

Química 2n de Batxillerat

Àcids i bases

Gener de 2010

Àcids i bases experimentalment

Àcids i bases

àcids

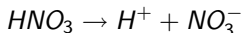
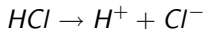
- a) Conduïxen el corrent elèctric
- b) Reaccionen amb alguns metalls
- c) Canvien el color dels indicadors
- d) Tenen sabor àcid
- e) Quan reaccionen amb les bases perden les seves propietats i s'obtenen sals
- f) Reaccionen amb els carbonats alliberant diòxid de carboni

bases

- a) Conduïxen el corrent elèctric
- b) Dissolen olis i sofre
- b) Canvien el color dels indicadors
- d) Tenen sabor càustic
- e) Són lliscoses al tacte
- f) Quan reaccionen amb els àcids perden les seves propietats i s'obtenen sals

Teoria d'Arrhenius

Segons Arrhenius un àcid és qualsevol substància neutra elèctricament que en una dissolució aquosa és capaç d'alliberar ions H^+ . Per exemple l'àcid clorhídric i l'àcid nítric compleixen aquesta definició.

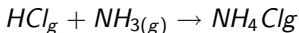


Una base segons Arrhenius, en canvi, és tota substància neutra que en dissolució aquosa allibera ions OH^- . És el cas dels hidròxids metàl·lics.



Inconvenients de la teoria d'Arrhenius

- 1 Està restringida a solucions aquoses.
- 2 Es coneixien substàncies que no contenen ions OH^- com l'amoníac, NH_3 o el carbonat de sodi Na_2CO_3 , que tenen propietats bàsiques.
- 3 La teoria no pot explicar per què les dissolucions d'algunes sals, com el clorur d'amoní, NH_4Cl no formen dissolucions neutres.
- 4 Hi ha espècies iòniques com els ions HSO_3^- o HCO_3^- que poden tenir caràcter àcid o basic.
- 5 És possible la reacció de neutralització entre gasos:



- 6 L'ió H^+ no existeix lliure en dissolució sinó en la forma H_3O^+ .

Teoria de Brönsted i Lowry

El 1923 Johannes Brönsted i Thomas Lowry proposaren independentment un concepte més ampli d'àcid i base. Segons ells un àcid és tota espècie química (molècula o ió) capaç de cedir protons (és a dir H^+) a una altra espècie química, i una base és tota espècie química capaç de captar protons. En general:



En cedir un protó l'espècie HA esdevé una base A^- , degut al fet que la reacció és en general d'equilibri (reversible). De la mateixa manera quan una base B ha captat un protó esdevé un àcid. El parell d'un àcid i d'una base així relacionats s'anomenen parell conjugat àcid-base. És el cas del parell àcid1-base1 i del parell àcid2-base2.

Teoria de Brønsted i Lowry

En solució aquosa un àcid és tota substància capaç de cedir protons (H^+) a l'aigua. L'àcid clorhídric és un àcid segons aquesta definició, perquè en aigua tenim,



L'amoniac en canvi en solució aquosa es comporta com una base.



Observi's també que en el primer cas l'aigua actua com a base i en el segon com a àcid. Les substàncies que poden actuar tant de base com d'àcid segons la reacció s'anomenen **anfòteres** o **amfipròtiques**.

Autoionització de l'aigua

Tot i que molt poc, l'aigua pura també es troba dissociada segons la reacció:



Aquesta reacció es coneix amb el nom d'autoionització de l'aigua, que és una reacció d'equilibri molt desplaçada cap a l'esquerra, és a dir l'aigua està molt poc ionitzada. També cal dir que en aigua pura el nombre de ions positius és igual al nombre de ions negatius.

Autoionització de l'aigua

Constant d'equilibri (part 1)

L'expressió de la constant d'equilibri per a la reacció d'autoionització és,

$$K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

Ara bé, en estar molt poc ionitzada la concentració de l'aigua es manté constant i el seu valor se sol passar a la dreta de l'anterior igualtat, incloent aquest valor en la constant d'equilibri, que s'anomena producte iònic de l'aigua i es representa per K_w .

$$K[H_2O]^2 = K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

Autoionització de l'aigua

Constant d'equilibri (part 2)

El valor de K_w depèn de la temperatura, però es manté constant encara que s'hi afegixin petites quantitats de H_3O^+ o de OH^- .

A $25^\circ C$ el seu valor és $1,00 \times 10^{-14}$, i en conseqüència a $25^\circ C$, en l'aigua pura es compleix que:

$$[OH^-] = [H_3O^+] = (1,00 \times 10^{-14})^{1/2} = 1,00 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

Quan els valors de les concentracions de OH^- i de H_3O^+ prenen aquest valor la dissolució diem que és neutra.

Una solució és àcida quan :

$$[H_3O^+] > [OH^-]$$

Una solució serà bàsica quan :

$$[H_3O^+] < [OH^-]$$

Concepte de pH

Definició

Per determinar l'acidesa d'una dissolució només cal saber la concentració de H_3O^+ o bé de OH^- , però aquests valors solen ser molt petits i cal expressar-los en forma de potències de 10 d'exponent negatiu, la qual cosa pot resultar una mica incòmode. Per aquest motiu el 1909 el bioquímic danès Petr Sorensen va introduir una escala logarímic que va anomenar pH.

El pH es defineix de la següent manera:

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

Concepte de pH

pOH i relació amb el pH

També es pot definir el pOH i el pK_w :

$$pOH = -\log[OH^-]$$

$$pK_w = -\log K_w$$

Tenint aquestes definicions en compte, si agafem logaritmes decimals en la fórmula de l'equilibri iònic de l'aigua:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

s'obté fàcilment:

$$pH + pOH = pK_w$$

i tenint en compte que a $25^\circ C$ el valor de K_w és $1,00 \times 10^{-14}$ i per tant el de $pK_w = 14$, es té:

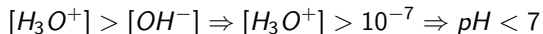
$$pH + pOH = 14$$

Concepte de pH

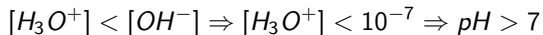
pH àcid i pH bàsic

Tenint tot això en compte, a 25°C tindrem:

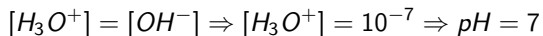
Solució àcida:



Solució bàsica:



I com ja hem dit abans, si és neutra:



Força relativa d'àcids i bases

Ácids i bases forts i àcids i bases febles

La definició d'àcid i base de Brønsted i Lowry suggereix definir un àcid fort com aquell que té una gran tendència a transferir un protó a una altra espècie química i una base forta aquella que té una gran tendència a captar-ne.



Ara bé el grau de desplaçament d'aquest equilibri cap a dreta o esquerra no només depén de la tendència de l'àcid a perdre protons, sinó també de la tendència de la base2 a captar-los, per aquest motiu per comparar la fortalesa relativa d'àcids cal mesurar la tendència que tenen a transferir un protó a la mateixa base. La base que s'utilitza per aquest fi és l'aigua.



Força relativa d'àcids i bases

Constant d'acidesa

En solucions diluïdes la força de l'àcid es mesura per la constant d'aquest equilibri:

$$K = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA][H_2O]}$$

Si la dissolució és diluïda, la concentració de l'aigua es manté constant i es passa a la banda esquerra, incloent-se en el valor de la constant que s'acaba definint de la següent manera:

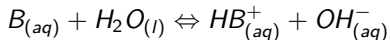
$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

La K_a rep el nom de constant d'acidesa de l'àcid i és una constant d'equilibri com les que ja coneixem del tema d'equilibri químic. Naturalment com més gran és K_a més desplaçat està l'equilibri cap a la dreta, és a dir, més dissociat es troba l'àcid i per tant més fort és i per tant més feble serà la seva base conjugada.

Força relativa d'àcids i bases

Constant de basicitat

D'una manera semblant podem fer amb les bases:



La constant d'equilibri es defineix així:

$$K_b = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]}$$

Com més gran és la K_b , més forta és la base (i més feble és el seu àcid conjugat).

Acabem de dir que quan més fort és un àcid més feble és la seva base conjugada i viceversa. Això significa que la constant d'acidesa i la constant de basicitat d'un àcid i d'una base conjugades estan relacionades.

Força relativa d'àcids i bases

Relació entre k_a i k_b (I)

Suposem un àcid HA:



La seva constant d'acidesa és:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

Força relativa d'àcids i bases

Relació entre k_a i k_b (II)

La constant de basicitat de la base conjugada és:



I la constant és:

$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

Multiplicant K_a per K_b i simplificant s'obté:

$$K_a K_b = [H_3O^+][OH^-] = K_w$$

A 25°C,

$$K_a K_b = 10^{-14}$$

Aquesta relació es compleix per a tota parella d'àcid i base conjugades i per tant normalment només es tabulen les constants d'acidesa.

Força relativa d'àcids i bases

Aspectes finals (I)

Els àcids perclòric, iodhídric, bromhídric, clorhídric, nítric i sulfúric són àcids forts. Això significa que en solució aquosa pràcticament estan ionitzats. Els àcids capaços de donar successivament diversos protons s'anomenen àcids polipròtics, H_2SO_4 , H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, H_2CO_4 .

El fet d'utilitzar l'aigua com a base per mesurar la fortalesa dels àcids fa que si tenim dos àcids forts, com el HCl i el HNO_3 , de la mateixa concentració, presentin la mateixa acidesa. Aquest efecte d'igualar l'acidesa dels àcids forts s'anomena efecte anivellador del dissolvent i provoca que per comparar la seva acidesa calgui fer servir un dissolvent diferent de l'aigua.

Força relativa d'àcids i bases

Aspectes finals (II)

Els hidròxids dels metalls alcalins i els del calci, estronci i bari, pel fet de ser compostos iònics, en dissoldre's en aigua, es dissocien totalment, per la qual cosa són bases fortes.

Es consideren àcids i bases febles aquells que tenen constants, K_a i K_b , compreses entre 10^{-3} i 10^{-8} . Si les constants són menors es consideren molt febles.

Estructura atòmica i constant d'acidesa

Volem discutir la relació entre l'estructura atòmica dels àcids i la seva constant d'acidesa.

Dividirem la discussió segons el tipus d'àcid a estudiar,

- ja sigui un **àcid binari**, de fórmula general $H - X$.
- o bé un **oxoàcid** de fórmula $X - O - H$.

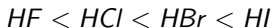
En quant als **àcids binaris** a continuació s'indiquen els dos factors que més influeixen i quin és el sentit de la influència de cadascun:

- El volum atòmic del no metall. Quan més gran sigui, més fort serà l'àcid perquè més fàcil serà per l'aigua arrencar-li el protó, degut al fet que aquest es troba més allunyat de l'àtom del no metall i per tant és menys atret.
- La diferència d'electronegativitat entre el no metall i l'hidrogen. Quan més gran sigui aquesta diferència, més polar serà la molècula i més fàcil serà per l'aigua atreure el protó de l'àcid.

Estructura atòmica i constant d'acidesa

Àcids binaris

El que succeeix és que si recordem com varien les propietats periòdiques (electronegativitat i radi atòmic), veurem que els seus efectes sobre l'acidesa corresponent a l'àcid d'un cert no metall van en sentits contraris. Caldrà així veure en cada cas quin és l'efecte que més influeix. Si analitzem els hidrògens del grup 17 veiem que es compleix en quant a les constants d'acidesa:



→

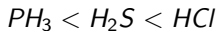
k_a augmenta

Cosa que indica que l'efecte predominant en aquets cas és el volum atòmic del no metall.

Estructura atòmica i constant d'acidesa

Oxoàcids I

Si estudiem l'acidesa dels àcids binaris en un mateix període, resulta que la diferència de volum és molt petita i el factor preponderant és l'electronegativitat, augmentant l'acidesa cap a la dreta.



→

K_a augmenta

En quant als **oxoàcids** el factor a tenir en compte és l'electronegativitat del no metall, que influeix indirectament en la feblesa de l'enllaç $O - H$. Quan més electronegatiu, més feble és aquest darrer enllaç. Així doncs tindrem, per exemple.



→

K_a augmenta

Estructura atòmica i constant d'acidesa

Oxoàcids II

Si comparem els diferents àcids d'un mateix element, es pot comprovar que, en general, en augmentar el nombre d'oxígens enllaçats a l'àtom central, augmenta la força de l'àcid. Per exemple:



→

K_a augmenta

Solucions de sals en aigua

El problema del càlcul del pH

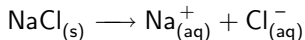
- El problema que volem resoldre és el de trobar el pH d'una solució d'una sal en aigua.
- El pH de la solució resultant veurem que depèn de l'extensió amb què els ions resultants de la dissolució de la sal en aigua reaccionen amb els ions H_3O^+ i OH^- . Aquesta reacció històricament s'ha anomenat hidròlisi, però, amb la teoria de Brønsted-Lowry (B-L) al davant, es tracta només de reaccions àcid-base.
- Els casos que ens interessin i que s'explicaran a continuació són:
 - Sal d'àcid fort i base forta.
 - Sal d'àcid fort i base feble.
 - Sal d'àcid feble i base forta.

Solucions de sals en aigua

Sal d'un àcid fort i una base forta I

És el cas del clorur de sodi, NaCl , que és el producte de la reacció (de neutralització) del HCl , àcid fort, i del NaOH , base forta.

En dissoldre una sal en aigua, aquesta es dissocia totalment. En aquest cas, tenim:



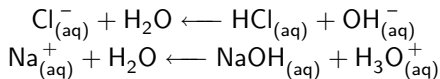
Segons B-L:

- HCl àcid fort $\leftrightarrow \text{Cl}^{-}$ base feble.
- NaOH base forta $\leftrightarrow \text{Na}^{+}$ àcid feble.

En conseqüència tant el Cl^{-} com el Na^{+} tenen molt poca tendència a reaccionar amb l'aigua, es a dir els equilibris següents, de fet, estan totalment desplaçats cap a l'esquerra, tal com es mostra a continuació en la propera transparència:

Solucions de sals en aigua

Sal d'un àcid fort i una base forta II



En definitiva, l'aparició dels ions Cl^- i Na^+ en la solució no modifica el nombre de ions H_3O^+ i OH^- presents en la solució, que són els deguts a l'autoionització de l'aigua, complint-se:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} = 7$$

En la terminologia clàssica es diu que aquestes sals no s'hidrolitzen.

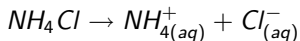
Conclusió:

Una solució d'una sal d'àcid fort i base forta és neutra, $\text{pH}=7$.

Solucions de sals en aigua

Sal d'un àcid fort i una base feble I

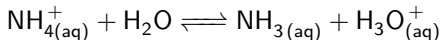
Suposem que dissolem el clorur d'amoni, NH_4Cl , que és una sal d'àcid fort, HCl , i una base feble, NH_3 . En dissoldre's es dissocia totalment segons:



Segons B-L:

- HCl àcid fort $\leftrightarrow Cl^-$ base feble.
- NH_3 base feble $\leftrightarrow NH_4^+$ àcid fort.

Com hem vist en el cas anterior al ser l'ió clorur, Cl^- , una base feble, no reacciona amb l'aigua, en canvi l'ió amoni en ser un àcid fort sí reacciona amb l'aigua, arribant a l'equilibri:

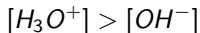


Solucions de sals en aigua

Sal d'un àcid fort i una base feble II

Aquest equilibri està desplaçat a la dreta en una certa extensió. Per tant la presència de l'ió amoni fa que apareguin ions oxoni, H_3O^+ , que no procedeixen de l'autoionització de l'aigua.

Per tant:



i la solució és àcida.

Conclusió:

Una solució d'una sal d'àcid fort i base feble és àcida, $pH < 7$.

Per calcular el pH cal calcular la concentració d'ions H_3O^+ a partir de l'equilibri àcid-base de l'àcid conjugat de la base feble. En aquest cas l'àcid conjugat és el NH_4^+ .

Solucions de sals en aigua

Sal d'un àcid feble i una base forta I

Dissolem ara l'acetat de sodi, CH_3COONa , que es pot considerar derivat de l'àcid acètic (àcid feble) i de l'hidròxid de sodi (base forta).

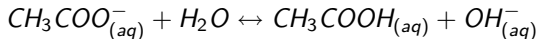
En dissoldre' s es dissocia completament:



Segons B-L:

- $NaOH$ base forta $\leftrightarrow Na^+$ àcid feble.
- CH_3COOH àcid feble $\leftrightarrow CH_3COO^-$ base forta.

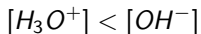
El cas de l' $NaOH$ ja l'hem vist abans (sal d'àcid i base forts) i sabem que l'ió Na^+ no reacciona amb l'aigua i per tant no afecta al nombre d'ions H_3O^+ , però el cas del CH_3COO^- és diferent en ser una base forta :



Solucions de sals en aigua

Sal d'un àcid feble i una base forta II

Estant aquest equilibri desplaçat cap a la dreta en una certa extensió, afavorint, per tant, la presència de ions OH^- a part dels que venen de l'equilibri d'autoionització de l'aigua. En conseqüència:



I la solució té caràcter bàsic.

Conclusió:

Una solució d'una sal d'àcid feble i base forta és bàsica, $pH > 7$.

Des del punt de vista de la resolució de problemes, per calcular el pH haurem de calcular la concentració d' OH^- a partir de l'equilibri de la base conjugada, en aquest cas l'ió acetat, CH_3-COO^- , i després la concentració d'ions H_3O^+ a partir de l'equilibri d'autoionització de l'aigua.

Solucions reguladores

- Les solucions reguladores també s'anomenen reguladores, tampons o, usant un terme de l'anglès, buffers.
- La seva funció és mantenir el pH de la solució pràcticament constant.
- La major part dels líquids del cos tenen un pH característic que s'ha de mantenir constant per garantir un bon funcionament dels processos que hi tenen lloc.
 - Sang: $pH \simeq 7,4$
 - Saliva: $pH \simeq 6,8$
 - Estòmac: $pH \simeq 1,7$
 - Duodè : $pH \simeq 6,3$
- Les solucions amortidores estan formades per una mescla **d'un àcid feble i la seva base conjugada** o bé per una mescla **d'una base feble i el seu àcid conjugat** en concentracions relativament elevades.