

# CALCOLO DEL pH: RIGORE, APPROSSIMAZIONE O CIFRE SIGNIFICATIVE?

Pier Giorgio Albertazzi / Bruno Piacenza /  
Alberto Regis / Ezio Roletto

La maggior parte dei libri di testo parlano di calcolo «rigoroso» e «approssimato» del pH di soluzioni acquose di acidi e basi deboli. In questo articolo si mostra come il ricorso al principio delle cifre significative consenta di giustificare in modo rigoroso la scelta del metodo di calcolo e di eliminare i due aggettivi che, dal punto di vista didattico, possono prestarsi ad interpretazioni ambigue.

## Introduzione

In una nota precedente [1] abbiamo discusso il concetto di pH nel quadro della teoria delle soluzioni ed abbiamo sottolineato come questa grandezza possa essere definita unicamente in modo operativo. Il nostro scopo era quello di consentire agli insegnanti di cogliere tutta la complessità del concetto e di collocarlo in un preciso quadro di riferimento.

In questo secondo articolo viene preso in considerazione il problema del calcolo (cosiddetto) **rigoroso** e **approssimato** del pH di soluzioni acquose di acidi e basi deboli. L'attenzione viene focalizzata sui due aggettivi e sul come la maggior parte dei libri di testo presentano e giustificano le due alternative.

Tutti gli insegnanti sanno che, nel corso di una spiegazione, bisogna evitare termini e frasi che non abbiano un significato ben chiaro; ciò al fine di ridurre al minimo quella che possiamo chiamare la lezione implicita, ovvero «tutto quello che siamo convinti di non avere mai detto e che invece ogni allievo ritiene di aver sentito». Purtroppo molti autori di libri di testo non sembrano condividere tale preoccupazione, come mostra questo piccolo campionario di citazioni relative al tema dell'articolo:

«... se l'acido è debole e la soluzione *abbastanza concentrata*, la concentrazione di  $H_3O^+$  può essere *trascurata* in confronto a  $C_a$  ...»;

«... considerando che il valore di  $x$

è *molto piccolo*, non si commette un errore *apprezzabile* ponendo:  $0,1 - x = 0,1$ »;

«... se  $[H_3O^+]$  è *trascurabile* rispetto a  $C_{HA}$  e  $C_{A^-}$  la formula può essere *semplificata*... »;

«... il calcolo del pH ... si fa spesso con alcune *approssimazioni* ...» e lo stesso manuale parla, nel paragrafo successivo di «... calcolo *esatto* ...»;

«Calcolo *rigoroso* del pH di soluzioni acquose di acidi deboli e basi deboli».

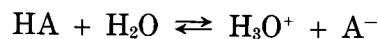
Ci si può ben chiedere in base a quale criterio una soluzione debba ritenersi abbastanza concentrata, di quale entità sia un errore apprezzabile, quando un valore sia trascurabile rispetto ad un altro. Questi interrogativi non sono affatto peregrini e mettono in evidenza che gli insegnanti dovrebbero non solo evitare certe espressioni, ma anche essere in grado di fornire risposte esaurienti alle domande di allievi attenti, tesi a chiarire ogni zona d'ombra di una lezione.

## Calcolo rigoroso e calcolo approssimato

I programmi ministeriali di insegnamento prevedono che gli equilibri di dissociazione di acidi e basi deboli in soluzione acquosa vengano trattati come applicazione del concetto di equilibrio chimico. Molti sono i libri di testo che, dopo aver introdotto i principi dell'equilibrio

chimico, passano al calcolo del pH di soluzioni acquose di acidi e di basi. Normalmente ci si trova di fronte ad un'impostazione di questo tipo:

Dato un acido debole monoprotico HA che reagisce con l'acqua



la costante di equilibrio  $K_a$  o  $K_a$  sarà

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \text{ mol dm}^{-3} \quad (1)$$

Indichiamo con  $C_a$  la concentrazione molare analitica dell'acido e con  $x$  la quantità di acido che reagisce con l'acqua; all'equilibrio le concentrazioni delle singole specie sono:

$$[HA] = C_a - x \quad [H_3O^+] = x$$

$$[A^-] = x$$

e l'equazione (1) può essere scritta sotto la forma:

$$K_a = \frac{x^2}{C_a - x} \quad (2)$$

A questo punto i testi distinguono due scenari possibili, a seconda che si tenga o meno conto della  $x$  che compare al denominatore dell'equazione (2) nel calcolo della concentrazione dello ione  $H_3O^+$ .

a) La quantità di acido che si dissocia ( $x \text{ mol dm}^{-3}$ ) è così piccola che la si può ritenere trascurabile rispetto a  $C_a$ . In questo caso l'equazione (2) diventa

$$K_a = x^2/C_a$$

$$x = \sqrt{K_a \cdot C_a} \text{ mol dm}^{-3} \quad (3)$$

e permette il calcolo «approssimato» (inesatto? ...) di  $x$ . Secondo alcuni testi questa approssimazione è accettabile per valori di  $K_a \leq 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  mentre altri affermano che ciò è possibile solo per valori di  $K_a \leq 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ .

b) Se  $K_a > 10^{-5}$  (oppure  $10^{-4}$ )  $\text{mol dm}^{-3}$ , allora il valore di  $x$  non è più «trascurabile». In particolare, in un testo si afferma che l'equazione (2) consente il calcolo «rigoroso» del valore di  $x$ .

### Calcolo rigoroso o cifre significative?

La nostra esperienza di insegnanti ci dice che gli allievi si formano la convinzione che l'unico calcolo «giusto» è quello «rigoroso», mentre il calcolo cosiddetto «approssimato» costituisce una «scappatoia», un sistema che serve, come tanti altri, a rendere la vita meno complicata. Anche l'uso dell'aggettivo «trascurabile» genera degli equivoci se non si precisa in base a quale criterio **oggettivo** è possibile non prendere in considerazione un valore che entra in un'equazione.

A nostro parere, gli allievi pensano sia **meno rilevante** l'errore che si commette eliminando dal calcolo un valore indicato come «trascurabile»; in altre parole, non tenere conto di un valore «trascurabile» è pur sempre un peccato, ma solo veniale. Per contrastare questa idea non insegnata ma percepita dagli studenti, riteniamo che il problema vada posto in una prospettiva completamente diversa e precisamente in questi termini: nel caso in cui  $K_a \leq 10^{-5}$  ( $10^{-4}$ ) mol dm<sup>-3</sup>, è più **corretto** trascurare la  $x$  al denominatore nell'equazione (2) o includerla nel calcolo?

A questa domanda si può fornire una risposta soddisfacente facendo ricorso al principio delle cifre significative che dovrebbe far parte del bagaglio di conoscenze degli allievi. Ma è pur vero che non di rado l'insegnante di chimica rischia di trovarsi ad operare su un terreno ancora vergine.

In questi casi, vale la pena spendere un'ora o due per introdurre un concetto che non è difficile e che dovrebbe essere sempre applicato per esprimere i risultati di calcoli con grandezze fisiche. Ciò che soprattutto occorre mettere in evidenza, è il fatto che non si possono considerare alla stessa stregua i calcoli che coinvolgono numeri puri e quelli relativi a grandezze fisiche.

È evidente che, nel caso di numeri puri:  $1,2 + 0,001 = 1,201$ , ma le cose non stanno più così se si sommano due grandezze fisiche:  $1,2 \text{ km} + 1 \text{ m}$  non è eguale a  $1,201 \text{ km}$ . Infatti il primo valore è stato ottenuto con uno strumento di misura che permette di apprezzare gli ettometri, ma che nulla dice a proposito dei decimetri e dei metri. In altre pa-

role, non sappiamo quanti decimetri e quanti metri ci siano oltre ai 12 ettometri (1,2 km). In queste condizioni, aggiungere 1 m al primo valore non ha alcun senso.

Anche nel calcolo del pH di acidi e basi deboli si presenta un problema di cifre significative. Per esempio, dato un acido debole HA con  $K_a = 1,2 \cdot 10^{-7}$  e la cui soluzione acquosa ha una concentrazione  $C_a = 0,10 \text{ M}$ , l'equazione (2) si scrive

$$1,2 \cdot 10^{-7} = x^2 / (0,10 - x)$$

Prima di eseguire i calcoli si può, senza fare alcuna approssimazione, avanzare l'ipotesi seguente:

$$0,10 - x = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$$

L'equazione diventa

$$1,2 \cdot 10^{-7} = x^2 / 0,10$$

da cui

$$x = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \quad (4)$$

Il valore calcolato di  $x$  conferma l'ipotesi iniziale, poiché

$$0,10 - 0,00011 = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$$

dato che la differenza mette in gioco due concentrazioni e non due nu-

meri puri. Eseguendo il calcolo «rigoroso», si commetterebbe un errore di metodo in quanto, in base al principio delle cifre significative, in una somma algebrica di grandezze devono essere scartati tutti gli addendi più piccoli, di almeno un ordine di grandezza, dell'addendo che ha meno cifre significative.

Tornando all'equazione (2) e sviluppandola si ha

$$x^2 + K_a x - K_a C_a = 0 \quad (5)$$

che diventa

$$x^2 = K_a (C_a - x) \quad (6)$$

Se il valore di  $x$ , calcolato ponendo  $(C_a - x) = C_a$ , è di **almeno un ordine di grandezza** inferiore a  $C_a$ , non bisogna tenerne conto nei calcoli. Ritornando al nostro esempio, l'ultima cifra significativa della concentrazione  $C_a$  corrisponde al centesimo di mole per dm<sup>3</sup>, mentre la prima cifra significativa di  $x$  corrisponde ad un decimillesimo di mole per dm<sup>3</sup>. Il principio delle cifre significative **impone** di non tenere conto del secondo valore.

Scrivendo la (6) nel modo seguente

$$x^2 = K_a C_a - K_a x$$

Tabella 1. Valori di pH calcolati in base alle ipotesi a) e b) di cui si è parlato in precedenza.

$C_a$	$K_a$	$K_a C_a$	$K_a \cdot x$ (b)	$x$ (b)	$x$ (a)	pH (b)	pH (a)	% errore
1,0E+00	1,0E-05	1,0E-05	3,2E-08	3,2E-03	3,2E-03	2,50	2,50	0,00
1,0E+00	1,0E-04	1,0E-04	1,0E-06	1,0E-02	1,0E-02	2,00	2,00	0,00
1,0E+00	1,0E-03	1,0E-03	3,1E-05	3,1E-02	3,2E-02	1,51	1,50	0,66
1,0E-01	1,0E-05	1,0E-06	1,0E-08	1,0E-03	1,0E-03	3,00	3,00	0,00
1,0E-01	1,0E-04	1,0E-05	3,1E-07	3,1E-03	3,2E-03	2,51	2,50	0,40
1,0E-01	1,0E-03	1,0E-04	9,5E-06	9,5E-03	1,0E-02	2,02	2,00	1,0
1,0E-02	1,0E-05	1,0E-07	3,1E-09	3,1E-04	3,2E-04	3,51	3,50	0,28
1,0E-02	1,0E-04	1,0E-06	9,5E-08	9,5E-04	1,0E-03	3,02	3,00	0,66
1,0E-02	1,0E-03	1,0E-05	2,7E-06	2,7E-03	3,2E-03	2,57	2,50	2,7
1,0E-03	1,0E-05	1,0E-08	9,5E-10	9,5E-05	1,0E-04	4,02	4,00	0,50
1,0E-03	1,0E-04	1,0E-07	2,7E-08	2,7E-04	3,2E-04	3,57	3,50	1,96
1,0E-03	1,0E-03	1,0E-06	6,2E-07	6,2E-04	1,0E-03	3,21	3,00	6,54
1,0E-04	1,0E-05	1,0E-09	2,7E-10	2,7E-05	3,2E-05	4,57	4,50	1,53
1,0E-04	1,0E-04	1,0E-08	6,2E-09	6,2E-05	1,0E-04	4,21	4,00	4,99
1,0E-04	1,0E-03	1,0E-07	9,2E-08	9,2E-05	3,2E-04	4,04	3,50	13,37

N.B. Nelle colonne 7 e 8 i valori di pH sono espressi con due cifre significative, in quanto il numero che precede la virgola esprime la caratteristica del logaritmo.

si può verificare come il valore  $K_a$  possa contribuire a far sì che non si debba tener conto del termine  $K_a x$ . È sufficiente effettuare alcuni calcoli, per valori costanti di  $C_a$  e valori diversi di  $K_a$  (tab. 1 e fig. 1) per verificare che non bisogna tenere conto di  $x$  quando  $K_a \leq 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup>. Ciò non toglie che, se la concentrazione è molto piccola, il valore di  $x$  potrebbe essere rimosso in gioco. Basta provare ad effettuare i calcoli per valori di  $C_a$  inferiori a  $10^{-4}$  M.

Il modo tradizionale di affrontare questo argomento porta lo studente a pensare che «esiste una soluzione rigorosa di questi problemi, ma che è possibile, senza commettere grossi errori, scegliere una via più breve». In effetti, la prospettiva deve essere completamente rovesciata: in base al principio delle cifre significative, in una sottrazione si deve trascurare il sottraendo quando il suo valore è inferiore, almeno di un ordine di grandezza, all'ultima cifra significativa dell'altro

termine. Nei nostri esempi di tabella 1,  $C_a$  è espressa con due cifre significative; potrebbe essere interessante rifare gli stessi calcoli esprimendo sia  $C_a$  che  $K_a$  con un numero maggiore di cifre significative.

### Conclusioni

È opinione diffusa tra gli studenti che la chimica sia una disciplina astrusa, che non si deve capire ma studiare a memoria. Forse il caso che abbiamo esaminato è proprio uno di quelli che spingono a questi giudizi negativi. Dove esiste un principio rigoroso, di validità generale, non difficile da capire, al quale fare riferimento per prendere una decisione, si insegna che esiste un modo «rigoroso» ed uno «approssimato» per risolvere certi problemi e si ha l'impressione che la scelta tra i due dipenda dal carattere (pignolo, accomodante?) dell'insegnante. Noi riteniamo che il ricorrere al concetto di cifre significative renda le decisioni chiare e rigorose, come viene messo in evidenza nella tabella 1 dove sono riportati:

- nella prima colonna, alcuni valori di concentrazione  $C_a$  della soluzione acquosa di un acido debole monoprotonico, HA;
- nella seconda colonna, alcuni ipotetici valori della costante di dissociazione  $K_a$  di questo acido;
- nella terza colonna, i prodotti  $K_a C_a$ ;
- nella quarta colonna, i prodotti di  $K_a$  per le concentrazioni di  $H_3O^+$  ottenute in base all'ipotesi b) formulata precedentemente;
- nella quinta e sesta colonna, i valori delle concentrazioni di  $H_3O^+$  ottenuti rispettivamente in base alle ipotesi b) e a);
- nella settima e ottava colonna, i valori di pH corrispondenti alle concentrazioni di  $H_3O^+$  riportate rispettivamente nella quinta e sesta colonna;
- nella nona colonna l'errore percentuale calcolato in base allo scarto dei valori di pH (a) e pH (b).

Dalla tabella si può notare come lo scarto tra i valori di pH ottenuti con la formula (3) e quelli ottenuti con la formula (2) sia tanto più accentuato quanto maggiore è il valore di  $K_a$  e, a parità di valore di  $K_a$ , quanto minore è il valore di  $C_a$ . Questo effetto risulta ancor più

chiaro dai tre grafici di fig. 1. È possibile, naturalmente, trattare allo stesso modo problemi in cui entrano in gioco le basi deboli.

Dal punto di vista didattico, riteniamo opportuno che l'insegnante costruisca con gli allievi tabelle e figure analoghe a quelle riportate in questo articolo.

Ciò permette ai ragazzi di ragionare sui valori che entrano in gioco e di verificare concretamente che:

- vi sono casi in cui  $x$  assume un valore che, rispetto a  $C_a$  e in base al principio delle cifre significative, non ha alcun significato fisico;
- vi sono altri casi in cui ha un significato fisico preciso e non si può non tenerne conto nei calcoli.

I termini «trascurabile» e «rigoroso» perderanno in questo modo il loro significato ambiguo e la scelta del metodo di calcolo «semplificato» non sarà più un atto di fede, ma la logica conseguenza del ricorso al principio delle cifre significative.

La tabella ed i grafici sono stati ottenuti da uno studente con il programma Excel su Macintosh. Per le costanti di equilibrio degli acidi deboli si sono scelti dei valori interi per meglio evidenziare gli scarti dovuti al variare dell'ordine di grandezza.

**Pier Giorgio Albertazzi**  
I.T.I.S. «Q. Sella», Biella

**Bruno Piacenza**  
I.T.I.S. «M. Dalpozzo», Cuneo

**Alberto Regis**  
I.T.I.S. «Q. Sella», Biella

**Ezio Roletto**  
Dipartimento di Chimica  
Analitica, Università di Torino

### Bibliografia

- [1] P. G. Albertazzi, B. Piacenza, A. Regis, E. Roletto, *A proposito di pH: una misurazione facile, un concetto difficile*, «Didattica delle Scienze», n. 159, p. 25.
- [2] P. Nylen, N. Wigren, *Stechiometria*, Cedam, Padova, 1987, p. 170.
- [3] F. Arona, G. Arona, *Stechiometria*, Pacagnella, Bologna, 1980, p. 165.
- [4] E. Bottari, A. Liberti, *Analisi chimica quantitativa*, Università degli Studi, Roma, 1983, p. 96.
- [5] A. Araneo, *Chimica analitica quantitativa*, Piccin, Padova, 1988, p. 105.
- [6] S. Paschetto, *Chimica fisica* (vol. I), Masson, Milano, 1988, p. 392.

