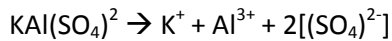
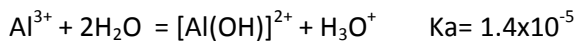


Una soluzione di  $KAl(SO_4)_2$  dodecaidrato è ottenuta sciogliendo 11.4g di soluto e il volume della soluzione è 0.100L. Calcolare il pH sapendo che  $K_a$  di  $Al^{3+}$  vale  $1.4 \times 10^{-5}$  e che per l'equilibrio di dissociazione di  $HSO_4^-$  la costante è di  $1.26 \times 10^{-2}$ .

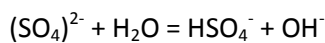
Il sale  $KAl(SO_4)_2$  dodecaidrato in acqua si dissocerà negli ioni  $K^+$ ,  $Al^{3+}$  e  $(SO_4)^{2-}$  secondo la seguente equazione:



Dobbiamo considerare l'equilibrio che questi ioni presentano in acqua, che sono i seguenti:



L'altro ione che dà idrolisi (basica) è il solfato:



Dal testo sappiamo la  $K_a$  di  $HSO_4^-$  per cui ricaviamo la  $K_b$  dell'equilibrio scritto sopra tramite la relazione:

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

in cui  $K_w$  è la costante di idrolisi dell'acqua che vale  $10^{-14}$ .

Quindi  $K_b$  risulta essere uguale a  $7.94 \times 10^{-13}$

Come si nota dai valori ottenuti,  $K_a \gg K_b$  e quindi la nostra soluzione alla fine avrà un pH acido.

Considerando che in soluzione abbiamo le seguenti specie:  $K^+$ ,  $Al^{3+}$ ,  $(SO_4)^{2-}$ ,  $[Al(OH)]^{2+}$ ,  $H_3O^+$ ,  $OH^-$ ,  $HSO_4^-$  possiamo impostare le equazioni delle costanti e i vari bilanci:

$$K_a = [H_3O^+][[Al(OH)]^{2+}]/[Al^{3+}] \quad (i)$$

$$K_b = [OH^-][HSO_4^-]/[(SO_4)^{2-}] \quad (ii)$$

$$K_w = [OH^-][H_3O^+] \quad (iii)$$

Bilanci di massa:

$$2C_s = [(SO_4)^{2-}] + [HSO_4^-] \quad (iv)$$

$$C_s = [Al^{3+}] + [[Al(OH)]^{2+}] \quad (v)$$

$$C_s = [K^+] \quad (vi)$$

Con  $C_s$  intendo la concentrazione del sale  $KAl(SO_4)_2$  dodecaidrato.

Bilancio di carica:

$$[H_3O^+] + 3[Al^{3+}] + 2[[Al(OH)]^{2+}] + [K^+] = [OH^-] + [HSO_4^-] + 2[(SO_4)^{2-}] \quad (vii)$$

A questo punto possiamo scrivere la (iv) e la (v) in funzione di  $[(SO_4)^{2-}]$  e  $[Al^{3+}]$  e sostituirle poi nella (i) e nella (ii):

$$[(SO_4)^{2-}] = 2C_s - [HSO_4^-] \quad (viii)$$

$$[Al^{3+}] = C_s - [[Al(OH)]^{2+}] \quad (ix)$$

Sostituendole nella (i) e nella (ii):

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}] / (\text{Cs} - [[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}]) \quad (\text{x})$$

$$K_b = [\text{OH}^-][\text{HSO}_4^-] / (2\text{Cs} - [\text{HSO}_4^-]) \quad (\text{xi})$$

Calcolando Cs come:

Cs = mol di sale / volume soluzione

PM di  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  dodecaidrato = 474.22g/mol

mol di sale = 11.4g / 474.22g/mol = 0.024mol

Cs = 0.024mol/0.100L = 0.24M

Poiché i valori di  $K_a$  e  $K_b$  sono sufficientemente bassi ( $<10^{-4}$ ) e piccoli rispetto al valore di Cs, il secondo termine della differenza a denominatore delle equazioni (x) e (xi) può essere trascurato.

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}] / \text{Cs} \rightarrow [[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}] = K_a * \text{Cs} / [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{xii})$$

$$K_b = [\text{OH}^-][\text{HSO}_4^-] / 2\text{Cs} \rightarrow [\text{HSO}_4^-] = K_b * 2\text{Cs} / [\text{OH}^-] \quad (\text{xiii})$$

Sostituendo la (xii) nella (ix) e la (xiii) nella (viii) :

$$[\text{Al}^{3+}] = \text{Cs} - (K_a * \text{Cs} / [\text{H}_3\text{O}^+]) \quad (\text{xiv})$$

$$[(\text{SO}_4)^{2-}] = 2\text{Cs} - (K_b * 2\text{Cs} / [\text{OH}^-]) \quad (\text{xv})$$

Queste ultime andiamo a sostituirle nel bilancio di carica (vii) insieme alla (vi):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + 3[\text{Cs} - (K_a * \text{Cs} / [\text{H}_3\text{O}^+])] + 2(K_a * \text{Cs} / [\text{H}_3\text{O}^+]) + \text{Cs} = [\text{OH}^-] + (K_b * 2\text{Cs} / [\text{OH}^-]) + 2[2\text{Cs} - (K_b * 2\text{Cs} / [\text{OH}^-])]$$

se poi sostituiamo al posto di  $[\text{OH}^-]$  il suo equivalente ricavato dalla (iii), che è  $K_w / [\text{H}_3\text{O}^+]$ , e riscriviamo tutto in funzione di  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , otteniamo:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = [K_w(K_w + K_a\text{Cs})] / (K_w + K_b * 2\text{Cs})$$

Da cui, sostituendo con i valori numerici che abbiamo :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 3.53$$

Valore acido che effettivamente ci aspettavamo.

### Fonti di riferimento:

*Stechiometria e Laboratorio di Chimica Generale – Eserciziario* di Maurizio Bruschi, ed. Pearson.