

Capitolo 13

Equilibri acido-base (3)

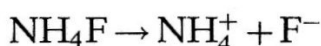
Il pH dei sali

Idrolisi acida e basica insieme

Idrolisi acida e basica insieme

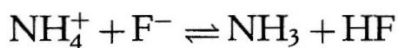
Talvolta si presenta il caso in cui si verificano contemporaneamente sia un'idrolisi acida sia una basica; è ciò che accade, per esempio, nelle soluzioni dei sali di acidi deboli con basi deboli. Per calcolarne il pH, si può procedere come segue.

Consideriamo, per esempio, una soluzione 0,1 M di fluoruro d'ammonio (NH_4F). L'ammoniaca ha $K_b = 2 \cdot 10^{-5}$ e l'acido fluoridrico $K_a = 9 \cdot 10^{-4}$, $\text{p}K_w = 13,8$. Anzitutto, cerchiamo di capire, con alcune semplici considerazioni, se la soluzione è acida, basica o neutra. La dissociazione del sale è:

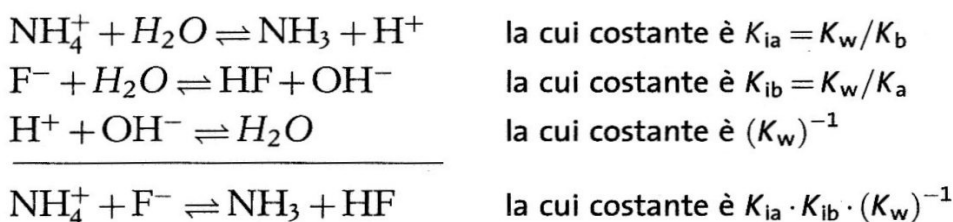


I due ioni che si formano sono coniugati di un acido e di una base debole, per cui manifestano entrambi attività acido-base. Dato che la K_b di NH_3 è minore della K_a di HF, lo ione ammonio (coniugato della base NH_3) ha una forza acida maggiore dello ione fluoruro (base coniugata di HF). Ci aspettiamo quindi che la soluzione sia acida, seppure di poco.

Dato che NH_4^+ è l'acido più forte presente in questa soluzione (l'altro è l'acqua) e F^- è la base più forte, supponiamo, *in prima approssimazione*, che lo scambio di protoni avvenga tra queste specie:



Per trovare quanto vale la costante di tale equilibrio, ricorriamo alla solita combinazione di reazioni:



Quest'ultima costante vale dunque:

$$\frac{K_w}{K_a} \cdot \frac{K_w}{K_b} \cdot (K_w)^{-1} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b} = \frac{1,6 \cdot 10^{-14}}{9 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot 10^{-5}} = 9 \cdot 10^{-6}$$

Questo valore conferma che l'equilibrio considerato è davvero il più "importante"; quelli di idrolisi, infatti, hanno costanti che si aggirano intorno a 10^{-10} .

Per ricavare le concentrazioni di equilibrio, sfruttiamo le seguenti relazioni:

$$[\text{NH}_3] = [\text{HF}] \quad \leftarrow \text{perché si formano nella stessa reazione}$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{F}^-] = C_s \quad \leftarrow \text{concentrazione del sale}$$

Per scrivere quest'ultima uguaglianza, abbiamo supposto che sia trascurabile la quantità di sale che si idrolizza (il che è giustificato dal fatto che tale equilibrio è poco spostato verso i prodotti).

Ora procediamo come di consueto. Scriviamo l'espressione della costante di equilibrio tenendo conto delle relazioni appena stabilite:

$$\frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{HF}]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{F}^-]} = 9 \cdot 10^{-6}$$

$$\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{HF}]}{[\text{F}^-]} = \sqrt{9 \cdot 10^{-6}} = 3 \cdot 10^{-3}$$

Il rapporto $[\text{HF}]/[\text{F}^-]$ compare, insieme a $[\text{H}^+]$, nella K_a di HF, che quindi può essere usata come equazione risolutiva per il calcolo di $[\text{H}^+]$:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = 9 \cdot 10^{-4} \quad \text{da cui:}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a \cdot [\text{HF}]}{[\text{F}^-]} = 9 \cdot 10^{-4} \cdot 3 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-6}$$

Ne concludiamo che $\text{pH} = 5,5$.

Volendo ricavare delle espressioni generali, ci si può limitare a indicare le costanti con i relativi simboli; si giunge così alle seguenti espressioni:

$$\frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{HF}]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{F}^-]} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b} \quad \text{da cui:} \quad \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{HF}]}{[\text{F}^-]} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}}$$

Con l'ultima serie di sostituzioni si ottiene:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{F}^-]}{[\text{HF}]} \quad \text{da cui:} \quad [\text{H}^+] = \frac{K_a \cdot [\text{HF}]}{[\text{F}^-]} = K_a \cdot \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}}$$

Semplificando l'ultima relazione, arriviamo infine a:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{K_b}}$$

Questo risultato consente una interessante considerazione:

il pH delle soluzioni di sali che danno insieme idrolisi acida e basica, non dipende dalla loro concentrazione, bensì dalle costanti di acidità e basicità.