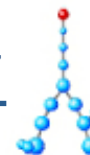


REAZIONI DI IDROLISI

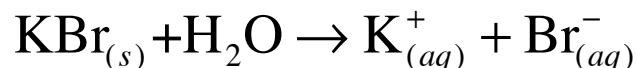
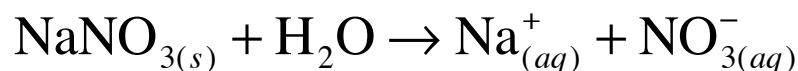
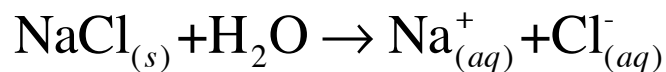
PROCESSI DI SCAMBIO PROTONICO CHE SI STABILISCONO NELLE SOLUZIONI ACQUOSE DI SALI FORMATI DA:

- 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 H_3O^+ E DI OH^- E QUINDI VARIA IL CARATTERE ACIDO-BASE DELLA SOLUZIONE.

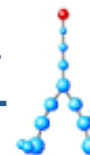


La soluzione acquosa di un sale formato da un ACIDO FORTE e una BASE FORTE (NaCl, NaNO₃, KBr, CaCl₂, ecc) contiene libere le specie ioniche che formano il sale:



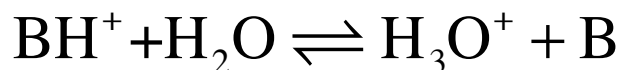
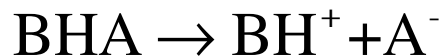
Le soluzioni dei sali di acidi e basi forti hanno reazione neutra perché l'anione di una acido forte ed il catione di una base forte sono acidi e basi più deboli dell'acqua, non riescono a strappare o cedere un protone (non si hanno scambi protonici, non danno idrolisi ed il pH corrisponde a neutralità).



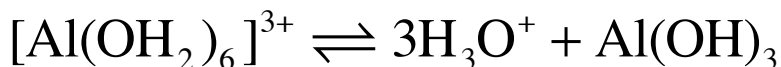
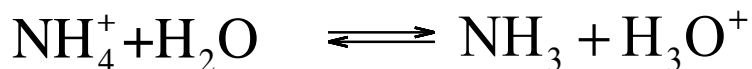
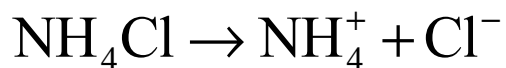


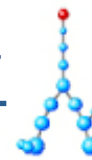
Le soluzioni dei sali di un ACIDO FORTE ed una BASE DEBOLE hanno pH acido (NH₄Cl, AlCl₃, ecc.)

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.

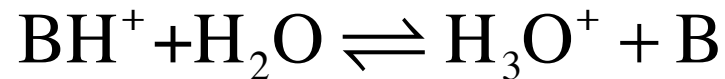


esempi





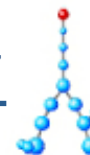
La soluzione si arricchisce di ioni H_3O^+ , cioè diventa acida in misura tanto maggiore quanto maggiore è lo spostamento dell'equilibrio verso destra, cioè quanto più B è una base debole!



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

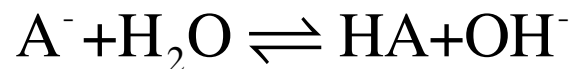
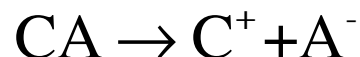
$$K_b K_i = K_w \qquad K_i = \frac{K_w}{K_b}$$

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)!

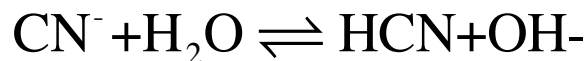
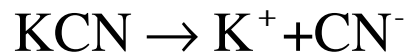
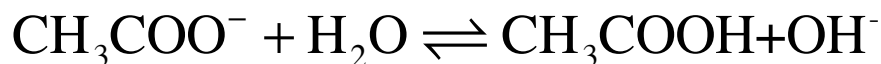


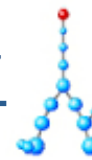
Le soluzioni dei sali di un ACIDO DEBOLE e di una BASE FORTE hanno pH basico (CH₃COONa, KCN, KNO₂, NaF, etc).

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

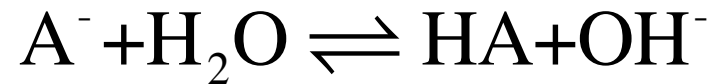


esempi





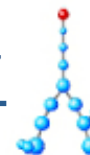
La soluzione si arricchisce di ioni OH^- , cioè diventa alcalina in misura tanto maggiore quanto maggiore è lo spostamento dell'equilibrio verso destra, cioè quanto più HA è un acido debole!



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

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

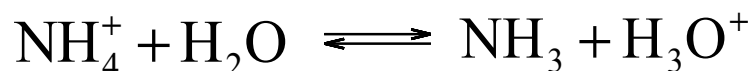
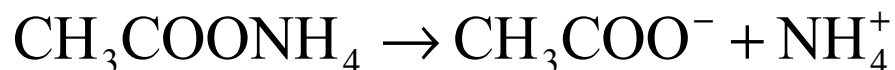
Tanto più K_a è piccolo (tanto più l'acido HA è debole), tanto più l'anione A^- è idrolizzato (tanto più la base coniugata A^- è forte)!



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

$$K_A = K_B$$

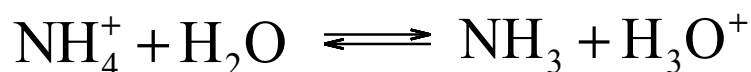
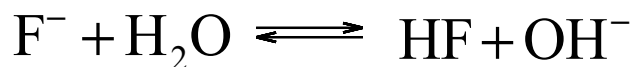
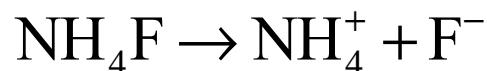


$$K_B^{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 5,7 \times 10^{-10}$$

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

pH acido

$$K_A > K_B$$

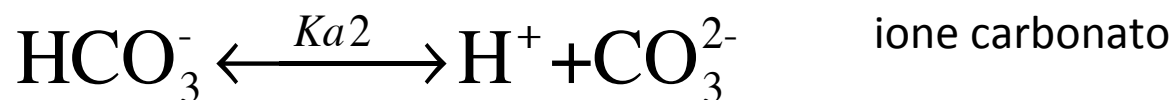
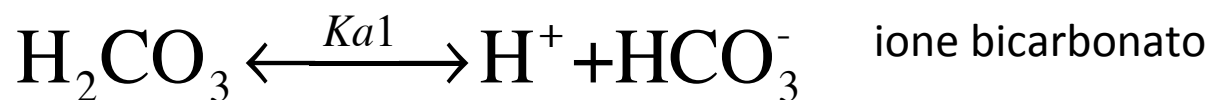


$$K_B^{\text{F}^-} = 5,7 \times 10^{-11}$$

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

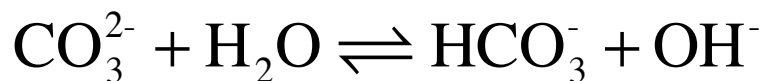
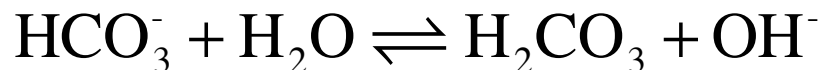


Reazioni analitiche dello ione carbonato e bicarbonato

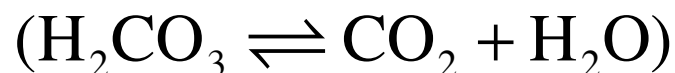


$$K_{a1(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 4,3 \cdot 10^{-7}$$

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

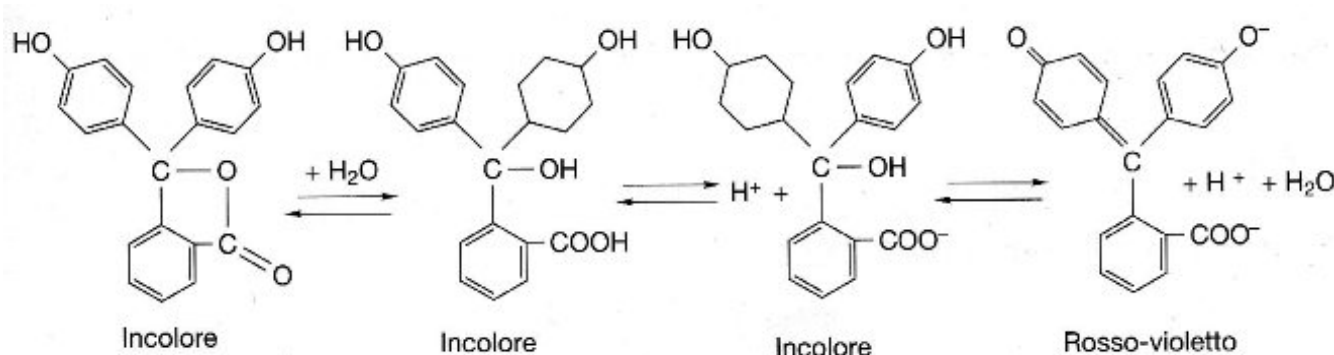


base coniugata più forte



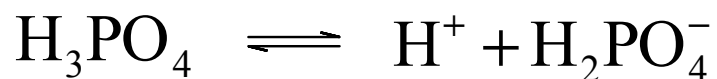
Bicarbonati: pH leggermente basico

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).

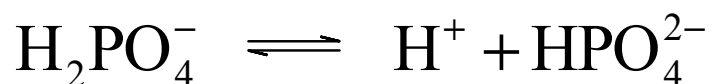




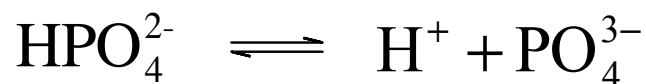
Reazioni analitiche dello ione fosfato



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



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



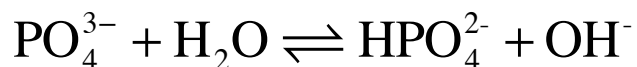
$$K_{a3} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 7,1 \times 10^{-13}$$



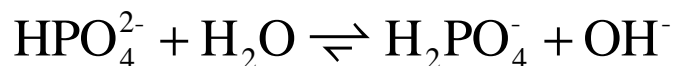
L'acido fosforico (H_3PO_4) ha spiccate proprietà acide, lo ione fosfato (PO_4^{3-}) ha spiccate proprietà basiche, il monoidrogenofosfato (HPO_4^{2-}) ed il diidrogeno fosfato (H_2PO_4^-) sono specie anfotere, per il primo prevalgono le proprietà basiche, per il secondo le proprietà acide.

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

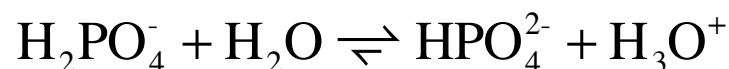
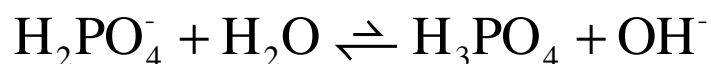
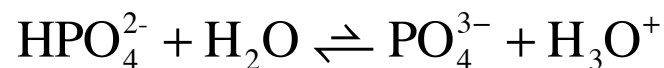
- nettamente basica per PO_4^{3-}
 - lievemente basica per HPO_4^{2-}
 - lievemente acida per H_2PO_4^-
- ↑
forza della base coniugata



nettamente basica



lievemente basica (pH ~ neutro)



lievemente acida



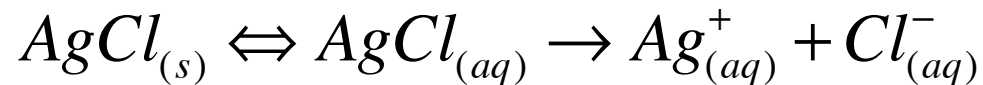
Equilibri di solubilità: premessa importante!

Quasi tutti i sali una volta disciolti 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 indissolto e la parte di sale passata in soluzione.



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

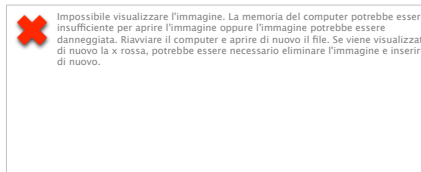
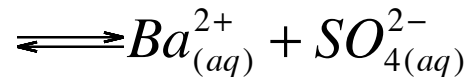
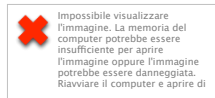




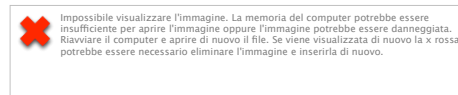
Gli equilibri di solubilità sono equilibri eterogenei in quanto si stabiliscono tra due fasi: un solido e la soluzione satura dei suoi ioni.

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

Se per esempio poniamo in acqua 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.

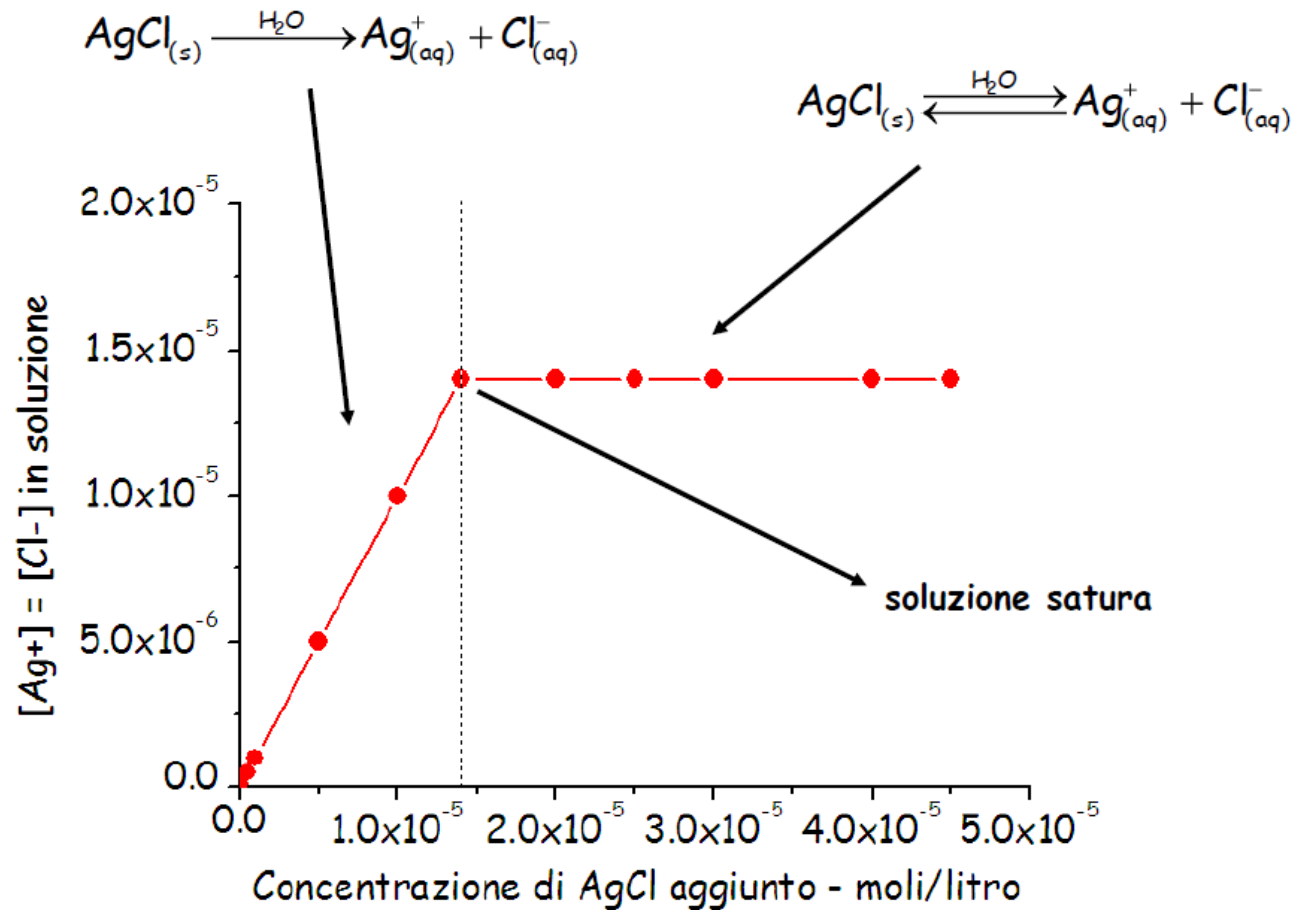


BaSO_4 è una costante (conc. di un solido nel solido) quindi:



$$K_{ps} = \text{prodotto di solubilità}$$

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.

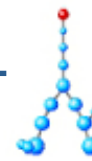
Quando $Q < K_{ps}$ (il prodotto della concentrazione degli ioni è inferiore al K_{ps}) la soluzione non è satura ed il composto non precipita.

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,...)

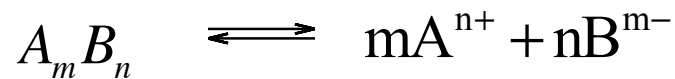
Il prodotto di solubilità, invece, è una costante di equilibrio e dipende solo dalla **temperatura**.

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:



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

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

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

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

Stechiometria 2:1 o 1:2

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

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

Stechiometria 3:1 o 1:3

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

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

Esempio1:

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

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

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

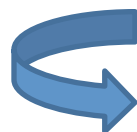


$$S^{AgCl} > S^{AgBr} > S^{AgI}$$

Esempio2:

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

$$K_{ps}^{Ag_3PO_4} = 27 \cdot 10^{-20}$$

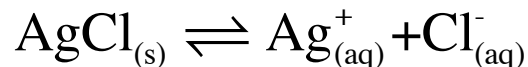
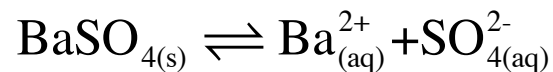


$$S^{AgCl} = S^{Ag_3PO_4} = 10^{-5} \text{ moli/L}$$

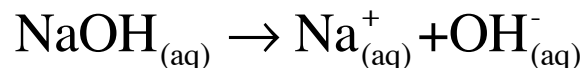
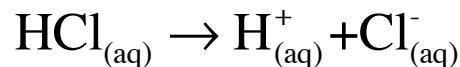


Gli equilibri e le reazioni complete!

Quando siamo in presenza di sali insolubili abbiamo sempre un prodotto di solubilità (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