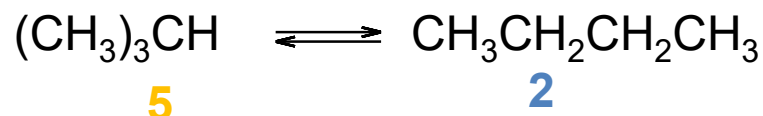
$$Q = \frac{[prodotti]}{[reagenti]} \text{ in un momento } x \text{ della reazione.}$$

$$Q < K_{eq}$$

La reazione tenderà all' l'equilibrio
procedendo verso destra, cioè
consumando reagenti

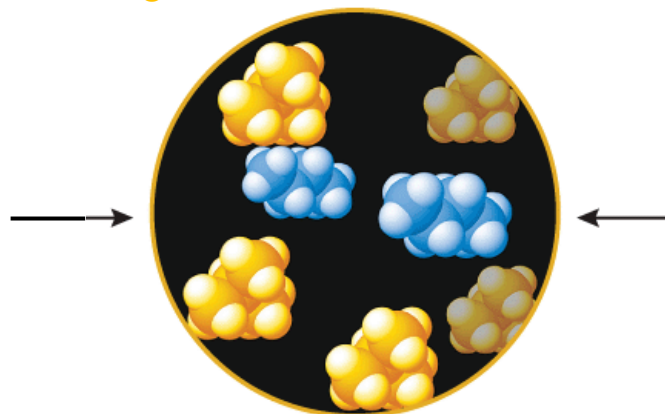
A seconda che Q sia maggiore o minore di K_{eq} la reazione raggiungerà l'equilibrio consumando i prodotti o i reagenti.

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.



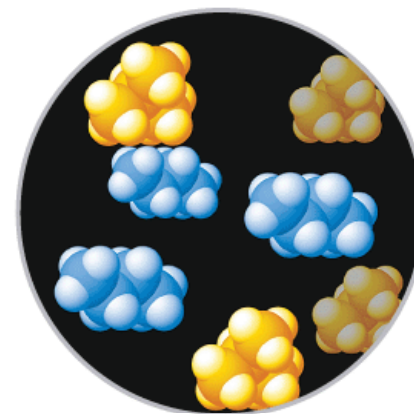
(a) Non all'equilibrio. $Q < K$.

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.



(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.



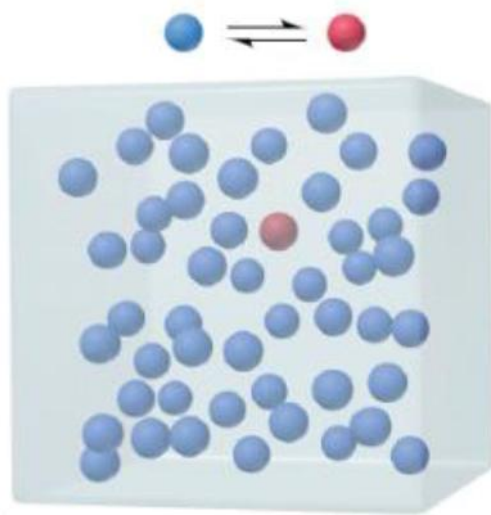
(c) Non all'equilibrio. $Q > K$.

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

$Q < K_{eq}$:
sistema consuma i reagenti

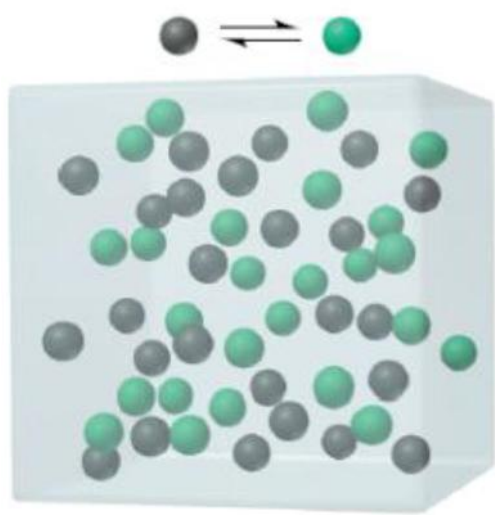
$Q > K_{eq}$:
sistema consuma i reagenti

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



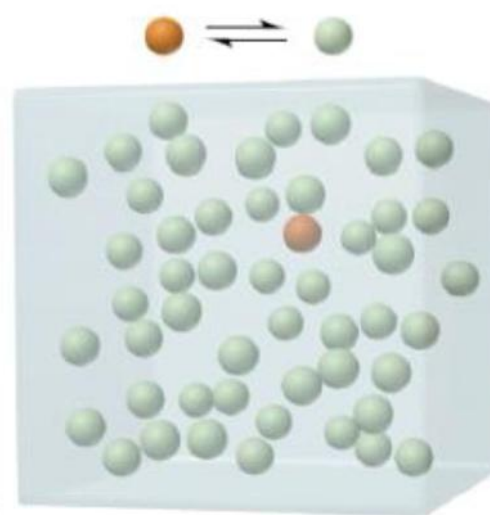
$$K_{eq} \ll 1$$

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.

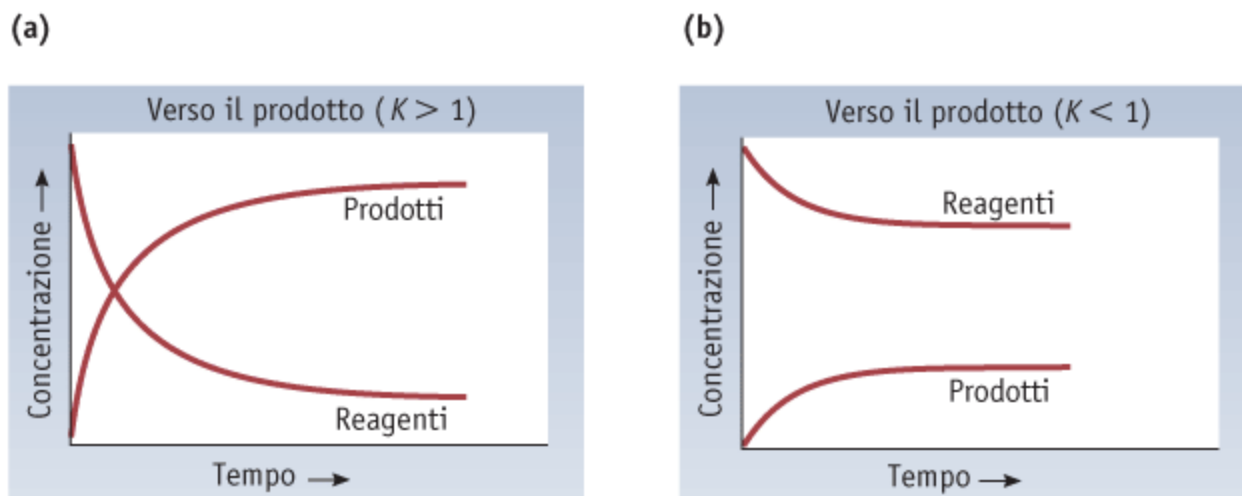


FIGURA 16.4 La differenza tra una reazione spostata preferenzialmente verso i prodotti o verso i reagenti. Nel caso (a) la concentrazione dei prodotti supera quella dei reagenti e la reazione è spostata verso i prodotti. Nel caso (b) la concentrazione dei reagenti supera quella dei prodotti e la reazione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

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

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.

Ogni reazione è accompagnata da emissione o assorbimento di una certa quantità di calore, 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.

DH 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. 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.

Per es.: nella fusione di un solido sopra il punto di fusione prevale l'aumento di entropia, quindi ad elevate temperature la fusione è spontanea. Al di sotto del punto di fusione prevale la diminuzione di entalpia, quindi è spontanea la solidificazione.

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

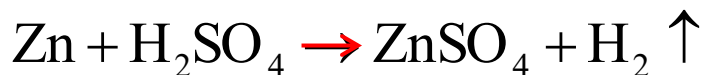
$\Delta G = 0$ stato di equilibrio

$\Delta G > 0$ trasformazione non spontanea

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

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

Esempi di reazioni complete:



Esempio di reazione reversibile:

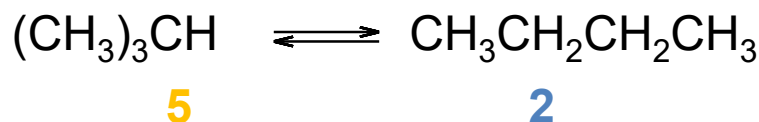
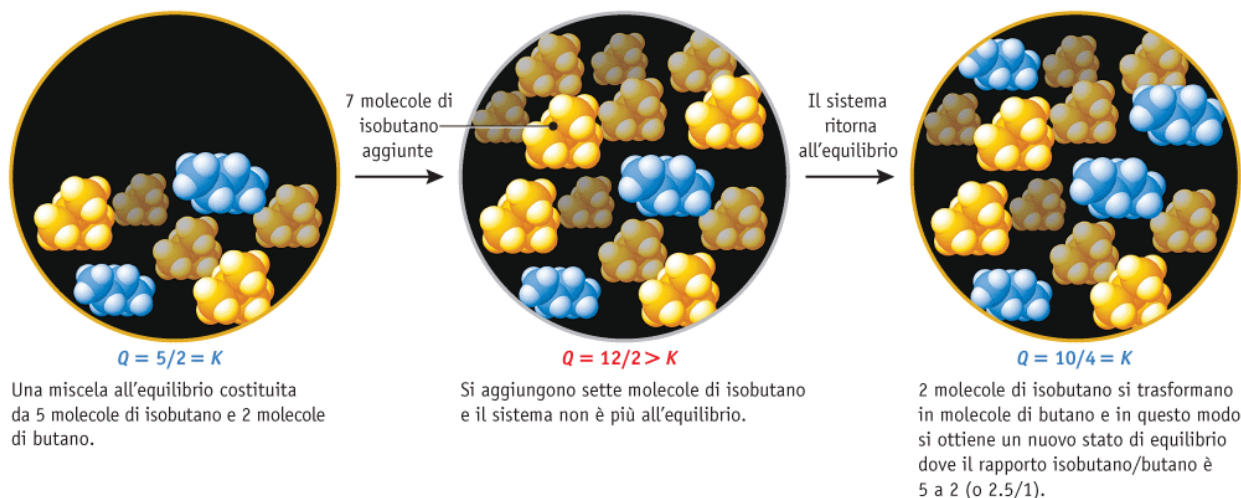


$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_3][\text{KCl}]^3}{[\text{FeCl}_3][\text{KSCN}]^3}$$

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: 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, 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.



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

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 $Q = K$.

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

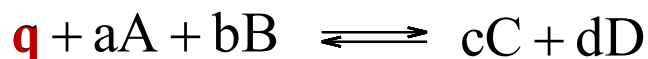
Reazioni esotermiche: reazioni accompagnate da svolgimento di calore



Reazione esotermica

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

Reazioni endotermiche: reazioni che assorbono calore

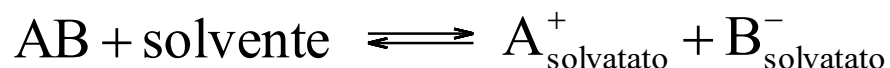


Reazione endotermica

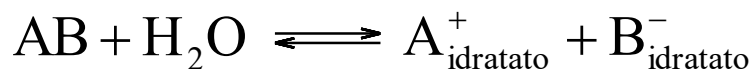
Perturbazione	Aumento temperatura
Effetto	→ spostamento destra
Perturbazione	Diminuzione temperatura
Effetto	← spostamento sinistra

Gli **elettroliti** sono sostanze che si dissociano in ioni quando vengono disciolte in solventi ad alta costante dielettrica come H₂O.

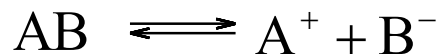
L'interazione dell'elettrolita con il solvente si rappresenta:



se il solvente è H₂O:



che per semplicità si scrive:

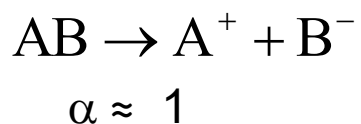


La forza di un elettrolita può essere misurata quantitativamente mediante il **grado di dissociazione** α , definito come il rapporto tra il numero di moli dissociate ed il numero iniziale di moli del soluto.

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

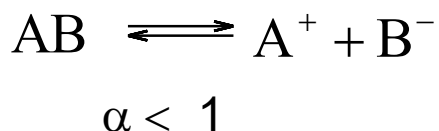
α può variare tra 0 (soluti non dissociati) e 1 (soluti completamente dissociati).

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..)

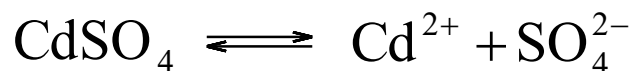
Elettroliti deboli: sono solo parzialmente dissociati in soluzione



- ✓ molti acidi inorganici (H₂CO₃, H₂S, H₂SO₃, etc..)
- ✓ quasi tutti gli acidi organici (CH₃COOH, etc..)
- ✓ basi deboli: NH₃, idrazina (H₂N-NH₂), ammine organiche

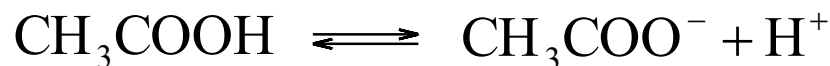
La scarsa solubilità di un sale non va confusa con il suo grado di dissociazione, in quanto anche sali pochissimo solubili come BaSO_4 possono essere fortemente dissociati.

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.



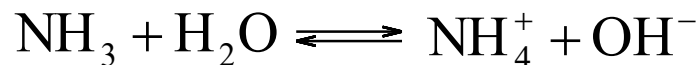
$$K = \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CdSO}_4]}$$

$K =$ costante di dissociazione



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

$K_A =$ costante di dissociazione acida

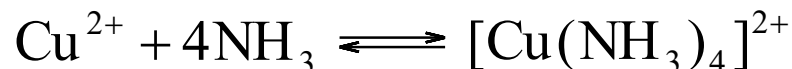


$$K_B = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

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

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.

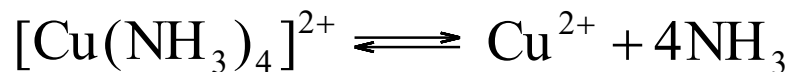
Per es. aggiungendo un eccesso di NH_3 ad una soluzione acquosa di un sale di rame le molecole di H_2O coordinate dallo ione Cu^{2+} vengono sostituite da molecole di NH_3 .



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

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

Per l'equilibrio inverso:



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

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

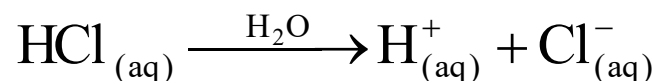
Lezione 2

Il ruolo dei diversi equilibri chimici nell'analisi farmaceutica: equilibri acido-base.

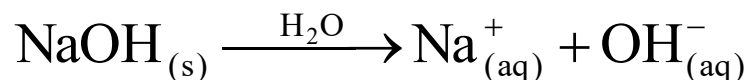
Richiami e applicazioni degli equilibri acido-base utili all'analisi di farmaci.

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.

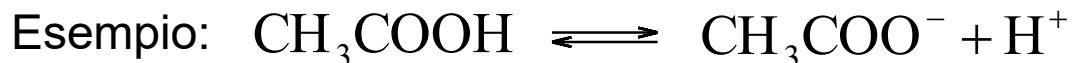
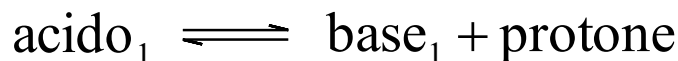
Modello di Brønsted e Lowry

Acido: è una sostanza capace di donare protoni.

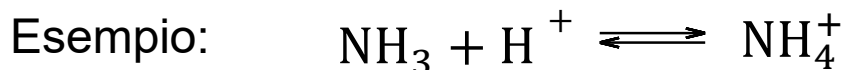
Base: è una sostanza capace di accettare protoni.

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.

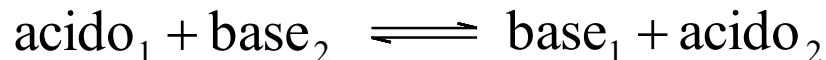
Secondo questa teoria l'entità prodotta quando un acido dona un protone è essa stessa un potenziale accettore di protoni, chiamato **base coniugata** dell'acido di partenza.



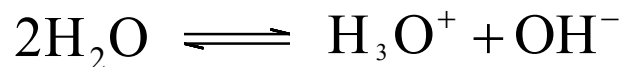
Analogamente ogni base produce un acido coniugato come risultato del suo accettare un protone.



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

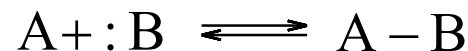
Questo modello definisce una sostanza acida o basica in funzione della sua capacità di accettare o donare un doppietto elettronico.

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

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

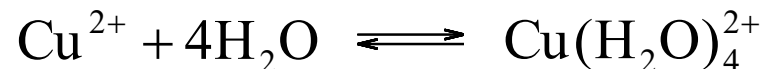
La definizione di base prevede la presenza di una coppia di elettroni disponibili, caratteristica già posseduta dalle basi secondo Brønsted-Lowry. La classe di acidi invece viene notevolmente espansa includendo anche CO_2 , BCl_3 e Cu^+ .

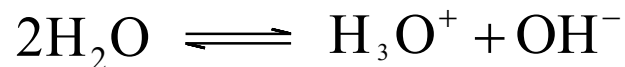
Una tipica reazione acido-base secondo Lewis coinvolge la formazione di un addotto con la formazione di un legame covalente tra la base e l'acido.



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:





$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad \Rightarrow \quad K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14}$$

K_w è detto prodotto ionico dell'acqua.



Equilibrio molto spostato a sinistra, l'acqua è un elettrolita molto debole.

All'equilibrio:

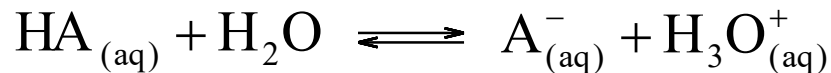
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1,00 \times 10^{-14}} = 1,00 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Quindi:

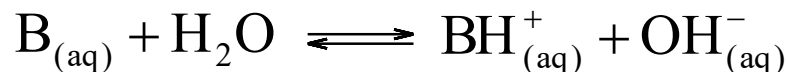
$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

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

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



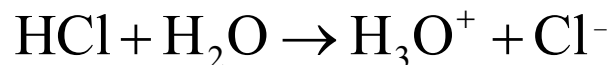
$$K_A = \frac{[\text{A}^{-}][\text{H}_3\text{O}^{+}]}{[\text{HA}]}$$



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

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 $K_b \gg 1$).



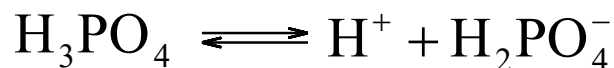
Acidi forti: HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄

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

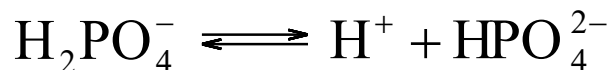
Gli acidi poliprotici contengono più atomi di idrogeno dissociabili; in soluzione acquosa danno luogo ad una dissociazione a stadi in cui la dissociazione del primo protone è indipendente da quella del secondo, e questa a sua volta è indipendente da quella del terzo, ...

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

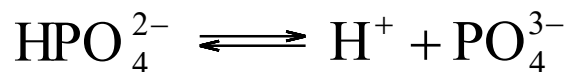
Per esempio per H_3PO_4 :



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



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



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

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.

PERIODO



Periodic Table of the Elements																								18 VIIIA 8A
																		13 IIIA 3A	14 IVA 4A	15 VA 5A	16 VIA 6A	17 VIIA 7A	2 He Helium 4.003	
																		5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180	
																		13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.065	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948	
																		31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.80	
																		49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.71	51 Sb Antimony 121.750	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.905	54 Xe Xenon 131.29	
																		81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine 209	86 Rn Radon 222.018	
																		113 Uut Ununtrium (288)	114 Fl Flerovium (289)	115 Uup Ununpentium (288)	116 Lv Livermorium (293)	117 Uus Ununseptium (294)	118 Uuo Ununoctium (294)	

GRUPPO



57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium 144.913	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.966	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.04	71 Lu Lutetium 174.967
89 Ac Actinium 227.028	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium 237.048	94 Pu Plutonium 244.064	95 Am Americium 243.061	96 Cm Curium 247.070	97 Bk Berkelium 247.070	98 Cf Californium 251.080	99 Es Einsteinium 252.083	100 Fm Fermium 257.083	101 Md Mendelevium 258.1	102 No Nobelium 259.101	103 Lr Lawrencium 260.101

Overview of Acidity Trends



hydride
 $\text{p}K_a$

C
($\text{H}_3\text{C}-\text{H}$)
48

N
($\text{H}_2\text{N}-\text{H}$)
38

O
($\text{HO}-\text{H}$)
15.7

F
($\text{F}-\text{H}$)
3.2

S
($\text{HS}-\text{H}$)
7.0

Cl
($\text{Cl}-\text{H}$)
-7

Se
($\text{HSe}-\text{H}$)
3.9

Br
($\text{Br}-\text{H}$)
-9

I
($\text{I}-\text{H}$)
-10

Acidity increases within a given row
(electronegativity effect)

Acidity increases within a given column
(bond strength effect)

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:



1) Stessa formula (es: HXO), diverso X: Poiché 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 ($\text{HClO} > \text{HBrO} > \text{HIO}$).

2) Stesso X ma **diverso numero di atomi di ossigeno** l'acidità aumenta **con l'aumentare del numero di atomi di ossigeno** ($\text{HClO}_4 > \text{HClO}_3 > \text{HClO}_2 > \text{HClO}$).

3) 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 ($\text{H}_3\text{BO}_3 < \text{HNO}_2 < \text{H}_2\text{SO}_4$)

Strongest Acid

X = non metallo

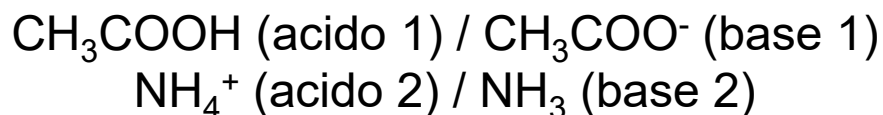
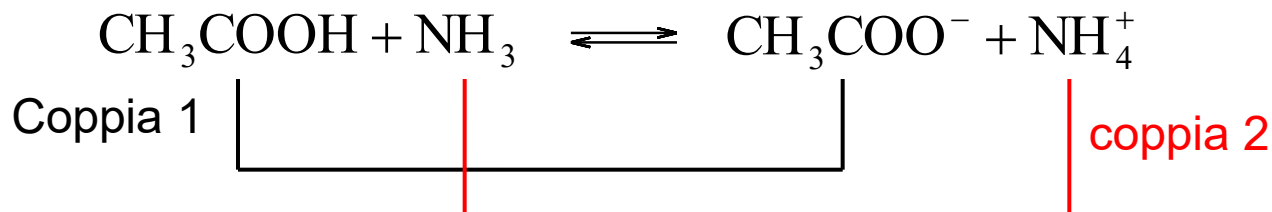
	HClO_4		
	HClO_3	H_2SO_4	HNO_3
	HClO_2	H_2SO_3	HNO_2
	HClO		

Weakest acid

More oxygens = stronger acid

More oxygens means more electrons are pulled away from the proton thereby weakening that bond.

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



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

Nell'esempio sopra: reazione spostata verso DESTRA

- CH_3COOH : $\text{pK}_a \approx 4,76 \rightarrow$ acido più forte
- NH_4^+ : $\text{pK}_a \approx 9,25 \rightarrow$ acido più debole
- coerentemente, NH_3 è una base più forte di CH_3COO^- .

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.

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

Esempio 1:

HCl forte $\rightarrow$ Cl^- base coniugata
debolissima

Esempio 2:



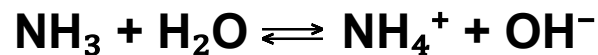
$\text{pK}_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6,35$ (acido debole)

Base coniugata HCO_3^- è più forte di Cl^-

$$\text{pK}_a + \text{pK}_b = 14$$

$$\rightarrow \text{pK}_b(\text{HCO}_3^-) = 14 - 6,35 = 7,65$$

Esempio 3:



$\text{pK}_b(\text{NH}_3) = 4,75$ (base debole)

Acido coniugato NH_4^+ . Più forte di H_2O .

$$\text{pK}_a + \text{pK}_b = 14$$

$$\rightarrow \text{pK}_a(\text{NH}_4^+) = 14 - 4,75 = 9,25$$

- **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):



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

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

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

Quanto spostiamo l'equilibrio di autoprotolisi dell'acqua con un acido forte?

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

$$(C + y) \cdot y = 10^{-14}$$

$$y^2 + Cy - 10^{-14} = 0$$

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

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

$$y = [\text{H}^+]_{\text{dall'acqua}} \text{ è } > \text{ o } < \text{ di } 10^{-7}?$$

Sarà inferiore, perché il sistema tende ad opporsi all'acido forte

→ Una volta trovato y (che dipende da C), possiamo ricavare $[\text{H}^+]_{\text{totale}}$

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

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

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

$$[H^+]_{\text{totale}} = C + y$$

Quando posso
trascurarlo?

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

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

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

$$pH = 14 - pOH$$

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:**

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

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

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

$$-\log(K_a \cdot K_b) = -\log 10^{-14}$$

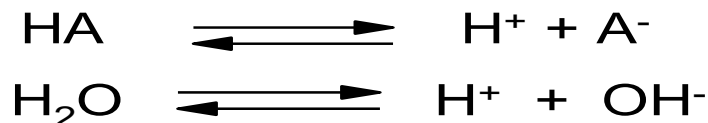
$$pK_a + pK_b = 14$$

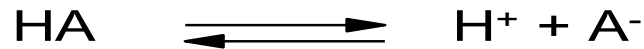
NH₃ base: $pK_b \approx 5$;

NH₄⁺ acido coniugato: $pK_a \approx 9$

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

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





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

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

1° Approssimazione: non tengo conto dell'autoprotolisi dell'acqua, posso farlo solo per acidi concentrati

2° Approssimazione: non tengo conto della frazione di HA che diventa A⁻: posso farlo solo per acidi deboli

- $[A^-] = [H^+]$;
- Acido non dissociato: $[HA] = C_A - [H^+]$;
- $K_a \leq 10^{-4}$ e $C_A \geq 10^{-2}M \Rightarrow [A^-] = [H^+]$;
 $[HA] \approx C_A$;
(errore percentuale $\leq 5\%$)

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_A - [H^+]}$$

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

Acido molto diluito

$$K_a > 10^{-4}; K_a \leq 10^{-4} \text{ e } C_A \leq 10K_a$$

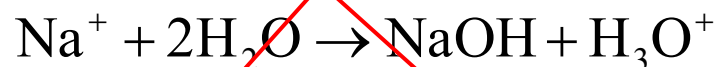
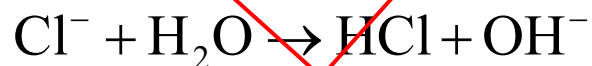
Acido debole ma K_a importante

Acido molto debole

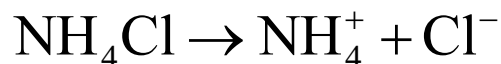
Se la soluzione di acido è molto diluita si deve tener conto dell'autoprotolisi dell'acqua

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.

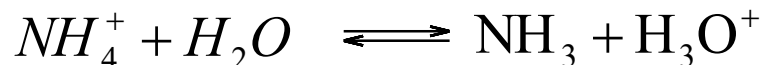
Le soluzioni dei sali di acidi e basi forti hanno reazione neutra perché l'anione di un acido forte ed il catione di una base forte sono acidi e basi più deboli dell'acqua, non riescono a strappare o cedere un protone.



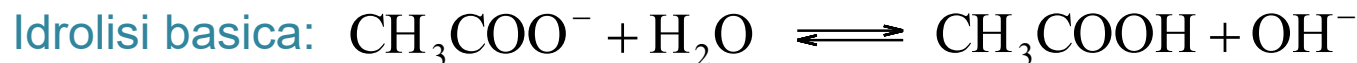
Le soluzioni dei sali di un acido forte ed una base debole hanno reazione acida perché il catione di una base debole si comporta da acido debole nei confronti dell'acqua, cede un protone.



Idrolisi acida:



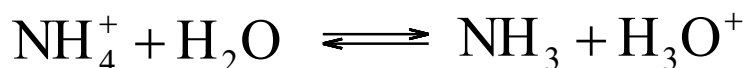
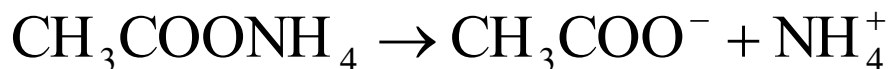
Le soluzioni dei sali di una base forte ed un acido debole hanno reazione basica perché l'anione di un acido debole si comporta da base debole nei confronti dell'acqua, strappa un protone.



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

$$K_A = K_B$$

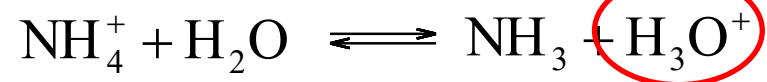
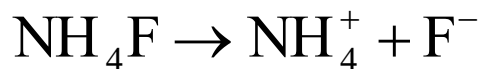


$$K_B^{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 5,7 \times 10^{-10}$$

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

pH acido

$$K_A > K_B$$



$$[K_a^{\text{HF}} = 1,7 \times 10^{-4}]$$

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

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

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

(es: CH_3COONa):

- data la concentrazione $\mathbf{C_s}$
definiamo costante di idrolisi:

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

Inseriamo $[\text{H}^+]$ a
numeratore e
denominatore



Poiché $K_a \cdot K_b = K_w$ $K_b = K_w / K_a$
 $K_i = K_b$ della base coniugata!

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

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

E poi:
 $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$
 $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$

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

Dissociazione: $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$

Idrolisi acida: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$

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

$K_i = K_a$ dell'acido coniugato!

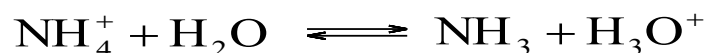
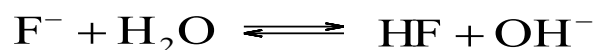
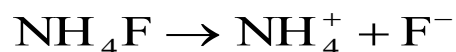
$[\text{BOH}] = [\text{H}^+]$; se $K_i < 10^{-4}$ (ovvero $K_b > 10^{-10}$): $[\text{B}^+] = C_s - [\text{H}^+] \approx C_s$!

$$K_i = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_s} \Rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{C_s \cdot K_w}{K_b}} \quad \longrightarrow \quad \begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{K_a \cdot C_s} \\ \text{E poi:} \\ \text{pH} &= -\log[\text{H}^+] \end{aligned}$$

- **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

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



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

$$K_A^{NH_4^+} = 5,7 \times 10^{-10}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_a^{NH_4^+} K_w}{K_b^{F^-}}} = \sqrt{\frac{5,7 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-14}}{5,7 \cdot 10^{-11}}} = \sqrt{10^{-3}} = 3,16 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(3,16 \times 10^{-7})$$

$$\text{pH} = 6,50$$