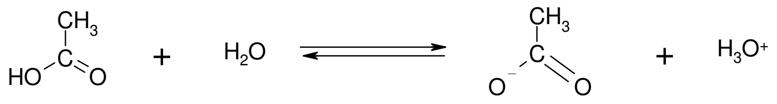
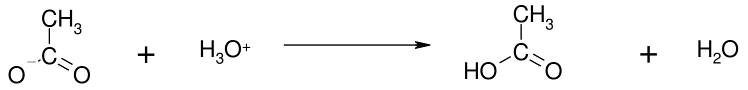
Proprietà degli Equilibri: reazioni inverse



$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$



$$K_a^{-1} = \frac{[HA]}{[H_3O^+][A^-]}$$

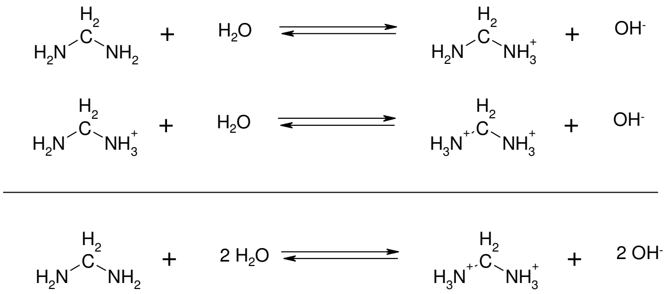
E quindi: $$K_{diretta} = \frac{1}{K_{inversa}}$$

Proprietà degli Equilibri: moltiplicare la reazione

$$2 \times CH_3COOH + 2 \times H_2O \leftrightarrow 2 \times H_3O^+ + 2 \times CH_3COO^-$$

E quindi: $$K_a = \frac{[H_3O^+]^2[A^-]^2}{[HA]^2} = K^2$$

Proprietà degli Equilibri: sommare reazioni



$$K_{b_1} = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]};\ K_{b_2} = \frac{[OH^-][BH_2^{2+}]}{[BH^+]}$$

E quindi sommare equilibri:

$$K_{totale} = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]} \times \frac{[OH^-][BH_2^{2+}]}{[BH^+]} = \frac{[OH^-]^2[BH_2^{2+}]}{[B]} = K_1 \times K_2$$

Proprietà degli Equilibri: acidi e basi coniugate

$$CH_3COOH + H_2O \leftrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

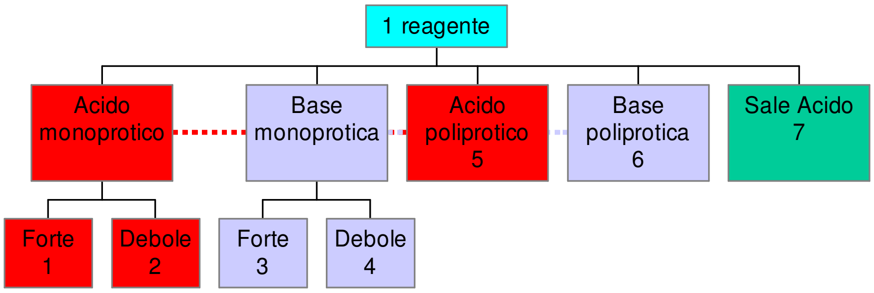
$$CH_3COO^- + H_2O \leftrightarrow CH_3COOH + OH^-$$

$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \times \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_W}{K_a}$$

$$K_b \times K_a = K_W$$

Acidi e basi sono coniugati: forza acida e basica sono inversamente proporzionali

Equilibri Acido Base: Approssimazione dell'Equilibrio Prevalente ($c_0 > 10^{-3}$M)



1 reagente

Acido monoprotico

Forte 1

Debole 2

Base monoprotica

Forte 3

Debole 4

Acido poliprotico 5

Base poliprotica 6

Sale Acido 7

Equilibri Acido Base: Approssimazione dell'Equilibrio Prevalente ($c_0 > 10^{-3}$M)

1. Acido forte: $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$

In: c_0 $[H_3O^+]_w$ 0

Eq. 0 $c_0 >> [H_3O^+]_w$ c_0

$[H_3O^+] = c_o$ e quindi $pH = -\log(c_o)$

Equilibri Acido Base: Approssimazione dell'Equilibrio Prevalente (c_0>10^{-3}M)

2. Acido debole: $CH_3COOH + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + CH_3COO^-$

In: c_0 $[H_3O^+]_w$ 0

Eq. $c_0-[A^-]$ $[H_3O^+]$ ≈ $[A^-]$

Dove $[A^-] = [CH_3COO^-]$ e quindi:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \approx \frac{[H_3O^+]^2}{c_0 - [H_3O^+]} \approx \frac{[H_3O^+]^2}{c_0} \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{c_0 K_a}$$

Equilibri Acido Base: Approssimazione dell'Equilibrio Prevalente (c_0>10^{-3}M)

3. Base forte: $NaOH \xrightarrow{H_2O} Na^+{}_{(aq)} + OH^-{}_{(aq)}$

In: c_0 $[OH^-]_w$ 0

Eq. 0 $c_0 >> [OH^-]_w$ c_0

$[OH^+] = c_o$, pOH = -log (c_0) e quindi

pH= 14 – pOH = 14 – (-log(c_0))

Equilibri Acido Base: Approssimazione dell'Equilibrio Prevalente (c_0>10^{-3}M)

4. Base debole: $NH_3 + H_2O \leftrightarrow OH^- + NH_4^+$

In:	c_0	$[OH^-]_w$	0
Eq.	c_0-$[NH_4^+]$	$[OH^-]$ ≈	$[NH_4^+]$

e quindi:

$$K_b = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]} \approx \frac{[OH^-]^2}{c_0 - [OH^-]} \approx \frac{[OH^-]^2}{c_0} \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{c_0 K_b}$$

Dove $[BH^+] = [NH_4^+]$ e $[B] = [NH_3]$ e quindi pH= 14- pOH

Equilibri Acido Base: Approssimazione dell'Equilibrio Prevalente (c_0>10^{-3}M)

5. Acido poliprotico:

$$H_3PO_4 + H_2O \leftrightarrow H_2PO_4^- + H_3O^+$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \leftrightarrow HPO_4^{2-} + H_3O^+$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \leftrightarrow PO_4^{3-} + H_3O^+$$

Osserviamo che:

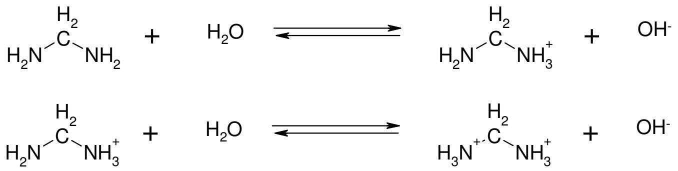
$$K_{a_1} = 7.6\times10^{-3}M >> K_{a_2} = 6.2\times10^{-8}M >> K_{a_3} = 2.1\times10^{-13}M$$

E pertanto l'equilibrio prevalente è la prima dissociazione: il sistema va quindi trattato come caso 1 o 2 a seconda di K_{a1}

Eccezione : H_2SO_4: tipicamente considero tutte due K_a grandi

Equilibri Acido Base: Approssimazione dell'Equilibrio Prevalente (c_0>10^{-3}M)

6. Base poliprotica:



Osserviamo che:

$$K_{b_1} >> K_{b_2}$$

E pertanto l'equilibrio prevalente è la prima dissociazione: pertanto il sistema va trattato come caso 3 o 4 a seconda di K_{a1}

Eccezione : Idrossidi: considero elettroliti forti

Equilibri Acido Base: Approssimazione dell'Equilibrio Prevalente (c_0>10^{-3}M)

5. Sale acido: $NaH_2PO_4 \xrightarrow{H_2O} Na^+{}_{(aq)} + H_2PO_4^-$

$$H_2PO_4^- + H_2O \xleftrightarrow{K_{a2}} HPO_4^{2-} + H_3O^+$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \xleftrightarrow{K_{b1}} H_3PO_4 + OH^-$$

Osserviamo che:

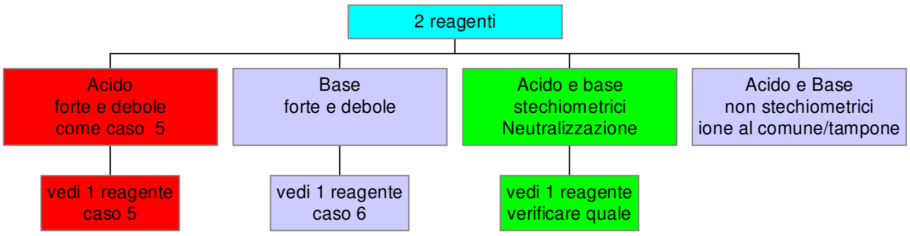
$$K_{a2} = 6.8\times10^{-8}M > K_{b_1} = K_w / K_{a_1} = 1\times10^{-14} / 7.6\times10^{-3}M$$

Tuttavia: $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$

E pertanto nessun equilibrio è prevalente:

Formula semplificata: $[H_3O^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}\,(oppure\ :[H_3O^+] = \sqrt{K_{a2}K_{a3}})$

Equilibri Acido Base: Approssimazione dell'Equilibrio Prevalente ($c_0 > 10^{-3}$M)



2 reagenti

- Acido forte e debole come caso 5
  - vedi 1 reagente caso 5
- Base forte e debole
  - vedi 1 reagente caso 6
- Acido e base stechiometrici Neutralizzazione
  - vedi 1 reagente verificare quale
- Acido e Base non stechiometrici ione al comune/tampone

Neutralizzazione: $$HA + B \longrightarrow A^- + BH^+$$

Esempio: $$CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$$

Equilibri Acido Base: Approssimazione dell'Equilibrio Prevalente ($c_0 > 10^{-3}$M):

Acido + Base non stechiometrici

1) neutralizzazione: $$CH_3COOH + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + H_2O$$

In: c_a c_b (diffetto) $[H_3O^+]_w$

Eq. $c_a - c_b = c_{a,0}$ 0 $c_b = c_{b,0}$

2) Soluzione con ione al comune (tampone): In ≈ Eq

$$CH_3COOH + H_2O \leftrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \approx \frac{[H_3O^+]c_{b,0}}{c_{a,0}} \approx \frac{[H_3O^+]n_{b,0}}{n_{a,0}}$$

Ricordare diluizione: $$M_2 = \frac{V_1 M_1}{V_2}$$

Equilibri Acido Base: Approssimazione dell'Equilibrio Prevalente ($c_0 > 10^{-3}$M):

Acido + Base non stechiometrici

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \approx \frac{[H_3O^+]c_{b,0}}{c_{a,0}} \approx \frac{[H_3O^+]n_{b,0}}{n_{a,0}}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{c_{b,0}}{c_{b,0}}$$