

pH, COSTANTE DI DISSOCIAZIONE E PRODOTTO IONICO DELL'ACQUA

Che ne sappiamo?

Mi ritrovo qualche volta a passeggiare fra i banchi del laboratorio durante le esercitazioni degli studenti e, cedendo a vecchie abitudini, non mi trattengo dal chiedere strane cose ai malcapitati che mi si trovano vicino... Per esempio:

- Qual'è il pH dell'acqua?
- Come è stato misurato la prima volta?
- Se l'acqua può essere considerata un acido o una base, come si può ricavare la sua costante di dissociazione?
- Che differenza c'è fra prodotto ionico e costante di dissociazione dell'acqua?

Circa il pH dell'acqua, tutti hanno la risposta pronta: " il pH è 7 ".

Giusto. *Ma come è stato misurato?*

La risposta è anche abbastanza pronta: "col piaccametro". Restano però abbastanza perplessi quando faccio notare che il piaccametro col suo bravo elettrodo a vetro è stato inventato mezzo secolo dopo della prima misura del pH.

Come è sorto il sospetto che nell'acqua pura esistesse una minima concentrazione di ioni H⁺ ?

Come è stata ottenuta la costante di dissociazione dell'acqua?

Il discorso diventa ancora più aggrovigliato se si chiede qual è la differenza fra prodotto ionico e costante di dissociazione. Assai spesso, infatti, queste due grandezze vengono confuse e usate indiscriminatamente l'una al posto dell'altra.

La responsabilità per questa diffusa ignoranza, anche in argomenti di non secondaria importanza, non va tuttavia attribuita semplicisticamente agli studenti o solo agli studenti.

PIETRO LANZA (*)

Se diamo una rapida scorsa a qualche libro di testo di analitica o di chimica generale in uso, riscontriamo assai spesso che molti degli argomenti sopra accennati non sono trattati con la necessaria propedeuticità e con un approfondimento sufficiente per mettere lo studente in grado di rispondere correttamente alle nostre domande.

In mancanza di una base sufficiente i quesiti assumono un'aria piuttosto misteriosa per cui si è portati a rispondere a caso o per sentito dire.

Il pH dell'acqua. Gli studenti dovrebbero già sapere, dalla chimica generale, che il primo passo per giungere al concetto stesso di pH parte dalle accurate misure eseguite nel 1894 da F. Kohlrausch e A. Heydweiller che dimostrarono che l'acqua, anche dopo la più rigorosa purificazione, mostra una conducibilità di circa $0.043 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ a 18°C.

Tale conducibilità non poteva essere spiegata che ammettendo una leggera dissociazione elettrolitica dell'acqua stessa:



In acqua, e in tutte le soluzioni acquose, viene quindi a stabilirsi un equilibrio fra molecole di acqua indissociata e ioni H⁺ e OH⁻ idratati. Note le *mobilità* degli ioni H⁺ e OH⁻, la loro *conducibilità specifica* e la *conducibilità equivalente*,

Kohlrausch poté calcolare le seguenti concentrazioni:

[H⁺] = [OH⁻] = $0.8 \cdot 10^{-7}$ eq/L a 18°C e $1.0 \cdot 10^{-7}$ eq/L a 25°C

Per cui, a 25°C, **la costante di dissociazione dell'acqua** è risultata

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{55.55} = 1.8 \cdot 10^{-16};$$

$$\text{p}K_a = 15.75$$

e il **prodotto ionico**

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-14};$$

$$\text{p}K_w = 14.$$

Harris, nel suo trattato di chimica analitica [1], al paragrafo *ionizzazione dell'acqua* (pag.100), non dà alcun cenno di come siano state misurate le concentrazioni [H⁺] e [OH⁻] e assume per dato il valore della *costante di equilibrio detta* (sic) $K_w = 1.0 \cdot 10^{-14}$. Da essa ricava le concentrazioni di H⁺ e OH⁻. (E' bene notare che, di norma, il dato sperimentale fornisce le concentrazioni e da queste si calcolano le costanti!) Scrive di seguito: "*l'unica costante di equilibrio* $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-14}$ ", identificando quindi la *costante di dissociazione* col *prodotto ionico*. Nella tabella G a pag. 712, che raccoglie un buon numero di costanti di dissociazione, riporta per l'acqua il valore $\text{p}K_a = 15.75$.

Questi valori diversi attribuiti alla stessa grandezza possono generare dubbi e perplessità fra gli studenti, tanto più che non vengono messi al corrente di come essi siano stati ottenuti.

La differenza concettuale fra costante di dissociazione e prodotto ionico resta sempre un po' misteriosa: lo studente raramente viene messo nella condizione di capire chiaramente che tale fatto è dovuto semplicemente alla scelta dello stato standard dell'acqua: soluzione ideale 1 M per la K_a , solvente puro per la K_w .

Comunque raramente si accenna al fatto che i valori delle concentrazioni [H⁺] = [OH⁻] = $1.0 \cdot 10^{-7}$ eq/L a 25°C, si

sono ottenuti da misure di conducibilità.

Questa lacuna è comunissima nei testi di chimica analitica, di esercitazioni di chimica analitica e persino nei testi di chimica generale; per esempio il testo assai diffuso di Dickerson, Gray e Haight [2] non ne accenna nemmeno.

Sembra che la conduttometria e in genere l'elettrochimica trovino sempre meno spazio nei testi e nei programmi didattici moderni. Ciò appare particolarmente grave considerando che nei successivi corsi non si tratteranno più questi fondamenti e gli studenti dovranno affrontare argomenti importanti di chimica con preparazione di base insufficiente.

Un altro importante esempio di ingiustificata trascuratezza è rappresentato dal quasi generale silenzio sulle procedure seguite per definire i valori dei tamponi standard di pH. In mancanza di certi concetti, gli standard di pH sono destinati a restare misteriosi liquidi necessari per compiere riti magici.

Il problema di lacune o di scarsa chiarezza in numerosi libri di testo sui valori di K_a dell'acqua e dell'acido H_3O^+ è stata oggetto di una interessante rassegna di R. Starkey e altri [3].

In questa nota si è soffermata l'attenzione su pH, K_a e K_w , ma è chiaro che per molti altri argomenti, specialmente di carattere introduttivo, è possibile riscontrare lacune e difficoltà del



In figura: 1 Heydweiller, 2 Rasch, 3 Arrhenius, 4 Nernst, 5 Palazzo, 6 Kohlrausch, 7 Sheldon. (Würzburg - circa 1887)

genere. Ogni docente che si appresta a tenere una lezione dovrebbe conoscere chiaramente il livello di conoscenza dei suoi studenti, per capire realisticamente fino a che punto il suo discorso possa essere correttamente recepito.

E' sempre e solo un problema di propedeuticità di argomenti, di coordinamento di programmi e di 'buon senso didattico'. A questo proposito va segnalato e fortemente raccomandato l'ottimo recentissimo lavoro

di Fiorentini e Roletto pubblicato su questa rivista [4].

Bibliografia

- [1] D.C. Harris, Chimica Analitica Quantitativa, Zanichelli Ed., 1991.
- [2] R.E. Dickerson, H.B. Gray, G.P. Haight, Principi di Chimica, Editoriale Grasso, 1984 Bologna.
- [3] R. Starkey, J. Norman and M. Hintze J.Chem.Ed. **63** (1986) 473.
- [4] C. Fiorentini e E. Roletto, *CnS-La Chimica nella Scuola*, Ipotesi per il curriculum di chimica, 2000, **XXII** (5), 158-168.

Cari Lettori,

come suggerisce una elementare riflessione sulla cultura umana e come Primo Levi ci ha insegnato, la creatività è unica, qualsiasi sia l'ambito in cui viene esercitata. La decisione della redazione di pubblicare poesie di argomento chimico e chimico-ambientale è diretta a fare emergere le altre facce della creatività dei chimici ed a rendere visibile, se possibile, il rapporto profondo che essi hanno con la loro disciplina.

A dimostrare il fatto che tra chimica e poesia sia possibile una contaminazione feconda, alle belle poesie del nostro Soldà per ora si sono aggiunti degli elaborati poetici e grafici di studenti di Scuole Secondarie Superiori, di cui alcuni esempi sono pubblicati in questo fascicolo.

Al di là del loro livello poetico queste composizioni dimostrano come linguaggi diversi possono coesistere, creativamente, anche in un contesto chimico.

Taluni percepiscono la chimica come materia arida ma noi la percepiamo come una avventura intellettuale capace di suscitare forti emozioni. I linguaggi dell'arte ci permettono appunto di comunicare queste emozioni e di rendere la chimica "più umana".

Vorremmo che questo tipo di interazione tra versanti culturali differenti possa essere una delle strade per rompere l'isolamento culturale della chimica.

Rimaniamo in fiduciosa attesa di altri contributi.

La redazione