

-IDROLISI SALINA-

SALI: composti ionici = elettroliti forti
→ sono completamente dissociati in cationi e anioni

Alcuni sali alterano il pH quando vengono sciolti in acqua.
Ciò è dovuto al verificarsi dell'idrolisi salina, ovvero la reazione tra gli ioni che compongono il sale e l' H_2O (il sale «rompe» l'acqua).

→ Come capire se uno specifico sale dà idrolisi oppure no?

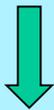
- 1) Dissociare il sale in cationi e anioni
- 2) Valutare se gli ioni tendono a reagire con l' H_2O



-IDROLISI SALINA-

Perché un *anione* dovrebbe reagire con l'acqua?

Un *anione* (-) tende a reagire con l' H_2O soltanto se è il *coniugato di un acido debole* perché sarà a sua volta una *base debole*



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



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

Le K_A degli acidi deboli sono tabulate, ma non le $K_B (=K_i)$ delle basi coniugate (=anioni), per questo dovete essere in grado di ricavare la K_i dalla K_A .

$$K_B = \frac{K_w}{K_A}$$

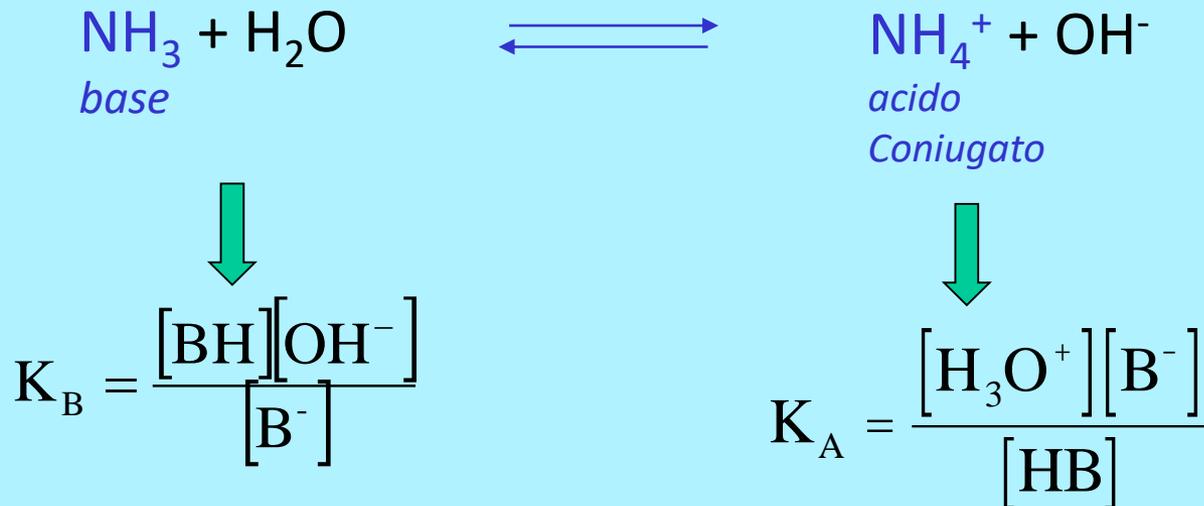


$$K_i$$

-IDROLISI SALINA-

Perché un *catione* dovrebbe reagire con l'acqua?

Analogamente all'anione *un catione (+)* tende a reagire con l' H_2O soltanto se è il *coniugato di una base debole* perché sarà a sua volta un *acido debole*

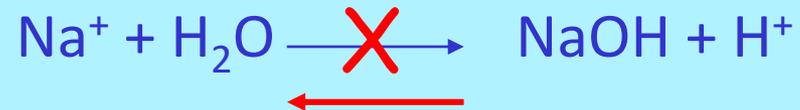


Le K_B delle basi deboli sono tabulate, ma non le $K_A (=K_i)$ degli acidi coniugati (=cationi), per questo dovete essere in grado di ricavare la K_i dalla K_B .

$$K_A = \frac{K_w}{K_B} \longrightarrow K_i$$

-IDROLISI SALINA-

1) SALE FORMATO DA IONI DERIVATI DA UN ACIDO FORTE E DA UNA BASE FORTE



NaOH è una base forte \rightarrow Na^+ non lega ioni OH^-

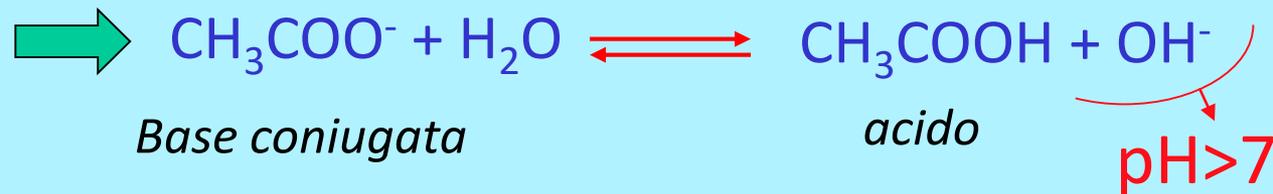
HCl è un acido forte \rightarrow Cl^- non lega ioni H^+

Catione e anione non alterano il pH \rightarrow **pH = 7**

-IDROLISI SALINA-

2)

SALE FORMATO DA IONI DERIVATI DA UN ACIDO DEBOLE E DA UNA BASE FORTE



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

Ci conviene riarrangiare la K_i in funzione della K_a perché le K_a sono tabulate

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

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

-IDROLISI SALINA-

2)

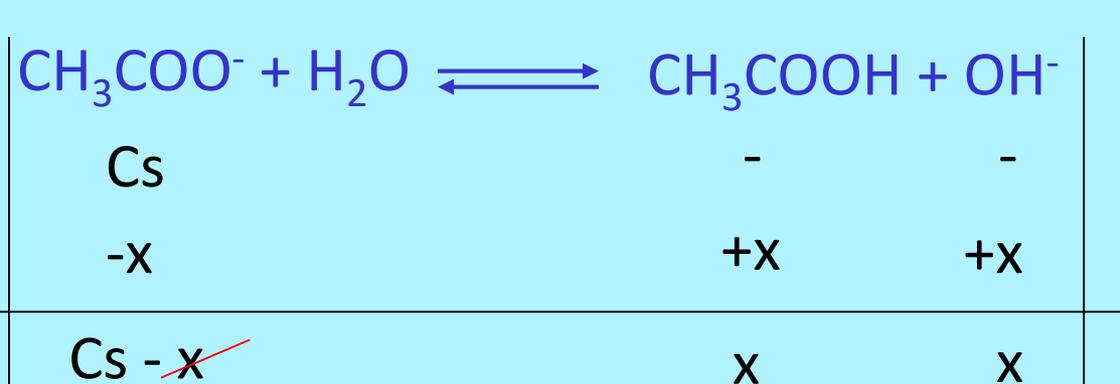
SALE FORMATO DA IONI DERIVATI DA UN ACIDO DEBOLE E DA UNA BASE FORTE

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

Assumendo che:

$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_s$ (il sale è completamente dissociato)

$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$ (dall'equilibrio d'idrolisi)



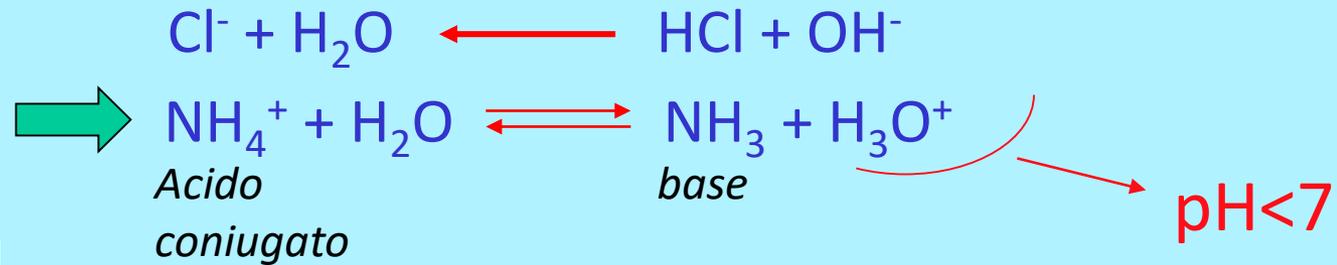
$$K_i = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_s}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_i C_s} = \sqrt{\frac{K_w}{K_A} C_s}$$

-IDROLISI SALINA-

3)

SALE FORMATO DA IONI DERIVATI DA UN ACIDO FORTE E DA UNA BASE DEBOLE



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

Analogamente al punto 2):

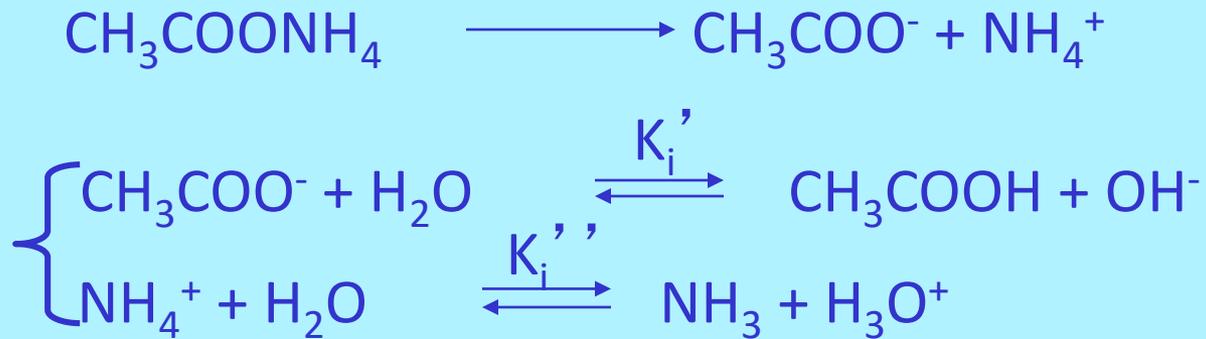
$$K_i = \frac{K_w}{K_B}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_i C_S} = \sqrt{\frac{K_w}{K_B} C_S}$$

-IDROLISI SALINA-

4)

SALE FORMATO DA IONI DERIVATI DA UN ACIDO DEBOLE E DA UNA BASE DEBOLE



1. $K_i' = K_i'' \longrightarrow \text{pH}=7, K_A = K_B$

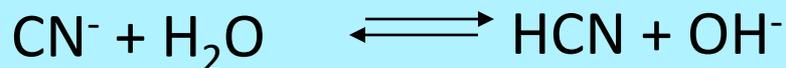
2. $K_i' > K_i'' \longrightarrow \text{pH}>7, K_A < K_B$

3. $K_i' < K_i'' \longrightarrow \text{pH}<7, K_A > K_B$

ESERCIZIO 1

Calcolare la concentrazione di HCN ed il pH di una soluzione 0.2M di KCN ($K_A = 4 \cdot 10^{-10} M$)

[pH=11.35]



$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_i C_S} = \sqrt{\frac{K_W}{K_A} C_S}$$

-considerando che $[\text{OH}^-] = [\text{HCN}]$, perché si formano tanti ioni OH^- quante molecole di HCN e trascurando gli ioni OH^- provenienti dalla dissociazione di H_2O

-considerando che $[\text{CN}^-] = C_S$, perché il sale è completamente dissociato

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{10^{-14}}{4 \cdot 10^{-10}} \cdot 0.2} = 2.2 \cdot 10^{-3} M$$

$$pOH = -\log[\text{OH}^-] = 2.65 \quad \text{D} \quad pH = 11.35$$

ESERCIZIO 2

Una soluzione acquosa di NH_4Cl ha $\text{pH}=5$. Calcolare la concentrazione molare di NH_4Cl sapendo che $K_B = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{M}$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = 0.18 \text{M}$$



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_i C_S} = \sqrt{\frac{K_W}{K_B} C_S}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \text{M}$$

$$K_i = \frac{K_W}{K_B} = \frac{10^{-14} \text{M}^2}{1.8 \cdot 10^{-5} \text{M}} = 5.5 \cdot 10^{-10} \text{M}$$

$$C_S = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_i} = \frac{(10^{-5})^2}{5.5 \cdot 10^{-10}} = 0.18 \text{M}$$

ESERCIZIO 3

La K_A dell'acido cianidrico (HCN) è $4 \cdot 10^{-10} M$. Calcolare la molarità di HCN, la concentrazione idrogenionica in una sua soluzione in cui risulta dissociato allo 0.01%, ed il pH della soluzione.

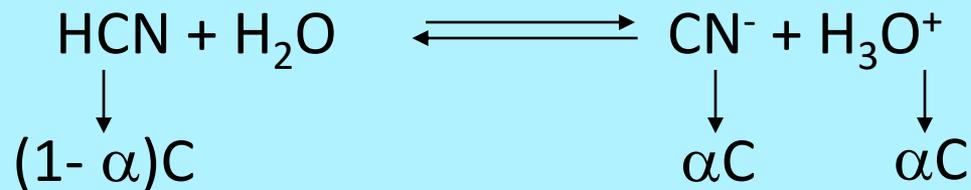
$$[HCN] = 0.04 M$$

$$pH = 5.4$$

$$\% \text{ di dissociazione} = \alpha \cdot 100$$

$$\alpha = \% \text{ diss} / 100 = 10^{-4}$$

$$K_A = C_A \cdot \alpha^2 \qquad C_A = \frac{K_A}{\alpha^2} = \frac{4 \cdot 10^{-10}}{(10^{-4})^2} = 4 \cdot 10^{-2} M$$



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha C = 4 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-4} = 4 \cdot 10^{-6} M$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_A C_A} = \sqrt{4 \cdot 10^{-10} \cdot 4 \cdot 10^{-2}} = 4 \cdot 10^{-6} M$$

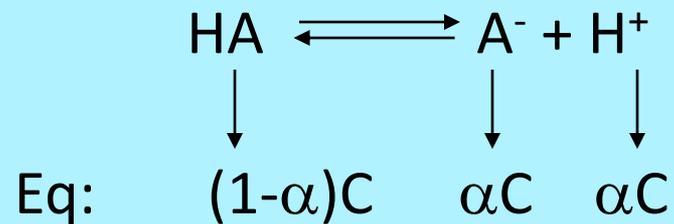
$$pH = 5.4$$

ESERCIZIO 4

Calcolare la costante di dissociazione di un acido debole sapendo che è dissociato allo 0.1% e che il pH della sua soluzione è 5.

$$K=10^{-8}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \text{ M}$$



$$C_A = \frac{[\text{H}^+]}{a}$$

$$a = \frac{0.1}{100} = 10^{-3}$$

$$C_A = \frac{10^{-5}}{10^{-3}} = 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_A C_A} \Rightarrow K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_A} = \frac{(10^{-5})^2}{10^{-2}} = 10^{-8} \text{ M}$$

ESERCIZIO 5

La costante di dissociazione di NH_3 è $1.8 \cdot 10^{-5}$ a 25°C . Calcolare la molarità di NH_3 e la concentrazione di ioni OH^- di una soluzione in cui NH_3 è dissociata all'1.3%.

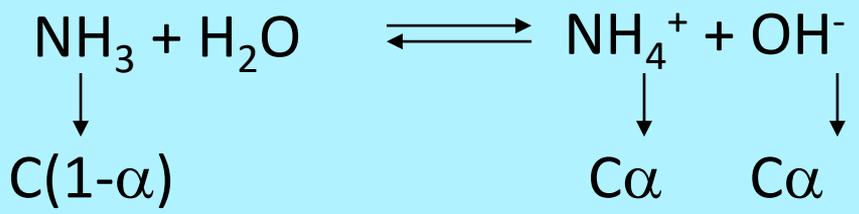
$$[\text{NH}_3] = 0.106 \text{M}$$

$$[\text{OH}^-] = 1.4 \times 10^{-3}$$

$$\alpha = 1.3/100 = 1.3 \cdot 10^{-2}$$

$$C = \frac{K_B}{a^2} = \frac{1.8 \cdot 10^{-5}}{(1.3 \cdot 10^{-2})^2} = 0.106 \text{M}$$

$$[\text{OH}^-] = aC = 1.3 \cdot 10^{-2} \cdot 0.106 = 1.38 \cdot 10^{-3} \text{M}$$



ESERCIZIO 6

Calcolare il grado di dissociazione α dell'acido formico ($K_A=2 \cdot 10^{-4}$ M) alla concentrazione di $5 \cdot 10^{-3}$ M.

$$\alpha=0.2$$

$$K_A = C_A a^2$$

$$a^2 = \frac{K_A}{C_A}$$

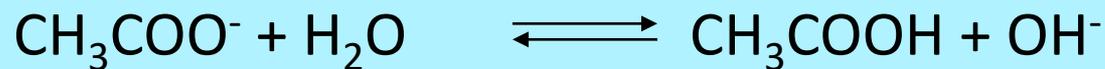
$$a = \sqrt{\frac{K_A}{C_A}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 10^{-3}}} = 0.2$$

In realtà non si può
semplificare!!
L'approssimazione è
troppo brutale ...

ESERCIZIO 7

Qual è la concentrazione molare dell'acetato di potassio in una soluzione acquosa di questo sale che presenta $\text{pH}=8.6$? (K_A dell'acido acetico: $1.8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$)

$$2.85 \times 10^{-2} \text{ M}$$



$$\text{pOH} = 14 - 8.6 = 5.4 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 3.98 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_W}{K_A} C_S}$$

$$3.98 \cdot 10^{-6} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1.8 \cdot 10^{-5}} C_S}$$

$$\frac{1.58 \cdot 10^{-4}}{0.555 \cdot 10^{-9}} = C_S \quad \text{D} \quad C_S = 2.85 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$