

IDROLISI

La reazione con l'acqua dell'acido coniugato di una base debole, o quella della base coniugata di un acido debole, si chiama reazione di idrolisi.

L'idrolisi è una reazione acido-base che può avvenire quando un sale è solubilizzato in acqua.

Per effetto della reazione di idrolisi, anioni e cationi costituenti di molti sali conferiscono pH basico o acido alle loro soluzioni.

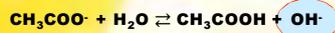
1

SALI DI ACIDI DEBOLI E BASI FORTI



Na^+ : non dà idrolisi, non influenza il pH della soluzione

CH_3COO^- è la base coniugata di un acido debole; può modificare il pH della soluzione perché reagisce con l'acqua



Lo ione acetato può fare aumentare il valore di $\text{pH} > 7$

2



$$K_{eq} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_{eq}[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \neq K_i$$

in H_2O avremo $[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+]$ e posso sostituire questa espressione nella equazione della K_i

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

$$K_i = \frac{K_w}{K_a}$$

3

K_i e K_a sono inversamente proporzionali

$$K_i = \frac{K_w}{K_a}$$

Quanto più un acido è debole (K_a piccola) e tanto più un suo sale con una base forte ha K_i grande.

Quanto più grande è K_i , tanto più l'idrolisi è spostata a destra, e tanto più il pH è basico.



Calcolo del pH di una soluzione di acetato di sodio di concentrazione iniziale nota



BILANCIO DI MASSA (il sale è completamente dissociato)

$$C_s = [Na^+] = [CH_3COO^-] + [CH_3COOH]$$

BILANCIO DI CARICA

$$[H^+] + [Na^+] = [CH_3COO^-] + [OH^-]$$

$$[H^+] + C_s = [CH_3COO^-] + [OH^-] + C_s$$

$$-[OH^-] - [H^+] = [CH_3COO^-]$$

Dall'equazione del bilancio di massa

$$[CH_3COOH] = C_s - [CH_3COO^-] = C_s - (-[H^+] - [OH^-])$$

5

$$K_i = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{[OH^-] \{ [OH^-] - [H^+] \}}{C_s - \{ [OH^-] - [H^+] \}}$$

I) Se la soluzione è basica allora $[OH^-] \gg [H^+]$

$[H^+]$ è trascurabile rispetto a $[OH^-]$ e K_i si riscrive così:

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

II) Se $C_s \gg [OH^-]$

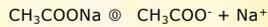
$$K_i = \frac{[OH^-]^2}{C_s} \Leftrightarrow K_i \cdot C_s = [OH^-]^2 \Leftrightarrow \sqrt{K_i \cdot C_s} = [OH^-]$$

6

Calcolo del pH di una soluzione di 0.05 moli di acetato di sodio in 0.25L di acqua (K_1 $5.6 \cdot 10^{-10}$). Fornire il risultato con 2 cifre significative

1. Concentrazione molare di CH_3COONa
 $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0.05 \text{ moli} / 0.25 \text{ L} = 0.2 \text{ M}$

2. Il sale è completamente dissociato in acqua:



Composizione iniziale: $C_s = [\text{Na}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.2 \text{ M}$

3. L'anione acetato è una base debole e reagisce con l'acqua $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$

Composizione all'equilibrio:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_s - x = 0.2 - x$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}] = x$$

La costante di equilibrio della reazione è:

$$K_1 = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{x^2}{C_s - x} = 5.6 \cdot 10^{-10}$$

Se $C_s \gg x$ $x^2 / (C_s - x) \approx x^2 / C_s = x^2 / 0.2 = 5.6 \cdot 10^{-10}$

$$x = (0.2 \cdot 5.6 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 1.058 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

L'approssimazione fatta vale? $x/C_s < 0.05$?

$$x/C_s = 1.058 \cdot 10^{-5} \text{ M} / 2 \cdot 10^{-1} \text{ M} = 5.29 \cdot 10^{-5} = 0.0000529. \text{ SI.}$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}] = 1.058 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log(1.058 \cdot 10^{-5}) = 4.975$$

$$\text{pH} = 14 - 4.975 = 9.02$$

Oppure

$$[\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 9.4 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(9.4 \cdot 10^{-10}) = 9.02$$

8

SALI DI ACIDI FORTI E BASI DEBOLI



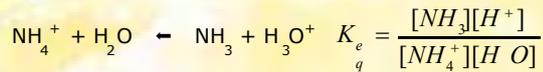
Cl^- : non dà idrolisi, non influenza il pH della soluzione

NH_4^+ : acido coniugato della base debole NH_3 , reagisce con l'acqua e dà una reazione di idrolisi che rende acida la soluzione



Lo ione ammonio può abbassare il pH < 7

9



$$K_{eq}[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = K_i$$

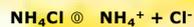
In H_2O si ha $[\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-]$

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

$$e \quad \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_b} \Rightarrow K_i = \frac{K_w}{K_b}$$

10

Calcolo del pH di una soluzione di ammonio cloruro avente concentrazione iniziale nota C_s



BILANCIO DI MASSA, il sale è completamente dissociato.

C_s = concentrazione del sale

$$C_s = [\text{Cl}^-] = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]$$

BILANCIO DI CARICA

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

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

Dall'equazione del bilancio di massa

$$[\text{NH}_3] = C_s - [\text{NH}_4^+] = \frac{C_s}{2} - \frac{C_s}{2} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$

11

$$K_i = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{C_s - \{[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]\} \cdot [\text{H}^+]}{C_s - \{[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]\}}$$

Se la soluzione è acida allora $[\text{OH}^-]$ sarà $\ll [\text{H}^+]$ e quindi $[\text{OH}^-]$ può essere trascurato come termine nella sottrazione $[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$

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

se $[\text{H}^+]$ è $< 5\%$ di C_s

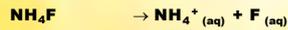
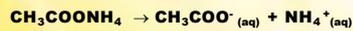
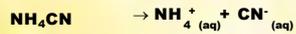
$$K_i = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_s} \Leftrightarrow K_i C_s = [\text{H}^+]^2 \Rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{K_i C_s}$$

12

SALI DI ACIDI DEBOLI E BASI DEBOLI

Sia il catione che l'anione sono elettroliti deboli che tendono a dare reazioni di idrolisi.

Sono da considerare caso per caso



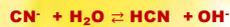
..

13

IDROLISI DI SALE DI ACIDO E BASE ENTRAMBI DEBOLI



$$K_b(\text{NH}_3) = 1 \cdot 10^{-5} \quad \text{e} \quad K_i(\text{NH}_4^+) = K_w / K_b(\text{NH}_3) = 1 \cdot 10^{-9}$$



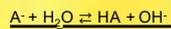
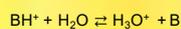
$$K_a(\text{HCN}) = 1 \cdot 10^{-10} \quad \text{e} \quad K_i(\text{CN}^-) = K_w / K_a(\text{HCN}) = 1 \cdot 10^{-4}$$

$$K_i(\text{CN}^-) \gg K_i(\text{NH}_4^+) \quad \text{e} \quad \text{Soluzione basica}$$

Dal confronto delle costanti di idrolisi degli ioni costituenti di un sale formato da un acido e una base entrambi deboli si può prevedere l'effetto della idrolisi sulla soluzione finale

14

CALCOLO DI K_i E pH



Se I) la concentrazione del sale C_s non è molto piccola ($< 10^{-3}\text{M}$),

$$\text{II) } K_a(\text{HA}) \sim K_b(\text{B})$$

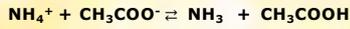
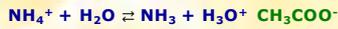
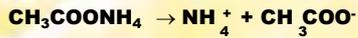
Valgono le seguenti espressioni approssimate per il calcolo della K_i e

del pH di una soluzione di un generico sale del tipo BHA

$$K_i = \frac{K_w}{K_a(\text{HA}) \cdot K_b(\text{B})}$$

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

15



$$K_{b(\text{NH}_3)} = 1 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{a(\text{CH}_3\text{COOH})} = 1 \cdot 10^{-5}$$

$$K_i = \frac{K_w}{K_a(\text{Acetico}) \cdot K_b(\text{NH}_3)} = \frac{10^{-14}}{10^{-5} \cdot 10^{-5}} = 10^{-4}$$

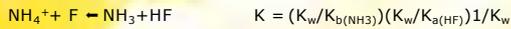
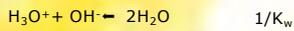
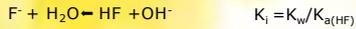
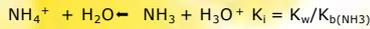
$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a(\text{Acetico})}{K_b(\text{NH}_3)} \cdot K_w} = \sqrt{\frac{10^{-5}}{10^{-5}} \cdot 10^{-14}} = 10^{-7}$$

16

Calcolo del pH di una soluzione 0.1M di ammonio fluoruro

$K_{b(\text{ammoniacca})} = 2 \cdot 10^{-5}$; $K_{a(\text{acido fluoridrico})} = 9 \cdot 10^{-4}$; $\text{p}K_w = 13.8$

Fornire il risultato con 2 cifre significative.



$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a(\text{HF})}{K_b(\text{NH}_3)} \cdot K_w} = \sqrt{\frac{9 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 10^{-5}} \cdot 10^{-13.8}} = \sqrt{4.5 \cdot 10^{-12.8}} = 8.445 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{pH} = 6.07$$

17

Quadro riassuntivo idrolisi

Sale da	pH di soluzioni acquose
ACIDO FORTE + BASEFORTE (NaCl, KCl, KBr, CaCl ₂ , KNO ₃ , NaNO ₃ , BaI ₂ , KClO ₄)	neutro
ACIDO DEBOLE + BASEFORTE (Na ₂ CO ₃ , NaHCO ₃ , CH ₃ COONa, KCN)	basico
ACIDO FORTE + BASEDEBOLE (NH ₄ Cl, NH ₄ NO ₃ , NH ₄ Br.)	acido
ACIDO DEBOLE + BASEDEBOLE (NH ₄ CN, NH ₄ F, CH ₃ COONH ₄)	dipende dalla K _a dell'acido e dalla K _b della base(*)

(*) Se valgono le approssimazioni: I) la concentrazione del sale non è molto piccola; II) K_a(HA) ~ K_b(B)

18

ESERCITAZIONE DI LABORATORIO

Prove di solubilità e pH: sostanza + H₂O

sostanza
solubile in acqua

pH



- soluzione **neutra (pH 7)** sali di acidi forti + basi forti
- idrolisi, soluzione **basica**, sali di acidi deboli + basi forti
- idrolisi, soluzione **acida**, sali di acidi forti + basi deboli

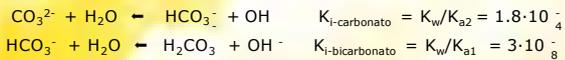
19

Calcolo del pH di una soluzione 0.1M di sodio carbonato
K_{a1}(ac. carbonico) 6·10⁻⁷; K_{a2}(ac. carbonico) 10⁻¹⁰; pK_w=13.75.
Fornire il risultato con 1 cifra significativa.



Lo ione CO₃²⁻, base coniugata dell'acido HCO₃⁻, è una base diprotica le cui K_b si ricavano dalle K_a date.

$$K_w = 10^{-13.75} = 1.8 \cdot 10^{-14}$$



Si considera SOLO il primo equilibrio perché domina sul secondo

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{I-carbonato}} \cdot C_s} = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-4} \cdot 0.1} = 4.2 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad \text{pOH} = 2.4$$

$$\text{pH} = 11.6$$



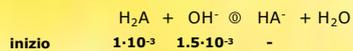
20

Calcolo del pH e della composizione della soluzione
ottenuta miscelando 10mL di acido diprotico H₂A 0.1M
(K_{a1} 10⁻⁴; K_{a2} 10⁻⁹) con 15mL di NaOH 0.1M.

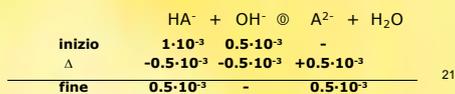
Numero di moli di H₂A: n_{H₂A} = (0.1 /1000) x 10 = 1·10⁻³ mol

Numero di moli di NaOH: n_{NaOH} = (0.1 /1000) x 15 = 1.5·10⁻³ mol

L'aggiunta di NaOH dà luogo alla reazione acido-base



Ci sono 0.5 mmoli di NaOH in eccesso, e queste reagiscono con le moli dell'acido debole HA⁻ prodotto dalla prima reazione



21

	$\text{HA}^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{A}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
inizio	$1 \cdot 10^{-3} \quad 0.5 \cdot 10^{-3} \quad -$
Δ	$-0.5 \cdot 10^{-3} \quad -0.5 \cdot 10^{-3} \quad +0.5 \cdot 10^{-3}$
fine	$0.5 \cdot 10^{-3} \quad - \quad 0.5 \cdot 10^{-3}$

All'equilibrio sono presenti le specie HA^- e A^{2-} , la coppia coniugata della seconda dissociazione dell'acido diprotico.

Si deve quindi considerare questo equilibrio, regolato da K_{a2} .

$$K_{a2} = \frac{[\text{A}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HA}^-]}$$

$$[\text{A}^{2-}] = [\text{HA}^-] = \frac{n_{\text{HA}^-}}{V_{\text{tot}}} = \frac{0.5 \cdot 10^{-3}}{25} \cdot 1000 = 2 \cdot 10^{-2} \text{M}$$

$$K_{a2} = [\text{H}^+] = 10^{-8} \rightarrow \text{pH} = 8$$

22

Calcolo della modifica di composizione che si realizza nella stessa soluzione di H_2A ($1 \cdot 10^{-3} \text{mol}$) con la aggiunta di NaOH 0.1M in volume tale da introdurre altre $2 \cdot 10^{-3} \text{moli}$

	$\text{H}_2\text{A} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HA}^- + \text{H}_2\text{O}$
inizio	$1 \cdot 10^{-3} \quad 2 \cdot 10^{-3} \quad -$
Δ	$-1 \cdot 10^{-3} \quad -1 \cdot 10^{-3} \quad +1 \cdot 10^{-3}$
fine	$- \quad 1 \cdot 10^{-3} \quad 1 \cdot 10^{-3}$

Le moli di NaOH aggiunte sono in eccesso rispetto a H_2A , quindi reagiscono con l'acido HA^- prodotto dalla reazione

	$\text{HA}^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{A}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
inizio	$1 \cdot 10^{-3} \quad 1 \cdot 10^{-3} \quad -$
Δ	$-1 \cdot 10^{-3} \quad -1 \cdot 10^{-3} \quad +1 \cdot 10^{-3}$
fine	$- \quad - \quad 1 \cdot 10^{-3}$

L'equilibrio della idrolisi dello ione A^{2-} determina il pH

23



$$K_i = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-8}} = 10^{-6}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_i \cdot C_s} = \sqrt{10^{-6} \cdot 0.1} = \sqrt{10^{-7}} = 3.2 \cdot 10^{-4} \text{M}$$

$$\text{pOH} = 3.5$$

$$\text{pH} = 10.5$$

24

... e se alla stessa soluzione di H₂A, si aggiungono altri 10mL di NaOH 0.1M come cambia il pH?

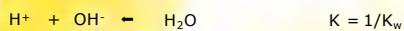
$$n_{\text{NaOH}} \text{ aggiunte} = (10\text{mL}/1000\text{mL/L}) \cdot 0.1\text{mol/L} = 10^{-3} \text{ moli}$$

	$\text{H}_2\text{A} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HA}^- + \text{H}_2\text{O}$
inizio	$1 \cdot 10^{-3} \quad 1 \cdot 10^{-3} \quad -$
Δ	$-1 \cdot 10^{-3} \quad -1 \cdot 10^{-3} \quad +1 \cdot 10^{-3}$
fine	$- \quad - \quad 1 \cdot 10^{-3}$

In soluzione dopo l'aggiunta supplementare le specie presenti sono Na⁺ e HA⁻

25

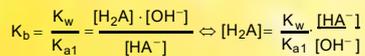
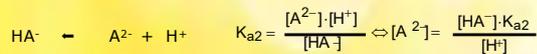
HA⁻ è un anfotita e quindi agisce sia da acido sia da base



$$K_{\text{tot}} = K_{a2} \cdot K_b \cdot 1/K_w = K_{a2} \cdot (K_w/K_{a1}) \cdot 1/K_w = K_{a2}/K_{a1}$$

$$K_{\text{tot}} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = \frac{10^{-8}}{10^{-4}} = 10^{-4}$$

26



Considerando la reazione: HA⁻ + HA⁻ ⇌ A²⁻ + H₂A
si può porre che [A²⁻] = [H₂A]

$$\frac{[\text{HA}^-] \cdot K_{a2}}{[\text{H}^+]} = \frac{K_w \cdot [\text{HA}^-]}{K_{a1} \cdot [\text{OH}^-]} \Leftrightarrow \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_{a1} \cdot [\text{OH}^-]}$$

$$\text{ma } \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = [\text{H}^+] \Rightarrow \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{a1}} \Rightarrow K_{a1} K_{a2} = [\text{H}^+]^2$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$$

$$[\text{H}^+] = (10^{-4} \cdot 10^{-8})^{1/2} = 10^{-6} \Rightarrow \text{pH} = 6$$

27

Riassunto dei risultati e conclusioni

A 10mL di una soluzione 0.1M di di acido diprotico debole H_2A 0.1M ($K_{a1} 10^{-4}$; $K_{a2} 10^{-8}$) si aggiungono 15mL di NaOH 0.1M. La soluzione finale ha pH 8.

Questa soluzione dopo aggiunta di altre $2 \cdot 10^{-3}$ moli di NaOH 0.1M ha pH 10.5.

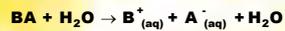
Se aggiungo ancora 10^{-3} moli di NaOH 0.1M, quest'ultima soluzione va a pH 6.

Questo ultimo risultato è coerente con le previsioni qualitative fattibili a priori?

28

ATTENZIONE! SALI DI ACIDI FORTI E BASI FORTI

Un generico sale BA ottenuto per neutralizzazione di una base forte (BOH) con un acido forte (HA) si dissocia completamente in acqua negli ioni che lo costituiscono



TUTTI i sali formati da un acido forte e da una base forte non danno idrolisi in soluzione.

Le soluzioni di questi sali sono neutre.

Il pH delle soluzioni di sali ottenuti da un acido forte e una base forte è uguale a 7

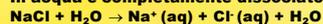
29

Esempio. Un caso tipico visto anche in laboratorio e di cui di ha anche esperienza comune è quello di NaCl.

NaCl è immaginabile come prodotto della reazione



In acqua è completamente dissociato negli ioni componenti



Na^+ e Cl^- sono rispettivamente un acido coniugato e una base coniugata TALMENTE deboli da non avere alcuna tendenza a scambiare protoni con le molecole d'acqua.

Il catione Na^+ e l'anione Cl^- non hanno alcuna tendenza a reagire con l'acqua, cioè a dare reazioni di idrolisi.

Na^+ e Cl^- non spostano il pH della soluzione.

Questo è vero per TUTTI i sali ottenuti per reazione tra un acido forte e una base forte.

30
