In genere la velocità di reazione dipende dalle concentrazioni di una o più specie chimiche presenti. L'equazione che esprime tale dipendenza si chiama legge della velocità, o legge cinetica.

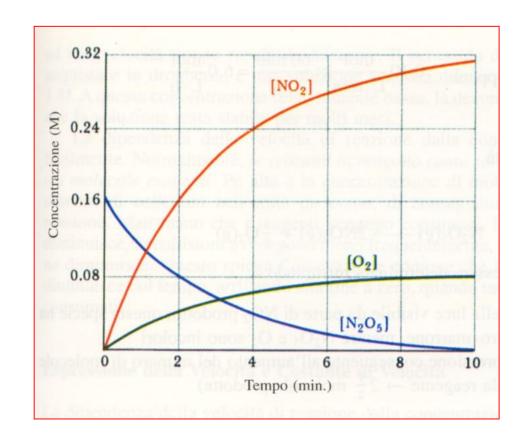
La variazione delle concentrazioni dei reagenti e dei prodotti

Durante il decorso di una reazione

$$N_2O_5 \rightarrow 2 NO_2 + \frac{1}{2} O_2$$

le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti variano col tempo:

- quelle dei reagenti diminuiscono,
- quelle dei prodotti crescono.



La velocità di una reazione è definita in base alla variazione della concentrazione molare di una specie (reagente o prodotto) in funzione del tempo.

In termini generali:

$$V_{\text{reaz}} = -\Delta R/\Delta t$$
  $V_{\text{reaz}} = \Delta P/\Delta t$ 

Col segno negativo rispetto alla scomparsa di reagente o col segno positivo rispetto alla comparsa di prodotti.

$$v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{d[Q]}{dt} \quad o \quad v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt}$$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^m [B]^n \quad Legge \ cinetica$$

k è la costante di velocità o costante cinetica

**m** ed **n** sono **coefficienti** che possono essere pari a zero, numeri interi o frazionari, il cui valore può essere determinato solo sperimentalmente.

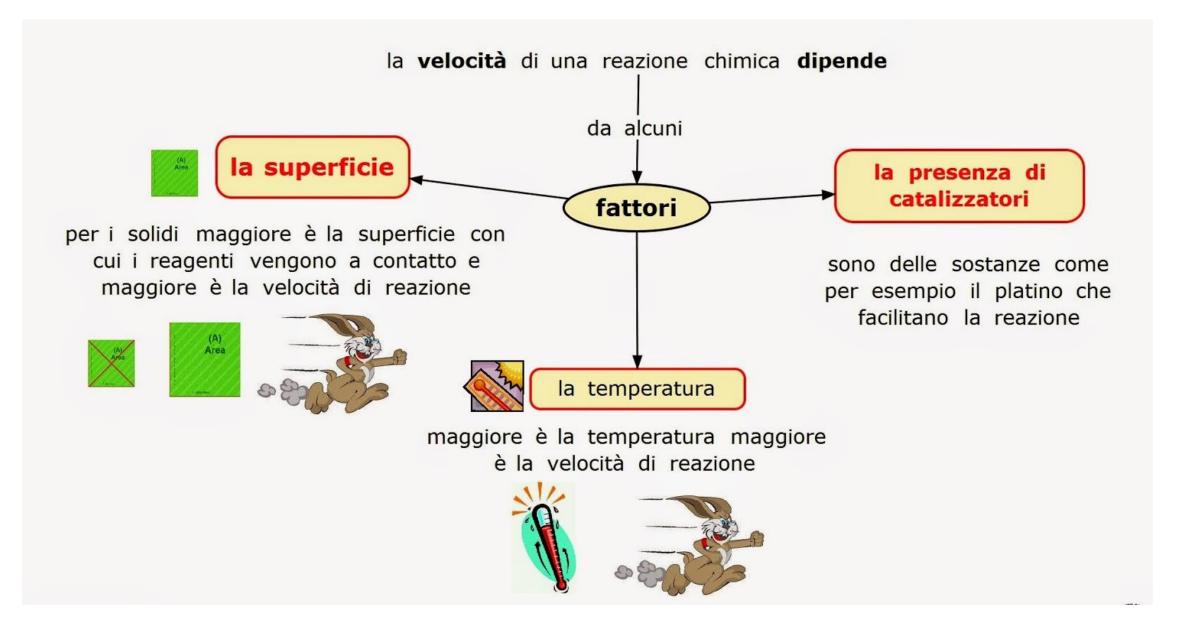
Ogni coefficiente determina l'ordine di reazione, rispetto al proprio componente

la somma m+n determina <u>l'ordine globale della reazione</u>

# Ordine di reazione

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^m [B]^n$$

m	n	ordine globale di reazione	legge cinetica	
0	0	O	v = k	
1	0	1	$v = k_{\parallel}[A]$	
0	1	1	v = k[B]	
2	0	2	$v = k[A]^2$	
1	1	2	v = k[A][B]	



# **Equilibrio chimico**

Alcune reazioni chimiche terminano quando i reagenti vengono consumati:

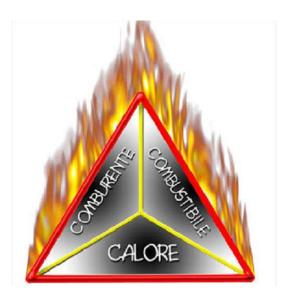
Esempi:

Sodio con ossigeno

$$\begin{array}{l} 4 \; \text{Na}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \; \text{Na}_2 \text{O}_{(\text{s})} \\ 2 \; \text{Na}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{Na}_2 \text{O}_{2(\text{s})} \end{array}$$

Reazioni di combustione

$$CH_4 + O_2 -> CO_2 + H_2O$$



In altre reazioni i reagenti non si consumano completamente

Data la reazione generica

$$A + B \rightarrow C + D$$

i composti C e D, man mano che si formano, reagiscono tra loro per riformare i composti A e B, secondo la reazione:

$$C + D \rightarrow A + B$$

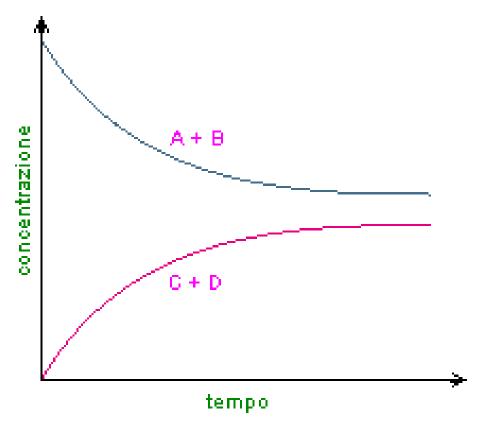
si può scrivere:

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

reazioni reversibili

# **Equilibrio chimico**

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$



### Nelle reazioni reversibili

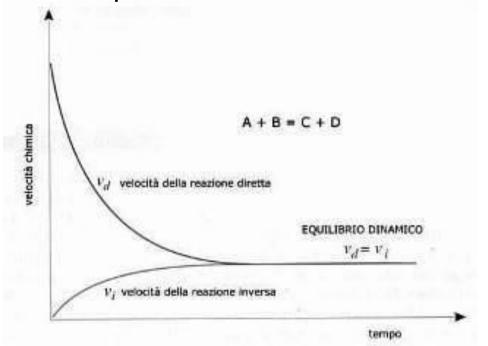
la reazione diretta, da sinistra verso destra, e la reazione inversa, da destra verso sinistra avvengono contemporaneamente

Mano a mano che la reazione procede la concentrazione dei reagenti (A e B) diminuisce, mentre la concentrazione dei prodotti (C e D) aumenta.

# **Equilibrio chimico**

La **velocità di reazione** è proporzionale alla concentrazione di reagenti, per cui la velocità della reazione diretta diminuisce nel tempo, mentre la velocità della reazione inversa aumenta.

Da un certo momento in poi, le velocità delle due reazioni sono uguali e quindi le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti diventano costanti.



L'equilibrio chimico è uno stato di equilibrio dinamico in cui la velocità di formazione dei prodotti è uguale alla loro velocità di decomposizione nei reagenti.

# La legge di azione di massa

La composizione della miscela di reazione all'equilibrio è descritta dalla sua costante di equilibrio  $K_{\rm eq}$ .

Secondo la legge di azione di massa, per una generica reazione:

$$aA + bB \leftrightarrows cC + dD$$

le concentrazioni molari <u>all'equilibrio</u> delle varie specie soddisfano:

$$K_{eq} = [C]^c[D]^d/[A]^a[B]^b$$

# La costante di equilibrio della reazione

$$K_{eq} = [C]^{c}[D]^{d}/[A]^{a}[B]^{b} o K_{c}$$

Il rapporto fra le concentrazioni molari dei prodotti di reazione ed il prodotto delle concentrazioni molari dei reagenti all'equilibrio, ciascuna concentrazione essendo elevata ad una potenza pari al coefficiente stechiometrico con cui la specie compare nella reazione, è costante a T costante.

- **K > 1**: numeratore > denominatore, la formazione dei PRODOTTI è favorita
- K < 1: numeratore < denominatore, la formazione dei REAGENTI è favorita
- **K** = 1: numeratore = denominatore, la reazione non favorisce alcun verso

# La costante di equilibrio in fase gassosa

 $K_{eq} = [C]^{c}[D]^{d}/[A]^{a}[B]^{b}$ 

Nella legge di azione di massa applicata a composti gassosi, le quantità dei reagenti e dei prodotti possono essere espresse come pressioni parziali.

La costante di equilibrio per la reazione  $aA_{(g)} + bB_{(g)} \rightleftarrows cC_{(g)} + dD_{(g)}$  indicata con il simbolo  $K_p$ , è:

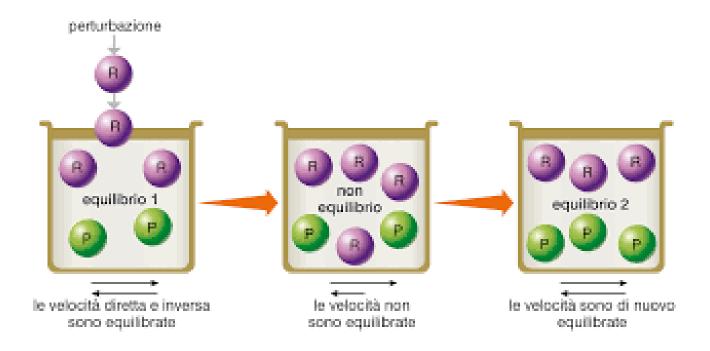
$$K_{p} = \frac{P_{C}^{c} \cdot P_{D}^{d}}{P_{A}^{a} \cdot P_{B}^{b}}$$

Se il numero di moli dei prodotti differisce da quello dei reagenti di un valore  $\Delta n=(c+d)-(a+b)$ , allora:

$$K_c = K_p \cdot (RT)^{\Delta n}$$

# Principio di Le Chatelier

**Principio di Le Chatelier:** se un sistema in equilibrio è sottoposto ad una sollecitazione esterna, viene cioè variato qualche parametro, come ad esempio la pressione o la temperatura, esso reagisce in modo tale da minimizzare o rendere nullo l'effetto della sollecitazione.



# Principio di Le Chatelier

## Sistema all'equilibrio

$$A + B \iff C + D$$
REAGENTI PRODOTTI
$$K = [C][D]/[A][B]$$

- a) si aggiunga C o D: la reazione tenderà a consumare C o D formando i reagenti A e B ( ← )
- c) si allontani C o D: la reazione tenderà a formare C o D ( -----)
- d) si allontani A o B: la reazione tenderà a formare A o B ( ← )

Principio di Le Chatelier

## **EQUILIBRIO**

A + B 
$$\longleftrightarrow$$
 C + D

REAGENTI PRODOTTI

$$K = [C][D]/[A][B]$$

Un aumento della temperatura sposta l'equilibro nella direzione che comporta un assorbimento di calore, mentre una diminuzione della temperatura lo sposta nella direzione in cui si ha sviluppo di calore.

Un aumento della **pressione**, a volume costante, fa spostare l'equilibro nella direzione che porta a una diminuzione del suo numero di moli, assorbimento di calore, mentre una diminuzione della sua pressione ha l'effetto contrario.

Un aumento del **volume** sposta l'equilibro nella direzione che porta alla formazione di un maggiore numero di moli e quindi, se (c+d) è minore di (a+b), la reazione si sposta verso sinistra.

### Definizioni di acidi e basi

Nel corso dei secoli gli ACIDI e le BASI sono state definite in vari modi, e ogni nuova definizione ha cercato di comprendere un numero progressivamente maggiore di casi rispetto alla teoria precedente.

### Acidi e basi secondo Arrhenius

Gli acidi sono sostanze che, sciolte in acqua, liberano ioni  $H^+$  ( $H_3O^+$ ) (aumento della concentrazione degli ioni  $H^+$ ).

Le basi sono sostanze che, sciolte in acqua liberano ioni OH<sup>-</sup> (aumento della concentrazione degli ioni OH<sup>-</sup>).

$$HCl_{(g)} + H_2O \rightarrow H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$
 acido  
 $NaOH_{(s)} \rightarrow Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$  base

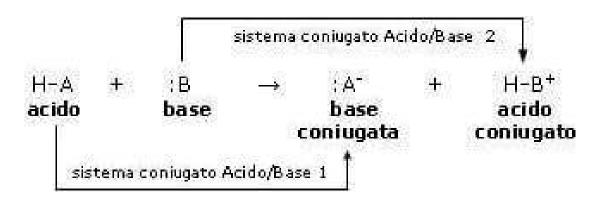
Il limite della teoria di Arrhenius risiede nel fatto che è applicabile solo alle soluzioni acquose.

### Definizioni di acidi e basi

## Acidi e basi secondo Brönsted e Lowry

Un acido è una qualsiasi molecola o ione in grado di donare protoni. Una base è una qualsiasi molecola o ione che può accettare un protone.

$$HCI_{(g)} + H_2O_{(I)} \rightarrow H_3O^+_{(aq)} + CI^-_{(aq)}$$
 acido  
 $NH_{3(I)} + H_2O_{(I)} \rightarrow NH_4^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$  base



### Definizioni di acidi e basi

## Acidi e basi secondo Brönsted e Lowry

$$HCl_{(g)} \rightarrow H^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$$
 acido  
 $NH_{3(I)} \rightarrow NH_{4}^{+}_{(aq)} + OH^{-}_{(aq)}$  base

Quando un acido cede H<sup>+</sup> si trasforma nella sua base coniugata, e analogamente quando una base acquista H<sup>+</sup> genera il suo acido coniugato; ad esempio, Cl<sup>-</sup> è la base coniugata di HCl ( e viceversa) e  $NH_4^+$  l'acido coniugato di  $NH_3$  (e viceversa).

### Secondo questa definizione

Una reazione acido-base è la conseguenza di uno scambio di un protone

$$HA + B \rightarrow A^- HB^+$$

tra due coppie "coniugate" acido base

HA è l'acido coniugato della base A-

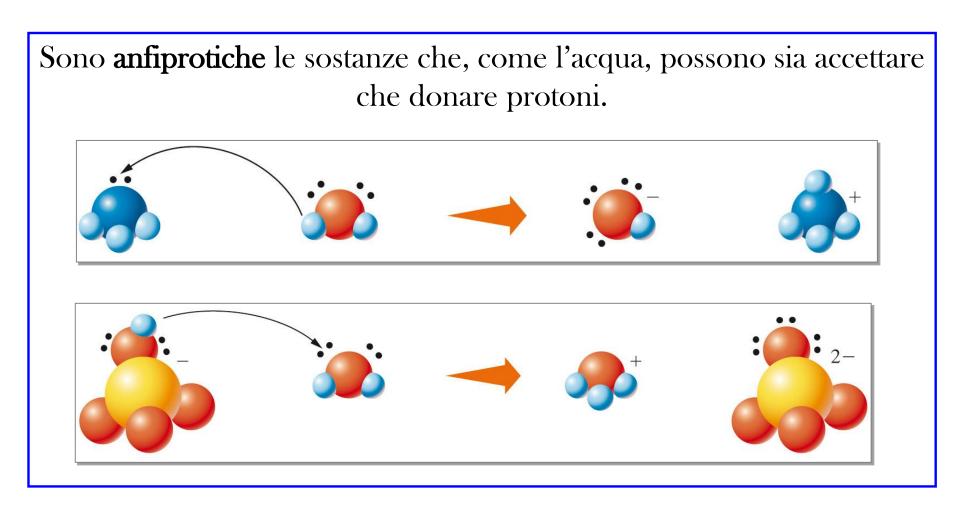
B è la base coniugata dell' acido HB<sup>+</sup>

# Definizioni di acidi e basi Acidi e basi secondo Brönsted e Lowry

Questa definizione non è vincolata alla presenza del solvente; una reazione acido-base può avvenire quindi in un solvente qualunque, in assenza di solvente ed in qualunque stato di aggregazione delle sostanze.

## Definizioni di acidi e basi

La teoria di Brönsted e Lowry amplia la classificazione degli acidi e delle basi poiché non è indispensabile la presenza di acqua.

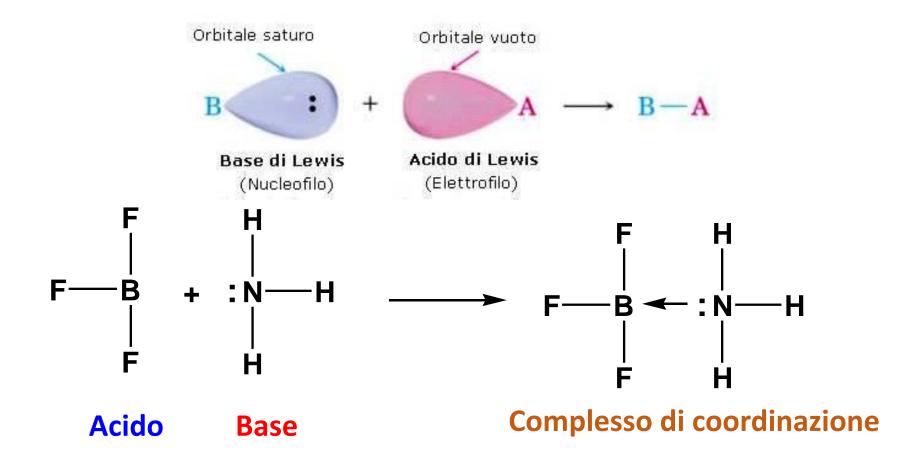


## Definizioni di acidi e basi

### Acidi e basi secondo Lewis

Un acido è una specie (molecola o ione) che può accettare una coppia di elettroni.

Una base è una specie (molecola o ione) capace di donare una coppia di elettroni liberi da legami.



## Definizioni di acidi e basi

## **Evoluzione delle teorie acido-base**

	Boyle (1680)	Arrhenius (1887)	Brönsted-Lowry (1922)	Lewis (1923)
Acido	Sostanza di sapore aspro, corrode i metalli e colora in rosso il tornasole.	Sostanza che libera ioni H <sup>+</sup> in soluzione acquosa: HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub>	Specie (molecola o ione) che cede un protone a una base: HCl, H <sub>2</sub> O, HSO <sub>4</sub> -, NH <sub>4</sub> +	Specie (molecola o ione) capace di accettare un doppietto elettronico: H <sup>+</sup> , AICl <sub>3</sub> , Fe <sup>3+</sup>
Base	Sostanza scivolosa al tatto, neutralizza gli acidi e colora di blu il tornasole.	Sostanza che libera ioni OH <sup>-</sup> in soluzione acquosa: NaOH, Ca(OH) <sub>2</sub>	Specie (molecola o ione) che acquista un protone da un acido: Cl <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O, OH <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub>	Specie (molecola o ione) capace di donare un doppietto elettronico: NH <sub>3</sub> , OH <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O



## Acidi e basi

# **Terminologia**

**Dissociazione**: si riferisce alla scissione in *ioni* di carica opposta, che subiscono, per intervento dell'acqua, i **composti ionici (NaCl)**.

**Ionizzazione**: si riferisce alla separazione in *ioni* di carica opposta che subiscono i **composti covalenti polari** all'atto della loro dissoluzione in acqua (**HCI**).

La reazione di ionizzazione dell'acqua o autoprotolisi, è una reazione acido-base in cui la formazione degli ioni avviene per scambio di un protone fra due molecole d'acqua.

$$H_2O_{(l)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$
 acqua ione ione idrossido

La costante di equilibrio per questa reazione è stata determinata e può essere così espressa:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 3,25 \cdot 10^{-18}$$
 (a 25 °C)

Dal valore molto basso della  $K_{eq}$ , si deduce che la frazione di molecole di acqua ancora indissociate in protoni e ioni ossidrile è praticamente quella iniziale.

Considerando che la massa di una mole di acqua è 18 g/mole e che la massa totale di acqua in un litro è 1000 g la concentrazione molare dell'acqua pura sarà:

$$[H_2O] = 1000 g/I : 18 g/mole = 55,5 mol/I$$

Poiché tale valore può essere considerato costante, la relazione di equilibrio diventa:

$$K_{eq} \times [H_2O]^2 = [H^+] \times [OH^-]$$

Sostituendo il valore:

$$K_{eq} \times (55,5)^2 = [H^+] \times [OH^-]$$

# La ionizzazione dell'acqua

Il prodotto  $K_{eq}$  x  $(55,5)^2$  è una nuova costante, è indicata con  $K_w$  ed è chiamata **prodotto ionico dell'acqua**, il cui valore, a **25** °C e per tutte le soluzioni acquose, è :

$$K_w = 3,25 \cdot 10^{-18} \text{ x } (55,5)^2 = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$K_{w} = [H^{+}] \times [OH^{-}] = 1 \cdot 10^{-14}$$

# La ionizzazione dell'acqua

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

Poiché da una molecola di acqua si ottiene uno ione H<sup>+</sup> e uno ione ossidrile (OH<sup>-</sup>), nell'**acqua pura** le concentrazioni dei due ioni devono essere uguali, cioè:

$$[H^+] = [OH^-]$$

Sostituendo nella relazione del prodotto ionico dell'acqua si ha:

$$K_{w} = 1 \cdot 10^{-14} = [H^{+}] \times [OH^{-}] = [H^{+}] \times [H^{+}]$$

$$1 \cdot 10^{-14} = [H^{+}]^{2}$$
da cui:
$$[H^{+}] = [OH^{-}] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l soluzioni } neutre$$

Una soluzione acquosa in cui prevale la concentrazione degli ioni **H**<sup>+</sup>, risulta **acida**.

$$[H^+] > 1 \cdot 10^{-7}$$

Una soluzione in cui prevale la concentrazione degli ioni **OH**- risulta **basica**.

[ H<sup>+</sup>] < [OH<sup>-</sup>] soluzioni basiche

$$[H^+] < 1 \cdot 10^{-7}$$

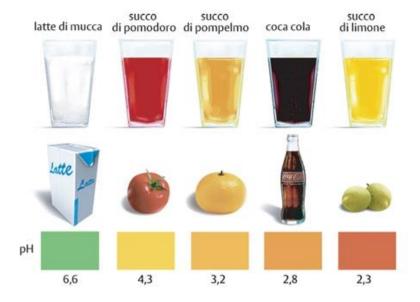
# Che cos'è il pH?

Le concentrazioni degli ioni  $H_3O^+$  e  $OH^-$  assumono spesso valori molto piccoli o molto grandi. Pertanto è più comodo esprimere la loro concentrazione in scala logaritmica, introducendo una funzione della concentrazione degli ioni  $H_3O^+$ , chiamata pH e così definita:

$$pH = -\log_{10} [H_3O^+]$$
  $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ 

Il pH aumenta se la concentrazione di H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> diminuisce.

Se calcoliamo il pH per l'acqua pura, nella quale  $[H_3O^+] = [OH^-]$ , esso risulta pari a 7 (pH =  $-\log_{10}[10^{-7}] = 7$ ).



Analogamente il pOH misura il grado di basicità di una sostanza e si definisce come il logaritmo negativo in base 10 della concentrazione molare degli ioni OH-

$$pOH = -\log_{10} [OH^{-}]$$

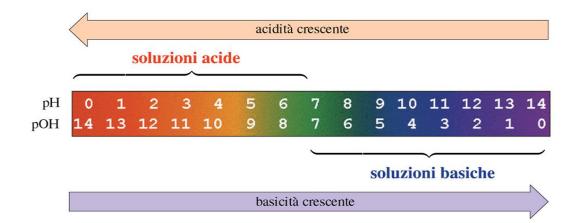
Mettendo insieme le due annotazioni si ottiene la relazione fondamentale

$$pK_w = pH + pOH \text{ ovvero}$$
  
14 = pH + pOH

Soluzioni **NEUTRE**:  $[H^+] = [OH^-]$  **pH = 7** 

Soluzioni ACIDE:  $[H^+] > [OH^-]$  pH < 7

Soluzioni **BASICHE**:  $[H^+] < [OH^-]$  pH > 7



## Acidi e basi

Gli acidi e le basi, posti in soluzioni acquosa, assumono comportamenti diversi, in base ai quali vengono classificati come forti o deboli.

Sono considerati forti quegli acidi e quelle basi che in acqua sono completamente ionizzati.

La costante di equilibrio di questo tipo di reazioni è detta costante di ionizzazione acida ( $K_a$ ):

$$HA + H_2O \rightarrow H_3O^+ + A^ K_{eq} = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = K_a$$

L'acqua non è riportata in quanto viene considerata liquido puro.

Questa costante, come ogni costante di equilibrio, non risente di variazioni di concentrazione e varia soltanto al variare della temperatura (il valore della K di equilibrio è definito ad una certa temperatura); il valore di K<sub>a</sub> ci dà una misura quantitativa di quanto l'acido è dissociato, e quindi della sua forza.

- alti valori di Ka → acido molto dissociato → acido FORTE
- bassi valori di Ka → acido poco dissociato → acido DEBOLE

# Il pH e la forza degli acidi

Esempi di **acidi forti** completamente dissociati in acqua sono:

$$HClO_4$$
 acido perclorico  $\rightarrow$   $H^+ + ClO_4^-$   
 $HCl$  acido cloridrico  $\rightarrow$   $H^+ + Cl^-$   
 $HI$  acido iodidrico  $\rightarrow$   $H^+ + I^-$   
 $HNO_3$  acido nitrico  $\rightarrow$   $H^+ + NO_3^-$   
 $H_2SO_4$  acido solforico  $\rightarrow$   $2H^+ + SO_4^{2-}$ 

La loro concentrazione iniziale equivale alla concentrazione degli ioni H<sup>+</sup>.

Consideriamo due composti: l'acido cloridrico e l'acido acetico; questi, pur essendo entrambi acidi, non cedono protoni H<sup>+</sup> nella stessa misura. In base all'entità della loro dissociazione, gli acidi possono essere classificati in forti (per esempio, HCl acido cloridrico, che si trasforma completamente in ioni) e deboli (per esempio, CH<sub>3</sub>COOH acido acetico, che si trasforma solo parzialmente in ioni e che in parte resta indissociato:

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$

# Acidi poliprotici

Alcuni acidi, detti ACIDI POLIPROTICI, possono dare la dissociazione di più atomi di H; generalmente le costanti di equilibrio sono progressivamente più piccole negli stadi successivi al primo.

Ad esempio, per l'acido fosforico H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:

1. 
$$H_3PO_4 \rightarrow H^+ + H_2PO_4^ K_{a1} = 7,1.10^{-3}$$

$$K_{a1} = 7,1.10^{-3}$$

2. 
$$H_2PO_4^- \rightarrow H^+ + HPO_4^{2-}$$
  $K_{a2} = 6.3 \cdot 10^{-8}$ 

$$K_{a2} = 6.3 \cdot 10^{-8}$$

3. 
$$HPO_4^{2-} \rightarrow H^+ + PO_4^{3-}$$

$$K_{a3} = 4,2 \cdot 10^{-13}$$

# Il pH di soluzioni di acidi forti

Calcoliamo il pH, di una soluzione di HA (acido forte)  $HA + H_2O \rightarrow H_3O^+ + A^ C_a$  = concentrazione molare iniziale dell'acido

$$C_a = [HA] = [H_3O^+]$$
  
pH= - log [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]

Calcolare il pH e la concentrazione delle specie ioniche in una soluzione 8,62 • 10<sup>-1</sup> M dell'acido forte HClO₄.

$$HClO_4 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + ClO_4^-$$
  
 $8,62 \cdot 10^{-1} \text{ mol } HClO_4 = \text{mol } H_3O^+ = \text{mol } ClO_4^-$   
 $[H_3O^+] = [ClO_4^-] = 8,62*10^{-1}M$   
 $pH = -log [H_3O^+] = -log (8,62*10^{-1}M) = 0,06$ 

# pH di soluzioni di acidi deboli

Calcoliamo il pH, di una soluzione di HA (acido debole)  $HA + H_2O \rightarrow H_3O^+ + A^-$ 

$$[A^{-}][H_{3}O^{+}]$$
 $K_{a} = ---- [HA]$ 

C<sub>a</sub> = concentrazione molare iniziale dell'acido

$$pH = - log \sqrt{K_A} C_A$$

### Acidi e basi

Calcolare il pH in una soluzione 1,00 M di acido acetico  $CH_3COOH$  sapendo che la sua costante di dissociazione è  $K_a = 1,85 \cdot 10^{-5}$ .

pH =  $-\log [H_3O^+] = -\log (4.3*10^{-3} \text{ M}) = 2.37$ 

## Il pOH e la forza delle basi

Analogamente per le basi si ha:

la costante di equilibrio è detta costante di ionizzazione basica ( $K_b$ ) ed è

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$
  $K_b = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]}$ 

L'acqua non è riportata in quanto viene considerata liquido puro.

Più è elevato il valore di K<sub>h</sub> (costante di basicità), più forte sarà la base.

Più è piccolo il valore di K<sub>b</sub>, più debole sarà la base.

Infatti un valore piccolo della costante indica che il numeratore è minore del denominatore; ciò significa che la reazione sarà spostata verso la formazione dei reagenti e, quindi, le molecole di base saranno poco dissociate e produrranno una debole concentrazione di ioni OH<sup>-</sup>.

# Il pH di soluzioni di basi forti

Calcoliamo il pH, di una soluzione di B (base forte)

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+(aq) + OH^-(aq)$$

C<sub>b</sub> = concentrazione molare iniziale della base

$$C_b = [B] = [OH^-]$$
 pOH= - log [OH-] 14 = pH + pOH

Calcolare il pH di una soluzione 0.1 M di NaOH in acqua.

NaOH 
$$\rightleftharpoons$$
 Na<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup>  
 $C_b = 0.1 \text{ M} = [\text{OH}^-]$   
pOH = -log  $10^{-1} = 1$   
 $14 = \text{pH} + \text{pOH}$   
pH =  $14 - 1 = 13$ 

#### Acidi e basi

## Il pH di soluzioni di basi deboli

Calcoliamo il pH, di una soluzione di B (base debole)

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+(aq) + OH^-(aq)$$

$$[BH^{+}][OH^{-}]$$
 $K_{b} = ---- [B]$ 

C<sub>b</sub> = concentrazione molare iniziale della base

$$[BH^{+}][OH^{-}] \qquad [x][x] \qquad [x][x] \\ K_{b} = ----- = ----- = ----- \\ [HA] \qquad [C_{b}-x] \qquad C_{b} \qquad pOH = -\log \sqrt{K_{b}}C_{b} \qquad pH = 14 - pOH$$

## Il pH di soluzioni di basi deboli

Calcolare il pH di una soluzione 0.1 M di  $NH_3$  in acqua, sapendo che la sua costante di dissociazione basica vale  $K_b = 1.8 \times 10^{-5} M$ .

$$x = (0.10 \text{ M} * (1.8 \text{ x} 10^{-5}))^{1/2}$$
  
 $x = 1.34 \text{ x} 10^{-3} \text{ M}$  (effettivamente trascurabile rispetto alla C<sub>b</sub>)  
 $pOH = -\log[OH^{-}] = -\log(1.34 \text{ x} 10^{-3}) = 2.87$ 

## Il pH e la forza degli acidi e delle basi

Il pH di una soluzione si misura tramite gli indicatori.

Gli indicatori sono sostanze che assumono colorazioni diverse a seconda del pH della soluzione in cui si trovano.

Il punto di passaggio da un colore a un altro è detto punto di viraggio.



Sali

### Idrolisi salina



### $AB -> A^{+} + B^{-}$

#### 4 casi:

- 1)Soluzioni di sali il cui catione è l'acido coniugato di una base forte (NaOH) e l'anione è la base coniugata di un acido forte (HCI): **pH neutro** (NaCI)
- 2) Soluzioni di sali il cui catione è l'acido coniugato di una base forte (NaOH) e l'anione è la base coniugata di un acido debole (CH<sub>3</sub>COOH): **pH basico** (CH<sub>3</sub>COONa)
- 3) Soluzioni di sali il cui catione è l'acido coniugato di una base debole (NH<sub>3</sub>) e l'anione è la base coniugata di un acido forte (HCl): **pH acido** (NH<sub>4</sub>Cl)
- 4) Soluzioni di sali derivanti da cationi e anioni di acidi e basi deboli: possono dare aumento o diminuzione del pH, a seconda della forza relativa della base e dell'acido da cui si dissocia. (CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>F)

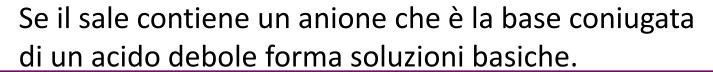
Acidi e basi

### L'idrolisi: anche i sali fanno cambiare il pH

L'idrolisi è la reazione fra gli ioni del sale disciolto e le molecole d'acqua

Tutti gli anioni e i cationi provenienti da acidi o da basi forti, quando vengono disciolti in acqua, non fanno variare il pH.

NaCl - KCl



CH<sub>3</sub>COONa – CH<sub>3</sub>COOK



Se il sale contiene un catione che è l'acido coniugato di una base debole forma soluzioni acide.

NH<sub>4</sub>Cl



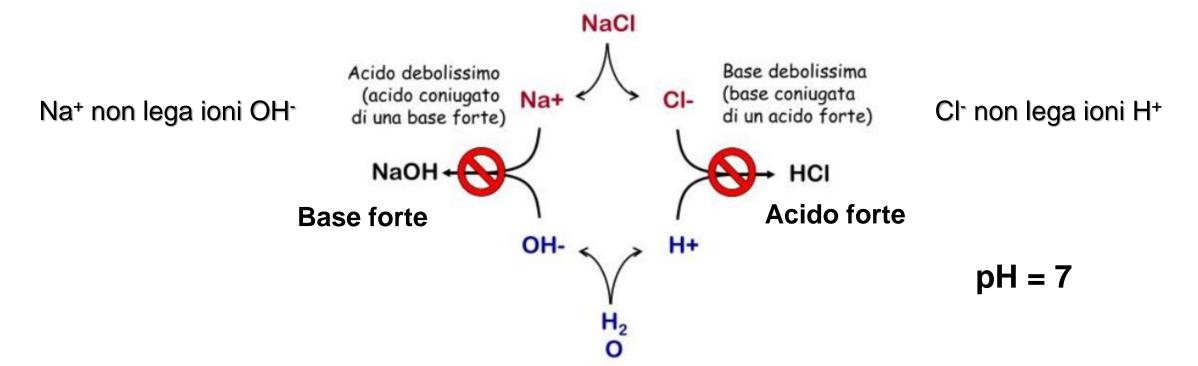




Sale formato da ioni derivati da un acido forte e da una base forte:
 pH neutro

 $NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$ 

Catione e anione non alterano il pH





2) Soluzioni di sali il cui catione è l'acido coniugato di una base forte e l'anione è la base coniugata di un acido debole: pH basico

$$CH_{3}COONa \longrightarrow CH_{3}COO^{-} + Na^{+}$$

$$C_{s} \qquad lone \ spettatore$$

$$CH_{3}COO^{-} + H_{2}O \implies CH_{3}COOH + OH^{-} \quad pH > 7$$
Base coniugata

$$Acido \ debole$$

$$K_i = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = Conviene riarrangiare la  $K_i$  in funzione della  $K_a$  perché le  $K_a$  sono tabulate$$

$$K_{i} = \frac{[CH_{3}COOH][OH^{-}][H_{3}O^{+}]}{[CH_{3}COO^{-}][H_{3}O^{+}]} = \frac{K_{w}}{K_{a}}$$



2) Soluzioni di sali il cui catione è l'acido coniugato di una base forte e l'anione è la base coniugata di un acido debole: **pH basico** 

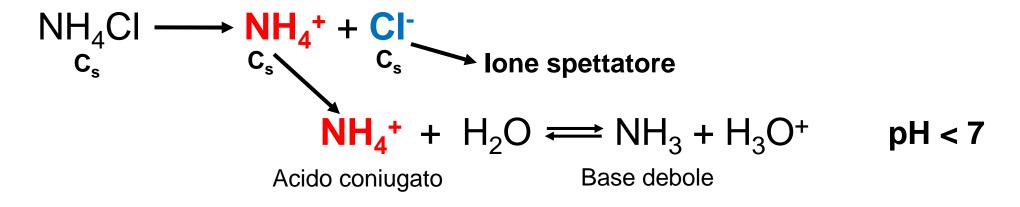
pH > 7

$$K_i = \frac{K_w}{K_a}$$
  $K_i = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{x^2}{C_s - x}$ 

È possibile trascurare la x al denominatore quando  $C_s$  e  $K_i$  differiscono almeno di un fattore 1000



3) Soluzioni di sali il cui catione è l'acido coniugato di una base debole e l'anione è la base coniugata di un acido forte: **pH acido** 



$$K_i = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{Conviene riarrangiare la}{K_i in funzione della  $K_b$  perché le  $K_b$  sono tabulate$$

$$K_{i} = \frac{[NH_{3}][H_{3}O^{+}][OH^{-}]}{[NH_{4}^{+}][OH^{-}]} = \frac{K_{w}}{K_{b}}$$



3) Soluzioni di sali il cui catione è l'acido coniugato di una base debole e l'anione è la base coniugata di un acido forte: **pH acido** 

$$K_i = \frac{K_w}{K_b}$$
  $K_i = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{x^2}{C_s - x}$  pH < 7

È possibile trascurare la x al denominatore quando  $C_s$  e  $K_i$  differiscono almeno di un fattore 1000



4) Soluzioni di sali derivanti da cationi e anioni di acidi e basi deboli

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

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^- \qquad K_i' = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{K_i'}$$

$$K_{i}' = \frac{[CH_{3}COOH][OH^{-}]}{[CH_{3}COO^{-}]}$$

$$NH_4^+ + H_2O \stackrel{K_i''}{\Longrightarrow} NH_3 + H_3O^+$$
 $K_i'' = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_3][H_3O^+]}$ 

$$K_{i}" = \frac{[NH_{3}][H_{3}O^{+}]}{[NH_{4}^{+}]}$$

**1-** 
$$K_i' = K_i'' \longrightarrow pH = 7, K_a = K_b$$

**2-** 
$$K_i' > K_i'' \longrightarrow pH > 7$$
,  $K_a < K_b$ 

3- 
$$K_i' < K_i'' \longrightarrow pH < 7, K_a > K_b$$