

Prodotto ionico dell'acqua e pH

Prodotto ionico dell'acqua

L'acqua è un elettrolita debolissimo e si dissocia secondo la reazione:



La costante di equilibrio dell'acqua è molto piccola $K_e = 1,8 \times 10^{-16}$:

$$K_e = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

La concentrazione dell'acqua: $n_m = \frac{P_g}{PM} = \frac{1000}{18} = 55,5$ moli/litro, visto il valore della costante, possiamo affermare che non varia a seguito della dissociazione (da 55,5 moli se ne dissociano 0,0000001 moli).

La relazione di equilibrio può essere quindi modificata considerando costante la concentrazione di H_2O : $K_e [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 1,8 \times 10^{-16} \cdot 55,5 = 1,00 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2 = K_w$.

K_w prende il nome di prodotto ionico dell'acqua: $K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$.

Nell'acqua la $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, quindi sostituendo nella relazione precedente si ha: $K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{H}^+] = [\text{H}^+]^2$; da cui $[\text{H}^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ moli/litro, ed in base a quanto avevamo affermato in precedenza: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ moli/litro.

Operazioni con i logaritmi

Per indicare la basicità o l'acidità di una soluzione si preferisce utilizzare il pH.

Per poter calcolare il pH occorre conoscere alcune operazioni con i logaritmi decimali. Il logaritmo decimale di un numero è l'esponente da attribuire a 10 per ottenere il numero stesso:

$$\text{Log } 1 = \text{Log } 10^0 = 0;$$

$$\text{Log } 10 = \text{Log } 10^1 = 1$$

$$\text{Log } 100 = \text{Log } 10^2 = 2.$$

Per il pH occorre saper calcolare il logaritmo di numeri piccoli, compresi tra 0 e 1:

$$\text{Log } 0,1 = \text{Log } 10^{-1} = -1, \text{ quindi } -(\text{Log } 10^{-1}) = -(-1) = 1$$

$$\text{Log } 0,01 = \text{Log } 10^{-2} = -2, \text{ quindi } -(\text{Log } 10^{-2}) = -(-2) = 2.$$

Occorre inoltre conoscere alcune proprietà dei logaritmi:

$$\text{Log } ab = \text{Log } a + \text{Log } b;$$

$$\text{Log } a/b = \text{Log } a - \text{Log } b;$$

$$\text{Log } a^n = n \text{Log } a$$

Il pH

Come abbiamo già detto, per indicare la basicità o l'acidità di una soluzione si preferisce utilizzare il pH o il pOH:

$$\text{pH} = -\text{Log } [\text{H}^+];$$

$$\text{pOH} = -\text{Log } [\text{OH}^-].$$

Le relazioni inverse sono le seguenti:

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}};$$

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

Ci proponiamo adesso di calcolare la relazione esistente tra pH e pOH:

$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, calcolando il logaritmo di entrambi i membri si ha:

$$-\text{Log } K_w = -(\text{Log } [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]) = -(\text{Log } [\text{H}^+] + \text{Log } [\text{OH}^-]) = -(-\text{pH} - \text{pOH}) = \text{pH} + \text{pOH}, \text{ ed essendo}$$

$$-\text{Log } K_w = -\text{Log } 10^{-14} = 14, \text{ otteniamo la seguente relazione } \text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Acidità e basicità di una soluzione

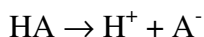
L'acidità o la basicità di una soluzione dipende dalla concentrazione degli ioni H^+ e di conseguenza degli ioni OH^- presenti in soluzione, come è facile constatare dalla relazione del prodotto ionico dell'acqua, quando la concentrazione degli ioni H^+ aumenta si ha una diminuzione della concentrazione degli ioni OH^- e viceversa. La tabella sottostante mette in evidenza i tre casi che si possono verificare:

Soluzione	[H ⁺]	[OH ⁻]	pH	pOH
Neutra	10 ⁻⁷	10 ⁻⁷	7	7
Acida	> 10 ⁻⁷	< 10 ⁻⁷	< 7	> 7
Basica	< 10 ⁻⁷	> 10 ⁻⁷	> 7	< 7

Determinazione del pH

Determinazione del pH degli acidi forti

Gli acidi forti sono completamente dissociati, quindi si ha:



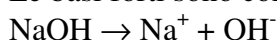
Indicando con Ca la concentrazione iniziale dell'acido, la concentrazione di H⁺ dovuta alla sua dissociazione sarà uguale alla concentrazione iniziale dell'acido. Ca = [H⁺]

In conclusione il pH di un acido forte si calcola:

$$pH = -\text{Log } Ca$$

Determinazione del pH delle basi forti

Le basi forti sono completamente dissociate, quindi si ha:



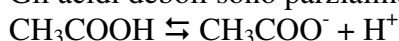
Indicando con Cb la concentrazione iniziale della base, la concentrazione di OH⁻ dovuta alla sua dissociazione sarà uguale alla concentrazione iniziale della base. Cb = [OH⁻]

In conclusione il pH di un acido forte si calcola:

$$pOH = -\text{Log } Cb$$

Determinazione del pH degli acidi deboli

Gli acidi deboli sono parzialmente dissociati:



La dissociazione di un acido debole da quindi origine ad un equilibrio chimico:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]}$$

Essendo l'acido acetico un acido debole, poco dissociato (da 100 molecole se ne dissocia soltanto 1) con $K_a < 10^{-4}$, la concentrazione iniziale dell'acido è all'incirca uguale alla concentrazione all'equilibrio: Ca \cong [CH₃COOH].

Da una molecola di acido si forma uno ione H⁺ e uno ione CH₃COO⁻, quindi si ha:

$$[H^+] \cong [CH_3COO^-].$$

Sostituendo nell'equilibrio si ha:

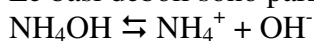
$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [H^+]}{[Ca]} \text{ da cui } [H^+]^2 = K_a Ca \text{ e quindi: } [H^+] = \sqrt{K_a Ca}$$

Di conseguenza il pH di un acido debole si calcola:

$$pH = -\text{Log } \sqrt{K_a Ca} .$$

Determinazione del pH delle basi deboli

Le basi deboli sono parzialmente dissociate:



La dissociazione di una base debole da quindi origine ad un equilibrio chimico:

$$K_b = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4OH]}$$

Essendo l'idrossido di ammonio una base debole, poco dissociato (da 100 molecole se ne dissocia soltanto 1) con $K_b < 10^{-4}$, la concentrazione iniziale della base è all'incirca uguale alla concentrazione all'equilibrio: $C_b \cong [NH_4OH]$.

Da una molecola di base si forma uno ione OH^- e uno ione NH_4^+ , quindi si ha:

$$[NH_4^+] \cong [OH^-].$$

Sostituendo nell'equilibrio si ha:

$$K_b = \frac{[OH^-] \cdot [OH^-]}{[C_b]} \text{ da cui } [OH^-]^2 = K_b C_b \text{ e quindi: } [OH^-] = \sqrt{K_b C_b}$$

Di conseguenza il pOH di una base debole si calcola:

$$pOH = -\text{Log } \sqrt{K_b C_b}.$$

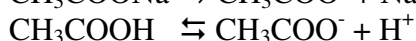
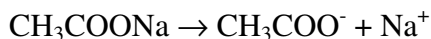
Soluzioni tampone

Le soluzioni tampone servono a mantenere pressoché invariato il pH durante quei processi che potrebbero arrestarsi per tale variazione.

Esempio di soluzione tampone (acido debole + sale) : $CH_3COOH + CH_3COONa$

L'acido acetico è un acido debole, l'acetato di sodio è un suo sale che deriva dall'idrossido di sodio, cioè da una base forte. La contemporanea presenza dei due composti dà luogo ad una soluzione tampone (acido debole + sale).

Cercheremo adesso di calcolare il pH di una soluzione tampone del tipo acido debole + sale.



L'acetato di sodio, come tutti i sali, è un elettrolita forte, completamente dissociato.

L'acido acetico è un acido debole con costante $K_a < 10^{-4}$, quindi è poco dissociato, dà luogo ad un equilibrio chimico notevolmente spostato verso sinistra. Da 100 molecole di acido se ne dissocia meno di una.

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]}$$

La presenza del sale fa aumentare la $[CH_3COO^-]$ ed in base al principio di Le Chatelier fa dissociare ancora di meno l'acido. In base alle considerazioni esposte si ha:

La quantità di CH_3COO^- proveniente dalla dissociazione dell'acido è trascurabile rispetto a quella che proviene dalla dissociazione del sale: $[CH_3COO^-] \cong C_s$.

L'acido acetico è poco dissociato, anche per la presenza del sale: $[CH_3COOH] \cong C_a$.

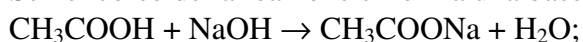
Sostituendo nell'equilibrio si ha:

$$K_a = \frac{[C_s] \cdot [H^+]}{[C_a]}; \quad [H^+] = \frac{K_a C_a}{C_s}. \text{ Il pH si calcola quindi: } pH = -\text{Log } \frac{K_a C_a}{C_s}$$

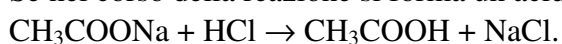
Azione delle soluzioni tampone acido + sale

Le soluzioni tampone sono in grado di neutralizzare l'eventuale formazione di acidi e di basi forti che si vengono a formare durante il processo.

Se nel corso della reazione si forma una base forte come NaOH viene neutralizzata dall'acido:



Se nel corso della reazione si forma un acido forte come HCl viene neutralizzato dal sale:

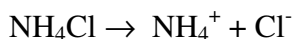


In entrambi i casi il pH continuerà a dipendere dalla soluzione tampone. Il pH varierà quindi di una unità quando il rapporto tra C_a e C_s cambierà di ben 10 volte. Tale cambiamento può essere evitato utilizzando concentrazioni relativamente elevate di tali composti.

Esempio di soluzione tampone (base debole + sale): $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$

L'idrossido di ammonio è una base debole, il cloruro di ammonio è un suo sale che deriva dall'acido cloridrico, cioè da un acido forte. La contemporanea presenza dei due composti dà luogo ad una soluzione tampone (base debole + sale). $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$

Cercheremo adesso di calcolare il pH di una soluzione tampone del tipo base debole + sale.



Il cloruro di ammonio, come tutti i sali, è un elettrolita forte, completamente dissociato.

L'idrossido di ammonio è una base debole con costante $K_b < 10^{-4}$, quindi è poco dissociata, dà luogo ad un equilibrio chimico notevolmente spostato verso sinistra. Da 100 molecole di base se ne dissocia meno di una.

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

La presenza del sale fa aumentare la $[\text{NH}_4^+]$ ed in base al principio di Le Chatelier fa dissociare ancora di meno la base. In base alle considerazioni esposte si ha:

La quantità di NH_4^+ proveniente dalla dissociazione della base è trascurabile rispetto a quella che proviene dalla dissociazione del sale: $[\text{NH}_4^+] \cong C_s$.

L'idrossido di ammonio è poco dissociato, anche per la presenza del sale: $[\text{NH}_4\text{OH}] \cong C_b$.

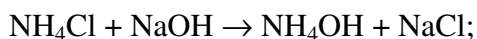
Sostituendo nell'equilibrio si ha:

$$K_b = \frac{[C_s] \cdot [\text{OH}^-]}{[C_b]}; \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_b C_b}{C_s}. \quad \text{Il pOH si calcola quindi: } \text{pOH} = -\text{Log} \frac{K_b C_b}{C_s}$$

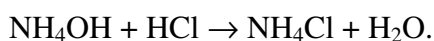
Azione delle soluzioni tampone base + sale

Anche queste soluzioni tampone sono in grado di neutralizzare l'eventuale formazione di acidi e di basi forti che si vengono a formare durante il processo.

Se nel corso della reazione si forma una base forte come NaOH viene neutralizzata dal sale:



Se nel corso della reazione si forma un acido forte come HCl viene neutralizzata dalla base:



In entrambi i casi il pH continuerà a dipendere dalla soluzione tampone. Il pH varierà quindi di una unità quando il rapporto tra C_b e C_s cambierà di ben 10 volte. Tale cambiamento può essere evitato utilizzando concentrazioni relativamente elevate di tali composti.

Idrolisi

Anche i sali quando vengono solubilizzati provocano una variazione del pH. In genere si distinguono quattro casi:

1. I sali provenienti da un acido forte e da una base forte (ad es. NaCl) non modificano il pH, quindi danno idrolisi neutra.
2. I sali provenienti da un acido forte e da una base debole (ad es. NH_4Cl) danno idrolisi acida.
3. I sali provenienti da un acido debole e da una base forte (ad es. CH_3COONa) danno idrolisi basica.
4. I sali provenienti da un acido debole e da una base debole (ad es. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$) possono dare:
 - idrolisi acida se $K_a > K_b$;
 - idrolisi basica se $K_a < K_b$;
 - idrolisi neutra se $K_a = K_b$.

Sali provenienti da un acido forte e da una base forte

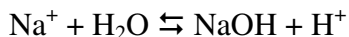
Il cloruro di sodio in acqua si dissocia secondo la reazione:



Secondo la teoria di Brönsted ogni acido ha una sua base coniugata e ogni base ha un suo acido coniugato, nell'esempio lo ione Na^+ è l'acido coniugato della base NaOH , e Cl^- è la base coniugata dell'acido HCl . Per quanto riguarda le costanti di dissociazione vale la seguente relazione:

$$K_a K_b = K_w.$$

Solubilizzando il cloruro di sodio si dovrebbero verificare le seguenti reazioni:

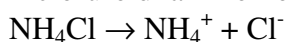


Siccome le costanti K_a dell'acido cloridrico (acido forte) è molto grande la K_b dello ione Cl^- è piccolissima, analogamente la costante K_b dell'idrossido di sodio (base forte) è molto grande quindi la costante K_a dello ione Na^+ è piccolissima.

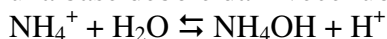
In conclusione possiamo affermare che entrambe le reazioni di idrolisi sono completamente spostate verso sinistra e quindi non provocano nessuna variazione di pH. Del resto è facile notare come dalle reazioni di idrolisi si dovrebbero formare un acido forte (HCl) e una base forte (NaOH) che sappiamo essere completamente dissociati.

Sali provenienti da un acido forte e da una base debole

Il cloruro di ammonio in acqua si dissocia secondo la reazione:



Come abbiamo già visto lo ione Cl^- non influisce sul pH, lo ione NH_4^+ in quanto acido coniugato di una base debole dà invece luogo alla seguente reazione:



che fa aumentare la concentrazione degli ioni H^+ .

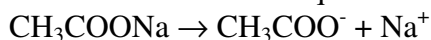
L'equilibrio è regolato dalla costante K_a dell'acido coniugato NH_4^+ che si calcola: $K_a = \frac{K_w}{K_b}$.

La relazione che consente di calcolare il pH è simile a quella degli acidi deboli:

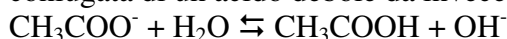
$$\text{pH} = -\text{Log} \sqrt{\frac{K_w}{K_b} C_s}$$

Sali provenienti da un acido debole e da una base forte

L'acetato di sodio in acqua si dissocia secondo la reazione:



Come abbiamo già visto lo ione Na^+ non influisce sul pH, lo ione CH_3COO^- in quanto base coniugata di un acido debole dà invece luogo alla seguente reazione:



che fa aumentare la concentrazione degli ioni OH^- .

L'equilibrio è regolato dalla costante K_b della base coniugato CH_3COO^- che si calcola: $K_b = \frac{K_w}{K_a}$.

La relazione che consente di calcolare il pOH è simile a quella delle basi deboli:

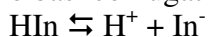
$$\text{pOH} = -\text{Log} \sqrt{\frac{K_w}{K_a} C_s}$$

Indicatori di pH

Un metodo utile per conoscere il pH di una soluzione consiste nell'usare uno strumento elettronico, il piaccmetro, che indica direttamente il pH della soluzione quando i suoi elettrodi sono immersi nella soluzione stessa.

Se il piaccmetro non è disponibile vengono usate alcune sostanze chiamate indicatori di pH.

Gli indicatori di pH sono basi o acidi organici deboli i cui colori sono diversi da quelli dei loro acidi o basi coniugati. Un indicatore acido in soluzione dà luogo al seguente equilibrio:



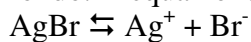
Le due forme dell'indicatore, associata (HIn) e dissociata (In^-), hanno colori diversi e sono legate al pH della soluzione. Infatti l'equilibrio si sposta a destra se diminuisce la quantità di ioni H^+ , a

sinistra se la quantità di ioni H^+ presenti in soluzione aumenta e si avrà così la prevalenza di un colore o di un altro.

PRODOTTO DI SOLUBILITÀ

Anche i Sali poco solubili danno origine ad un equilibrio chimico, tale equilibrio si ha tra la soluzione ed il corpo di fondo.

Prendendo in esame una soluzione satura di bromuro d'argento, un composto ionico poco solubile in acqua, si osserva un equilibrio tra la forma ionica presente in soluzione e il solido come corpo di fondo. L'equazione di equilibrio per una soluzione satura di bromuro d'argento è:



La costante di equilibrio (K_e) di questo sistema è:

$$K_e = \frac{[Ag^+] \cdot [Br^-]}{[AgBr]}$$

Tuttavia, siccome siamo in presenza di una sostanza solida, la cui concentrazione rimane costante, questa si può inglobare

nella costante: $K_e [AgBr] = [Ag^+] [Br^-]$

Il termine $K_e [AgBr]$ è ancora costante e viene chiamato costante del prodotto di solubilità K_{ps} .

$$K_{ps} = [Ag^+] [Br^-]$$

Il valore della costante del prodotto di solubilità, come tutte le costanti di equilibrio dipende dalla temperatura.