

Àcids i bases

20 de març de 2011

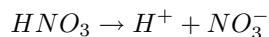
1 Introducció

Abans del segle XX els àcids i les bases es reconeixien pels seus caràcters empírics. Van aparèixer en el *Traité élémentaire de Chimie* (1789) de Lavoisier.

àcids	bases
a)Condueixen el corrent elèctric	a)Condueixen el corrent elèctric
b)Reaccionen amb alguns metalls	b)Dissolen olis i sofre
c)Canvien el color dels indicadors	b)Canvien el color dels indicadors
d)Tenen sabor àcid	d)Tenen sabor càustic
e)Quan reaccionen amb les bases perden les seves propietats i s'obtenen sals	e)Són lliscoses al tacte
f)Reaccionen amb els carbonats alliberant diòxid de carboni	f)Quan reaccionen amb els àcids perden les seves propietats i s'obtenen sals

2 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.

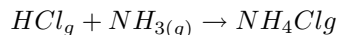


3 Teoria de Brönsted i Lowry

La teoria d'Arrhenius és insuficient pels següents motius:

1. Està restringida a solucions aquoses.
2. Es coneixien substàncies que no contenen ions OH^- com l'amoniac, 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'amoni, 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 bàsic.

5. És possible la reacció de neutralització entre gasos:



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

El 1923 Johannes Brønsted 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.

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'amoníac 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 **amfòteres** o **amfipròtiques**.

4 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.

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 .

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

El valor de K_w depèn de la temperatura, però es manté constant encara que s'hi afegeixin 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:

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

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 :

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

5 Concepte de pH

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 logarímica que va anomenar pH.

El pH es defineix de la següent manera:

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

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:

$$pH + pOH = 14$$

Tenint tot això en compte, a $25^\circ C$ tindrem:

Solució àcida:

$$[H_3O^+] > [OH^-] \Rightarrow [H_3O^+] > 10^{-7} \Rightarrow pH < 7$$

Solució bàsica:

$$[H_3O^+] < [OH^-] \Rightarrow [H_3O^+] < 10^{-7} \Rightarrow pH > 7$$

I com ja hem dit abans, si és neutra:

$$[H_3O^+] = [OH^-] \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-7} \Rightarrow pH = 7$$

6 Força relativa d'àcids i bases

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 depèn 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.



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

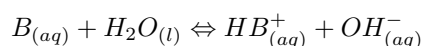
$$K = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA][H_2O]}$$

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. Cal recordar doncs, que els valors de les concentracions que apareixen a K_a són les que hi ha en l'equilibri. 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.

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.

A continuació obtenim aquesta relació.

Suposem un àcid HA:



La seva constant d'acidesa és:

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

La constant de basicitat de la base conjugada és:



I la constant és:

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

Multiplicant K_a per K_b i simplificant s'obté:

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

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.

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 fortaleza 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.

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.

7 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 $X - O - H$.

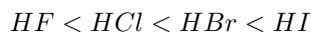
7.1 Àcids binaris

A continuació es mostren 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.

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.

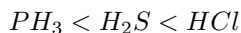
Si analitzem els hidràcids del grup 17 veiem que es compleix en quant a les constants d'acidesa:



$\longrightarrow$
 k_a augmenta

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

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.



$\longrightarrow$
 K_a augmenta

7.2 Oxoàcids

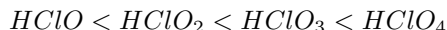
El factor a tenir en compte és l'electronegativitat del no metall, que influeix indirectament en la feblesa de l'enllaç $O-H$. Quan més electronegatiu, més feble és aquest darrer enllaç. Així doncs tindrem, per exemple.



—→

K_a augmenta

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

8 Solucions de sals en aigua

Recordem que una sal deriva d'un àcid per substitució de l'ió hidrogen (un o més d'un) per cations metàl·lics o per l'ió amoni, NH_4^+ .

Volem aprendre a calcular el pH d'una solució d'una sal en aigua. El pH dependrà, com veurem, de l'extensió amb què els ions resultants de dissoldre la sal reaccionin amb els ions OH^- i H_3O^+ de l'aigua.

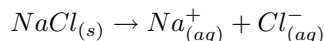
La reacció dels ions d'una sal amb l'aigua es coneix històricament amb el nom d'hidròlisi. De fet, però, si considerem la teoria de Brønsted i Lowry (B-L a partir d'ara) dels àcids i les bases, només es tracta de reaccions d'àcid i base de les que ja coneixem.

A continuació s'exposen els casos amb què ens podem trobar.

8.1 Sal d'àcid fort i base forta

Considerem el clorur de sodi, que podem considerar una sal producte de la reacció de l'àcid clorhídric, HCl , que és un àcid fort, i de l'hidròxid de sodi, $NaOH$, que és una base forta.

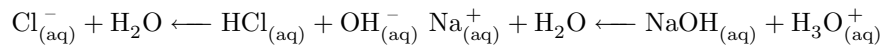
En dissoldre's en aigua la sal es dissocia totalment (això sempre succeeix):



Segons B-L:

- HCl àcid fort $\leftrightarrow Cl^-$ base feble.
- $NaOH$ base forta $\leftrightarrow Na^+$ 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 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, $\text{pH}=7$.

8.2 Sal d'àcid fort i base feble

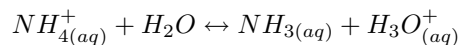
Suposem que dissolem el clorur d'amoni, NH_4Cl , que és una sal d'àcid fort, HCl , i una base feble, NH_3 . En dissoldre's es dissocia totalment segons:



Segons B-L:

- HCl àcid fort $\leftrightarrow \text{Cl}^-$ base feble.
- NH_3 base feble $\leftrightarrow \text{NH}_4^+$ 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, segons:



I ara 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:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$$

i la solució és àcida.

Conclusió:

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

8.3 Sal d'àcid feble i base forta

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:

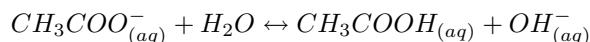


Segons B-L:

- NaOH base forta $\leftrightarrow \text{Na}^+$ 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:



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

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

I la solució té caràcter bàsic.

Conclusió:

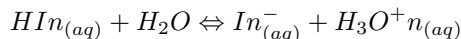
Una solució d'una sal d'àcid feble i base forta és bàsica, $pH > 7$.

9 Indicadors àcid-base

El pH d'una solució en al laboratori es determina amb aparells anomenats pH-metres o amb substàncies que anomenem indicadors.

Un indicador és un àcid o a una base febles, generalment orgànics, amb la particularitat que la seva forma molecular i la seva forma ionitzada (l'àcid o la base conjugades) tenen colors diferents. Com veurem aquesta particularitat permet saber el pH de la solució problema.

Si representem la forma àcida d'un indicador per HIn i la seva forma ionitzada per In^- , tindrem el següent equilibri:



Suposem que:

- L'indicador HIn té color A.
- La forma ionitzada In^- té color B.

Estudiem el comportament d'aquest equilibri en introduir-ne una petita quantitat en una solució:

- Si la solució és àcida, l'equilibri de l' indicador es desplaçarà cap a l'esquerra per efecte de la presència de l' ió H_3O^+ (efecte ió comú), prèviament a la solució. Per tant predominarà la forma HIn i el color de la solució serà l'A.
- Si la solució és bàsica, els ions OH^- que ja es troben en solució reaccionaran amb els H_3O^+ procedents de l'equilibri de l' indicador, per tant baixa la concentració d'aquests ions, provocant que l'equilibri es desplaci cap a la dreta, fent que predomini la forma ionitzada de l' indicador i que el color predominant sigui el B.

Ara bé, de fet, en la solució sempre tenim l'indicador i la seva forma ionitzada, per tant sempre tenim els dos colors, l'A i el B, en presència. Per percebre només un color cal que la concentració del producte corresponent sigui 10 vegades més gran que la del producte corresponent a l'altre color. És a dir:

$$\begin{aligned} [In^-] &\geq 10 [HIn], \text{ dominarà el color B.} \\ [HIn] &\geq 10 [In^-], \text{ dominarà el color A.} \end{aligned}$$

La constant d'equilibri de l'indicador és

$$K_{HIn} = \frac{[In^-][H_3O^+]}{[HIn]}$$

D'on anem obtenim el següent:

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{K_{HIn}}{[H_3O^+]} \implies \log \frac{[In^-]}{[HIn]} = \log K_{HIn} - \log [H_3O^+] = -pK_{HIn} + pH$$

En definitiva:

$$pH = pK_{HIn} + \log \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

Aquesta fórmula ens permet fer la següents discussió:

Quan

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = 10 \implies pH = pK_{HIn} + 1$$

És a dir, quan el pH compleixi aquesta darrera condició, dominarà el color B.

Quan

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = 0,1 \implies pH = pK_{HIn} - 1$$

Quan el pH compleixi aquesta condició, dominarà el color A.

Es pot observar que entre el pH en què l'indicador té color de la forma àcida i el pH en què l'indicador té forma bàsica hi ha un interval de dues unitats del pH aproximadament, interval que es coneix com interval de viratge de l'indicador i la solució presenta un color intermedi.

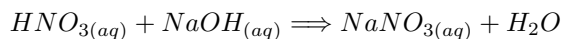
A la taula següent s'indiquen alguns indicadors.

Indicador	Color àcid	Color bàsic	Interval viratge
Vermell Congo	blau	vermell	3.0-5.0
Blau de bromofenol	groc	blau violat	3.0-4.6
Ataronjat de metil	vermell	groc	3.2-4.6
Verd de bromocresol	groc	blau	3.8-5.4
Vermell de metil	vermell	groc	4.8-6.0
Blau de bromotimol	groc	blau	6.0-7.6
Vermell fenol	groc	vermell	6.6-8.0
Vermell cresol	groc	vermell	7.0-8.8
Blau de timol	groc	blau	8.0-9.6
Fenoltaleïna	incolor	rosa violat	8.2-10.0
Groc d'alizarina	groc	vermell	10.1-12.0

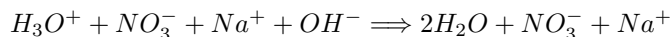
Mesclant diversos indicadors és possible obtenir un indicador universal de pH, que fan un canvi continu a mesura que canvia el pH. També es fa servir el paper indicador de pH, que s'obté impregnant un paper absorbent amb un indicador universal.

10 Reaccions de neutralització i valoracions

La reacció entre un àcid i una base per donar una sal i aigua s'anomena de neutralització. Per exemple:



aquesta reacció es pot escriure en forma iònica de la següent manera:



De fet, els ions NO_3^- i Na^+ no intervenen en la reacció i es pot escriure la reacció de neutralització així:



Una cosa que cal saber quan es mescla un àcid amb una base, és el pH de la solució resultant. Si l'àcid i la base estan en proporcions estequiomètriques, és a dir, reaccionen completament, l'anàlisi és el mateix que vam fer en analitzar el pH de la solució d'una sal en aigua. Ara bé, si no, el pH es calcula a partir del reactiu en excés.

10.1 Valoracions àcid-base

S'entén per valorar, determinar la quantitat d'àcid (base) present en una solució, a partir de la determinació del volum (volumetria) d'una solució de base (àcid) de concentració coneguda. Es tracta de què entre l'àcid i la base tingui lloc una reacció de neutralització i mitjançant un càlcul estequiomètric determinar la quantitat sol·licitada.

Rep el nom de punt d'equivalència, la situació en què tot l'àcid(base) que es vol valorar ha reaccionat completament amb la base(àcid) que el valora. Aquest

punt es determina experimentalment pel valor del pH de la reacció en aquest moment, que es pot controlar per l'ús d'un indicador.

Desenvoluparem aquesta qüestió en la resolució de problemes.