

APPROFONDIMENTO

La scala del pH

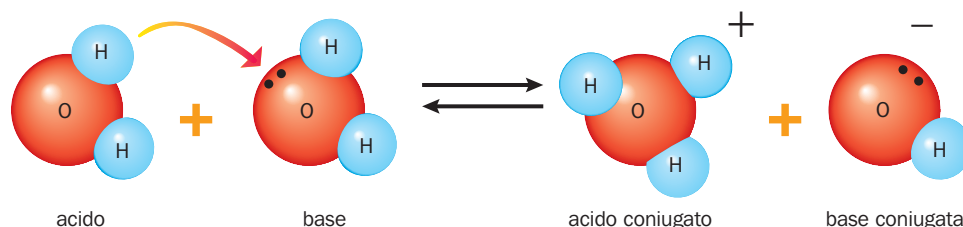
L'acqua è un elettrolita debolissimo

Accurate misure di conducibilità elettrica dimostrano che l'acqua, anche se distillata più volte, è in grado di condurre, se pur di pochissimo, la corrente elettrica (tabella 1). Dobbiamo dedurre che anche nell'acqua purissima sono presenti ioni, ovviamente in concentrazioni molto piccole.

Tabella 1 Conducibilità specifica di alcuni materiali.

Materiale	Temperatura (°C)	Conducibilità specifica ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
esano	18	$\sim 1 \cdot 10^{-18}$
alcol etilico	25	$1,35 \cdot 10^{-9}$
acido acetico	25	$1,12 \cdot 10^{-8}$
acqua purissima	18	$6 \cdot 10^{-8}$
soluzione 0,001 di acido acetico	18	$4,10 \cdot 10^{-5}$
acqua potabile	20	$\sim 10^{-4} \div 10^{-3}$
acqua di mare	25	$\sim 5 \cdot 10^{-2}$
soluzione 1 M di HCl	25	$3,33 \cdot 10^{-1}$
cloruro di sodio (liquido)	850	3,5
rame	20	$5,81 \cdot 10^5$

La presenza di ioni nell'acqua si spiega considerando che questa sostanza è capace di ionizzare anche se stessa (figura 1):



◀ **Figura 1** Una molecola di acqua si comporta da acido e cede il protone a un'altra che si comporta da base.

Si tratta di un equilibrio che può essere interpretato come il risultato del trasferimento di un protone tra due molecole di acqua, cioè come un equilibrio acido-base. La relativa espressione della costante di equilibrio è la seguente:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Come si vede nella tabella 1, la conducibilità elettrica dell'acqua è particolarmente bassa e da ciò si deduce che l'equilibrio di autoionizzazione è molto spostato a sinistra, tanto che si può calcolare che nell'acqua si ionizza solo una molecola ogni 500 milioni. Pertanto la concentrazione di H_2O può essere considerata costante e quindi si può combinarla con K_{eq} ; si ottiene così una nuova costante che prende il nome di *costante di autoionizzazione dell'acqua* o **prodotto ionico dell'acqua (K_w)**:

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

Questa costante determinata alla temperatura di 25 °C vale $1,0 \cdot 10^{-14}$, valore che viene normalmente indicato senza l'unità di misura.

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

APPROFONDIMENTO

La scala del pH

Il prodotto ionico dell'acqua «controlla» la concentrazione reciproca degli ioni idronio e ossidrile; ciò significa che in tutte le soluzioni acquose, indipendentemente dalle particelle presenti e dalla loro concentrazione, può cambiare la concentrazione degli ioni H_3O^+ e OH^- ma il loro prodotto rimane sempre costante.

Neutralità dell'acqua e scala del pH

Dall'equazione di autoionizzazione sappiamo che nell'acqua distillata per ogni ione H_3O^+ che si forma deve formarsi anche uno ione OH^- ; ne consegue che la concentrazione di questi due ioni deve essere la stessa: $[H_3O^+] = [OH^-]$

Pertanto, dato che a 25 °C $[H_3O^+][OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$, possiamo scrivere:

$$[H_3O^+]^2 = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-14}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Naturalmente lo stesso valore si ottiene anche per gli ioni ossidrile:

$$[OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Questa particolare situazione in cui sono uguali le concentrazioni degli ioni idronio e ossidrile è chiamata *neutralità* e perciò l'acqua distillata e le soluzioni in cui si verifica questa uguaglianza sono dette *neutre*.

Per descrivere in modo più semplice sia la situazione di neutralità sia tutte le altre situazioni in cui il sistema non è più neutro, i chimici hanno trovato utile trasformare la concentrazione degli ioni H_3O^+ in un numero: il **pH**.

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+]$$

In altre parole, il pH di una soluzione viene definito come il logaritmo negativo in base dieci della concentrazione molare degli ioni H_3O^+ (figura 2).

Per stabilire il pH di una soluzione è utile ricordare che se la concentrazione molare degli ioni H_3O^+ è espressa unicamente da una potenza del 10, allora il pH è un numero uguale all'esponente della potenza cambiato di segno. Negli altri casi occorre eseguire l'operazione di logaritmo, utilizzando una calcolatrice scientifica (figura 3).

Nella figura 4 sono riportati i valori interi di pH con i corrispondenti valori di $[H_3O^+]$ e di $[OH^-]$: il prodotto di queste concentrazioni vale in ogni caso 10^{-14} .

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

▲ **Figura 2** Se si è consapevoli che nelle soluzioni acquose è presente lo ione H_3O^+ e che questo deriva dall'associazione di una molecola di H_2O e di uno ione H^+ , nelle diverse espressioni in cui viene riportata la concentrazione si può semplicemente scrivere $[H^+]$ al posto di $[H_3O^+]$.



▲ **Figura 3** Se è noto il valore del pH, per calcolare la concentrazione degli ioni H_3O^+ si può effettuare l'operazione inversa del logaritmo utilizzando la *funzione* 10^x , dove x è il valore di pH cambiato di segno.

$[H_3O^+]$	10^0	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$[OH^-]$	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^0



Quando nell'acqua sciogliamo un acido, la concentrazione di H_3O^+ aumenta e quindi il valore del pH diminuisce: maggiore è la concentrazione degli ioni H_3O^+ , più basso è il valore del pH. Più precisamente, se la concentrazione degli ioni H_3O^+ aumenta di 10 volte, il valore di pH diminuisce di 1 unità.

▲ **Figura 4** Lo schema mostra che il pH di una soluzione neutra è uguale a 7, il pH delle soluzioni acide è sempre minore di 7 e quello delle soluzioni basiche è sempre maggiore di 7.

APPROFONDIMENTO

La scala del pH

Se invece sciogliamo in acqua una base, aumenta la concentrazione degli ioni OH^- e contemporaneamente, dato che il prodotto ionico dell'acqua deve rimanere costante, diminuisce la concentrazione degli ioni H_3O^+ e quindi aumenta il pH.

Supponiamo per esempio che dopo l'aggiunta della base si ottenga un nuovo equilibrio con $[\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-3}$. Dato che $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$, possiamo ricavare il valore di $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,0 \cdot 10^{-3}} = 1,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$$

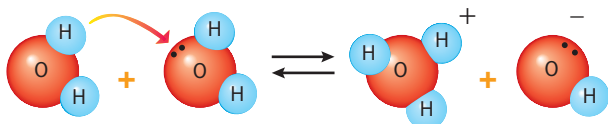
Pertanto il valore del pH di questa soluzione basica è 11.

Possiamo quindi considerare le soluzioni acquose acide o basiche come sistemi in cui una o più specie chimiche presenti possono influenzare l'equilibrio di autoionizzazione dell'acqua alterandone la neutralità.

ESERCIZI

La scala del pH

- La costante di autoionizzazione dell'acqua a 25 °C vale $1,0 \cdot 10^{-14}$ e a 70 °C vale $1,5 \cdot 10^{-13}$. A 70 °C l'acqua è basica, acida o neutra?
- Perché la concentrazione dell'acqua non compare esplicitamente nell'espressione del prodotto ionico K_w ?
- In relazione alla figura, individua le specie che si comportano da acido e da base e le corrispondenti specie coniugate.



- Rispondi alle seguenti domande in successione.
 - Quale deve essere la concentrazione degli ioni H_3O^+ affinché il pH risulti 7?
 - Quale deve essere la concentrazione degli ioni OH^- affinché il pH risulti 7?
 - Qual è la concentrazione degli ioni H_3O^+ e OH^- in un sistema neutro a 25 °C?
- Quando il pH varia di un'unità, di quale fattore varia la concentrazione degli ioni H_3O^+ ?
- Se si diluisce una soluzione di HCl, il pH aumenta o diminuisce? Motiva la tua risposta.
- Se si diluisce una soluzione di NaOH, il pH aumenta o diminuisce? Motiva la tua risposta.
- In relazione all'acqua, indica l'affermazione *sbagliata*.
 - La costante di equilibrio di autoionizzazione dell'acqua si chiama prodotto ionico dell'acqua
 - La costante di equilibrio di autoionizzazione dell'acqua viene indicata con il simbolo K_w
 - L'espressione della costante di equilibrio di autoionizzazione dell'acqua è la seguente: $K_w = [H_3O^+][OH^-]$
 - A 25 °C, le concentrazioni degli ioni H_3O^+ e OH^- sono entrambe $1,0 \cdot 10^{-7}$ mol/L
 - Il valore della costante di equilibrio di autoionizzazione vale $1,0 \cdot 10^{-14}$ a qualunque temperatura
- In relazione alla scala di pH, indica per ogni affermazione se è vera o falsa.
 - Il valore del pH è legato da una relazione matematica alla concentrazione degli ioni H_3O^+ . V F
 - Minore è la concentrazione degli ioni H_3O^+ , più basso risulta il valore del pH. V F
 - Tutte le soluzioni che hanno pH = 7 sono dette neutre. V F
 - Maggiore è l'acidità di una soluzione, più basso risulta il valore del pH. V F

- Le soluzioni basiche hanno pH maggiore di 7. V F
- Maggiore è la concentrazione degli ioni OH^- , più basso è il valore di pH. V F
- Se il pH è 7, la concentrazione degli ioni H_3O^+ è uguale a quella degli ioni OH^- . V F

- In relazione alla scala del pH, indica l'unica affermazione *sbagliata*.
 - Il valore di pH è tanto più basso quanto più una soluzione acida è concentrata
 - Se la concentrazione degli ioni H_3O^+ aumenta di 10 volte, il valore di pH diminuisce di una unità
 - Il valore di pH è tanto più alto quanto maggiore è la concentrazione degli ioni OH^-
 - All'aumentare della concentrazione degli ioni H_3O^+ diminuisce la concentrazione degli ioni OH^-
 - Il valore di pH è tanto più basso quanto più è grande la concentrazione degli ioni OH^-
- Supponi che a 10 mL di una soluzione acida in cui si ha $[H_3O^+] = 0,1$ mol/L si aggiunga acqua fino a un volume complessivo di 100 mL. Che cosa si può dire a proposito del pH della nuova soluzione?
 - È ancora 1 perché il pH, non dipendendo dal volume di soluzione, resta uguale al valore iniziale
 - È maggiore di 1 perché con l'aggiunta di acqua la soluzione ha una concentrazione di H_3O^+ minore
 - È 0 perché per aggiunta di acqua si ha una notevole diminuzione dell'acidità della soluzione
 - È ancora 1 perché il pH dipende solo dalla quantità iniziale di acido presente e non dipende dall'acqua aggiunta
 - È circa 7 perché con l'aggiunta di acqua si ha una notevole diminuzione della concentrazione degli ioni H_3O^+
- Completa la seguente tabella sapendo che le soluzioni sono a 25 °C.

$[H_3O^+]$ (mol/L)	$[OH^-]$ (mol/L)	pH
$2,5 \cdot 10^{-3}$
.....	0,000 000 000 076
.....	9,5

- In un becher ci sono 200 mL di soluzione di HCl in cui $[H_3O^+] = 0,01$ M. Senza effettuare misure si può conoscere il valore del pH della soluzione?
- Il pH di un vino è 3,4 mentre quello del latte fresco è 6,8. In base a queste informazioni puoi dire che la concentrazione degli ioni idronio nel latte è la metà di quella presente nel vino? Motiva la tua risposta.
- Uno studente ha preparato una soluzione acquosa di idrossido di potassio. Dato che il pH della soluzione è 12, qual è la concentrazione degli ioni OH^- ?