

IDROLISI

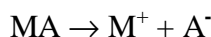
Un sale quando viene sciolto in acqua può formare una soluzione neutra, acida o basica a seconda della forza relativa dell'acido e della base dai quali il sale è formato.

SALE FORMATO DA ACIDO E BASE FORTE

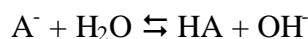
Si scindono in acqua in ioni senza dar luogo ad altro fenomeno e perciò le loro soluzioni risultano neutre.

SALE FORMATO DA ACIDO DEBOLE E BASE FORTE

Per un sale MA derivato da base forte MOH e acido debole HA che si dissocia in acqua completamente secondo l'equazione



Lo ione M⁺ non ha alcuna tendenza a riassociarsi reagendo con l'acqua, mentre lo ione A⁻ tende a riassociarsi con lo ione H⁺ per reazione con acqua secondo la seguente reazione di idrolisi:



Questa reazione tende a produrre un aumento degli ioni OH⁻ della soluzione.

La costante di questo equilibrio è:

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

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

$$\frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = K_w/K_a$$

Dalla reazione di idrolisi si ha che:

$$[HA] \cong [OH^-] \quad [A^-] \cong C_s \quad C_s = \text{concentrazione del sale}$$

$$[OH^-]^2/C_s = K_w/K_a \quad \rightarrow [OH^-] = \sqrt{K_w C_s / K_a}$$

$$pOH = \frac{1}{2} pK_w - \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \text{Log } C_s$$

Esempi:

- a. Supponendo di titolare 20 ml di acido acetico 0,1 N con NaOH 0,2 N, determinare il pH della soluzione dopo che sono stati aggiunti 10 ml di NaOH ($K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$).



- $0.1 \cdot (20/1000) = 2 \cdot 10^{-3}$ equivalenti di CH₃COOH;
- $0.2 \cdot (10/1000) = 2 \cdot 10^{-3}$ equivalenti di NaOH;
- si otterranno $2 \cdot 10^{-3}$ equivalenti di CH₃COONa in 30 ml di soluzione;
- $C_s = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 1000/30 = 0,0667$ N;



- $[\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14} \cdot 6,667 \cdot 10^{-2} / 1,8 \cdot 10^{-5}} = 6,08 \cdot 10^{-6}$
- $\text{pH} = 14 + \text{Log } 6,08 \cdot 10^{-6} = 8,78$

SALE FORMATO DA ACIDO FORTE E BASE DEBOLE

Per un sale derivato da base debole acido forte che si dissocia in acqua completamente con ragionamento analogo al caso precedente:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_w C_s / K_b}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w - \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \text{Log } C_s$$

SALE FORMATO DA ACIDO E BASE ENTRAMBI DEBOLI

Per un sale derivato da base debole acido debole che si dissocia in acqua completamente si possono ricavare le seguenti relazioni:

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

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w + \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \text{p}K_b$$

Il pH risulta indipendente dalla concentrazione analitica C_s del sale.

GRADO DI IDROLISI

Il rapporto tra le moli di sale che hanno subito idrolisi e la concentrazione del sale inizialmente presente.

Per il caso di acido debole e base forte:

$$\alpha = [\text{OH}^-] / C_s$$

$$K_i = \frac{\alpha^2 C_s}{1 - \alpha}$$

Per Sali formati da acidi forti e basi deboli:

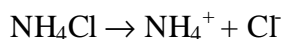
$$\alpha = [\text{H}^+] / C_s$$

Per Sali formati da acidi e basi deboli:

$$\alpha = \sqrt{K_w / K_a K_b} / (1 + \sqrt{K_w / K_a K_b})$$

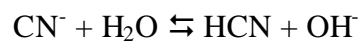
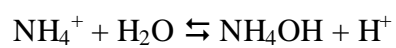
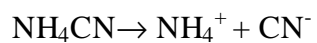
Esempi:

- b. Calcolare il pH e grado di idrolisi del cloruro di ammonio 0,1 M. La costante di dissociazione per l'ammoniaca è $1,8 \cdot 10^{-5}$.



- $[\text{H}^+] = \sqrt{10^{-14} \cdot 0,1 / 1,8 \cdot 10^{-5}} = 7,45 \cdot 10^{-6}$
- $\text{pH} = 5,128$
- $\alpha = [\text{H}^+] / C_s = 7,45 \cdot 10^{-5}$

- c. Calcolare il pH e grado di idrolisi di una soluzione di NH_4CN 0,1 M. Le costanti di dissociazione per l'acido cianidrico e l'ammoniaca sono rispettivamente $K_a = 7,2 \cdot 10^{-10}$ e $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$.



- $[\text{H}^+] = \sqrt{10^{-14} \cdot 7,2 \cdot 10^{-10} / 1,8 \cdot 10^{-5}} = 6,32 \cdot 10^{-10}$
- $\text{pH} = 9,199$
- $\alpha = \sqrt{K_w / K_a K_b} / (1 + \sqrt{K_w / K_a K_b}) = 0,46$