



## REAZIONI DI IDROLISI

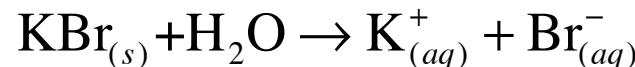
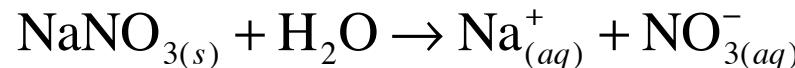
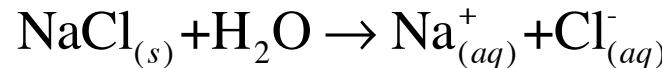
PROCESSI DI SCAMBIO PROTONICO CHE SI STABILISCONO NELLE SOLUZIONI ACQUOSE DI SALI FORMATI DA:

- 1) ACIDI DEBOLI E BASI FORTI (basi coniugate moderatamente forti e acidi coniugati debolissimi)
- 2) BASI DEBOLI E ACIDI FORTI (acidi coniugati moderatamente forti e basi coniugate debolissime)
- 3) ACIDI E BASI DEBOLI (basi e acidi coniugati moderatamente forti)

**PER EFFETTO DI QUESTI SCAMBI PROTONICI CON L'ACQUA SI HA LA VARIAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI  $\text{H}_3\text{O}^+$  E DI  $\text{OH}^-$  E QUINDI VARIA IL CARATTERE ACIDO-BASE DELLA SOLUZIONE.**

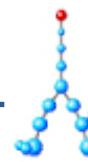


*La soluzione acquosa di un sale formato da un **ACIDO FORTE** e una **BASE FORTE** (NaCl, NaNO<sub>3</sub>, KBr, CaCl<sub>2</sub>, ecc) contiene libere le specie ioniche che formano il sale:*



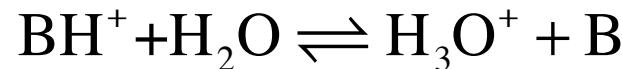
*Le soluzioni dei sali di acidi e basi forti hanno reazione neutra* perché l'anione di un acido forte ed il catione di una base forte sono acidi e basi più deboli dell'acqua, non riescono a strappare o cedere un protone (non si hanno scambi protonici, non danno idrolisi ed il pH corrisponde a neutralità).



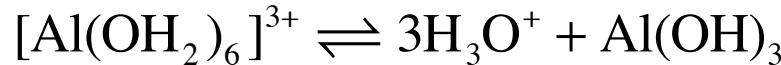
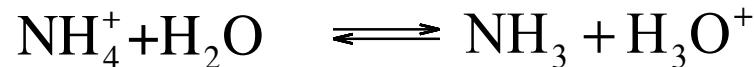
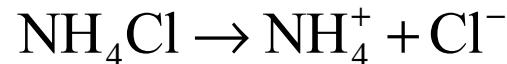


**Le soluzioni dei sali di un ACIDO FORTE ed una BASE DEBOLE hanno pH acido (NH<sub>4</sub>Cl, AlCl<sub>3</sub>, ecc.)**

La dissociazione praticamente completa del sale è accompagnata dall'equilibrio di deprotonazione del catione che è un acido di Brønsted moderatamente forte. L'anione non tende invece a protonarsi perché, essendo la base coniugata di un acido forte, è molto debole.

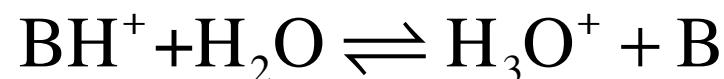


esempi





*La soluzione si arricchisce di ioni  $H_3O^+$ , cioè diventa acida in misura tanto maggiore quanto maggiore è lo spostamento dell'equilibrio verso destra, cioè quanto più B è una base debole!*



$$K_i = \frac{[H_3O^+][B]}{[BH^+]} = K_a \quad \text{Ka dell'acido } BH^+$$

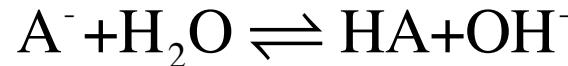
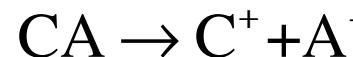
$$K_b K_i = K_w \quad K_i = \frac{K_w}{K_b}$$

*Tanto più  $K_b$  è piccolo (tanto più la base B è debole), tanto più il catione  $BH^+$  è idrolizzato (tanto più l'acido coniugato  $BH^+$  è forte)!*

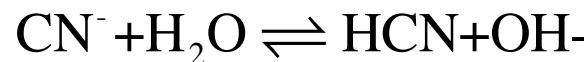
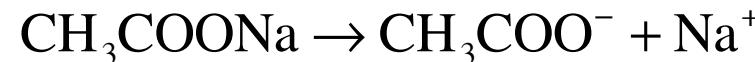


**Le soluzioni dei sali di un ACIDO DEBOLE e di una BASE FORTE hanno pH basico (CH<sub>3</sub>COONa, KCN, KNO<sub>2</sub>, NaF, etc).**

La dissociazione praticamente completa del sale è accompagnata dall'equilibrio di protonazione dell'anione A<sup>-</sup>, che è una base di Brønsted moderatamente forte:

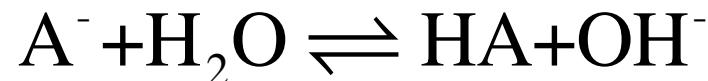


esempi





*La soluzione si arricchisce di ioni  $\text{OH}^-$ , cioè diventa alcalina in misura tanto maggiore quanto maggiore è lo spostamento dell'equilibrio verso destra, cioè quanto più  $\text{HA}$  è un acido debole!*



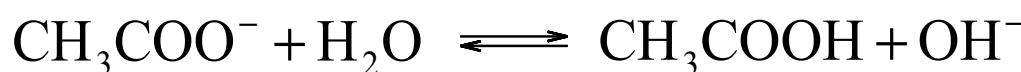
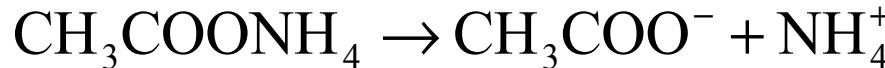
$$K_i = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = K_b \quad \text{Kb della base A}^-$$

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

*Tanto più  $K_a$  è piccolo (tanto più l'acido  $\text{HA}$  è debole), tanto più l'anione  $\text{A}^-$  è idrolizzato (tanto più la base coniugata  $\text{A}^-$  è forte)!*



**Le soluzioni dei sali di una BASE ed un ACIDO DEBOLE possono avere reazione neutra, basica o acida** perché l'anione di un acido debole ed il catione di una base debole si comportano da acido e base debole nei confronti dell'acqua, riescono a strappare e cedere un protone. Il pH della soluzione risultante dipenderà dalla forza relativa.

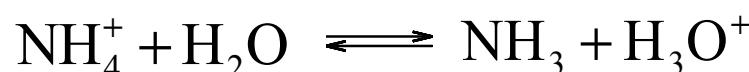
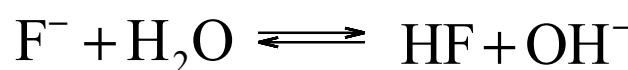


pH neutro

$$K_A = K_B$$

$$K_B^{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 5,7 \times 10^{-10}$$

$$K_A^{\text{NH}_4^+} = 5,7 \times 10^{-10}$$

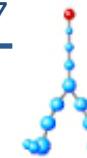


pH acido

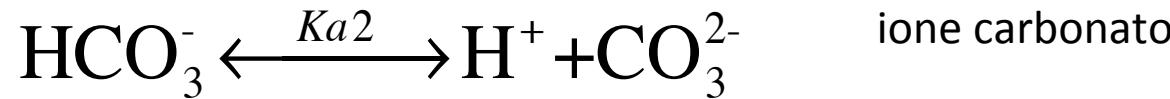
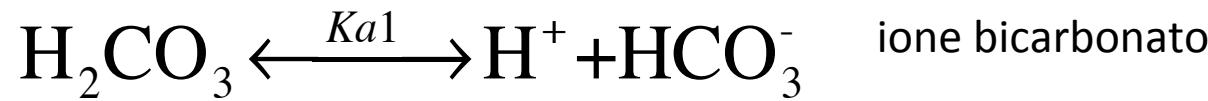
$$K_A > K_B$$

$$K_B^{\text{F}^-} = 5,7 \times 10^{-11}$$

$$K_A^{\text{NH}_4^+} = 5,7 \times 10^{-10}$$

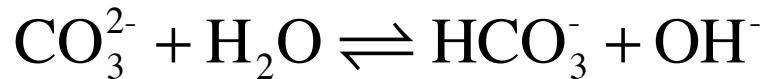
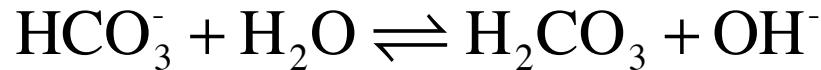


## Reazioni analitiche dello ione carbonato e bicarbonato

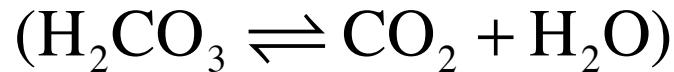


$$K_{a1(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 4,3 \cdot 10^{-7}$$

$$K_{a2(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 5,6 \cdot 10^{-11}$$

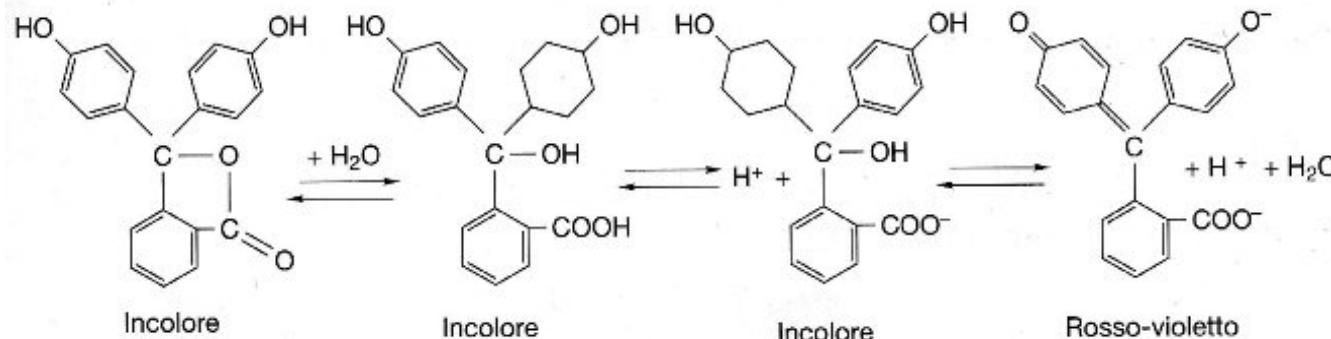


base coniugata più forte



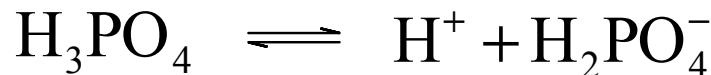
Bicarbonati: pH leggermente basico

Carbonati: pH maggiormente basico, positivi al saggio con fenolftaleina (Qualche goccia di fenolftaleina colora la soluzione acquosa del carbonato di fucsia, mentre nel caso del bicarbonato la soluzione rimane invariata o si colora solo lievemente a causa del diverso pH di idrolisi. Intervallo di viraggio 8.2~9.8).

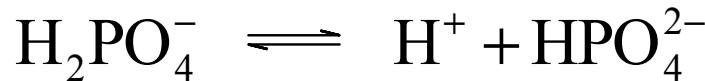




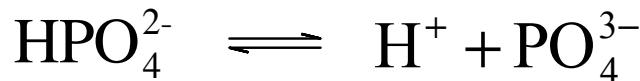
**Reazioni analitiche dello ione fosfato**



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,11 \times 10^{-3}$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,35 \times 10^{-8}$$



$$K_{a3} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 7,1 \times 10^{-13}$$



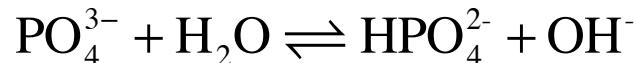
L'acido fosforico ( $H_3PO_4$ ) ha spiccate proprietà acide, lo ione fosfato ( $PO_4^{3-}$ ) ha spiccate proprietà basiche, il monoidrogenofosfato ( $HPO_4^{2-}$ ) ed il diidrogeno fosfato ( $H_2PO_4^-$ ) sono specie anfotere, per il primo prevalgono le proprietà basiche, per il secondo le proprietà acide.

I saggi di riconoscimento descritti valgono per tutte le specie fosfato, ma le diverse specie si distinguono per le diverse idrolisi:

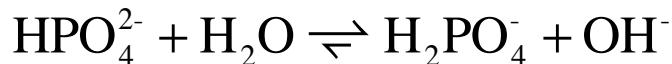
- nettamente basica per  $PO_4^{3-}$
- lievemente basica per  $HPO_4^{2-}$
- lievemente acida per  $H_2PO_4^-$



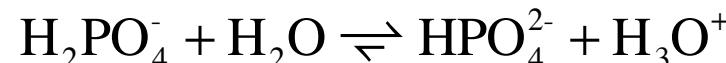
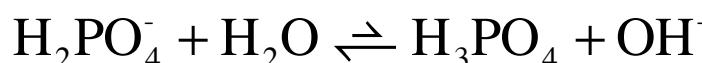
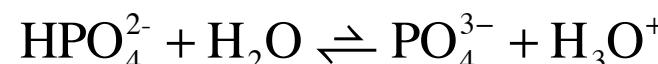
forza della base coniugata



nettamente basica



lievemente basica (pH ~ neutro)



lievemente acida



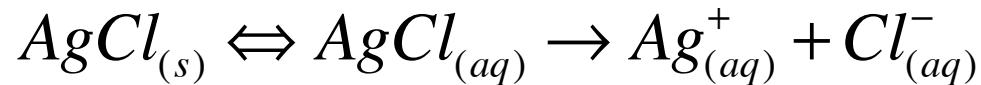
## Equilibri di solubilità: premessa importante!

Quasi tutti i sali una volta disiolti in acqua si comportano come elettroliti forti e si dissociano completamente. Fanno eccezione solamente pochi sali fra cui sali di Zn, Cd, Hg e Pb.

Alcuni sali tuttavia, pur essendo elettroliti forti, sono poco dissociati in acqua. In questi casi, a soluzione satura, si stabilisce un equilibrio fra il corpo di fondo indisciolto e la parte di sale passata in soluzione.



Ricordando che i sali sono elettroliti forti l'equilibrio diventa:

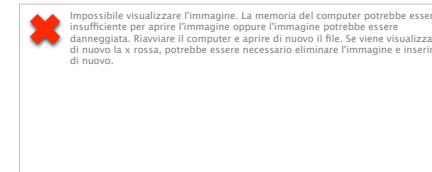
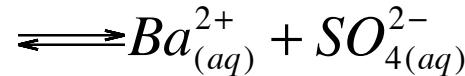




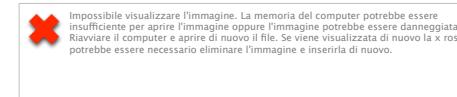
*Gli equilibri di solubilità sono equilibri eterogenei in quanto si stabiliscono tra due fasi: un solido e la soluzione satura dei suoi ioni.*

Sono gli equilibri che coinvolgono le reazioni di dissoluzione di solidi ionici in acqua.

Se per esempio poniamo in acqua  $\text{BaSO}_4$ , una parte del sale si scioglierà e si stabilirà un equilibrio tra il solido indisciolto (corpo di fondo) e la **soluzione satura** dei suoi ioni. La massima quantità di solido che si può sciogliere in acqua è detta **solubilità**.

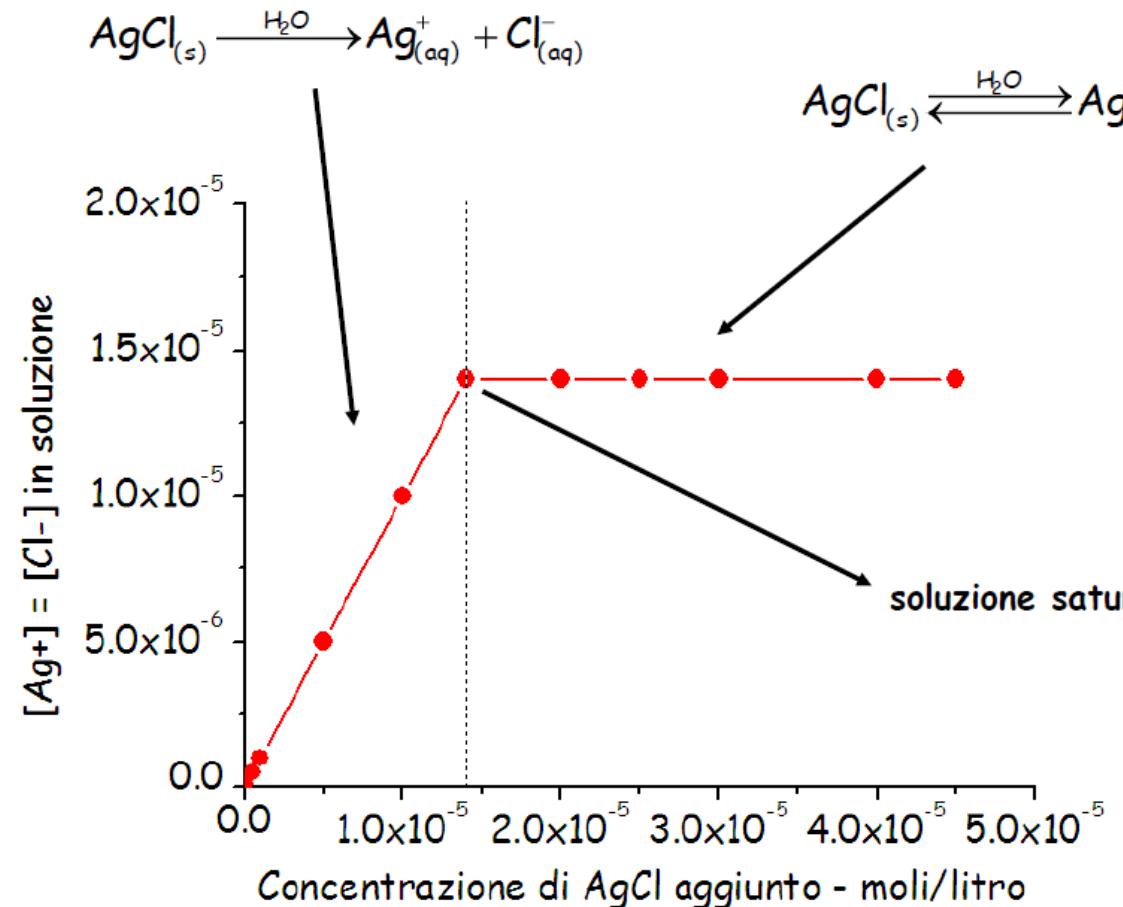


$\text{BaSO}_4$  è una costante (conc. di un solido nel solido) quindi:



$K_{ps}$  = **prodotto di solubilità**

Ad una data temperatura  $K_{ps}$  ha un valore costante; se si diluisce la soluzione parte del corpo di fondo si scioglie.



Q = quoziente di solubilità. Prodotto della concentrazione degli ioni.

Quando  $Q < K_{ps}$  (il prodotto della concentrazione degli ioni è inferiore al  $K_{ps}$ ) la soluzione non è satura ed il composto non precipita.

Quando  $Q = K_{ps}$  o  $Q > K_{ps}$  il composto precipita.



**Solubilità:** massima quantità di sostanza che si scioglie in acqua ad una certa temperatura

**Prodotto di solubilità:** prodotto della concentrazione degli ioni di un composto in una soluzione satura.



Il prodotto di solubilità ( $K_{ps}$ ) e la solubilità ( $s$ ) sono correlati.

La solubilità di un composto dipende dalla temperatura e dalla composizione chimica della soluzione (pH, presenza di altre specie,...)

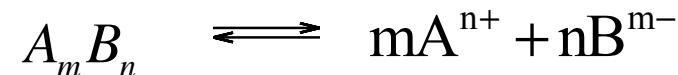
Il prodotto di solubilità, invece, è una costante di equilibrio e dipende solo dalla **temperatura**.

Si definisce solubile un prodotto per cui  $s > 10^{-1}$  moli/litro.

Si definisce poco solubile un prodotto per cui  $s < 10^{-3}$  moli/litro.

Si definisce insolubile un prodotto per cui  $s < 10^{-5}$  moli/litro.

La relazione tra  $K_{ps}$  e  $s$  dipende dalla stechiometria del composto. Per un generico composto:



$$K_{ps} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n \quad \begin{matrix} \text{conc. degli ioni nella} \\ \text{soluzione satura} \end{matrix}$$

È possibile confrontare direttamente tra di loro i prodotti di solubilità di due o più sali solo se hanno la stessa stechiometria ed in questo caso il sale meno solubile sarà quello con il valore di  $K_{ps}$  inferiore.



Stechiometria 1:1

$$K_{ps} = S \cdot S = S^2$$

$$S = \sqrt{K_{ps}}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}}$$

Stechiometria 2:1 o 1:2

$$K_{ps} = (2S)^2 \cdot S = 4S^3$$

$$S = \sqrt[4]{\frac{K_{ps}}{27}}$$

Stechiometria 3:1 o 1:3

$$K_{ps} = (3S)^3 \cdot S = 27S^4$$

Esempio 1:

$$K_{ps}^{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$K_{ps}^{\text{AgBr}} = 5,0 \cdot 10^{-13}$$

$$K_{ps}^{\text{AgI}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$$



$$S^{\text{AgCl}} > S^{\text{AgBr}} > S^{\text{AgI}}$$

Esempio 2:

$$K_{ps}^{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$K_{ps}^{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = 27 \cdot 10^{-20}$$

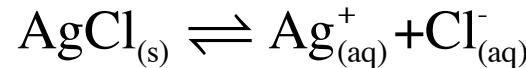


$$S^{\text{AgCl}} = S^{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = 10^{-5} \text{ moli/L}$$

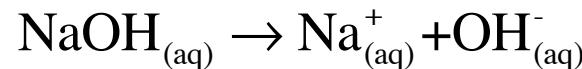
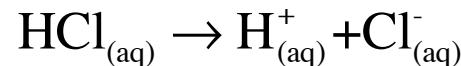
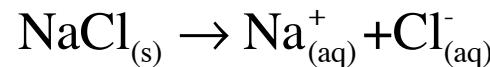


## Gli equilibri e le reazioni complete!

**Quando siamo in presenza di sali insolubili abbiamo sempre un prodotto di solubilitá (Kps) e quindi un equilibrio:**     $\rightleftharpoons$



**Quando abbiamo un sale solubile o un acido o base forte la reazione va a completamento, non abbiamo un equilibrio:**     $\rightarrow$





## Gli equilibri e le reazioni complete!

**La formazione di un precipitato, per quanto spostata verso la formazione del precipitato stesso, è sempre associata ad un equilibrio.**

**Le reazioni acido/base oppure le reazioni in cui uno dei prodotti è in forma gassosa sono invece reazioni complete**