Acidi e basi 3

Idrolisi salina

- Fenomeno che si verifica quando in soluzione si trovano Sali provenienti da:
  - Base forte e acido debole
  - Base debole e acido forte

Es.: $CH_3COONa + H_2O \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$

$$\begin{cases} CH_3COO^- + H_3O^+ \rightleftharpoons CH_3COOH + H_2O \\ 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \end{cases}$$

Globalmente:

$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$

$$K_i = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} \quad ma: [OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} \longrightarrow K_i = \frac{[CH_3COOH]K_w}{[CH_3COO^-][H_3O^+]}$$

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

E nel caso di base debole con acido forte: $K_i = \frac{K_w}{K_b}$

pH di Idrolisi

Es.: KCN

$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$

$[OH^-] = [HCN]$ e $[CN^-] = C_s$

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

$[OH^-] = \sqrt{K_i \cdot C_s}$

$pH = K_w - pOH$

Soluzioni Tampone

Quando abbiamo in soluzione un acido debole ed il suo sale con una **base forte**, saranno valide per gli equilibri in soluzione le seguenti 3 equazioni:

1. $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}$
2. $K_i = \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]}$
3. $K_w = [H_3O^+][OH^-]$

Quindi il pH sarà determinato dalla seguente equazione:

$$[H_3O^+] = \frac{K_a[AH]}{[A^-]} \quad [AH] \rightarrow \approx C_a, \quad [A^-] \rightarrow \approx C_s$$

$$pH = pK_a - \log\frac{C_a}{C_s} = pK_a + \log\frac{C_s}{C_a} \text{ e, di conseguenza, } pOH = pK_b + \log\frac{C_s}{C_b}$$

Esempio

Ad una soluzione 0.1M di CH_3COOH e 0.1M di CH_3COONa in un volume di 1*l* viene aggiunto 1meq di HCl. Calcolare il pH della soluzione tampone prima e dopo l'aggiunta di acido. ($K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$)

Siamo in presenza di un tampone acido, quindi:

$$pH = pK_a + \log\frac{C_s}{C_a} = -\log(1.8 \cdot 10^{-5}) + \log\frac{0.1}{0.1} = 4.74$$

1meq di HCl in 1l corrisponde: $[H^+] = 0.001M$ e quindi:

$$pH = pK_a + \log\frac{C_s - [H^+]}{C_a + [H^+]} = 4.74 + \log\frac{0.1 - 0.001}{0.1 + 0.001} = 4.73$$

Se **H^+ aumenta**, l'acido si riassocia e quindi la **C_a aumenta**:

$CH_3OOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

Se **H^+ aumenta**, l'idrolisi aumenta perché gli ioni OH^- vengono neutralizzati dall'acido e quindi **C_s diminuisce**:

$CH_3OO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$

Il pH varia solo di 0.01 unità

Se invece avessimo aggiunto 1meq di HCl ad 1*l* di H_2O:

pH(inizio) = 7

Aggiungo $[H^+] = 0.001$

$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$

$[H_3O^+] = [HCl] = 10^{-3} \Rightarrow pH = 3$

Quindi: $\Delta pH = 4$

Esercizio 1

Una certa quantità di acido debole HA con $K_a=10^{-4}$ è in un certo volume di soluzione. Sapendo che titolando con NaOH si arriva a pH=4 dopo aver aggiunto 0.05 equivalenti di base, determinare il numero di equivalenti di HA presenti all'inizio.

$$HA + OH^- \rightleftharpoons A^- + H_2O$$

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

pK= 4, perciò pH=pK quando: $\log\frac{[A^-]}{[HA]} = 0$

Se $\log\frac{[A^-]}{[HA]} = 0$, allora $[A^-]=[HA]$

Quando pH = pKa significa che è stato titolato il 50% dell'acido inizialmente presente, pertanto 0.05 equivalenti di base rappresentano il 50% dell'acido iniziale:

eq. HA = 2 x eq. NaOH = 0.1

Esercizio 2

Calcolare il pH della soluzione ottenuta mescolando 75ml di CH_3COOH 0.01M con 50ml di NaOH 0.01M (K_a= $1.8\cdot10^{-5}$).

$$CH_3COOH + NaOH \rightleftharpoons CH_3COONa + H_2O$$

Titolazione Acido debole - base forte ⇒ calcolare gli equivalenti delle 2 specie

n.eq.$_{CH3COOH}$ iniziali = NV = $0.01\cdot0.075 = 7.5\cdot10^{-4}$

n.eq.$_{NaOH}$ aggiunti = $0.01\cdot0.05 = 5\cdot10^{-4}$

⇒Vengono titolati $5\cdot10^{-4}$ eq. di acido ⇒ si formano $5\cdot10^{-4}$ eq. di sale

⇒ Rimangono $7.5\cdot10^{-4} - 5\cdot10^{-4} = 2.5\cdot10^{-4}$ equivalenti di acido

CH_3COOH e CH_3COO^- ⇒ soluzione tampone

$$pH = pK_a + \log\frac{C_s}{C_a}$$

Vol. finale = 0.075 + 0.05 = 0.125*l*

$$C_a = [CH_3COOH] = \frac{2.5\cdot10^{-4}}{0.125} = 0.002M$$

$$C_s = [CH_3COO^-] = \frac{5\cdot10^{-4}}{0.125} = 0.004M$$

$$pH = pKa + \log\frac{0.004}{0.002} = 4.74 + 0.3 = 5.04$$

Esercizio 3

250ml di CH_3COOH 0.5N vengono mescolati con 250ml di NaOH 0.2N. Calcolare il pH della soluzione risultante (K_a= $1.8\cdot10^{-5}$).

$$CH_3COOH + NaOH \rightleftharpoons CH_3COONa + H_2O$$

Soluzione tampone in seguito a titolazione incompleta

n.eq. acido iniziali = 0.5·0.25 = 0.125 n.eq. base = n.eq. sale = 0.2·0.25 = 0.05

n.eq. acido residui = 0.125-0.05 = 0.075

Vol. finale = 0.25+ 0.25 = 0.5 *l*

$$[CH_3COOH] = \frac{0.075}{0.5} = 0.15N$$

$$[CH_3COO^-] = \frac{0.05}{0.5} = 0.1N$$

$$pH = pKa + \log\frac{0.1}{0.15} = 4.74 - 0.18 = 4.56$$

Esercizio 4

500ml di HCN 0.2N vengono mescolati con 500ml di KOH 0.2M. Calcolare il pH della soluzione risultante (K_a= $4.0\cdot10^{-10}$).

$HCN + KOH \rightarrow KCN + H_2O$ titolazione completa, ma …

KCN sale proveniente da acido debole ⇒ idrolisi

$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$

n.eq. HCN = 0.2·0.5 = 0.1

n.eq. KOH = n.eq. KCN = 0.2·0.5 = 0.1

Vol. finale = 0.5+ 0.5 = 1.0 *l* quindi [KCN] = C_S = 0.1M

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a}\cdot C_s} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{4\cdot10^{-10}}\cdot0.1} = 1.58\cdot10^{-3}M$$

$$pOH = -\log(1.58\cdot10^{-3}) = 2.8$$

$$pH = 14 - 2.8 = 11.2$$

Esercizio 5

Calcolare il pH di 1*l* di una soluzione contenente 0.6g di CH_3COOH e 0.82g di CH_3COONa (K_a= $1.8\cdot10^{-5}$). Calcolare inoltre la variazione di pH dovuta all'aggiunta di 1 ml di HCl 1M. (PM_{ac}=60; PM_s = 82)

Soluzione tampone $[CH_3COOH] = 0.6 / 60 \cdot 1 = 0.01M$

$[CH_3COO^-] = 0.82 / 82 \cdot 1 = 0.01M$

$$pH = pK_a + \log\frac{C_s}{C_a} = 4.74 + \log\frac{0.01}{0.01} = 4.74$$

$[H^+]$ aggiunto = 0.001M,

dopo l'aggiunta le concentrazioni diventano:

$[CH_3COOH]$ = 0.01 + 0.001 = 0.011M

$[CH_3COO^-]$ = 0.01 - 0.001 = 0.009M

$$pH = 4.74 + \log\frac{0.009}{0.011} = 4.65$$

ΔpH= 4.74 - 4.65 = 0.09

Esercizio per casa 1

Calcolare quanti grammi di KOH occorre aggiungere a 400ml di acido debole HA 0.1M ($K_a = 3\cdot10^{-6}$M) per ottenere una soluzione a pH= 5.3.

(PM_{KOH}=56)

pH = 5.3 ⇒ $[H_3O^+] = 5\cdot10^{-6}$ M

Indichiamo con *x* le moli di KOH da aggiungere in 1*l* (coincidenti con le moli di A^- formate, ossia C_s): $C_s = x$ e $C_{a(finale)} = C_a - x$

$$pH = pK_a + \log\frac{C_s}{C_a} \quad \Rightarrow [H_3O^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_s} \quad \Rightarrow K_a = [H_3O^+]\cdot\frac{C_s}{C_a}$$

$$K_a = 5\cdot10^{-6}\cdot\frac{x}{0.1-x} \quad \Rightarrow 0.1K_a - xK_a = 5\cdot10^{-6}x$$

$$3\cdot10^{-7} = (5\cdot10^{-6} + 3\cdot10^{-6})x$$

$$x = \frac{3\cdot10^{-7}}{8\cdot10^{-6}} = 0.0375$$ moli di KOH da aggiungere in 1*l*

$V_{tot} = 0.4l$ ⇒ moli di KOH = 0.4·0.0375 = 0.015

⇒ g = n · PM = 0.015 · 56 = 0.84g

Esercizio per casa 2

Calcolare il pH di una soluzione ottenuta sciogliendo in 500ml di H_2O 2.8g di CH_3NH_2 e 5.0g di CH_3NH_3Br.

La costante basica di dissociazione della metil-ammina è $K_b = 4.4\cdot10^{-4}$M.

$$\left.\begin{array}{l} CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^- \\ CH_3NH_3^+ + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_2 + H_3O^+ \end{array}\right\}$$ Soluzione tampone basica

$C_b = [CH_3NH_2]$ = g/PM ·V = 2.8 / 31 ·0.5 = 0.18M

$C_s = [CH_3NH_3Br]$ = g/PM ·V = 5.0 / 111.9 ·0.5 = 0.089M

$$[OH^-] = K_b\frac{C_b}{C_s} = 4.4\cdot10^{-4}\cdot\frac{0.18}{0.089} = 8.89\cdot10^{-4}\,M$$

pOH = -log $8.89\cdot10^{-4}$ = 3.05 ⇒ pH = 14-3.05 = 10.95

Esercizio per casa 3

Qual è il pH di una soluzione ottenuta dal mescolamento di 200ml di idrossido di potassio 0.1M con 300ml di acido formico 0.15M? ($K_a = 1.8\cdot10^{-4}$M)

$$HCOOH + KOH \rightleftharpoons HCOO^- + K^+ + H_2O$$

Volume finale = 0.2 + 0.3 = 0.5l

moli $_{KOH}$ = M ·V = 0.1 ·0.2 = 0.02 moli $_{HCOOH}$ = M ·V = 0.15 ·0.3 = 0.045

moli $_{HCOOH\ rimanenti}$ = 0.045 - 0.02 = 0.025 **moli $_{HCOO-}$ = moli $_{KOH}$ = 0.02**

Siamo in presenza di un acido debole e del suo sale coniugato

⇒Soluzione tampone

$C_a = [HCOOH]$ = 0.025 / 0.5 = 0.05M

$C_s = [HCOO^-]$ = 0.02/0.5 = 0.04M

$$pH = 3.74 + \log\frac{0.04}{0.05} = 3.64$$