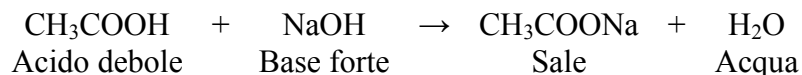
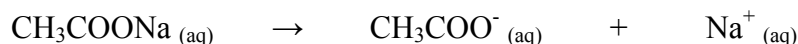


Calcolo del pH nelle soluzioni saline

Si abbia, per esempio, **una soluzione acquosa di un sale** (acetato di sodio, CH_3COONa) **proveniente da un acido debole** (acido acetico, CH_3COOH) **e da una base forte** (idrossido di sodio, NaOH).



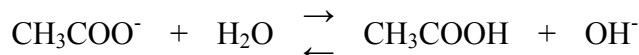
In soluzione acquosa, il sale (acetato sodico) sarà completamente dissociato:



Lo ione Na^+ , in soluzione acquosa, non reagisce con l'acqua, ma viene circondato da una pellicola di molecole d'acqua, per instaurare con esse dei deboli, ma significativi, legami ione – dipolo.

Lo ione acetato CH_3COO^-

- è base coniugata dell'acido debole CH_3COOH ;
- reagirà chimicamente con l'acqua per strapparle un protone H^+ ;
- si riformerà l'acido debole CH_3COOH (equilibrio secondo Brønsted - Lawry)



In seguito al processo di idrolisi:

- si formano ioni OH^- nella soluzione;
- il pH della soluzione sarà basico ($\text{pH} > 7$).

All'equilibrio avremo: $K_{\text{eq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}$

Poiché $[\text{H}_2\text{O}] = \text{costante}$ si ottiene: $K_1 = K_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$

dove K_1 è detta **costante di idrolisi**.

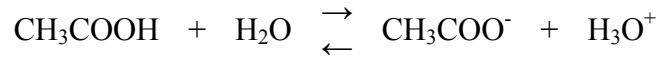
Ricordando che il prodotto ionico dell'acqua è: $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$

Si ricava: $[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$

Nell'espressione di K_1 , sostituendo opportunamente, si ottiene:

$$K_i = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] K_w}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Dall'espressione dell'equilibrio di dissociazione dell'acido acetico



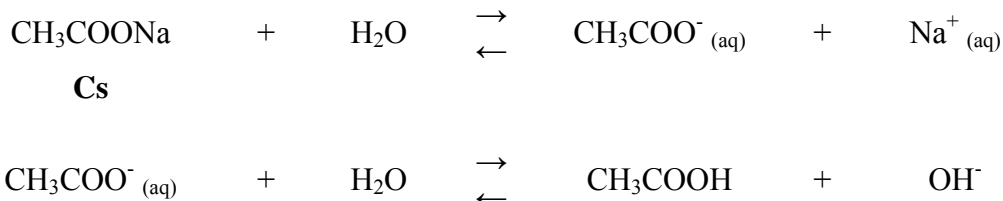
Si ricava: $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$

Invertendo, si ottiene: $\frac{1}{K_a} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}$

Sostituendo nell'espressione di K_i , si ottiene:

$$K_i = \frac{1}{K_a} K_w \quad \text{oppure} \quad K_i = \frac{K_w}{K_a} \quad \text{oppure} \quad K_w = K_i K_a$$

Per calcolare il pH di una soluzione di acetato sodico (CH_3COONa) si deve considerare anche la reazione di idrolisi:



dove C_s è la concentrazione del sale.

Di tutto il sale iniziale, se ne idrolizza solo una parte, in una quantità pari alla concentrazione degli ossidrili $[\text{OH}^-]$.

All'equilibrio avremo:

$$\begin{array}{l} [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{OH}^-] \\ \text{e} \\ [\text{CH}_3\text{COOH}] = C_s - [\text{OH}^-] \end{array}$$

Sostituendo i valori nella espressione della $K_i = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$

si ottiene: $K_i = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_s - [\text{OH}^-]}$

Definita la concentrazione degli ossidrili $[\text{OH}^-] = x$, si ricava, con semplici passaggi, quanto segue:

$$\begin{array}{l} K_i = \frac{x^2}{C_s - x} \\ x^2 = K_i (C_s - x) \end{array}$$

$$x^2 + K_i x - K_i C_s = 0$$

e, risolvendo l'equazione di secondo grado:

$$x_{\text{accettabile}} = \frac{-K_i + \sqrt{K_i^2 + 4K_i C_s}}{2}$$

Si sa che $\text{pOH} = -\log_{10} x$ e quindi si ottiene $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$.

Nota: se $K_i < 10^{-4}$, si può trascurare la $[\text{OH}^-]$ come termine additivo rispetto a C_s e si possono operare delle semplificazioni:

$$C_s - [\text{OH}^-] \approx C_s$$

Quindi

$$K_i \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_s}$$

$$[\text{OH}^-] \approx \sqrt{K_i C_s}$$

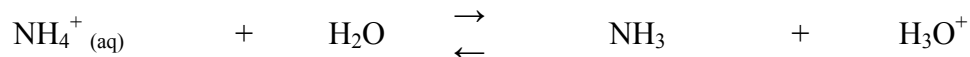
$$[\text{OH}^-] \approx \sqrt{\frac{K_w C_s}{K_a}}$$

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

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

Si procede in modo analogo quando si consideri l'**idrolisi di un sale** (esempio: cloruro d'ammonio, NH_4Cl) **proveniente da un acido forte** (esempio: acido cloridrico, HCl) e da una base debole (esempio: ammoniacca, NH_3).

All'equilibrio si ottiene una soluzione acida ($\text{pH} < 7$).



Quindi $[\text{H}^+] \approx \sqrt{\frac{K_w C_s}{K_b}}$ da cui si ricava che $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]$.