

IL pH E I RELATIVI CALCOLI: UN APPROCCIO DIDATTICO

G. Giacomo Guilizzoni

Rivista: «Didattica delle Scienze»

4/1995

Gli insegnanti di chimica, durante l'esposizione dei concetti fondamentali di acidità e basicità, arrivati al pH sovente si trovano in difficoltà perché gli studenti non hanno ancora incontrato i logaritmi nel corso di matematica.

Il concetto di pH è troppo importante perché lo si possa ridurre ad uno schema tipo: $\text{pH} = 7$, soluzione neutra; $\text{pH} < 7$, soluzione acida, $\text{pH} > 7$, soluzione basica. Persino nella pubblicità dei cosmetici compare un misterioso pH (talvolta indicato erroneamente con i simboli Ph e PH).

Si suggerisce un semplice metodo di esposizione, inapplicabile anni orsono quando gli studenti non erano armati, come ora, di minicalcolatrice scientifica. E' sufficiente fornire agli studenti, con qualche esempio limitato alle potenze di 10, le definizioni di logaritmo, cologaritmo, antilogaritmo ed esporre brevemente le loro proprietà. Poiché con la calcolatrice si possono trovare direttamente i logaritmi dei numeri maggiori o minori di 1, non è nemmeno necessario parlare di *caratteristica* e di *mantissa*; l'uso della calcolatrice permette infine di evitare la noiosa riduzione dei logaritmi in forma mista. Ecco una scaletta, con alcuni esempi.

Logaritmo e cologaritmo

Il *logaritmo decimale* di un numero (\log , o \lg) è l'esponente cui si deve elevare 10 per ottenere quel numero. Ne deriva che il logaritmo di 1 è uguale a zero, il logaritmo di un numero maggiore di 1 è positivo, il logaritmo di un numero minore di 1 è negativo. Gli studenti potranno facilmente comprendere le proprietà dei logaritmi avendo familiarità con i calcoli coinvolgenti potenze positive o negative di 10:

$$\lg a \times \lg b = \lg a + \lg b$$

$$\lg a / b = \lg a - \lg b$$

$$\lg a^n = n \times \lg a$$

$$\lg \sqrt[n]{a} = 1/n \times \lg a$$

Esempi.

$$\begin{aligned}\lg 1000 &= \lg 10^3 = 3 \\ \lg 100 &= \lg 10^2 = 2 \\ \lg 10 &= \lg 10^1 = 1 \\ \lg 1 &= \lg 10^0 = 0\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\lg 0,1 &= \lg 10^{-1} = -1 \\ \lg 0,01 &= \lg 10^{-2} = -2 \\ \lg 0,001 &= \lg 10^{-3} = -3 \\ \lg 0,0001 &= \lg 10^{-4} = -4\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\lg 6,4 &= 0,806 \\ \lg 64 &= 1,806 \\ \lg 640 &= 2,806\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\lg 0,64 &= -0,194 \\ \lg 0,064 &= -1,194 \\ \lg 0,0064 &= -2,194\end{aligned}$$

$$\lg 6,4 \cdot 10^5 = \lg 6,4 + \lg 10^5 = 0,806 + 5 = 5,806$$

$$\lg 6,4 \cdot 10^{-5} = \lg 6,4 + \lg 10^{-5} = 0,806 - 5 = -4,194$$

Il *cologaritmo decimale* (colg) è il logaritmo decimale del reciproco di un numero a :

$$\text{colg } a = \lg 1/a \quad \text{ovvero, essendo } \text{colg } a = \lg 1 - \lg a \quad \text{colg } a = - \lg a$$

Il *cologaritmo decimale di una potenza di 10* è l'esponente cambiato di segno

$$\text{colg } 10^n = -n$$

$$\text{colg } 10^{-n} = n$$

Esempi.

$$\text{colg } 100 = - \lg 10^2 = - (2 \times \lg 10) = - (2 \times 1) = -2$$

$$\text{colg } 0,01 = - \lg 10^{-2} = - (-2 \times \lg 10) = 2$$

L'uso dei cologaritmi presenta grandi vantaggi quando si usano numeri molto piccoli, come alcune costanti fisiche e le attività dello ione idronio e dello ione idrossido, espressi nella forma esponenziale $m \cdot 10^{-n}$. Infatti, si ha

$$\text{colg } m \cdot 10^{-n} = - (\lg m \cdot 10^{-n}) = - (\lg m + \lg 10^{-n}) = - (\lg m - n) = - \lg m + n$$

e quindi

$$\text{colg } m \cdot 10^{-n} = n - \text{lg } m$$

Esempi.

$$\begin{aligned} \text{colg } 10^5 &= -5 & \text{colg } 10^{-5} &= 5 & \text{colg } 10^{-14} &= 14. \\ \text{colg } 3,5 \cdot 10^{-4} &= 4 - \text{lg } 3,5 = 4 - 0,554 = 3,456 \end{aligned}$$

Fu il chimico svedese Soren Peter Laurent Sørensen, nel lontano 1909, ad introdurre l'uso dei cologaritmi in stechiometria, definendo *esponente* (o *potenza*, da cui la lettera *p*) dello ione idrogeno il cologaritmo della concentrazione molare dello ione H^+ in una soluzione acquosa. Successivamente, l'uso si estese ad altre grandezze e il simbolo *pA* indica oggi cologaritmo di una grandezza *A*. Così ad esempio, i simboli $\text{p}K_a$, $\text{p}K_b$, $\text{p}K_w$, $\text{p}K_i$, $\text{p}K_s$ indicano rispettivamente i cologaritmi della costante di acidità, della costante di basicità, del prodotto ionico dell'acqua, della costante di instabilità di un complesso e del prodotto di solubilità di una sostanza poco solubile.

Dato un numero *n*, l'*antilogaritmo* (antlg) è il numero di cui *n* è il logaritmo.

Esempi

$$\begin{aligned} \text{lg } x = 1 & & x = \text{antlg } 1 &= \text{antlg } 10^1 = 10 \\ \text{lg } x = 2 & & x = \text{antlg } 2 &= \text{antlg } 10^2 = 100 \\ \text{lg } x = -1 & & x = \text{antlg } -1 &= \text{antlg } 10^{-1} = 0,1 \\ \text{lg } x = -2 & & x = \text{antlg } -2 &= \text{antlg } 10^{-2} = 0,01 \\ \text{lg } x = 3,68 & & \text{antlg } 3,68 &= 4786,3 \\ \text{lg } x = -2,3 & & \text{antlg } -2,3 &= 0,005 \\ \sqrt[3]{63,9} = 1/3 \text{ lg } 63,9 = 1/3 \times 1,8 = 0,6 & & \text{antlg } 0,6 &= 3,98 \end{aligned}$$

Dato un numero *n* l'*antilogaritmo di un cologaritmo* (antcolg) è il numero di cui *n* è il cologaritmo.

Esempio.

$$\text{colg } x = 2,48 \qquad \text{antcolg } 2,48 = 3,3 \cdot 10^{-3}$$

pH e pOH

Il pH e il pOH sono i cologaritmi decimali delle *attività* dello ione idronio H_3O^+ e dello ione idrossido OH^- in una soluzione acquosa. Per le

soluzioni acquose diluite si considerano, con buona approssimazione, come cologaritmi della *concentrazione molare* dello ione idronio e dello ione idrossido

$$\text{pH} = \text{colg} [\text{H}_3\text{O}^+] = \lg 1 / [\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pOH} = \text{colg} [\text{OH}^-] = \lg 1 / [\text{OH}^-] = -\lg [\text{OH}^-]$$

Il pH e il pOH diminuiscono con l'aumentare della temperatura.

Per l'acqua:

°C	5	25	40	50
pH	7,37	7,00	6,77	6,63

Nelle soluzioni acquose di un acido HB e di una base B si stabiliscono gli equilibri



Poiché il prodotto di due costanti è una costante, essendo $K_a \times K_b = \text{cost} = K_w$, anche

$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{B}] / [\text{HB}] \times [\text{OH}^-] [\text{HB}] / [\text{B}] = K_w, \text{ da cui, semplificando}$$

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

Poiché, a 25 °C, $K_w = 10^{-14}$

ne deriva che, sostituendo alle due costanti i loro cologaritmi

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Nell'acqua, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ per cui, a 25 °C

$$\begin{array}{llll} [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol/l} & \text{pH} = 7 & \text{ovvero} & 14 - \text{pOH} \\ [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol/l} & \text{pOH} = 7 & \text{ovvero} & 14 - \text{pH} \end{array}$$

Considerate queste semplici relazioni, si è convenuto di esprimere con il pH non soltanto l'acidità di una soluzione ma anche la sua basicità.

Nelle soluzioni acide: $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ mol/l}$ e quindi $\text{pH} < 7$
 Nelle soluzioni basiche: $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ mol/l}$ e quindi $\text{pH} > 7$

A questo punto si potrebbe porre la domanda. Qual è la variazione della concentrazione dello ione idronio in una soluzione se il pH aumenta o diminuisce di una unità? La risposta sarà immediata: $[\text{H}_3\text{O}^+]$ diminuisce o aumenta dieci volte.

Un esempio di quanto siano importanti anche piccole variazioni del pH è quello del sangue. Il pH del sangue arterioso, a 37 °C, è compreso tra 7,35 e 7,45; l'intervallo molto ristretto, mantenuto tale per la presenza di tamponi quali l'emoglobina, il sistema $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ e altri. Valori superiori a 7,45 o inferiori a 7,35 denotano stati patologici (*alcalosi e acidosi*) (Ruch & Patton, *Fisiologia e biofisica*).

Tab. pH di alcune soluzioni.

Soluzione	pH	Soluzione	pH
HCl N	0	latte	6,5-6,7
H_2SO_4 N	0,3	H_2O (priva di CO_2)	7,0
succhi gastrici	1,0-2,8	sangue arterioso	7,35-7,45
succo di limone	2,2-2,4	acqua di mare	8,0-8,2
aceto	2,4-3,4	NaHCO_3 0,1M	8,3
vino	2,8-3,8	Na_2CO_3 0,1M	11,6
succo d'arancia	3,0-4,0	NH_3 0,1M	11,7
birra	4,0-4,7	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ satura	12,5
sudore	4,5-7,5	Na_3PO_4 0,1M	12,7
saliva	5,6-7,6	NaOH M	14

A questo punto è possibile proporre esercizi di calcolo del pH conoscendo la concentrazione dell'acido e della base e il pK_a della coppia acido-base.

1. Gli *acidi monoprotici molto forti* (acidi cloridrico, bromidrico, iodidrico, perclorico, nitrico e altri meno comuni) e le *basi molto forti* (sodio idrossido, potassio idrossido ed altre meno comuni), in soluzione acquosa diluita, si possono considerare totalmente idrolizzati. Si può quindi considerare $[\text{HA}] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ e $[\text{B}] = [\text{OH}^-]$. *Esempi.* Per una soluzione 0,01 M di un acido molto forte, contenente 10^{-2} mol/l di H_3O^+ , $\text{pH} = 2$. Per

una soluzione 0,1 M di sodio idrossido, contenente 10^{-1} mol/l di OH^- , $\text{pOH} = 1$ e quindi $\text{pH} = 13$.

2. Per gli *acidi monoprotici deboli* (HF , HClO , CH_3COOH , e altri) e le *basi monoprotiche deboli* (NH_3 , F^- , HS^- , CH_3COO^- , HCO_3^- e altre) non si può considerare $[\text{HA}] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ e $[\text{B}] = [\text{OH}^-]$ ma si deve tener conto della concentrazione molare c dell'acido o della base in equilibrio con gli ioni derivanti dall'idrolisi. Il calcolo del pH richiede la risoluzione di una equazione di secondo grado ma è possibile fornire agli studenti (o, volendo, ricavare con loro) le formule per il calcolo approssimato

$$\text{pH}_{\text{acido}} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \lg c) \qquad \text{pH}_{\text{base}} = 7 + \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \lg c)$$

Esempi. Si vuole calcolare il pH di: a) Una soluzione 0,25 M di acido acetico CH_3COOH (per la coppia acido/base $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$, $\text{p}K_a = 4,7$). b) Una soluzione 0,02 M di ammoniaca NH_3 (per la coppia acido/base $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$, $\text{p}K_a = 9,3$).

$$\begin{aligned} \text{a) pH} &= \frac{1}{2} (4,75 - \lg 0,25) = 2,6 \\ \text{b) pH} &= 7 + \frac{1}{2} (9,3 + \lg 0,02) = 10,8 \end{aligned}$$

3. Per gli *acidi poliprotici* e le *basi poliprotiche* il calcolo del pH è complesso perchè i prodotti della loro idrolisi sono a loro volta acidi e basi e si stabiliscono equilibri simultanei. Anche in questi casi, tuttavia, si possono usare formule per il calcolo approssimato.

a) Per gli *acidi forti biprotici* (es. acido solforico) e le *basi forti biprotiche* (es. idrossido di bario) si può considerare la concentrazione dello ione idronio *doppia* di quella dell'acido e la concentrazione dello ione idrossido *doppia* di quella della base.

Esempi. Una soluzione 0,0005 M di acido solforico si può ritenere contenga 0,001 mol di H_3O^+ per cui $\text{pH} = \text{colg } 10^{-3} = 3$. Una soluzione 0,1 M di idrossido di bario si può ritenere contenga 0,2 mol/l di OH^- per cui $\text{pOH} = \text{colg } 0,2 = 0,7$ e quindi $\text{pH} = 14 - 0,7 = 13,3$.

b) Per gli *acidi di media forza e deboli di- e tri-protici* (es. H_2S , H_2SO_3 , H_2CO_3 , H_3PO_4) in cui $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$, si possono trascurare, essendo molto piccole, le costanti di seconda e terza idrolisi.

Esempio. Per calcolare il pH di una soluzione 0,1 di acido fosforico avente $\text{p}K_{a1} = 2,13$, $\text{p}K_{a2} = 7,21$, $\text{p}K_{a3} = 12,3$ si considera soltanto la prima idrolisi ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$) per cui $\text{pH} = \frac{1}{2} (2,13 - \lg 0,1) = 1,56$.

4. Per i sali di acido monoprotico debole e anione aprotico, e di base mnoprotica debole e catione aprotico, si applicano le stesse formule adottate per le soluzioni degli acidi e delle basi deboli.

Esempi. Si vuole calcolare il pH di a) Una soluzione 0,7 M di ammonio cloruro NH_4Cl (per la coppia $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$, $\text{p}K_a = 9,26$). b) Una soluzione 0,05 M di potassio acetato CH_3COOK (per la coppia $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$, $\text{p}K_a = 4,7$).

$$\text{a) pH} = \frac{1}{2} (9,26 - \lg 0,7) = 4,7$$

$$\text{b) pH} = 7 + \frac{1}{2} (4,7 + \lg 0,05) = 8,7$$

5. Per i sali alcalini degli acidi deboli poliprotici occorre tener conto delle concentrazioni delle varie specie chimiche in equilibrio; così ad esempio, per le soluzioni dei carbonati e degli idrogenocarbonati alcalini il calcolo del pH richiede la risoluzione di equazioni di terzo grado. Tuttavia, considerando che il pH è poco influenzato dalla concentrazione, si possono applicare con buona approssimazione le formule seguenti.

a) Per i sali alcalini derivati da acidi deboli biprotici (es. Na_2CO_3) e triprotici (es. Na_3PO_4) si può applicare la formula usata per le basi deboli.

Esempi. Si vuole calcolare il pH di: a) Una soluzione 0,1 M di potassio carbonato K_2CO_3 (per la coppia $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$, $\text{p}K_a = 10,4$) e b) Una soluzione 0,1 M di potassio fosfato K_3PO_4 (per la coppia $\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$, $\text{p}K_a = 12,3$).

$$\text{a) pH} = 7 + \frac{1}{2} (10,4 + \lg 0,1) = 11,7$$

$$\text{b) pH} = 7 + \frac{1}{2} (12,3 + \lg 0,1) = 12,7$$

b) Per gli idrogenosali alcalini derivanti da acidi deboli biprotici (es. NaHCO_3) e triprotici (es. NaH_2PO_4) il pH si calcola con buona approssimazione applicando la formula

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}).$$

Esempio. Per calcolare il pH di una soluzione di sodio idrogenocarbonato (per la coppia $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$, $\text{p}K_{a1} = 6,4$; per la coppia $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$, $\text{p}K_{a2} = 10,4$) si farà

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (6,4 + 10,4) = 8,4$$

c) Per i diidrogenosali alcalini derivanti da un acido triprotico (es. Na_2HPO_4) il pH si può calcolare con buona approssimazione applicando la formula

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a2} + \text{p}K_{a3})$$

Esempio. Per calcolare il pH di una soluzione di sodio diidrogenofosfato (per la coppia $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-$, $\text{p}K_{a1} = 2,13$; per la coppia $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$, $\text{p}K_{a2} = 7,21$; per la coppia $\text{HPO}_4^- / \text{PO}_4^{3-}$, $\text{p}K_a = 12,3$) si farà

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (7,21 + 12,3) = 9,7.$$