

Per risolvere il sistema di equazioni si riordinano la (iii) e la (iv) rispetto a $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ e $[\text{HF}]$:

$$[\text{HF}] = C_1 - [\text{F}^-] \quad (\text{vi})$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_2 - [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad (\text{vii})$$

Si sostituisce la (vi) nella (i) e si riordina rispetto a $[\text{F}^-]$. Poiché HF è un acido abbastanza debole e con una concentrazione sufficientemente alta si può trascurare la quantità di acido indissociato rispetto a quella introdotta inizialmente, ovvero eseguire l'approssimazione: $C_2 - [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx C_2$:

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{C_1 - [\text{F}^-]} \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{C_1} \Rightarrow C_1 K_1 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-] \Rightarrow$$

$$[\text{F}^-] = \frac{C_1 K_1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (\text{viii})$$

In modo analogo si sostituisce la (vii) nella (ii) e si riordina rispetto a $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, eseguendo l'approssimazione $C_1 - [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx C_1$:

$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{C_2 - [\text{CH}_3\text{COO}^-]} \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{C_2} \Rightarrow$$

$$C_2 K_2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-] \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{C_2 K_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (\text{ix})$$

Infine si sostituiscono la (viii) e la (ix) nel bilancio di carica (v) ottenendo un'equazione nella sola variabile $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_1 K_1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{C_2 K_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = C_1 K_1 + C_2 K_2 \Rightarrow$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{C_1 K_1 + C_2 K_2} \quad (7.14)$$

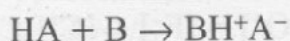
Sostituendo i valori di C_1 , K_1 , C_2 e K_2 si ricava $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{C_1 K_1 + C_2 K_2} = \sqrt{0,12 \times 6,80 \cdot 10^{-4} + 0,016 \times 1,75 \cdot 10^{-5}} = 9,05 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \text{pH} = -\log(9,05 \cdot 10^{-3}) = 2,04$$

7.7 Soluzioni di sali

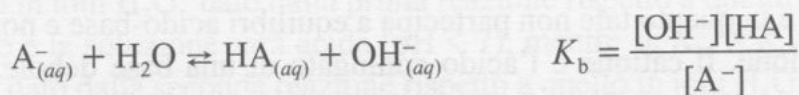
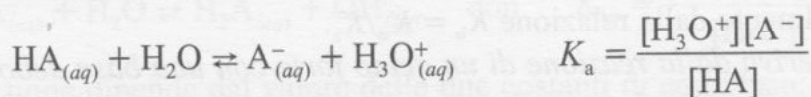
Molti sali quando si sciolgono in acqua modificano il pH della soluzione in quanto gli ioni di cui sono costituiti partecipano a equilibri acido-base. Come introdotto nel Capitolo 2 un sale è un composto ionico derivato "formalmente" dalla reazione di un acido con una base:



dove HA e B indicano un acido e una base e BH^+A^- il sale corrispondente. Un sale che si scioglie in acqua si dissocia completamente nell'anione e nel catione:³



Il catione BH^+ è l'acido coniugato della base B, mentre l'anione A^- è la base coniugata dell'acido HA. Questi ioni possono avere in soluzione acquosa un comportamento acido-base modificandone il pH. È importante sottolineare che la base coniugata di un acido è tanto più debole quanto più forte è l'acido. Lo stesso vale per l'acido coniugato di una base, questo è tanto più debole quanto più forte è la base. Esiste, infatti, una relazione tra la forza di un acido e quella della sua base coniugata. Si consideri l'equilibrio di ionizzazione di un acido (HA) e quello della sua base coniugata (A^-), con le corrispondenti costanti di ionizzazione:



Moltiplicando le due costanti si ottiene:

$$K_a K_b = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \times \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]} = [H_3O^+][OH^-] = K_w$$

e quindi:

$$K_a K_b = K_w \Rightarrow K_a = \frac{K_w}{K_b}; \quad K_b = \frac{K_w}{K_a} \quad (7.15)$$

Queste relazioni permettono di determinare il valore della costante di ionizzazione della base coniugata noto quello dell'acido, o viceversa, dell'acido coniugato noto quello della base, ed esprimono su basi quantitative quanto affermato in precedenza; quanto più grande è la K_a di un acido tanto più piccola è la K_b della sua base coniugata.

L'equilibrio con cui un sale disciolto in acqua modifica il pH della soluzione viene anche indicato come *equilibrio di idrolisi*. Si noti tuttavia, che secondo la teoria degli acidi e delle basi di *Brønsted-Lowry*, questo è un normale equilibrio acido-base in cui l'anione e/o il catione del sale si comportano come accettori o donatori di ioni H^+ .

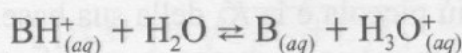
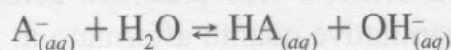
Per comprendere come viene modificato il pH è necessario considerare sia l'anione sia il catione che compongono il sale. A seconda della loro natura si hanno i diversi casi elencati qui sotto.

- a) *Sale che deriva dalla reazione di un acido forte con una base forte (per esempio NaCl)*. Il catione e l'anione, prodotti dalla dissociazione del sale sono l'acido coniu-

³ Alcuni sali, quali per esempio il cloruro di mercurio(II) $HgCl_2$ e il solfato di cadmio $CdSO_4$ costituiscono una eccezione a questa regola in quanto si sciolgono in acqua dissociandosi solo parzialmente.

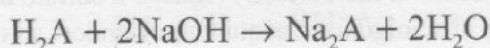
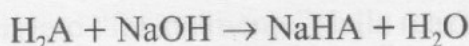
gato di una base forte e la base coniugata di un acido forte. In quanto tali sono un acido e una base estremamente deboli, che di fatto non partecipano a equilibri acido-base e *non modificano il pH della soluzione*. Questo rimane quindi uguale a quello dell'acqua pura e pari a 7.

- b) *Sale che deriva dalla reazione di un acido debole con una base forte (per esempio CH_3COONa)*. Il catione prodotto dalla dissociazione del sale è l'acido coniugato di una base forte e in quanto tale non partecipa a equilibri acido-base e non modifica il pH della soluzione. L'anione è la base coniugata di un acido debole, ed è quindi una base sufficientemente forte da aumentare il pH della soluzione. *Un sale che deriva dalla reazione di un acido debole con una base forte ha quindi un pH basico*. Il pH della soluzione si calcola come il pH di una base debole seguendo il procedimento descritto nel Paragrafo 7.2. La costante di ionizzazione della base K_b si ricava facilmente dalla relazione $K_b = K_w/K_a$.
- c) *Sale che deriva dalla reazione di un acido forte con una base debole (per esempio NH_4Cl)*. L'anione prodotto dalla dissociazione del sale è la base coniugata di un acido forte e in quanto tale non partecipa a equilibri acido-base e non modifica il pH della soluzione. Il catione è l'acido coniugato di una base debole, ed è quindi un acido sufficientemente forte da diminuire il pH della soluzione. *Un sale che deriva dalla reazione di un acido forte con una base debole ha quindi un pH acido*. Il pH della soluzione si calcola come il pH di un acido debole seguendo il procedimento descritto nel Paragrafo 7.2. La costante di ionizzazione dell'acido K_a si può ricavare dalla relazione $K_a = K_w/K_b$.
- d) *Sale che deriva dalla reazione di un acido debole con una base debole (per esempio $\text{CH}_3\text{COONH}_4$)*. L'anione e il catione prodotti dalla dissociazione del sale sono rispettivamente la base coniugata e l'acido coniugato di un acido debole e di una base debole. I due ioni partecipano agli equilibri acido-base:

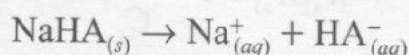


Il pH della soluzione dipenderà dalla forza relativa dell'acido e della base. Se $K_a > K_b$ prevale il contributo di ioni H_3O^+ della seconda reazione e il pH sarà acido; se $K_b > K_a$ prevale il contributo di ioni OH^- della prima reazione e il pH sarà basico. Per calcolare il pH della soluzione è necessario considerare simultaneamente i due equilibri applicando il procedimento descritto nel Paragrafo 7.2.

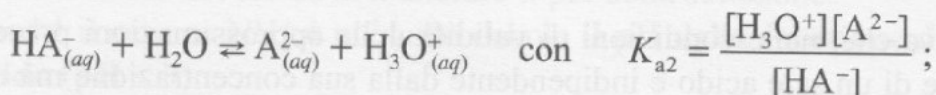
- e) *Sale che deriva dalla reazione di un acido poliprotico debole con una base forte*. Da un acido poliprotico si possono ottenere più sali che differiscono per il numero di ioni H^+ che reagiscono con la base nella reazione di neutralizzazione. Per esempio, indicando con H_2A un generico acido diprotico, per reazione con la base forte NaOH , si ottengono i sali NaHA e Na_2A :



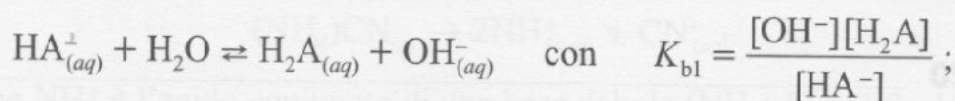
Il sale NaHA è un sale *acido* in quanto l'anione contiene ancora ioni H^+ dissociabili in soluzione acquosa. Il sale in soluzione acquosa è completamente dissociato secondo la reazione:



in cui lo ione Na^+ essendo derivato da una base forte non partecipa a equilibri acido-base, mentre lo ione HA^- si comporta sia da acido sia da base, ha cioè un comportamento anfotero. Esso infatti si può comportare come acido cedendo uno ione H^+ per dare la base A^{2-} :



e si può comportare come base accettando uno ione H^+ per dare l'acido indissociato H_2A :



Il pH della soluzione dipende dal valore delle due costanti di equilibrio; se $K_{a2} > K_{b1}$ prevale il contributo in ioni H_3O^+ dato dalla prima reazione rispetto a quello in OH^- dato dalla seconda reazione e la soluzione sarà acida ($pH < 7$), mentre se $K_{b1} > K_{a2}$ prevale il contributo in ioni OH^- dato dalla seconda reazione rispetto a quello in ioni H_3O^+ dato dalla prima reazione e la soluzione sarà basica ($pH > 7$).

Per determinare in modo quantitativo la composizione della soluzione acquosa e il suo pH è necessario considerare simultaneamente i due equilibri, usando il procedimento generale discusso nel Paragrafo 7.2.

Per semplificare la soluzione del problema possono in genere essere eseguite alcune approssimazioni. La prima consiste nell'assumere che i due equilibri siano molto spostati verso i reagenti e trascurare quindi $[A^{2-}]$ e $[H_2A]$ rispetto alla concentrazione totale del sale C_s . Questo corrisponde a porre:

$$[HA^-] = C_s$$

Con questa approssimazione, risolvendo il sistema di equazioni, si ottiene l'equazione (si veda l'Esempio 7.24 per la sua derivazione):

$$[H_3O^+]^2 = \frac{K_{a2}C_s + K_w}{1 + \frac{C_s}{K_{a1}}} \quad (7.16)$$

da cui si può facilmente determinare $[H_3O^+]$ e quindi il pH. L'Equazione 7.16 può essere ulteriormente semplificata. Infatti, se

$$\frac{C_s}{K_{a1}} \gg 1$$

si può trascurare al denominatore il termine 1 rispetto a C_s/K_{a1} e l'equazione si riduce a:

$$[H_3O^+]^2 = \frac{(K_{a2}C_s + K_w)K_{a1}}{C_s} = K_{a2}K_{a1} + \frac{K_wK_{a1}}{C_s} \quad (7.17)$$

Inoltre, nel caso in cui

$$K_{a2}K_{a1} \gg \frac{K_w K_{a1}}{C_s}$$

l'Equazione 7.17 può essere ulteriormente semplificata nella forma:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{a2}K_{a1} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a2}K_{a1}} \quad (7.18)$$

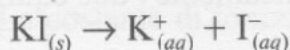
in cui si osserva che, nelle condizioni di validità delle approssimazioni precedenti, il pH della soluzione di un sale acido è indipendente dalla sua concentrazione ma dipende solo dal valore delle costanti di ionizzazione dell'acido poliprotico.

Esempio 7.20

Valutare qualitativamente il pH (acido basico o neutro) di una soluzione dei seguenti sali: KI, Na_2SO_3 , $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$, $(\text{NH}_4)\text{CN}$.

Soluzione

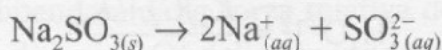
- a) Lo ioduro di potassio KI in soluzione acquosa è completamente dissociato secondo la reazione:



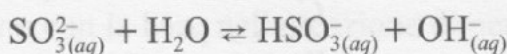
- lo ione K^+ è l'acido coniugato di una base forte (KOH), e di conseguenza è un acido talmente debole da non alterare il pH della soluzione.
- lo ione I^- è la base coniugata di un acido forte (HI), e di conseguenza è una base talmente debole da non alterare il pH della soluzione.

Poiché sia il catione sia l'anione non partecipano a equilibri acido-base il **pH della soluzione di KI è neutro (pH = 7)**.

- b) Il solfito di sodio Na_2SO_3 in soluzione acquosa è completamente dissociato secondo la reazione:



- lo ione Na^+ è l'acido coniugato di una base forte (NaOH), e di conseguenza è un acido talmente debole da non alterare il pH della soluzione.
- lo ione SO_3^{2-} è la base coniugata di un acido debole (HSO_3^- ; $K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$) e di conseguenza è una base sufficientemente forte da alterare il pH della soluzione secondo l'equilibrio:

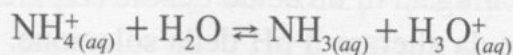


Poiché l'anione SO_3^{2-} è una base debole il **pH della soluzione di Na_2SO_3 è basico (pH > 7)**.

- c) Il nitrato di ammonio $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ si scioglie in acqua secondo la reazione:



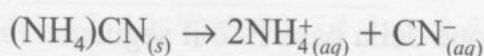
- lo ione NH_4^+ è l'acido coniugato di una base debole (NH_3 ; $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$), e di conseguenza è un acido sufficientemente forte da alterare il pH della soluzione secondo l'equilibrio:



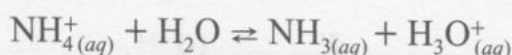
- lo ione NO_3^- è la base coniugata di un acido forte (HNO_3) e di conseguenza è una base talmente debole da non alterare il pH della soluzione.

Poiché il catione NH_4^+ è un'acido debole **il pH della soluzione di $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ è acido (pH < 7)**.

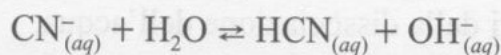
- d) Il cianuro di ammonio $(\text{NH}_4)\text{CN}$ si scioglie in acqua secondo la reazione:



- lo ione NH_4^+ è l'acido coniugato di una base debole (NH_3 ; $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$), e di conseguenza è un acido sufficientemente forte da alterare il pH della soluzione secondo l'equilibrio:



- lo ione CN^- è la base coniugata di un acido debole (HCN ; $K_a = 7 \cdot 10^{-10}$) e di conseguenza è una base sufficientemente forte da alterare il pH della soluzione secondo l'equilibrio:



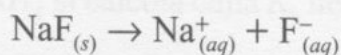
Poiché sia il catione sia l'anione partecipano a equilibri acido-base per valutare il pH della soluzione dobbiamo confrontare la forza della base CN^- e dell'acido NH_4^+ . La K_b dello ione CN^- ($K_b = K_w/K_a = 10^{-14}/7 \cdot 10^{-10} = 1,4 \cdot 10^{-5}$) è maggiore rispetto alla K_a dello ione NH_4^+ ($K_a = K_w/K_b = 10^{-14}/1,8 \cdot 10^{-5} = 5,6 \cdot 10^{-10}$) per cui prevale il contributo in ioni OH^- dato dalla base rispetto a quello in ioni H_3O^+ dato dall'acido. **Il pH della soluzione di $(\text{NH}_4)\text{CN}$ è quindi basico (pH > 7)**.

Esempio 7.21

Calcolare il pH di una soluzione di fluoruro di sodio NaF $5,00 \cdot 10^{-2}$ M, sapendo che $K_a(\text{HF}) = 6,80 \cdot 10^{-4}$.

Soluzione

Il fluoruro di sodio NaF in soluzione acquosa è completamente dissociato secondo la reazione:

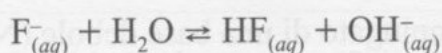


Per determinare il pH della soluzione è necessario considerare il comportamento acido-base dei due ioni:

1. lo ione Na^+ è l'acido coniugato di una base forte (NaOH), e di conseguenza è un acido talmente debole da non alterare il pH della soluzione. Può essere considerato come uno ione "spettatore" che non partecipa a equilibri acido-base in soluzione;
2. lo ione F^- è la base coniugata di un acido debole (HF), e di conseguenza è una base sufficientemente forte da alterare il pH della soluzione. Si noti che il termine "sufficientemente forte" non significa che lo ione F^- sia una base forte; come vedremo tra breve F^- è comunque una base molto debole, ma abbastanza forte da rendere basico il pH della soluzione.

Il pH della soluzione di NaF si calcola quindi considerando questa come una soluzione della base debole F^- .

L'equilibrio di ionizzazione della base F^- è il seguente:



Nel testo del problema non è dato il valore della K_b , ma quello della K_a dell'acido coniugato HF . Tuttavia è possibile ricavare il valore di K_b con l'Equazione 7.15:

$$K_w = K_a K_b \Rightarrow K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{6,80 \cdot 10^{-4}} = 1,47 \cdot 10^{-11}$$

valore che indica quanto la base F^- sia effettivamente debole.

Per risolvere il problema si applica lo schema generale del Paragrafo 7.2, trascurando il contributo di ioni OH^- dati dalla dissociazione dell'acqua.

- Specie presenti in soluzione: OH^- , HF , F^- , Na^+
- (i) costanti di equilibrio: $K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HF}]}{[\text{F}^-]}$
- (ii) bilancio di massa della base: $C_s = [\text{F}^-] + [\text{HF}]$
- (iii) bilancio di massa di Na^+ : $[\text{Na}^+] = C_s$
- (iv) bilancio di carica: $[\text{OH}^-] + [\text{F}^-] = [\text{Na}^+] = C_s$

Si è così definito un sistema di quattro equazioni in quattro incognite che può essere risolto con il metodo delle sostituzioni successive.

Si riordina la (iv) rispetto $[\text{F}^-]$ e si sostituisce nella (ii):

$$[\text{F}^-] = C_s - [\text{OH}^-] \quad (\text{v})$$

$$C_s = C_s - [\text{OH}^-] + [\text{HF}] \Rightarrow [\text{OH}^-] = [\text{HF}] \quad (\text{vi})$$

Si sostituiscono le equazioni (iv) e (v) nella (i) ottenendo una equazione di secondo grado nella variabile $[\text{OH}^-]$:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{OH}^-]}{C_s - [\text{OH}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_s - [\text{OH}^-]} \quad (\text{vii})$$

Poiché la base è sufficientemente debole ($K_b < 10^{-3}$) e la sua concentrazione C_s è sufficientemente elevata la quantità di base che si dissocia generando ioni OH^- è molto piccola rispetto a quella iniziale. Nella differenza al denominatore dell'equazione (vii) il valore di $[\text{OH}^-]$ è quindi trascurabile rispetto a C_s , ovvero: $C_s - [\text{OH}^-] \approx C_s$ (vedi Esempio 7.12):

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_b - [\text{OH}^-]} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_b}$$

$$[\text{OH}^-]^2 = K_b C_b \Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_b}$$

da cui, sostituendo i valori di C_b e K_b :

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{(1,47 \cdot 10^{-11})(5,00 \cdot 10^{-2})} = 8,57 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log(8,57 \cdot 10^{-7}) = 6,07$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 6,07 = 7,93$$

Esempio 7.22

Calcolare il pH di una soluzione di cloruro di ammonio NH_4Cl $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, sapendo che $K_b(\text{NH}_3) = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

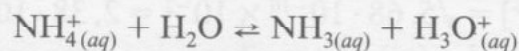
Soluzione

Il cloruro di ammonio NH_4Cl in acqua si scioglie dissociandosi secondo la reazione:



Per determinare il pH della soluzione è necessario considerare il comportamento acido-base dei due ioni:

1. lo ione NH_4^+ è l'acido coniugato di una base debole (NH_3), e di conseguenza è un acido sufficientemente forte da alterare il pH della soluzione secondo l'equilibrio:



2. lo ione Cl^- è la base coniugata di un acido forte (HCl), e di conseguenza è una base talmente debole da non alterare il pH della soluzione. Può essere considerato come uno ione "spettatore" che non partecipa a equilibri acido-base in soluzione.

Il pH della soluzione di NH_4Cl si calcola considerando questa come una soluzione dell'acido debole NH_4^+ .

Il valore della K_a , dell'acido NH_4^+ si calcola dalla K_b della base NH_3 con l'Equazione 7.15:

$$K_w = K_a K_b \Rightarrow K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,68 \cdot 10^{-10}$$

Per risolvere il problema si applica lo schema discusso nel Paragrafo 7.2, trascurando il contributo di ioni H_3O^+ dato dalla dissociazione dell'acqua.

- Specie presenti in soluzione: H_3O^+ , NH_4^+ , NH_3 , Cl^-
- (i) costanti di equilibrio: $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$
- (ii) bilancio di massa della base: $C_s = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]$
- (iii) bilancio di massa di Cl^- : $[\text{Cl}^-] = C_s$
- (iv) bilancio di carica: $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{Cl}^-] = C_s$

Il sistema di quattro equazioni in quattro incognite può essere risolto con il metodo delle sostituzioni.

In questo caso si riordina la (ii) rispetto a $[\text{NH}_4^+]$ e si sostituisce nella (iv):

$$[\text{NH}_4^+] = C_s - [\text{NH}_3] \quad (\text{v})$$

$$C_s = C_s - [\text{NH}_3] + [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{vi})$$

e sostituendo la (v) e la (vi) nella (i)

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_3\text{O}^+]}{C_s - [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_s - [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (\text{vii})$$

Poiché l'acido è sufficientemente debole ($K_a < 10^{-3}$) e la sua concentrazione C_a è sufficientemente alta si può eseguire l'approssimazione: $C_s - [\text{H}_3\text{O}^+] \approx C_s$ (vedi Esempio 7.12):

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_s - [\text{H}_3\text{O}^+]} \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_s}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a C_s \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_s}$$

da cui, sostituendo i valori di C_s e K_a :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{5,68 \cdot 10^{-10} \times 10^{-2}} = 2,38 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(2,38 \cdot 10^{-6}) = 5,62$$

Esempio 7.23

Calcolare il pH di una soluzione di fluoruro di ammonio NH_4F con concentrazione 10^{-1} M e 10^{-3} M sapendo che $K_a(\text{HF}) = 6,80 \cdot 10^{-4}$ e $K_b(\text{NH}_3) = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

Soluzione

Il fluoruro di ammonio NH_4F è un sale che in soluzione acquosa è completamente dissociato secondo la reazione:

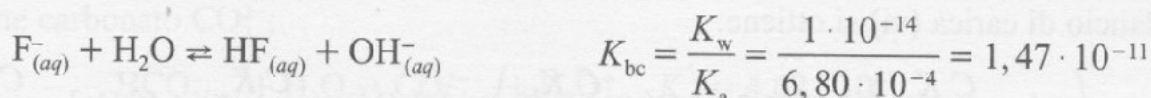


Consideriamo il comportamento acido-base dei due ioni:

1. lo ione NH_4^+ è l'acido coniugato di una base debole (NH_3), e di conseguenza è un acido sufficientemente forte da alterare il pH della soluzione secondo l'equilibrio:



2. lo ione F^- è la base coniugata di un acido debole (HF), e di conseguenza è una base sufficientemente forte da alterare il pH della soluzione secondo l'equilibrio:



La soluzione è quindi costituita da una base e da un acido deboli. Si noti che $K_a(\text{NH}_4^+) > K_b(\text{F}^-)$ per cui il pH della soluzione è acido. Questo si determina con il procedimento generale discusso nel Paragrafo 7.2 considerando simultaneamente i due equilibri.

1. Specie presenti in soluzione: H_3O^+ , OH^- , NH_4^+ , NH_3 , F^- , HF
2. Equazioni che mettono in relazione le concentrazioni di queste specie:

$$(i) \quad \text{costanti di equilibrio:} \quad K_{ac} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$(ii) \quad K_{bc} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HF}]}{[\text{F}^-]}$$

$$(iii) \quad K_w = [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$(iv) \quad \text{bilancio di massa della base:} \quad C_s = [\text{F}^-] + [\text{HF}]$$

$$(v) \quad \text{bilancio di massa dell'acido:} \quad C_s = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]$$

$$(vi) \quad \text{bilancio di carica:} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] + [\text{F}^-]$$

Per risolvere il sistema di equazioni si riordinano la (iv) e la (v) rispetto a $[\text{F}^-]$ e $[\text{NH}_4^+]$ e si sostituiscono nella (i) e nella (ii)

$$[\text{NH}_4^+] = C_s - [\text{NH}_3] \quad (vii)$$

$$[\text{F}^-] = C_s - [\text{HF}] \quad (viii)$$

$$K_{ac} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{C_s - [\text{NH}_3]} \quad (ix)$$

$$K_{bc} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HF}]}{[\text{F}^-]} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HF}]}{C_s - [\text{HF}]} \quad (x)$$

Poiché i valori di K_a e K_b sono sufficientemente bassi ($< 10^{-4}$) e il valore di C_s è abbastanza alto ($> 10^{-2}$) il secondo termine della differenza al denominatore della (ix) e della (x) è trascurabile rispetto a C_s . Applicando questa approssimazione e riordinando le equazioni (ix) e (x) rispetto a $[\text{HF}]$ e $[\text{NH}_3]$ si ha:

$$K_{ac} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{C_s - [\text{NH}_3]} \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{C_s} \Rightarrow [\text{NH}_3] = \frac{C_s K_{ac}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (\text{xi})$$

$$K_{bc} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HF}]}{C_s - [\text{HF}]} \approx \frac{[\text{OH}^-][\text{HF}]}{C_s} \Rightarrow [\text{HF}] = \frac{C_s K_b}{[\text{OH}^-]} \quad (\text{xii})$$

Sostituendo l'equazione (xi) e (xii) rispettivamente nella (vii) e nella (viii) e queste ultime nel bilancio di carica (vi) si ottiene:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + \left(\mathcal{C}'_s - \frac{C_s K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right) = [\text{OH}^-] + \left(\mathcal{C}'_s - \frac{C_s K_{bc}}{[\text{OH}^-]} \right) \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{C_s K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{OH}^-] - \frac{C_s K_{bc}}{[\text{OH}^-]}$$

Infine, sostituendo l'equazione (iii), riordinata rispetto a $[\text{OH}^-]$, si ricava un'equazione nella sola incognita $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{C_s K_{ac}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{C_s K_{bc} [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_w} \Rightarrow$$

$$K_w [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C_s K_{ac} K_w = K_w^2 - C_s K_{bc} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 (K_w + C_s K_{bc}) = K_w (K_w + C_s K_{ac}) \Rightarrow$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_w (K_w + C_s K_{ac})}{(K_w + C_s K_{bc})} \quad (\text{xiii})$$

Si noti che quando la concentrazione è 10^{-1} M si ha che $C_s K_{ac} (5,68 \cdot 10^{-11}) \gg K_w (10^{-14})$ e $C_s K_{bc} (1,5 \cdot 10^{-12}) \gg K_w (10^{-14})$. In queste condizioni è possibile trascurare il primo termine delle sommatorie al numeratore e al denominatore dell'equazione (xiii) che si semplifica come:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_w (K_w + C_s K_{ac})}{(K_w + C_s K_{bc})} \approx \frac{K_w C_s K_{ac}}{C_s K_{bc}} = \frac{K_w K_{ac}}{K_{bc}} = K_a K_{ac} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a K_{ac}}$$

Sostituendo i valori di K_a e K_{ac} si ottiene:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a K_{ac}} = \sqrt{6,80 \cdot 10^{-4} \times 5,68 \cdot 10^{-10}} = 6,21 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{pH} = -\log(6,21 \cdot 10^{-7}) = 6,21$$

Quando la concentrazione è 10^{-3} M l'approssimazione eseguita sopra non è più applicabile ($C_s K_{ac} (5,68 \cdot 10^{-13}) \approx K_w (10^{-14})$ e $C_s K_{bc} (1,5 \cdot 10^{-14}) \approx K_w (10^{-14})$), e il pH si ricava risolvendo l'equazione (xiii):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w (K_w + C_s K_{ac})}{(K_w + C_s K_{bc})}} = \sqrt{\frac{10^{-14} (10^{-14} + 10^{-3} \times 5,68 \cdot 10^{-10})}{10^{-14} + (10^{-3} \times 1,47 \cdot 10^{-11})}} = 4,84 \cdot 10^{-7}$$

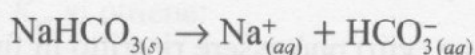
$$\text{pH} = -\log(4,84 \cdot 10^{-7}) = 6,32$$

Esempio 7.24

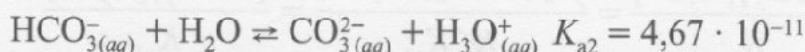
Calcolare il pH di una soluzione di idrogenocarbonato di sodio NaHCO_3 0,250 M sapendo che $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,46 \cdot 10^{-7}$ e $K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,67 \cdot 10^{-11}$.

Soluzione

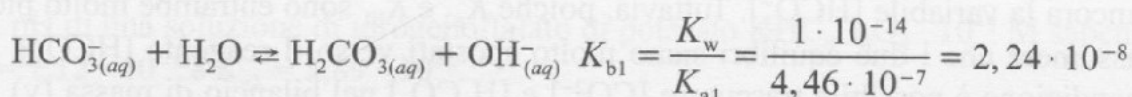
L'idrogenocarbonato di sodio NaHCO_3 è un sale acido dissociato in soluzione acquosa secondo la reazione:



Lo ione HCO_3^- ha un comportamento anfotero in quanto può cedere uno ione H^+ per dare lo ione carbonato CO_3^{2-} :



oppure può accettare uno ione H^+ per dare l'acido carbonico H_2CO_3 :



Si noti che poiché $K_{b1} > K_{a2}$ il pH della soluzione è basico. Questo si determina con il procedimento generale discusso nel Paragrafo 7.2 considerando simultaneamente i due equilibri.

- Specie presenti in soluzione: H_3O^+ , OH^- , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Na^+ .
- Equazioni che mettono in relazione le concentrazioni di queste specie:

$$(i) \quad \text{costanti di equilibrio:} \quad K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$(ii) \quad K_{b1} = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$(iii) \quad K_w = [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$(iv) \quad 1^\circ \text{ bilancio di massa:} \quad C_s = [\text{Na}^+]$$

$$(v) \quad 2^\circ \text{ bilancio di massa:} \quad C_s = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$(vi) \quad \text{bilancio di carica:} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$$

Per risolvere il sistema si sostituisce la (iv) nella (vi) e si sottrae la (vi) dalla (v):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + C_s = [\text{OH}^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] \quad -$$

$$C_s = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad =$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (vii)$$

Riordinando la (i), la (ii) e la (iii) rispetto a $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ e $[\text{OH}^-]$:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_{a2} \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}, \quad [\text{H}_2\text{CO}_3] = K_{b1} \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{OH}^-]}, \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

e sostituendo nella (vii) si ottiene:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + K_{a2} \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + K_{b1} [\text{HCO}_3^-] \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_w} \quad (\text{viii})$$

L'ultimo termine dell'equazione (viii) può essere riscritto in funzione di K_{a1} (invece che di K_{b1}) ricordando che $K_{b1} = K_w/K_{a1}$, da cui:

$$K_{b1} \cdot \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_w} = \frac{K_w [\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_w K_{a1}} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}}$$

Riordinando l'equazione (viii) rispetto a $[\text{H}_3\text{O}^+]$ si ottiene un'equazione in cui compare ancora la variabile $[\text{HCO}_3^-]$. Tuttavia, poiché K_{a2} e K_{b1} sono entrambe molto piccole si può assumere che i due equilibri siano molto spostati verso il reagente $[\text{HCO}_3^-]$. Con questa condizione è possibile trascurare $[\text{CO}_3^{2-}]$ e $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ nel bilancio di massa (v) ponendo $C_s = [\text{HCO}_3^-]$. Sostituendo quindi C_s a $[\text{HCO}_3^-]$ si ottiene l'Equazione 7.16 riportata nella parte introduttiva di questo paragrafo.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + K_{a2} \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} \Rightarrow$$

$$K_{a1} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{a1} K_w + K_{a1} K_{a2} [\text{HCO}_3^-] - [\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]^2 \Rightarrow$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 (K_{a1} + [\text{HCO}_3^-]) = K_{a1} K_w + K_{a1} K_{a2} [\text{HCO}_3^-] \Rightarrow$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_{a1} K_w + K_{a1} K_{a2} [\text{HCO}_3^-]}{K_{a1} + [\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_w + K_{a2} [\text{HCO}_3^-]}{1 + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{K_{a1}}} \approx \frac{K_w + K_{a2} C_s}{1 + \frac{C_s}{K_{a1}}}$$

Poiché il rapporto

$$\frac{C_s}{K_{a1}} = \frac{0,25}{4,46 \cdot 10^{-7}} = 5,60 \cdot 10^5 \gg 1,$$

è possibile trascurare 1 nella sommatoria al denominatore e l'equazione si semplifica come:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_w + K_{a2} C_s}{1 + \frac{C_s}{K_{a1}}} \approx \frac{K_{a1} (K_w + K_{a2} C_s)}{C_s} = K_{a1} \left(\frac{K_w}{C_s} + K_{a2} \right)$$

Inoltre poiché

$$\frac{K_w}{C_s} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{0,25} = 4 \cdot 10^{-14} \ll K_{a1} (4,46 \cdot 10^{-7})$$

si può trascurare il primo termine della sommatoria semplificando ulteriormente l'equazione:

$$[H_3O^+]^2 = K_{a1} \left(\frac{K_w}{C_s} + K_{a2} \right) \approx K_{a1} K_{a2} \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_{a2} K_{a1}}$$

Sostituendo i valori di K_{a1} e K_{a2} si ottiene:

$$[H_3O^+] = \sqrt{4,46 \cdot 10^{-7} \times 4,67 \cdot 10^{-11}} = 4,56 \cdot 10^{-9}$$

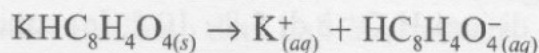
$$pH = -\log(4,56 \cdot 10^{-9}) = 8,34$$

Esempio 7.25

Calcolare il pH di una soluzione di idrogenoftalato di potassio $KHC_8H_4O_4 \cdot 10^{-3}$ M sapendo che $K_{a1} = 1,12 \cdot 10^{-3}$ e $K_{a2} = 3,89 \cdot 10^{-6}$.

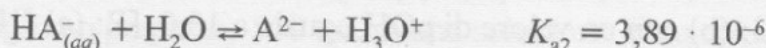
Soluzione

L'idrogenoftalato di potassio è un sale acido organico di formula $KHC_8H_4O_4$ che in soluzione acquosa è completamente dissociato secondo la reazione:

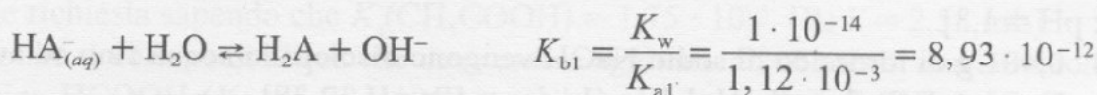


Di seguito lo ione $HC_8H_4O_4^-$ sarà indicato per semplicità come HA^- .

Lo ione idrogenoftalato HA^- può cedere uno ione H^+ per dare lo ione ftalato A^{2-} :



oppure può accettare uno ione H^+ per dare l'acido ftalico H_2A :



Si noti che, a differenza dell'esempio precedente $K_{a1} > K_{b1}$, per cui il pH della soluzione del sale è acido. Il procedimento per il calcolo del pH è analogo a quello dell'esempio precedente a cui si rimanda. La soluzione del sistema di equazioni porta infatti all'Equazione 7.16

$$[H_3O^+]^2 = \frac{K_w + K_{a2} C_s}{1 + \frac{C_s}{K_{a1}}}$$

In questo caso, tuttavia, il rapporto

$$\frac{C_s}{K_{a1}} = \frac{10^{-3}}{1,12 \cdot 10^{-3}} = 0,89 \approx 1$$

per cui non è possibile trascurare il termine 1 nella sommatoria al denominatore.

Si noti invece che nella somma al numeratore $K_w(1 \cdot 10^{-14}) \ll K_{a2}C_s(3,89 \cdot 10^{-9})$ per cui è possibile trascurare il primo termine della sommatoria e semplificare l'Equazione 7.16 come segue:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_w + K_{a2}C_s}{1 + \frac{C_s}{K_{a1}}} = \frac{K_{a2}C_s}{\frac{K_{a1} + C_s}{K_{a1}}} \approx \frac{K_{a1}K_{a2}C_s}{K_{a1} + C_s}$$

Sostituendo i valori di K_{a1} , K_{a2} e C_s si ottiene:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}C_s}{K_{a1} + C_s}} = \sqrt{\frac{1,12 \cdot 10^{-3} \times 3,89 \cdot 10^{-6} \times 10^{-3}}{1,12 \cdot 10^{-3} + 10^{-3}}} = \sqrt{2,06 \cdot 10^{-9}} = 4,53 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pH} = -\log(4,53 \cdot 10^{-5}) = 4,34$$

7.8 Problemi

7.1 Calcolare il pH di una soluzione in cui (a) la concentrazione di ioni OH^- è di $2,341 \cdot 10^{-3}$, (b) la concentrazione di ioni H_3O^+ è di $5,8 \cdot 10^{-8}$; (c) concentrazione di ioni H_3O^+ è di $9,53 \cdot 10^{-4}$. Queste soluzioni sono acide o basiche? [R: (a) pH = 11,369, soluzione basica; (a) pH = 7,2, soluzione basica; (c) pH = 3,02, soluzione acida]

7.2 Calcolare la concentrazione di ioni H_3O^+ e di ioni OH^- di una soluzione (a) con un valore di pH uguale a 4,73; (b) con un valore di pOH uguale a 13,0. [R: (a) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,86 \cdot 10^{-5}$, $[\text{OH}^-] = 5,37 \cdot 10^{-10}$; (b) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,00 \cdot 10^{-1}$, $[\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-13}$]

7.3 Calcolare il pH di una soluzione di acido cloridrico HCl con concentrazione $5,0 \cdot 10^{-2}$ M. [R: pH = 1,3]

7.4 0,481 g di idrossido di sodio NaOH vengono disciolti in acqua fino ad avere 500 mL di soluzione. Calcolare il pH della soluzione. [R: pH 12,38]

7.5 Determinare il volume di acqua che deve essere aggiunto a 130 mL di una soluzione di HNO_3 perché il pH aumenti da 1,00 a 2,30. [R: 2464 mL]

7.6 Calcolare la quantità di idrossido di potassio KOH che deve essere disciolto in acqua per dare 500 mL di soluzione perché il pH sia uguale a 11,78. [R: 0,121 g]

7.7 Calcolare il pH di una soluzione di idrossido di calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con concentrazione $2,0 \cdot 10^{-3}$ M. [R: pH = 11,6]

7.8 Calcolare il pH di una soluzione di idrossido di sodio NaOH con concentrazione $5,05 \cdot 10^{-7}$ M. [R: pH = 7,72]

7.9 Calcolare il pH di una soluzione di acido bromidrico HBr con concentrazione $5,12 \cdot 10^{-8}$ M. [R: pH = 6,89]