

Basi deboli

Una base debole, indicata genericamente B, in soluzione acquosa stabilisce il seguente equilibrio di ionizzazione:



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

Nota K_b per una base debole è possibile calcolare facilmente le concentrazioni all'equilibrio di B, BH^+ e OH^- per una soluzione con concentrazione nota di B in analogia a quella vista per gli acidi deboli. Occorre un solo passaggio in più se si vuole ricavare il pH.

Esempio – Calcolare le concentrazioni di tutte le specie e il pH di una soluzione di metilamina ($K_b=4,3 \times 10^{-4}$)

	$CH_3NH_2(aq)$	\rightleftharpoons	$CH_3NH_3^+(aq)$	+	$OH^-(aq)$
Conc. iniziali	0,10		0		~0
Variazioni	-x		+x		+x
<hr/>					
Concentrazioni all'equilibrio	0,10-x		x		x

Dall'equazione della costante di equilibrio si ha:

$$K_b = \frac{[CH_3NH_3^+][OH^-]}{[CH_3NH_2]} = 4,3 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0,10 - x}$$

Questa è un'equazione di secondo grado da risolvere rispetto ad x e può ancora essere semplificata poiché K_b è molto piccola e quindi x sarà molto piccolo e trascurabile rispetto alla concentrazione iniziale 0,10:

$$x \ll 0,10 \Rightarrow 0,10 - x \approx 0,10$$

Si ha quindi:

$$4,3 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0,10}$$

$$x^2 = 4,3 \times 10^{-4} \times 0,10 = 4,3 \times 10^{-5}$$

$$x = \sqrt{4,3 \times 10^{-5}} = 6,6 \times 10^{-3}$$

L'approssimazione fatta è ancora valida:

$$x = 0,0066 \ll 0,10 \quad 0,10 - x = 0,10 - 0,0066 = 0,0934 \approx 0,10$$

Le concentrazioni all'equilibrio sono quindi:

$$[\text{OH}^-] = x = 6,6 \times 10^{-3}$$

$$[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] = x = 6,6 \times 10^{-3}$$

$$[\text{CH}_3\text{NH}_2] = 0,10 - x = 0,10 - 6,6 \times 10^{-3} = 0,0934 \approx 0,10$$

Il calcolo non dà direttamente $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e per calcolare il pH conviene prima calcolare il pOH e poi sottrarre a 14

$$\text{pOH} = -\log(6,6 \times 10^{-3}) = 2,2$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,2 = 11,8$$

Il grado di ionizzazione di tale base vale:

$$\text{grado di ionizzazione} = \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]_0} = \frac{6,6 \times 10^{-3}}{0,10} = 6,6 \times 10^{-2}$$

$$\% \text{ ionizzazione} = 6,6 \times 10^{-2} \times 100 = 6,6\%$$

In generale per una base debole l'approssimazione $x \ll [B]_0$ che permette di evitare di risolvere l'equazione di secondo grado vale se si ha:

$$K_b \ll [B]_0 \quad \text{almeno di un fattore } 10^2 - 10^3$$

In questi casi la concentrazione di ioni OH^- può essere calcolata direttamente con la formula:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \times [B]_0}$$

come in pratica fatto nell'esercizio precedente.

pH di acidi diprotici e triprotici

Se $K_{a1} \gg K_{a2}$ si può supporre che la concentrazione di H^+ sia solamente il prodotto del primo stadio di ionizzazione

Analogamente, nel caso di un acido triprotico, sia la seconda che la terza ionizzazione, generalmente, non influenzano il pH.

Per esempio:



In una soluzione contenente acido fosforico, la concentrazione di acido non ionizzato è la più alta, e le sole altre specie presenti in concentrazioni significative sono gli ioni H^+ e $H_2PO_4^-$.

Soluzioni di H_2SO_4

L'acido solforico nella sua prima ionizzazione è un acido forte e nella seconda è debole. Nel primo ionizzazione è completa. L'acido solforico è l'unico acido poliprotico comune che subisca in modo la prima deprotonazione; la seconda aggiunge poco alla molarità di H_3O^+ ; il pH complessivo sarà a po' minore di quello dovuto alla sola prima deprotonazione. Ad esempio, in una soluzione 0,010 M solforico la prima deprotonazione



Ne discende $[H_3O^+] = 0,010 \text{ M}$, che corrisponde a $pH = 2,0$. Tuttavia è necessario tener conto secondo equilibrio di trasferimento protonico:



$$K_{a2} = 0,0105$$

Soluzioni di H_2SO_4



(i)	0,01 M	0,01 M	~0
(e)	0,01 - x	0,01 + x	~x

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = 1,05 \times 10^{-2} = \frac{(0,01 + x) \cdot x}{(0,01 - x)}$$



$$x = 0,00424$$

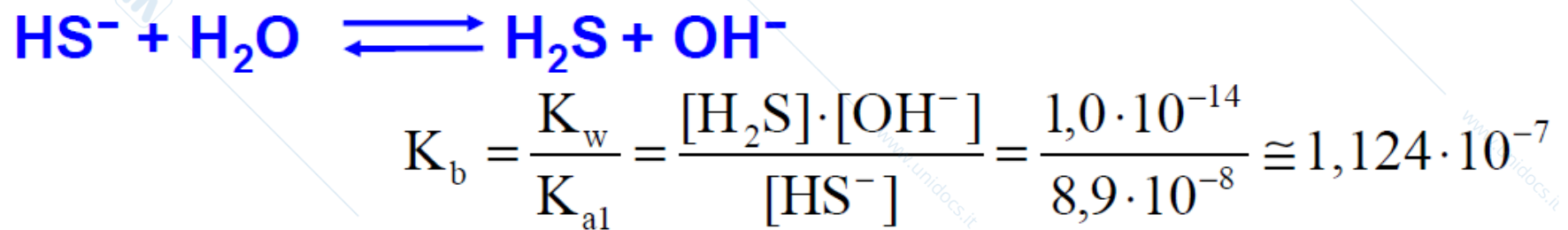
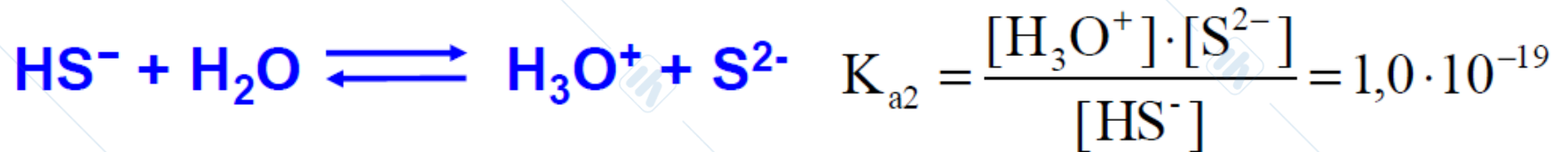
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,01424$$



$$\text{pH} \cong +1,85$$

Specie anfiprotiche

La base coniugata di un acido poliprotico è necessariamente anfiprotica, potendo agire sia da acido sia da base; essa può infatti cedere l'atomo di idrogeno acido rimanente oppure accettare un atomo di idrogeno ricostituendo l'acido originale. Per fare un esempio, lo ione idrogenosolfuro, HS^- , agisce in acqua sia da acido sia da base



Si può dimostrare che

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$$

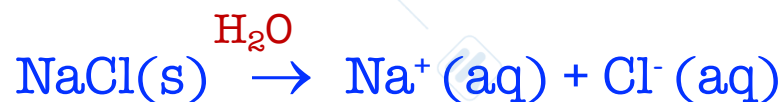
e che il pH non dipende dalla concentrazione di sale a patto che

$$C_{\text{sale}} \gg K_w / K_{a2} \quad \text{e} \quad C_{\text{sale}} \gg K_{a1}$$

Soluzioni di Sali in acqua – Idrolisi Salina

Un sale deriva dalla reazione di neutralizzazione di un acido e di una base in soluzione acquosa.

In soluzione acquosa i sali sono dissociati negli ioni costituenti:



Abbiamo visto che nella teoria di Brønsted e Lowry anche gli ioni possono comportarsi da acidi o da basi, in particolare se sono gli acidi o le basi coniugate di basi o acidi deboli, rispettivamente. Ioni che invece sono i coniugati di acidi o basi forti invece non hanno proprietà basiche o acide.

Se abbiamo una soluzione di NaCl, poiché gli ioni costituenti sono i coniugati di un **acido forte** (HCl) e di una **base forte** (NaOH), Na⁺ e Cl⁻ non hanno alcuna tendenza ad accettare o donare protoni all'acqua



La soluzione risulterà quindi **neutra**.

Consideriamo ora una soluzione ottenuta sciogliendo **NH₄Cl** in acqua



Mentre lo ione Cl⁻ è stabile in acqua, **lo ione NH₄⁺ è l'acido coniugato della base NH₃** è quindi in grado di cedere un protone all'acqua secondo la reazione:

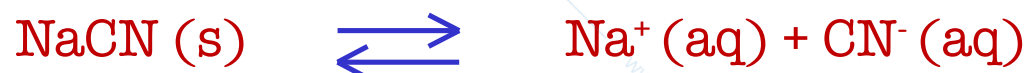




La soluzione risulterà dunque **acida**.

La reazione tra NH_4^+ e H_2O fondamentale non è diversa dalle altre reazioni di idrolisi di una base. Tuttavia una reazione tra uno ione e l'acqua viene detta **reazione di idrolisi**. Si dice allora che **lo ione ammonio si idrolizza** (a differenza dello ione cloruro)

Quando sciogliamo in acqua del cianuro di sodio, **NaCN**:



in questo caso lo ione Na^+ è stabile, mentre **lo ione CN^- è la base coniugata del cianidrico HCN**, è quindi in grado di accettare un protone dall'acqua secondo la seguente reazione:



la soluzione risulta dunque basica. Lo ione cianuro si idrolizza.

pH di una soluzione salina

Consideriamo ad esempio di voler calcolare il pH di una soluzione di NaCN. Per prima cosa serve la K_b della reazione di idrolisi dello ione CN^- :



$$K_b = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$$

Le costanti basiche di anioni di acidi deboli (così come le costanti acide di cationi di basi deboli, quale NH_4^+) non sono normalmente riportate in tabella perché strettamente legate alle costanti acide degli acidi deboli corrispondenti.

In tutti i casi, per una coppia acido-base coniugati si ha:

$$K_a K_b = K_w$$

Esiste dunque una semplice relazione tra K_b per CN^- e la K_a per l'acido coniugato HCN ; si ha infatti:



Dalla regola di combinazione delle costanti di equilibrio si ha:

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

Da cui
$$K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

A esempio, sapendo che l' HCN ha $K_a = 4,9 \times 10^{-10}$ si ricava la K_b dello ione CN^-

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{4,9 \times 10^{-10}} = 2,0 \times 10^{-5}$$

La stessa relazione vale ovviamente per gli acidi coniugati di basi deboli.

A esempio, sapendo che NH_3 ha $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ si ricava la K_a dello ione NH_4^+

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

A questo punto il calcolo del pH di una soluzione salina in cui uno dei due ioni idrolizza è del tutto analogo a quello visto per calcolare il pH di una soluzione di un acido o una base debole.

Esempio: calcolare il pH di una soluzione 0,050M di NH_4Cl sapendo che per NH_3 $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$

Il cloruro d'ammonio si dissocia nei due ioni costituenti



La concentrazione dello ione ammonio sarà quindi uguale a quella di NH_4Cl , cioè 0,05M

Lo ione ammonio si comporta come un acido debole e il pH di una sua soluzione 0,05 M si calcola esattamente come visto per un qualsiasi acido debole.

L'unica differenza è che il problema non dà il K_a dell'ammonio, ma solo della sua base coniugata, l'ammoniaca, ma questo può essere calcolato immediatamente dalla relazione:

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$



conc. iniziale	0.050	0	~0
variazioni	-x	+x	+x
<hr/>			
conc. equilibrio	0.050-x	x	x

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad 5.6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0.050 - x}$$

$$x \ll 0.050$$

$$5.6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0.050}$$

$$x = \sqrt{(5.6 \times 10^{-10}) \times 0.050} = 5.3 \times 10^{-6}$$

$$[H_3O^+] = x = 5.3 \times 10^{-6}$$

$$[NH_3] = x = 5.3 \times 10^{-6}$$

$$[NH_4^+] = 0.050 - x \cong 0.050$$

$$pH = -\log(5.3 \times 10^{-6}) = 5,3$$

pH < 7 acida

Se entrambi gli ioni del sale sono i coniugati di una acido e di una base de soluzione risulterà acida o basica a seconda se lo ione acido è più forte d basico (la base coniugata del catione è più debole dell'acido coniugato dell'ar viceversa.

Ricapitolando per **idrolisi** si intende la reazione di uno ione con l'acqua p l'acido coniugato ed un ossidrile (anione di un acido debole quale CN^-) o coniugata e un idrogenione (catione di una base debole quale NH_4^+).

Poiché i sali possono essere considerati come il prodotto di reaz neutralizzazione possiamo anche classificare il loro comportamento i all'acido e alla base da cui provengono

sale da acido forte-base forte

sale da acido forte-base debole

sale da acido debole-base forte

sale da acido debole-base debole

neutra

acida

basica

{ acida se $K_a > K_b$
basica se $K_b > K_a$