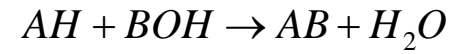


## Idrolisi salina

- acido e base reagendo insieme formano un sale e acqua



metallo



ossido



idrossido

non metallo



anidride

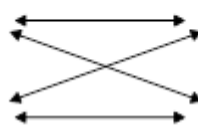


acido

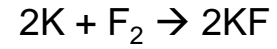
metallo ↔ non metallo

ossido ↔ anidride

idrossido ↔ acido

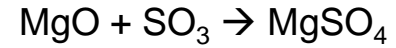


metallo + non metallo → sale



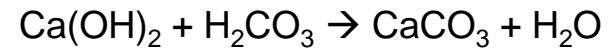
(fluoruro di potassio)

ossido + anidride → sale



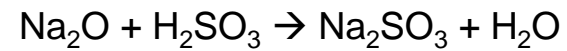
(solfato di magnesio)

idrossido + acido → sale + acqua



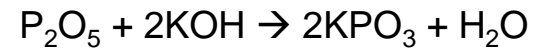
(carbonato di calcio)

ossido + acido → sale + acqua



(solfito di sodio)

anidride + idrossido → sale + acqua



(metafosfato di potassio)

- i sali sono tutti elettroliti forti
- alcune soluzioni saline sono neutre, alcune basiche ed altre ancora acide
- alcuni ioni provenienti dalla dissociazione del sale reagiscono con l'acqua per ridare parzialmente l'acido o la base da cui è derivato il sale



### **idrolisi salina**

- viene considerata come una reazione inversa della reazione di salificazione
- in relazione al pH della soluzione salina avremo
  - idrolisi basica
  - idrolisi acida
  - idrolisi neutra

**un sale proveniente da almeno un costituente debole (acido o base) in soluzione acquosa rigenera parzialmente il costituente debole mentre la soluzione assume le caratteristiche del costituente forte (acido o base)**

## Idrolisi basica

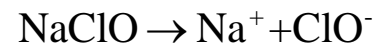
- sale derivato da base forte ed acido debole

un sale il cui anione deriva da un acido debole e il catione metallico deriva da una base forte

- l'ipoclorito di sodio NaClO deriva da:

- acido ipocloroso HClO (acido debole con  $k_a$  piccola)
- idrossido di sodio NaOH (base forte con  $k_b = \infty$ )

In soluzione acquosa l'ipoclorito è completamente dissociato in ioni  $\text{Na}^+$  e ioni  $\text{ClO}^-$

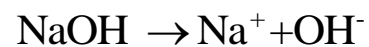


valutiamo in che modo tali ioni interferiscono con l'equilibrio di dissociazione dell'acqua



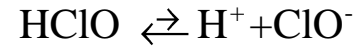
il catione  $\text{Na}^+$  non ha alcuna tendenza a riassociarsi con l'anione  $\text{OH}^-$  per dare l'idrossido di sodio indissociato

NaOH è una base forte ed il suo equilibrio di dissociazione è completamente spostato verso destra

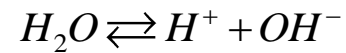


l'anione  $\text{ClO}^-$  presenta una grande tendenza a riassociarsi con gli ioni  $\text{H}^+$  prodotti dalla dissociazione dell'acqua per ridare l'acido ipocloroso

$\text{HClO}$  è un acido debole e il suo equilibrio di dissociazione è fortemente spostato verso sinistra



- lo ione ipoclorito sottrae ioni  $\text{H}^+$  all'equilibrio di dissociazione dell'acqua

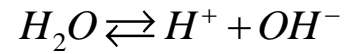
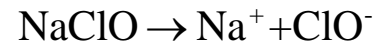


- per il principio di Le Chatelier, l'equilibrio di autoprotolisi si sposta verso destra
- si producono altri ioni  $\text{H}^+$  e naturalmente altrettanti ioni  $\text{OH}^-$
- all'equilibrio gli ioni  $\text{H}^+$  vengono assorbiti dall'acido ipocloroso che si riassocia



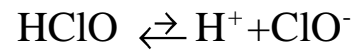
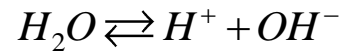
in soluzione rimarrà un eccesso di ioni  $\text{OH}^-$

sarebbe necessario considerare congiuntamente i due equilibri che interferiscono, quello dell'acqua e quello dell'acido debole



- Y = la quantità di acqua che si dissocia liberando Y mol/l di ioni OH<sup>-</sup> e Y mol/l di ioni H<sup>+</sup>
- X = la quantità di anione ipoclorito che si riassocia sequestrando X mol/l di ioni H<sup>+</sup> per formare X mol/l di acido indissociato
- M = concentrazione iniziale del sale = concentrazione iniziale dell'anione ipoclorito

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = (Y - X) \cdot Y$$

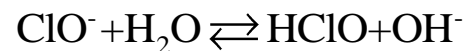


$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = \frac{(Y - X) \cdot (M - X)}{X}$$

le due equazioni formano un **sistema** !



- è necessario tener conto anche dell'equilibrio dell'acqua **solo** quando il sale è **molto diluito**
- se la concentrazione iniziale del sale è sufficientemente elevata, è possibile introdurre alcune approssimazioni
  - si ipotizza che l'equilibrio dell'acido si sposti verso sinistra in misura pari allo spostamento verso destra dell'equilibrio dell'acqua

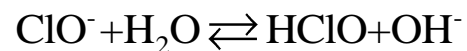


la cui costante di equilibrio  $\rightarrow$  costante di idrolisi o  $k_h$  è

$$K_h = \frac{[\text{HClO}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-]} = \frac{[\text{HClO}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{ClO}^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

l'equilibrio di idrolisi basica è tanto più spostato verso destra quanto più l'acido è debole (base coniugata più forte)

la soluzione risulterà essere tanto più basica quanto più piccolo è il valore della  $k_a$  (e più elevato il valore della  $k_h$ )



**un sale proveniente dalla reazione di una base forte con un acido debole in soluzione acquosa si idrolizza e riforma parzialmente il costituente debole (acido) mentre la soluzione assume carattere basico**

$\text{Na}^+$  = ione spettatore

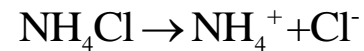
## Idrolisi acida

- sale derivato da acido forte e base debole

un sale il cui anione deriva da un acido forte e il catione metallico deriva da una base debole

- il cloruro di ammonio  $\text{NH}_4\text{Cl}$  deriva da
  - acido cloridrico  $\text{HCl}$  (acido forte  $k_a = \infty$ )
  - idrossido di ammonio  $\text{NH}_4\text{OH}$  (base debole con  $k_b$  bassa)

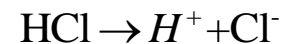
In soluzione acquosa il cloruro di ammonio è completamente dissociato in ioni  $\text{NH}_4^+$  e ioni  $\text{Cl}^-$



valutiamo in che modo tali ioni interferiscono con l'equilibrio di dissociazione dell'acqua



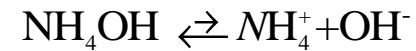
- lo ione cloruro  $\text{Cl}^-$  non ha alcuna tendenza a riassociarsi con gli ioni  $\text{H}^+$ 
  - $\text{HCl}$  è un acido forte ed il suo equilibrio di dissociazione è completamente spostato verso destra



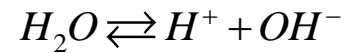


- lo ione ammonio  $\text{NH}_4^+$  tende a rubare ioni  $\text{OH}^-$  per ridare la base debole  $\text{NH}_4\text{OH}$

$\text{NH}_4\text{OH}$  è una base debole e il suo equilibrio di dissociazione è fortemente spostato verso sinistra



lo ione ammonio sottrae ioni  $\text{OH}^-$  all'equilibrio di dissociazione dell'acqua

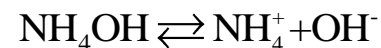


- per il principio di Le Chatelier, l'equilibrio di autoprotolisi si sposta verso destra
- si producono altri ioni  $\text{OH}^-$  e naturalmente altrettanti ioni  $\text{H}^+$
- all'equilibrio gli ioni  $\text{OH}^-$  vengono assorbiti dall'idrossido di ammonio che si riassocia



in soluzione rimarrà un eccesso di ioni  $\text{H}^+$

è necessario considerare congiuntamente i due equilibri che interferiscono, quello dell'acqua e quello della base debole



Se la concentrazione iniziale del sale è sufficientemente elevata si ricorre alla descrizione semplificata



la cui costante di equilibrio è

$$k_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+] [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]} = \frac{k_w}{k_b}$$

l'equilibrio di idrolisi acida è tanto più spostato verso destra quanto più la base è debole

la soluzione risulterà essere tanto più acida quanto più piccolo è il valore della  $k_b$  (e più elevato il valore della  $k_h$ )

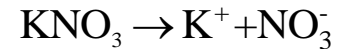
**un sale proveniente dalla reazione di un acido forte con una base debole in soluzione acquosa si idrolizza e riforma parzialmente il costituente debole (base) mentre la soluzione assume carattere acido**

$\text{Cl}^-$  = ione spettatore

## Idrolisi neutra

- sale derivato da acido forte e base forte
- un sale il cui anione deriva da un acido forte e il catione metallico deriva da una base forte
- il nitrato di potassio  $\text{KNO}_3$  deriva da
  - acido nitrico  $\text{HNO}_3$  (acido forte  $k_a = \infty$ )
  - idrossido di potassio  $\text{KOH}$  (base forte  $k_b = \infty$ )

il nitrato di potassio è completamente dissociato in ioni  $\text{K}^+$  e ioni  $\text{NO}_3^-$



sia lo ione  $\text{K}^+$  che lo ione  $\text{NO}_3^-$  non hanno alcuna tendenza a riassociarsi per ridare la base e l'acido, entrambi forti, da cui derivano

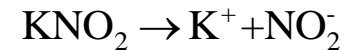
**l'equilibrio di dissociazione dell'acqua non viene perturbato e la soluzione rimane neutra**

## Idrolisi di un sale derivante da un acido debole e da una base debole

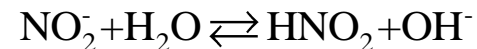
- sia il catione che l'anione prodotti tendono a riformare, in misura diversa, la base debole e l'acido debole da cui provengono
  - il pH della soluzione sarà:
    - acido se  $k_b < k_a$
    - basico se  $k_b > k_a$

Calcolare il pH di una soluzione 0.3 M di nitrito di potassio, sapendo che la  $k_a$  dell'acido nitroso è pari  $4.6 \cdot 10^{-4}$

Il nitrito di potassio si dissocia completamente in 0.3 mol/l di ioni  $K^+$  e 0.3 mol/l di ioni  $NO_2^-$



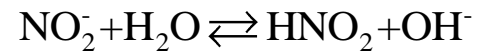
l'anione nitrito tende a riassociarsi con gli ioni  $H^+$  provenienti dall'acqua producendo il seguente equilibrio di idrolisi



la costante dell'equilibrio di idrolisi

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4.6 \cdot 10^{-4}} = 2.17 \cdot 10^{-11}$$

- X la quantità di  $\text{NO}_2^-$  che si riassocia per dare X mol/l di  $\text{HNO}_2$ , mentre vengono liberate X mol/l di ioni  $\text{OH}^-$



	iniziale	d'equilibrio
[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	0.3	0.3 - X
[HNO <sub>2</sub> ]	0	X
[OH <sup>-</sup> ]	0	X

in funzione della costante di idrolisi

$$K_h = 2.17 \cdot 10^{-11} = \frac{[\text{HNO}_2] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NO}_2^-]} = \frac{X^2}{0.3 - X}$$

risolvendo l'equazione

$$X = [\text{OH}^-] = [\text{HNO}_2] = 2.55 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$[\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 3.92 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 8.4$$

è possibile ricorrere ad una soluzione semplificata

- la concentrazione iniziale del sale è sufficientemente elevata
- la  $k_h$  è sufficientemente piccola

la quantità di ioni  $H^+$  che si riassocia è trascurabile rispetto alla concentrazione dell'anione

$$K_h = 2.17 \cdot 10^{-11} = \frac{[HNO_2] \cdot [OH^-]}{[NO_2^-]} = \frac{X^2}{0.3 - X}$$

trascurando la X nella differenza a denominatore

$$K_h = \frac{X^2}{0.3} \qquad X^2 = K_h \cdot 0.3$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_h \cdot M_{sale}} = \sqrt{2.17 \cdot 10^{-11} \cdot 0.3} = 2.55 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l} \qquad \text{dove } M_{sale} \text{ è la concentrazione iniziale del sale}$$

pH di idrolisi

- sale proveniente da acido forte e base debole

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_i \cdot C_i} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} C_i}$$

- sale proveniente da acido debole e base forte

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