

9.3 Equilibri acido-base

Equilibri ionici in soluzione acquosa

L'acqua anche se purissima rivela una conducibilità elettrica molto piccola che indica la presenza di ioni. Infatti una ridottissima frazione di molecole è dissociata in ioni:



Questa equazione rappresenta la ionizzazione spontanea dell'acqua che è detta **autoionizzazione** o **autoprotolisi** dell'acqua. L'equilibrio è molto spostato a sinistra perché la dissociazione ionica riguarda un numero molto ridotto di molecole.

La **costante di equilibrio** della reazione di autoprotolisi dell'acqua è:

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

dove [X] indica la concentrazione espressa in moli litro⁻¹.

Le molecole di acqua non dissociate sono presenti in larghissimo eccesso e la concentrazione di acqua è praticamente **costante**, pari a:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000 \text{ (g l}^{-1}\text{)}}{18,08 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}} = 55,5 \text{ mol l}^{-1}$$

**Concentrazione
molare dell'acqua**

N.B. Si esprime la concentrazione di un liquido puro. 1 Kg di H₂O corrisponde a 1L.

A temperatura costante risulta costante anche il prodotto $K [H_2O]^2$ che viene indicato come K_W ed è definito prodotto ionico dell'acqua.

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

Il prodotto ionico dell'acqua varia con la temperatura e cresce all'aumentare della temperatura perché il processo di ionizzazione è **endotermico**; a **25 °C** è:

$$K_W = 1,00 \cdot 10^{-14}$$

Nell'acqua pura gli ioni H_3O^+ ed OH^- sono sempre presenti in numero uguale. A 25 °C risulta:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

In una qualunque soluzione acquosa gli ioni H_3O^+ sono i portatori del *carattere acido* e gli ioni OH^- del *carattere basico*.

L'acqua pura è chimicamente **neutra** perché le due specie hanno la stessa concentrazione.

$$[H_3O^+] = [OH^-] \text{ ossia } [H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \quad \text{la soluzione è NEUTRA}$$

Se: $[H_3O^+] > [OH^-]$ ossia se $[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ la soluzione è **ACIDA**

$$[H_3O^+] < [OH^-] \text{ ossia se } [H_3O^+] < 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ la soluzione è BASICA}$$

Il carattere acido, basico o neutro di una soluzione può essere precisato mediante il valore di $[H_3O^+]$.

Per comodità le concentrazioni vengono espresse in **scala logaritmica** introducendo una funzione della concentrazione degli ioni H_3O^+ chiamata **pH**, definita dalla relazione:

$$pH = - \text{Log}_{10} [H_3O^+]$$

Soluzione **acida**: $[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ e $pH < 7$

Soluzione **basica**: $[H_3O^+] < 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ e $pH > 7$

Soluzione **neutra**: $[H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ e $pH = 7$

Lo stesso tipo di funzione può essere usato anche per la concentrazione degli ioni OH^- :

$$pOH = - \text{Log}_{10} [OH^-]$$

Per il prodotto ionico dell'acqua si ha:

$$pK_W = - \text{Log}_{10} K_W = - (\text{Log}_{10} [H_3O^+] + \text{Log}_{10} [OH^-])$$

ossia $pK_W = pH + pOH$

Per una qualunque soluzione acquosa a 25°C risulta: **pH + pOH = 14**

2. Teoria di Brønsted-Lowry (1923)

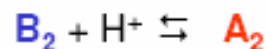
Una qualunque specie chimica che si comporta come **donatore di protoni** è un acido, mentre una qualunque specie chimica che si comporta come **accettore di protoni** è una base.

Questa definizione non è condizionata dalla natura del solvente.

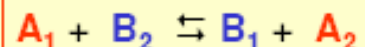
Un generico acido A_1 cedendo un protone secondo l'equilibrio:



si trasforma in B_1 , che prende il nome di base coniugata. Perché possa avvenire questo processo è necessaria la presenza di un'altra base B_2 che sia in grado di accettare il protone. Accettando il protone, la base B_2 si trasforma in A_2 , che prende il nome di acido coniugato, secondo lo schema:

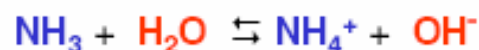
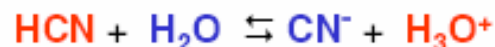


I due processi sono concomitanti:



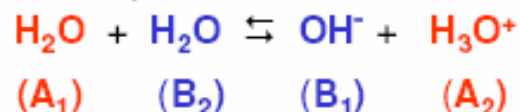
Questo processo, che avviene attraverso un trasferimento di protoni, è chiamato **reazione acido-base** o **protolisi**.

ESEMPIO:

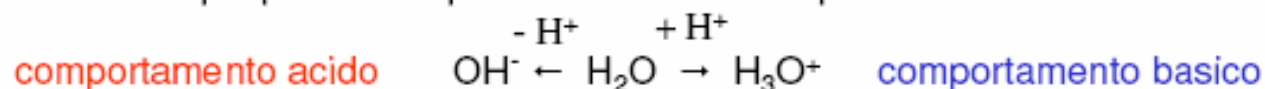


Quando il trasferimento di protoni avviene tra molecole della stessa specie la reazione è detta di **autoprotolisi**.

Per esempio, la reazione di autoprotolisi dell'acqua può essere considerata una reazione acido-base, in cui una molecola di acqua si comporta da acido ed una molecola da base:

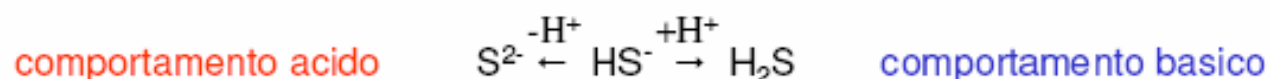
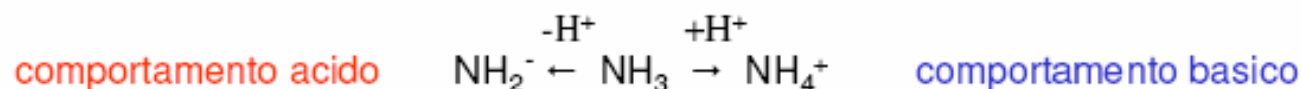


Infatti la molecola di acqua può sia acquistare sia cedere un protone:



In generale, questo comportamento è tipico delle specie chimiche in cui un atomo di idrogeno è legato ad un atomo molto elettronegativo recante una coppia di elettroni non condivisa. Questi composti, che possono comportarsi sia da acidi sia da basi, vengono detti **anfoteri** o **elettroliti anfoteri**.

ESEMPI:



I liquidi che non partecipano a processi di trasferimento di protoni (benzene, n-esano) sono definiti **aprotici**.

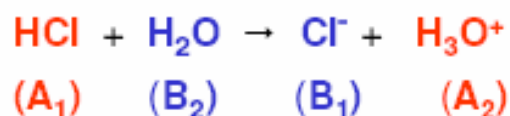
Forza degli acidi e delle basi

Si definisce **forza di un acido** la sua tendenza a cedere protoni e **forza di una base** la sua tendenza ad acquistare protoni. Non si può parlare di forza di un acido o di una base in senso assoluto, ma solo in riferimento ad un altro acido o ad un'altra base assunti come termini di confronto.

Considerando **soluzioni acquose** i termini di riferimento sono lo ione H_3O^+ per gli acidi e lo ione OH^- per le basi.

ACIDI e BASI FORTI

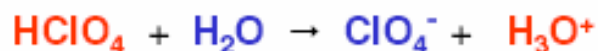
Sono **acidi più forti** dell'acido H_3O^+ gli acidi che cedono all'acqua il loro protone ionizzandosi in modo completo:



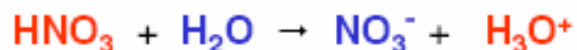
HCl ha maggiore tendenza di H_3O^+ a cedere protoni e, viceversa, H_2O ha maggiore tendenza di Cl^- ad acquistare protoni: l'equilibrio è completamente spostato verso destra. H_3O^+ e Cl^- sono acido e base più deboli di HCl e H_2O rispettivamente.

REGOLA GENERALE: *le reazioni di trasferimento di protoni tendono ad avvenire nel senso che porta alla formazione dell'acido e della base più deboli.*

ESEMPI:



H_3O^+ e ClO_4^- sono più deboli di HClO_4 e H_2O



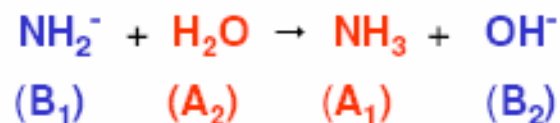
H_3O^+ e NO_3^- sono più deboli di HNO_3 e H_2O

Gli acidi più forti di H_3O^+ in acqua appaiono tutti della stessa forza, a causa dell'**effetto livellante dell'acqua**. Per stabilire una scala di forza per essi è necessario considerare solventi che siano basi più deboli dell'acqua.

La scala di acidità degli acidi forti più comuni è stata stabilita in CH_3COOH al 100% e risulta:



Analoghe considerazioni valgono per le **basi più forti** della base OH^- (NH_2^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, ecc.). Esse acquistano un protone dall'acqua e la reazione avviene in modo completo:

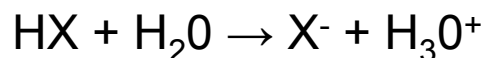


Effetto livellante del solvente: e' impossibile valutare quanto differisce la forza di due acidi quando entrambi sono completamente dissociati, perche' entrambi reagiscono al 100%. Per confrontare tra loro gli acidi forti occorre utilizzare un solvente meno "basico" dell'acqua come per esempio l'acido acetico. Anche l'acido acetico puo' accettare protoni, ma lo fa con maggiore difficolta' dell'acqua (tant'e' che si comporta da acido nei confronti di quest'ultima). Di conseguenza, in acido acetico gli acidi sono meno forti che in acqua, e quindi si dissociano in modo solo parziale.

- ✓ La forza di un acido e' definita dal valore della K_a , quella di una base dalla K_b .
- ✓ Per acidi (basi) forti non si puo' definire la K_a (K_b)
- ✓ L'aggettivo "forte" va usato come sinonimo di "dissociato al 100%"
- ✓ La forza di un acido (base) dipende dal solvente

Acidi e basi forti in acqua

Nella soluzione acquosa di un acido forte HX, non esiste la specie chimica HX indissociata, ma solo X^- (base coniugata) e lo ione H_3O^+ .



Analogamente, una base forte reagisce in modo completo con l'acqua trasformandosi nel proprio acido coniugato e generando lo ione OH^- , che diventa l'agente basico presente in soluzione. Quindi :

H_3O^+ e' l'acido piu' forte che puo' esistere in soluzione acquosa

OH^- e' la base piu' forte che puo' esistere in soluzione acquosa

Il pH di miscele di acidi forti (o basi forti)

Quando in una soluzione si mescolano piu' acidi, tutti forti, cioe' completamente dissociati, si deve considerare che H^+ proviene da diverse fonti, per cui la sua concentrazione e' data dalla somma di ciascun contributo.

Calcolare il pH di una soluzione contenente HNO_3 0.118 M e HCl 0.082 M

$$[H^+] = 0.118 + 0.082 = 0.200 \text{ M}$$

$$pH = -\log 0.200 = 0.7$$

Calcolare la concentrazione di H^+ e il pH di una soluzione ottenuta mescolando 100 ml di HCl 0.015 M con 200 ml di HNO_3 0.030 M nell'ipotesi che i volumi delle due soluzioni siano additivi.

Per prima cosa calcoliamo la quantita' di H^+ presente in ciascuna delle due soluzioni.

in 100 ml di HCl

$$100 \cdot 0.015 = 1.5 \text{ mmol } H^+$$

in 200 ml di HNO_3

$$200 \cdot 0.030 = 6.0 \text{ mmol } H^+$$

In secondo luogo calcoliamo la concentrazione molare, tenendo conto che il volume finale e' la somma dei volumi mescolati

$$1.5 + 6.0 = 7.5 \text{ mmol totali } H^+$$

$$[H^+] = 7.5 \text{ mmol} / 300 \text{ ml} = 0.025 \text{ mmol} \cdot \text{ml}^{-1}$$

$$pH = -\log 0.025 = 1.6$$

Calcolare il pH della soluzione ottenuta mescolando 400 ml di Ca(OH)_2 $2.75 \cdot 10^{-2}$ M con 600 ml di KOH $3.00 \cdot 10^{-3}$ M

Per prima cosa calcoliamo la quantità di OH^- presente in ciascuna delle due soluzioni.

in 400 ml di Ca(OH)_2

$$(400 \cdot 2.75 \cdot 10^{-2}) \cdot 2 = 22 \text{ mmol OH}^-$$

in 600 ml di KOH

$$600 \cdot 3.00 \cdot 10^{-3} = 1.8 \text{ mmol OH}^-$$

In secondo luogo calcoliamo la concentrazione molare, tenendo conto che il volume finale è la somma dei volumi mescolati

$$22 + 1.8 = 23.8 \text{ mmol totali OH}^-$$

$$[\text{OH}^-] = 23.8 \text{ mmol} / 1000 \text{ ml} = 0.0238 \text{ mmol} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{pOH} = -\log 0.0238 = 1.6$$

$$\text{pH} = 14 - 1.6 = 12.4$$

N.B. Dato che la dissociazione è completa, ogni Ca(OH)_2 genera due OH^- e di questo bisogna tener conto nel calcolo di $[\text{OH}^-]$

Il pH di miscele di acidi forti con basi forti

Dopo il mescolamento di una soluzione contenente l'acido con quella di una base, per calcolare il pH si deve innanzitutto determinare la quantità di acido o di base che rimane in eccesso dopo reazione di neutralizzazione.

Calcolare il pH di una soluzione ottenuta mescolando 30.0 ml di HCl 0.0125 M con 20.0 ml di NaOH 0.0150 M

$$30.0 \cdot 0.0125 = 0.375 \text{ mmol H}^+$$

$$20.0 \cdot 0.0150 = 0.300 \text{ mmol OH}^-$$

$$0.375 - 0.300 = 0.075 \text{ mmol H}^+ \text{ (in eccesso)}$$

La concentrazione molare è:

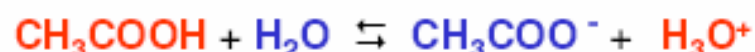
$$[\text{H}^+] = 0.075 \text{ mmol} / 50.0 \text{ ml} = 0.00150 \text{ mmol} \cdot \text{ml}^{-1}$$

Il valore di pH è:

$$\text{pH} = -\log 0.00150 = 2.8$$

ACIDI e BASI DEBOLI

Gli **acidi più deboli** di H_3O^+ si ionizzano solo parzialmente in soluzione acquosa e danno origine ad un equilibrio la cui posizione è determinata dalla forza dell'acido rispetto a H_3O^+ .

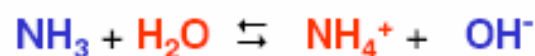


Questo equilibrio è molto spostato verso sinistra. La costante di equilibrio, chiamata **costante di ionizzazione** o **di dissociazione acida**, presenta valori molto piccoli:

$$K_{a(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

a 25°C

Analogamente, le basi più deboli di OH^- danno luogo a reazioni di equilibrio:



La costante di equilibrio è detta **costante di ionizzazione** o **di dissociazione basica**:

$$K_{b(\text{NH}_3)} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,79 \cdot 10^{-5}$$

a 25°C

Per una coppia acido-base coniugata si ha:

$$K_a \cdot K_b = K_W$$

Esempio: **HCN-CN⁻** coppia acido-base coniugata

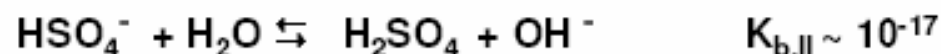
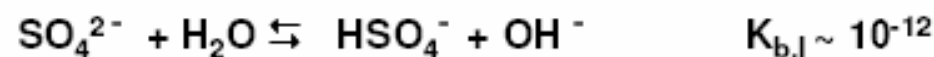
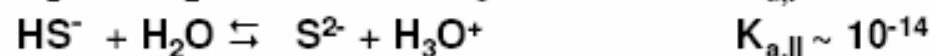
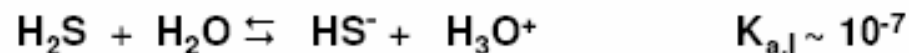


$$K_a \cdot K_b = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_W$$

ACIDI e BASI POLIPROTICI

Un acido è detto **monoprotico** se può liberare un solo protone e **poliprotico** se può liberare più di un protone (diprotico, triprotico, ecc.). Una base è detta **monoprotica** se può fissare un solo protone e **poliprotica** se può fissare più di un protone (diprotica, triprotica, ecc.).

ESEMPI:



REGOLA GENERALE: gli stadi successivi sono caratterizzati da costanti d'equilibrio via via decrescenti.

ACIDI DEBOLI



(1) Costante di dissociazione acida

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

[A⁻] = Base coniugata

[HA] = Concentrazione dell'acido rimasto indissociato all'equilibrio

Siamo in soluzione acquosa:

(2) Prodotto ionico dell'acqua

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

Entrambi gli equilibri devono essere soddisfatti. Ho 4 incognite e quindi devo ricavare 4 equazioni

(3) Bilancio di elettroneutralita'

La somma delle particelle cariche positivamente deve essere uguale a quella delle particelle cariche negativamente

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

(4) Bilancio di massa (prima della dissociazione). C_a = concentrazione iniziale dell'acido

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

Ricavo [HA] dalla (4) → [HA] = C_a - [A⁻]

Ricavo [OH⁻] dalla (2) → [OH⁻] = K_w/[H⁺]

Ricavo [A⁻] dalla (3) → [A⁻] = [H⁺] - [OH⁻]

Sostituisco nella (1)

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot \{ [H^+] - [OH^-] \}}{C_a - \{ [H^+] - [OH^-] \}}$$

Sviluppo sostituendo [OH⁻] = K_w/[H⁺]

$$[H^+]^3 + K_a [H^+]^2 - [H^+] \{ K_a C_a + K_w \} - K_a K_w = 0$$

A

Otengo un'equazione di 3° grado in [H⁺]

Se [H⁺]»[OH⁻] possiamo trascurare [OH⁻] rispetto a [H⁺]

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

B

Al denominatore compare un altro termine sottrattivo.

Se $C_a \gg [H^+]$ possiamo trascurare $[H^+]$

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

$$[H^+] = (K_a C_a)^{1/2}$$

C

N.B. BISOGNA SEMPRE CONOSCERE GLI ASSUNTI SEMPLIFICATIVI

La procedura di calcolo, di norma, si sviluppa come segue:

si suppone valida la condizione per cui si semplifica l'equazione

•si risolve l'equazione nella forma semplificata

•si confronta il valore di $[H^+]$ così ottenuto con C_a (ad esempio nel caso di acidi deboli) : se esso è inferiore al 5% di C_a la risposta è corretta, se invece è maggiore del 5% di C_a si risolve l'equazione completa, non semplificata

BASI DEBOLI



(1) Costante di dissociazione acida

$$K_b = \frac{[\text{B}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}$$

[A⁻] = Base coniugata

[HA] = Concentrazione dell'acido rimasto indissociato all'equilibrio

Siamo in soluzione acquosa:

(2) Prodotto ionico dell'acqua

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

Entrambi gli equilibri devono essere soddisfatti. Ho 4 incognite e quindi devo ricavare 4 equazioni

(3) Bilancio di elettroneutralita'

La somma delle particelle cariche positivamente deve essere uguale a quella delle particelle cariche negativamente

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

(4) Bilancio di massa (prima della dissociazione). C_a = concentrazione iniziale dell'acido

$$C_b = [\text{BOH}] + [\text{B}^+]$$

Ricavo [BOH] dalla (4) → $[BOH] = C_b - [B^+]$

Ricavo $[H^+]$ dalla (2) → $[H^+] = K_w/[OH^-]$

Ricavo $[B^+]$ dalla (3) $[B^+] = [OH^-] - [H^+]$

Sostituisco nella (1)

$$K_b = \frac{[OH^-] \cdot \{ [OH^-] - [H^+] \}}{C_b - \{ [OH^-] - [H^+] \}}$$

Sviluppo sostituendo $[OH^-] = K_w/[H^+]$

$$[OH^-]^3 + K_b [OH^-]^2 - [OH^-] \{ K_b C_b + K_w \} - K_b K_w = 0 \quad A$$

Otengo un'equazione di 3° grado in $[OH^-]$

Se $[H^+] \ll [OH^-]$ possiamo trascurare $[H^+]$ rispetto a $[OH^-]$

$$K_b = \frac{[OH^-] \cdot [OH^-]}{C_b - [OH^-]} = [OH^-]^2 + K_b [OH^-] - K_b C_b \quad B$$

Al denominatore compare un altro termine sottrattivo.

Se $C_b \gg [\text{OH}^-]$ possiamo trascurare $[\text{OH}^-]$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_b}$$

$$[\text{OH}^-] = (K_b C_b)^{1/2} \quad C$$

N.B. BISOGNA SEMPRE CONOSCERE GLI ASSUNTI SEMPLIFICATIVI

$$[H^+] = (K_a C_a)^{1/2}$$

ACIDO DEBOLE

$$[OH^-] = (K_b C_b)^{1/2}$$

BASE DEBOLE

Queste sono le equazioni generali che possono essere usate per ottenere il valore di una qualunque delle tre grandezze che vi entrano, noto il valore delle altre due. In altri termini e' possibile:

- calcolare $[H^+]$, e quindi il pH, di una soluzione di un acido (base) debole, in base alla sua K_a (K_b) e alla sua concentrazione;
- calcolare la K_a di un acido debole, conoscendo il pH di una soluzione di concentrazione data;
- calcolare la concentrazione di una soluzione di una acido (base) debole, conoscendo il pH di una soluzione e la sua K_a (K_b).

Dato un acido debole, indicato con HA, calcolare:

- a) la K_a dell'acido, sapendo che una sua soluzione 0.1 M presenta un pH di 3.50;
- b) il pH di una soluzione 0.50 M dell'acido HA;
- c) la concentrazione di una soluzione di HA avente pH = 3.00

a)
$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_a} \quad \longrightarrow \quad K_a = \frac{[10^{-3.50}]^2}{0.1} = \frac{10^{-7}}{0.1} = 10^{-6}$$

b)
$$[H^+] = \sqrt{0.50 \cdot 10^{-6}} = 7.07 \cdot 10^{-4} = 2.66 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{pH} = 3.1$$

c)
$$C_a = \frac{[H^+]^2}{K_a} \quad \longrightarrow \quad C_a = \frac{[10^{-3}]^2}{10^{-6}} = 1\text{M}$$

Calcolare il pH delle seguenti soluzioni di acido acetico ($K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$):

a) $2.0 \cdot 10^{-1} \text{ M}$

b) $1.0 \cdot 10^{-1} \text{ M}$

a) $[H^+] = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-5} \cdot 2.0 \cdot 10^{-1}} = 1.9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

$\text{pH} = 2.7$

Calcolare il 5% di C_a e verificare che $[H^+]$ sia inferiore a questo valore

$$5\% C_a = 10^{-2}$$

$$1.9 \cdot 10^{-3} < 10^{-2}$$

b) $[H^+] = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-5} \cdot 1.0 \cdot 10^{-1}} = 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

$\text{pH} = 2.9$

Calcolare il 5% di C_a e verificare che $[H^+]$ sia inferiore a questo valore

$$5\% C_a = 5 \cdot 10^{-3}$$

$$1.3 \cdot 10^{-3} < 5 \cdot 10^{-3}$$

Schema per la risoluzione dei problemi sugli equilibri acido – base

Scrivere le reazioni con le eventuali costanti di equilibrio

Scrivere il/i bilancio di massa

Scrivere il/i bilancio protonico (o il bilancio di carica)

Fare le eventuali approssimazioni

Verificare le approssimazioni

Trascurare una specie significa che la sua concentrazione è < 5% rispetto alla concentrazione di un'altra specie che appare nell'espressione considerata

È una scelta arbitraria, che non è legata ad alcun significato teorico, ci possono essere delle condizioni che portano a considerare trascurabile 1% o anche il 10%, quando non il 50%. Nel caso particolare, la scelta è legata al fatto che normalmente il pH si misura con una precisione di 0.02 unità, e questo corrisponde in una differenza della concentrazione di H⁺ del 5%:

$$\text{pH} - \text{pH}' = 0.02$$

$$\log[\text{H}^+]' - \log[\text{H}^+] = \log \frac{[\text{H}^+]'}{[\text{H}^+]} = 0.02 \quad \frac{[\text{H}^+]'}{[\text{H}^+]} = 1.05 \rightarrow 5\%$$

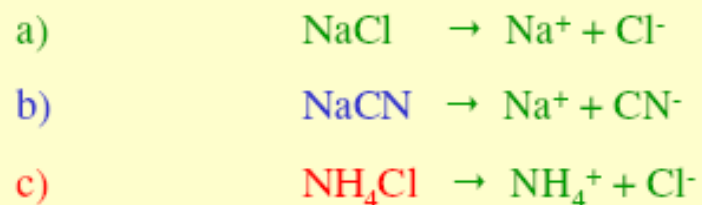
IDROLISI

L'idrolisi è una reazione di scambio protonico (reazione acido-base) che può avvenire quando un sale viene disciolto in acqua. L'acqua può reagire con gli anioni o i cationi che costituiscono il sale, nel caso in cui la reazione porti alla formazione di **acidi deboli** o **basi deboli**. Il pH finale varia in funzione delle caratteristiche del sale.

Esempi:

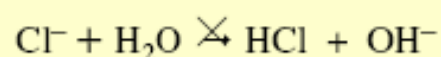
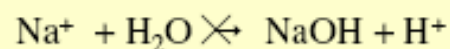
soluzione	sale	pH	
a)	NaCl	= 7	soluzione neutra
b)	NaCN	>7	soluzione basica
c)	NH ₄ Cl	<7	soluzione acida

In soluzione i sali si dissociano completamente:



IDROLISI: reazione fra un sale e H₂O che dà come formali prodotti l'acido e la base con i quali tale sale è stato preparato

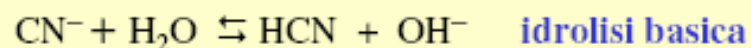
Soluzione a): le reazioni fra Na^+ e Cl^- e l'acqua porterebbero in teoria a:



ma sia NaOH sia HCl, essendo **base e acido forti**, sono completamente dissociati in acqua, per cui le due reazioni indicate non possono verificarsi.

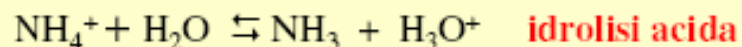
Per questo motivo il pH risulta neutro.

Soluzione b): Na^+ non reagisce con H_2O ; CN^- reagisce con H_2O fornendo l'acido debole HCN. Si forma il seguente equilibrio:



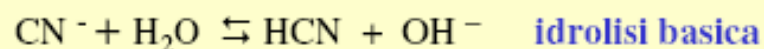
L'eccesso di ioni OH^- rende la soluzione basica: $\text{pH} > 7$.

Soluzione c): Cl^- non reagisce con H_2O ; NH_4^+ reagisce con H_2O fornendo la base debole NH_3 . Si forma il seguente equilibrio:

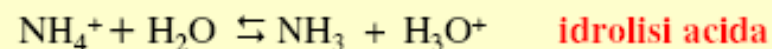


L'eccesso di ioni H_3O^+ rende la soluzione acida: $\text{pH} < 7$.

I valori delle costanti di equilibrio relative agli equilibri di idrolisi si calcolano immediatamente noti i valori dei corrispondenti K_a e K_b :



$$K_{i, \text{CN}^-} = K_w / K_{a, \text{HCN}}$$



$$K_{i, \text{NH}_4^+} = K_w / K_{b, \text{NH}_3}$$

Infatti:

$$K_i = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

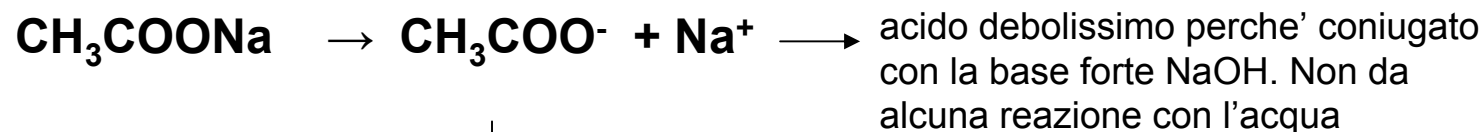
con

$$K_{a(\text{HCN})} = \frac{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]}$$

Sale di acido debole e base forte



Messo in soluzione si dissocia completamente in ioni



base coniugata dell'acido acetico,
base sufficientemente forte e
reagisce con H₂O



Il sale si idrolizza, cioe' riforma parzialmente l'acido debole e da' reazione basica. Il pH sara' basico per la liberazione di OH⁻

$$K'_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = K_i$$

$$K'_b [\text{H}_2\text{O}] = K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Siamo in acqua:

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

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

Sostituisco:

$$K_b = \frac{[CH_3COOH] \cdot K_w}{[CH_3COO^-][H^+]}$$

La dissociazione dell'acido acetico e':

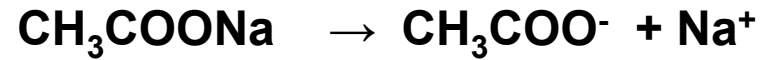


$$K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]}$$

Ne risulta che e' esattamente il reciproco. K_a e K_b sono in proporzionalita' inversa.

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

Passiamo ora ad un discorso quantitativo. Calcoliamo il pH di una soluzione di concentrazione iniziale nota di acetato di sodio



BILANCIO DI MASSA

$$C_s = \text{concentrazione iniziale del sale} = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

REAZIONE DI ELETTRONEUTRALITA'

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-]$$

$[\text{Na}^+]$ e' nota ed e' uguale a C_s perche' il sale e' totalmente dissociato

$$[\text{H}^+] + C_s = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_s - \{[\text{OH}^-] - [\text{H}^+]\}$$

Sostituisco nel bilancio di massa

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \cancel{C_s} - \cancel{C_s} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]$$

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

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-] \cdot \{[\text{OH}^-] - [\text{H}^+]\}}{C_s - \{[\text{OH}^-] - [\text{H}^+]\}}$$

Se la soluzione e' basica:

$$[\text{H}^+] < 5\% [\text{OH}^-]$$

e quindi $[\text{H}^+]$ puo' essere trascurato come termine sottrattivo

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_s - [\text{OH}^-]}$$

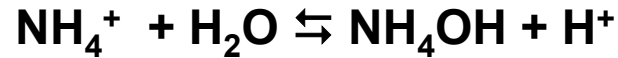
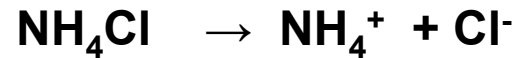
se $[\text{OH}^-]$ e' < del 5 % di C_s

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_s}$$

$$[\text{OH}^-] = (K_b \cdot C_s)^{1/2}$$

Un sale proveniente da un **acido debole** e da una **base forte** in soluzione acquosa si idrolizza cioe' riforma parzialmente l'acido debole e da' **reazione basica**

Consideriamo un sale costituito da un acido forte e da una base debole come il cloruro di ammonio



Il sale si idrolizza, cioè riforma parzialmente la base debole e dà reazione acida. Il pH sarà acido per la liberazione di H^+ .

BILANCIO DI MASSA

$$C_s = \text{concentrazione iniziale del sale} = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_4\text{OH}]$$

REAZIONE DI ELETTRONEUTRALITA'

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$$

$[\text{Cl}^-]$ è nota ed è uguale a C_s perché il sale è totalmente dissociato

$$[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] = C_s + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{NH}_4^+] = C_s - \{[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]\}$$

Sostituisco nel bilancio di massa

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = C_s - C_s + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$

$$K_a = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot \{[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]\}}{C_s - \{[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]\}}$$

Se la soluzione e' acida:

$$[\text{OH}^-] < 5\% [\text{H}^+]$$

e quindi $[\text{OH}^-]$ puo' essere trascurato come termine sottrattivo

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

se $[\text{H}^+]$ e' < del 5 % di C_s

$$K_b = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_s}$$

$$[\text{H}^+] = (K_b \cdot C_s)^{1/2}$$

Un sale proveniente da una **base debole** e da una **acido forte** in soluzione acquosa si idrolizza cioe' riforma parzialmente la base debole e da' **reazione acida**