Acidi e basi 2

Dissociazione di elettroliti deboli

$$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$$

$\frac{n(1-\alpha)}{V}$ $\quad$ $\frac{n\alpha}{V}$ $\quad$ $\frac{n\alpha}{V}$

$$K_c = \frac{n\alpha^2}{V(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$$

- Legge di Ostwald: diminuendo la concentrazione dell'elettrolita debole, il grado di dissociazione α aumenta

Per elettroliti molto deboli ($K \leq 10^{-4}$)

$\Rightarrow 1-\alpha \approx 1 \Rightarrow \quad K_c \approx \alpha^2 C$

Idrolisi salina

- Sali:
  - Composti ionici
  - Elettroliti forti
  - In acqua sono completamente dissociati negli ioni costituenti
- Categorie di sali:
  - Sali provenienti dalla reazione di un acido forte con una base forte
  - Sali provenienti dalla reazione di un acido forte con una base debole
  - Sali provenienti dalla reazione di un acido debole con una base forte
  - Sali provenienti dalla reazione di un acido debole con una base debole

Sali provenienti dalla reazione di un acido forte con una base forte

Es.: $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$

Le specie ioniche non interagiscono fra loro in soluzione e non perturbano l'equilibrio di dissociazione dell'acqua.

Na^+ non lega OH^- (NaOH è una base forte)

Cl^- non lega H^+ (HCl è un acido forte)

Quindi pH=7

Sali provenienti dalla reazione di un acido debole con una base forte

Es.: $CH_3COONa \rightarrow Na^+ + CH_3COO^-$

$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$ $\Rightarrow$ pH >7

Le specie ioniche interagiscono in soluzione e perturbano l'equilibrio di dissociazione dell'acqua.

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

In soluzione acquosa comunque avviene la reazione:

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] \Rightarrow \quad [OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} \quad \Rightarrow \quad K_i = \frac{[CH_3COOH]K_w}{[CH_3COO^-][H_3O^+]} \Rightarrow K_i = \frac{K_w}{K_a}$$

Sapendo che: $[CH_3COO^-] = Cs$ (il sale è tutto dissociato)

$[CH_3COOH] = [OH^-]$

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

Sali provenienti dalla reazione di un acido forte con una base debole

$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$ $\Rightarrow$ pH < 7

$$K_i = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

Anche in questo caso consideriamo la dissociazione dell'acqua:

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

$$K_i = \frac{K_w}{K_b} \quad \text{ma anche} \quad K_i = \frac{[H_3O^+]^2}{C_s}$$

e quindi: $[H_3O^+] = \sqrt{Ki \cdot C_s} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \cdot C_s}$

Sali provenienti dalla reazione di un acido debole con una base debole

$CH_3COONH_4 \rightarrow CH_3COO^- + NH_4^+$

$$\begin{cases} CH_3COO^- + H_2O \xrightleftharpoons{K_i'} CH_3COOH + OH^- \\ NH_4^+ + H_2O \xrightleftharpoons{K_i''} NH_3 + H_3O^+ \end{cases}$$

1. $K_i' = K_i'' \rightarrow$ pH=7 e $K_a=K_b$
2. $K_i' > K_i'' \rightarrow$ pH>7 e $K_a<K_b$
3. $K_i' < K_i'' \rightarrow$ pH<7 e $K_a>K_b$

Esercizio 1

Calcolare la concentrazione di HCN e il pH di una soluzione 0.2M di KCN. ($K_a = 4\cdot10^{-10}$M)

$KCN \rightarrow K^+ + CN^-$ (sale di acido debole+ base forte)

$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$ $\qquad [OH^-] = \sqrt{Ki \cdot C_s} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot C_s}$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot C_s} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{4\cdot10^{-10}} \cdot 0.2} = 2.2\cdot10^{-3}\,M$$

ma $[OH^-] = [HCN] = 2.2\cdot10^{-3}$M

pOH = $-\log[OH^-] = 2.65$
pH = $pK_w - pOH = 14 - 2.65 = 11.35$

Esercizio 2

Una soluzione acquosa di NH_4Cl ha pH=5. Calcolare la concentrazione molare di NH_4Cl sapendo che $K_b = 1.8\cdot10^{-5}$M.

$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$ (sale di acido forte + base debole)

$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-5}$M

$$[H_3O^+] = \sqrt{Ki \cdot C_s} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \cdot C_s} \quad \Rightarrow C_s = \frac{[H_3O^+]^2 K_b}{K_w} = \frac{10^{-10}\cdot 1.8\cdot10^{-5}}{10^{-14}} = 0.18M$$

Esercizio 3

Calcolare il grado di dissociazione α dell'acido formico ($K_a = 2\cdot10^{-4}$M) in una soluzione $5\cdot10^{-3}$M.

$HCOOH \rightleftharpoons H^+ + COO^-$

$$K_a = \alpha^2 C_a \quad \Rightarrow \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_a}} = \sqrt{\frac{2\cdot10^{-4}}{5\cdot10^{-3}}} = 0.2$$

Esercizio 4

La costante di dissociazione di NH_3 è $2\cdot10^{-4}$ a 25°C. Calcolare la molarità e la concentrazione di ioni OH^- di una soluzione in cui NH_3 è dissociata allo 1.3%.

$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$
$C(1-\alpha) \qquad\qquad C\alpha \quad C\alpha$

$\alpha = 1.3/100 = 0.013$
$K_b = \alpha^2 C_b \quad \Rightarrow \quad C_b = \frac{K_b}{\alpha^2} = \frac{1.8\cdot10^{-5}}{1.69\cdot10^{-4}} = 0.106M$

$[OH^-] = C\alpha = 0.106\cdot0.013 = 1.38\cdot10^{-3}$M

Esercizio per casa 1

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

$HA \rightleftharpoons A^- + H^+$
$C(1-\alpha) \quad C\alpha \quad C\alpha$

$\alpha = 0.1/100 = 10^{-3}$
$[H^+] = 10^{-5}$M

$$C_a = \frac{[H^+]}{\alpha} = \frac{10^{-5}}{10^{-3}} = 0.01M$$

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_a} = \frac{10^{-10}}{10^{-2}} = 10^{-8}\,M$$

Esercizio per casa 2

Calcolare il pH di una soluzione di NH_3 sapendo che in 100ml di soluzione ci sono 10^{-4} moli di NH_3 e che la sua costante di dissociazione $K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$M.

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b} = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-5} \cdot (10^{-4}/0.1)} = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-8}} = 1.34 \cdot 10^{-4}\text{M}$$

$$pOH = -\log 1.34 \cdot 10^{-4} = 3.87$$
$$pH = 14 - 3.87 = 10.13$$

Esercizio per casa 3

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

$$\begin{array}{ccccc} HCN & + & H_2O & \rightleftharpoons & H_3O^+ + CN^- \\ C(1-\alpha) & & & & C\alpha \quad C\alpha \end{array}$$

$$K_a = \alpha^2 C \quad \Rightarrow \quad C_a = \frac{K_a}{\alpha^2} = \frac{4 \cdot 10^{-10}}{(10^{-4})^2} = 0.04\,M$$

$$[H_3O^+] = C\alpha = 0.04 \cdot 10^{-4} = 4 \cdot 10^{-6}\text{M}$$

Oppure:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a C_a} = \sqrt{4 \cdot 10^{-10} \cdot 0.04} = 4 \cdot 10^{-6}\text{M}$$

$$\Rightarrow \qquad pH = -\log 4 \cdot 10^{-6} = 5.4$$