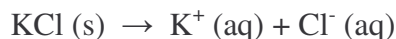


2.1 ÀCIDS I BASES

Concepte d'electròlit. La dissolució iònica

Les substàncies que en dissolució aquosa condueixen el corrent elèctric s'anomenen *electròlits*.

Quan un electròlit es dissol en aigua es dissocia en ions, per exemple:



Els electròlits que estan poc dissociats s'anomenen *electròlits febles* (per exemple, l'àcid acètic). Els electròlits ionitzats pràcticament en la seva totalitat són els *electròlits forts* (per exemple, el clorur d'hidrogen).

Propietats d'àcids i bases

☛ Propietats dels àcids:

- neutralitzen les bases,
- reaccionen amb alguns metalls (Fe, Zn...), desprenent hidrogen,
- reaccionen amb els carbonats (marbre), desprenent diòxid de carboni,
- fan virar el color de certs indicadors (per exemple, fan enrogir el tornassol, fan incolora la fenolftaleïna...),
- tenen un gust picant (avinagrat).

→ exemples generals: suc de llimona (àcid cítric), suc de poma (àcid màlic), formigues (àcid fòrmic), vinagre (àcid acètic), aspirina (àcid acetilsalicílic), etc.

☛ Propietats de les bases:

- neutralitzen els àcids,
- tenen un tacte sabonós,
- fan virar el color de certs indicadors (per exemple, fan blau el tornassol, fan rosa la fenolftaleïna...),
- tenen cert gust de lleixiu.

🔍 CONSULTA BIBLIOGRÀFICA

Són prou conegudes algunes reaccions àcid-base de la vida quotidiana, com per exemple, la cremor d'estómac, les picades d'abella o vespa...

Les reaccions de neutralització en els sistemes naturals són molt comuns.

Cerqueu en la bibliografia, altres exemples:

- × Al sòl.
- × A l'aigua.
- × A l'aire.
- × En els éssers vius.

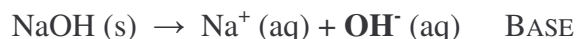
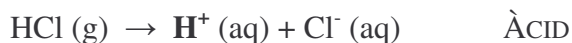
Teoria d'Arrhenius

Arrhenius (1887) va donar les següents definicions d'àcid i base:

Un àcid és una substància que, quan es dissol en aigua, dóna ions hidrogen (protons, H^+ , o bé, oxonis, H_3O^+).

Una base és una substància que, quan es dissol en aigua, dóna ions hidròxid (OH^-).

→ per exemple:



La definició Arrhenius, tanmateix, presenta algunes limitacions importants:

- ▶ es refereix només a dissolucions aquoses,
- ▶ no explica bé algunes d'aquestes dissolucions, com per exemple la d'amoníac. NH_3 és una base, com es dissocia per tal de cedir ions hidròxid?

Teoria de Brønsted-Lowry

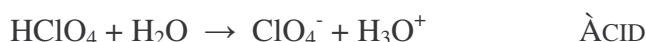
Brønsted i Lowry (1923) van donar una definició d'àcid i base més general:

Un àcid és qualsevol espècie química que pot cedir un o més protons a una altra, anomenada base.

I una base és qualsevol espècie química que pot acceptar un protó d'una altra, anomenada àcid.

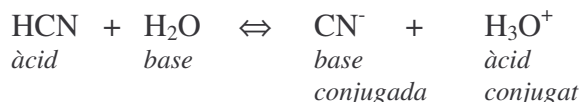
Per tant, un àcid és un donador de protons i una base és un acceptor de protons.

→ exemples:



Qualsevol àcid té associat una base conjugada; anàlogament, qualsevol base té associada un àcid conjugat. Així es formen els *parells àcid-base conjugats*.

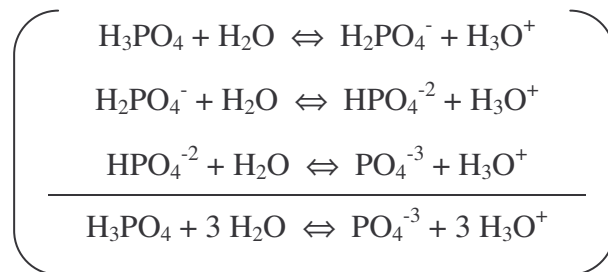
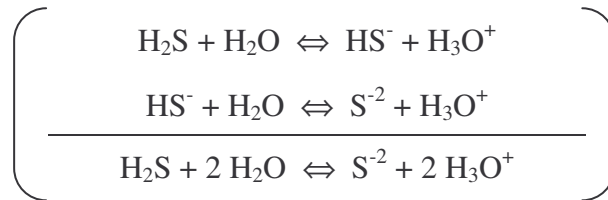
→ per exemple:



En aquesta reacció, els parells àcid-base conjugats són: HCN / CN^- i H_2O / H_3O^+ .

Els àcids que només poden cedir un protó són *àcids monopròtics*.
→ exemples: HCl, HClO₄, CH₃COOH...

Els àcids que poden cedir més d'un protó s'anomenen *àcids polipròtics*.
→ per exemple: H₂S, H₃PO₄...



2.2 EL pH

Per poder afirmar que una dissolució és neutra, àcida o bàsica, només cal conèixer la concentració d'un dels ions: hidrogen, H^+ (H_3O^+), o hidròxid, OH^- . Normalment s'usa la concentració d'ions oxoni.

Sørensen (1909) va proposar l'ús de l'escala logarítmica. Va definir el pH (potencial d'hidrogen) d'una dissolució aquosa com el *logaritme decimal canviat de signe de la concentració d'ions oxoni*:

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

⊗ per a una dissolució neutra:

$$[H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol/l} \quad pH = 7$$

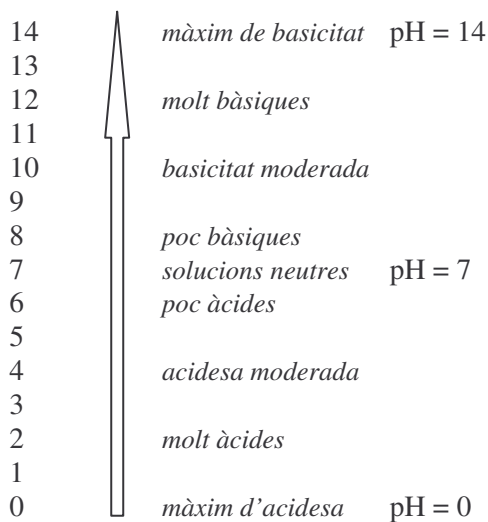
⊗ per a una dissolució àcida:

$$[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol/l} \quad pH < 7$$

⊗ per a una dissolució bàsica:

$$[H_3O^+] < 10^{-7} \text{ mol/l} \quad pH > 7$$

L'escala de pH



Per saber l'acidesa d'una solució també es pot emprar la concentració d'hidròxids. Llavors, es pot definir el pOH (potencial d'hidròxid):

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

⊗ per a una dissolució neutra:

$$[OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/l} \quad pOH = 7$$

⊗ per a una dissolució àcida:

$$[OH^-] < 10^{-7} \text{ mol/l} \quad pOH > 7$$

⊗ per a una dissolució bàsica:

$$[\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ mol/l} \quad \text{pOH} < 7$$

A la pràctica, es treballa sempre amb pH, llavors, per tal de transformar el pOH en pH:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

→ en l'apartat següent, "l'equilibri iònic de l'aigua", es demostrarà matemàticament l'expressió anterior.

Indicadors

Un indicador àcid-base és una substància que canvia de color segons el pH del medi on es troba.

Normalment es tracta d'un sistema àcid-base conjugats, tal que el color de l'àcid és diferent del de la base conjugada.

Dels indicadors, és convenient utilitzar-ne solament petites quantitats (unes gotes), per tant, cal que l'indicador tingui un color intens.

Qualsevol indicador té un *interval de pH* en què es fa perceptible el canvi de color. Aquesta zona també es coneix com a *interval de viratge*.

■ BIBLIOGRAFIA

Consulteu bibliogràficament la coloració i els intervals de viratge dels següents indicadors d'ús comú: ataronjat de metil, blau de bromotimol, tornassol, fenolftaleïna.

La mesura del pH

(i) *indicador universal*:

- mescla de diversos indicadors,
- permet mesurar el pH mitjançant canvis de color ben diferenciats, tot comparant la coloració que s'obté amb la gamma de colors, pròpies dels indicadors,

(ii) *paper indicador universal*:

- papers impregnats amb extrets vegetals,
- es mesura el pH d'una forma aproximada, per comparació amb l'escala de colors que s'adjunta a l'indicador, i que indica el pH corresponent,

(iii) *pHmetre*:

- mesura la diferència de potencial entre la dissolució problema i una de referència, consta d'un voltímetre (calibrat en unitats de pH) i dos elèctrodes,
- s'obtenen mesures més exactes, però augmenta el cost i la complexitat en l'ús.

2.3 L'EQUILIBRI IÒNIC DE L'AIGUA

Normalment es considera que l'aigua pura no és conductora de l'electricitat. Però, quan es prova de mesurar-la amb aparells sensibles, s'observa una *conductivitat elèctrica molt petita*.

L'aigua està dissociada, encara que molt poc:



Aquest equilibri està molt poc desplaçat cap a la dreta i la seva constant és:

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

→ Atès que la dissociació té lloc en molt poca extensió, es pot considerar negligible la variació en la concentració de l'aigua, per tant:

$$[\text{H}_2\text{O}] \approx \text{constant}$$

i es pot incloure dins la constant d'equilibri, llavors:

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

La constant K_w s'anomena **constant de dissociació de l'aigua** o **producte iònic de l'aigua**.

El seu valor, com el de totes les constants d'equilibri, varia amb la temperatura.

En condicions estàndard de temperatura:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-14} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

La modificació d'aquest equilibri iònic de l'aigua (neutralitat) permet l'aparició de dissolucions àcides i bàsiques.

2.4 FORÇA RELATIVA D'ÀCIDS I BASES

La definició d'àcid i base de Brønsted i Lowry permet establir una *gradació de la força dels àcids i de les bases*. La força d'un àcid ve donada per la seva tendència a cedir un protó a una base. La força d'una base depèn de la seva capacitat per acceptar un protó d'un àcid.

→ Com més fort sigui un àcid, més feble serà la seva base conjugada; com més forta sigui una base, més feble el seu àcid conjugat.

Constant d'acidesa, K_a

Per poder comparar la força de diversos àcids (fer-ne una gradació), cal emprar la mateixa base. S'acostuma a utilitzar l'aigua com a base de referència.

Genèricament,



Com més fort és l'àcid més desplaçada cap a la dreta es troba la reacció; per tal de mesurar aquesta tendència quantitativament:

$$K_c = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Anàlogament al producte iònic, K_w , la concentració de l'aigua, que és molt superior a la de la resta d'espècies en dissolució, pràcticament es manté constant en el decurs de la reacció,

$$[\text{H}_2\text{O}] \approx \text{constant}$$

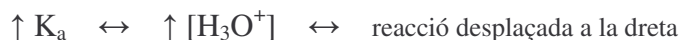
i es pot incloure dins la constant d'equilibri, llavors:

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

L'expressió anterior defineix genèricament la *constant d'acidesa*, K_a .

Com les altres constants, es considera sempre adimensional.

Com més gran és K_a , major és la força relativa de l'àcid,



→ Exemples:



$$K_a = \frac{[\text{ClO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HClO}]} \quad \text{a } 25^\circ\text{C}, \quad K_a = 3,7 \cdot 10^{-8}$$



$$K_a = \frac{[\text{F}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HF}]} \quad \text{a } 25^\circ\text{C}, \quad K_a = 6,8 \cdot 10^{-4}$$

Per comparació:

$$K_a(\text{HF}) > K_a(\text{HClO})$$

Per tant, HF és un àcid més fort que HClO.

Constant de basicitat, K_b

D'una forma anàloga, també es pot definir la constant de basicitat.

Genèricament,



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

L'expressió anterior defineix la *constant de basicitat*, K_b .

Com la resta de constants, es considera adimensional.

Com més gran és K_b , major és la força relativa de la base,



→ Per exemple:



$$K_b = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2]} \quad \text{a } 25^\circ\text{C}, \quad K_b = 4,3 \cdot 10^{-10}$$

Els valors de $\text{p}K_a$ i $\text{p}K_b$

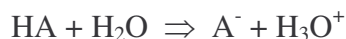
A fi de no emprar les potències negatives de 10, s'acostuma a donar el logaritme decimal canviat de signe de K_a i K_b :

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

$$\text{p}K_b = -\log K_b$$

Els àcids i les bases forts

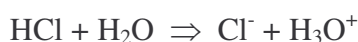
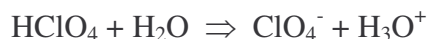
Els *àcids forts*, en dissolució, es troben *dissociats pràcticament en la seva totalitat*:



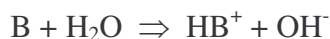
En ser molt petita la concentració de l'àcid, la constant d'acidesa, K_a , dels àcids forts és *molt gran*.

En aquests casos, no existeix reacció inversa: *no hi ha equilibri*.

→ Exemples:



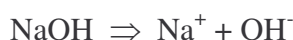
Anàlogament, les *bases fortes*, en dissolució, es troben *dissociades pràcticament en la seva totalitat*:



En ser molt petita la concentració de la base, la constant de basicitat, K_b , de les bases fortes és *molt gran*.

Igual que per als àcids forts, no existeix reacció inversa: *no hi ha equilibri*.

→ Per exemple:



EXERCICIS

Els valors de les constants d'acidesa i basicitat, a 25°C, es poden trobar tabulats a la bibliografia.

Cerqueu alguns exemples i esbrineu quins àcids es consideren forts (K_a massa gran).

Calculeu el pH de les dissolucions següents:

a) HCl 0,1 M.

b) NaOH 0,1 M.

Els àcids i les bases febles

Els *àcids febles* són aquells que *no reaccionen totalment en l'aigua*. En la reacció s'estableix un *equilibri*.

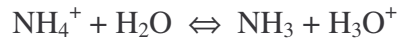


$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

→ Exemples:



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \text{a } 25^\circ\text{C}, \quad K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$$



$$K_a = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \text{a } 25^\circ\text{C}, \quad K_a = 5,71 \cdot 10^{-10}$$

Les *bases febles* són aquelles que *no* reaccionen totalment en l'aigua. En la reacció s'estableix un *equilibri*.



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

→ Per exemple:



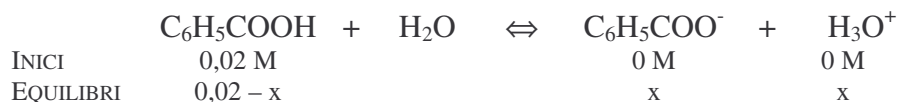
$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad \text{a } 25^\circ\text{C}, \quad K_b = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

↩️ EXEMPLES DE PROBLEMES RESOLTS:
EQUILIBRI ÀCID-BASE.

L'interval de viratge del violeta de metil va de 0,1 a 1,5, i en aquest interval passa del color groc al color blau. Es posen unes gotes d'aquest indicador a una dissolució d'àcid benzoic de concentració 0,02 M.

Quin color tindrà la dissolució?

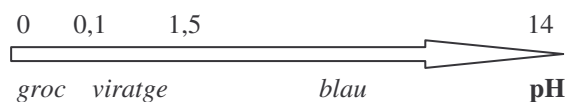
Dades: K_a (àcid benzoic) = $6,3 \cdot 10^{-5}$.



$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} ; \quad 6,3 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,02 - x}$$

Resolent l'equació de segon grau anterior, s'obté com a resposta correcta:

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1,1 \cdot 10^{-3}) = 3$$



Com que la dissolució té un pH superior a 1,5, serà de **color blau**.

τ EXERCICIS

La trimetilamina, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, és una base de Brønsted, la constant de basicitat de la qual és $6,4 \cdot 10^{-5}$. Es prepara una dissolució de trimetilamina 0,05 M.

Escriuiu la reacció àcid-base de la trimetilamina amb l'aigua.

Calculeu el grau de dissociació.

Trobeu la concentració dels ions en dissolució. Quin pH es pot mesurar?

E DEMOSTRACIÓ TEÒRICA

A partir de la constant d'acidesa d'un àcid i de la constant de basicitat de la seva base conjugada, és fàcilment demostrable l'expressió següent:

$$K_a \cdot K_b = K_w = 10^{-14}$$

Demostreu l'expressió matemàtica anterior amb l'àcid sulfhídric.

La constant d'acidesa de l'àcid sulfhídric és d' $1,1 \cdot 10^{-7}$, quina serà la constant de basicitat de la seva base conjugada?

2.5 LA HIDRÒLISI DE LES SALS

Una *hidròlisi* és una reacció química en què una molècula es dissocia per acció de l'aigua. També s'anomenen *hidròlisi* a les reaccions entre *una molècula d'aigua i un dels ions que formen una sal*.

Les dissolucions aquoses de les sals poden ser:

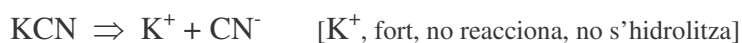
- (i) *neutres* (per exemple, NaCl),
- (ii) *àcides* (per exemple, Fe(ClO₄)₃),
- (iii) *bàsiques* (per exemple, Na₂CO₃).

A nivell teòric, és fàcilment demostrable si una dissolució és àcida, bàsica o neutra, tot i observant la presència d'oxonis, H₃O⁺, o hidròxids, OH⁻, en les corresponents reaccions.

→ Per exemple, dissolucions de clorur d'amoni i de cianur de potassi, tenen un pH, respectivament,



La presència d'ions **H₃O⁺** indica pH àcid (pH < 7)



La presència d'ions **OH⁻** indica pH bàsic (pH > 7)

τ EXERCICIS

Es prepara una dissolució 0,2 M d'acetat de sodi.

Establiu l'equilibri d'hidròlisi en aquesta dissolució. Calculeu-ne el pH.

Dades: K_a (àcid acètic) = 2·10⁻⁵; K_w = 1·10⁻¹⁴

Es prepara una dissolució 0,2 M de cianur de potassi.

Establiu l'equilibri d'hidròlisi en aquesta dissolució. Calculeu-ne el pH.

Dades: K_a (àcid cianhídric) = 4·10⁻¹⁰; K_w = 1·10⁻¹⁴

Quin és el pH d'una solució aquosa 0,1 M de NH₄Cl?

Dades: K_b (NH₄OH) = 10⁻⁵; K_w = 1·10⁻¹⁴

2.6 LES DISSOLUCIONS REGULADORES DEL pH O DISSOLUCIONS TAMPÓ

Una dissolució *tampó* és una dissolució que, en afegir petites quantitats d'àcid o de base, presenta certa resistència al canvi de pH. També rep el nom de dissolució *esmorteïdora* o dissolució *reguladora del pH*.

Una dissolució tampó es pot preparar mesclant, en les proporcions adequades, *un àcid feble i una de les seves sals*, o bé *una base feble i una de les seves sals*. Conseqüentment, la dissolució ha de ser capaç de reaccionar amb els H_3O^+ que s'originen en afegir un àcid, i/o amb els OH^- que es formen quan s'afegeix una base.

→ Per exemple, són dissolucions tampó els sistemes:

Sistema àcid-base conjugada: $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COONa}$



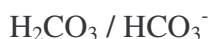
La presència d'ions H_3O^+ i OH^- permet controlar la variació del pH

Sistema base-àcid conjugat: $\text{NH}_3 / \text{NH}_4\text{Cl}$



La presència d'ions H_3O^+ i OH^- permet controlar la variació del pH

→ Exemple d'un procés biològic: el pH de la sang humana es manté sempre al voltant de 7,4 degut a la presència de la dissolució reguladora del pH:



2.7 VOLUMETRIES DE NEUTRALITZACIÓ

Una *volumetria* consisteix a la determinació del volum d'una dissolució de concentració coneguda, *dissolució valorada*, que reacciona amb una altra la concentració de la qual s'ha de determinar, *dissolució problema*. Segons el tipus de reacció, les volumetries poden ser de *neutralització*, d'*oxidació-reducció (redox)*, de *precipitació* i de *formació de complexos*.

A nivell experimental, una solució continguda en una *bureta* s'aboca sobre una altra que està en un vas de precipitats o en un erlenmeyer, fins que s'arriba al *punt estequiomètric* (quan la proporció dels components és la que indica l'equació ajustada de la reacció química). Per saber quan s'ha arribat a aquest punt, és necessari que es produeixi algun *canvi químic o físic observable*, com per exemple, un canvi de color, un canvi de conductivitat elèctrica, etc., que pugui ser detectat directament o mitjançant un aparell o un indicador.

En les *volumetries de neutralització* o *àcid-base*, moltes vegades, prop del *punt estequiomètric* o *punt d'equivalència*, el valor del pH experimenta un salt bruscat i ampli. Aquest salt es pot posar de manifest mitjançant l'adequat *indicador àcid-base*, l'interval de viratge del qual estigui comprès dins dels extrems d'aquest salt.

Segons la fortalesa de l'àcid i de la base, es poden distingir els següents *tipus* de volumetries àcid-base:

- ☆ la valoració d'un àcid fort i una base forta i viceversa,
- ☆ la valoració d'un àcid feble amb una base forta i viceversa,
- ☆ la valoració d'un àcid fort amb una base feble i viceversa,
- ☆ la valoració d'un àcid feble amb una base feble i viceversa.

∞ FÓRMULA TEÒRICA

En la resolució de problemes volumètrics, a més de poder emprar l'opció estequiomètrica, també es pot usar la següent expressió teòrica:

$$V_a \cdot M_a \cdot n_a = V_b \cdot M_b \cdot n_b$$

on V_a i V_b indiquen els volums d'àcid i base, respectivament; M_a i M_b són les molaritats d'àcid i base, respectivament; n_a és el nombre de protons de l'àcid; i n_b és el nombre d'hidròxids de la base.

.∞ EXERCICIS

En la valoració de 20 cm³ d'una dissolució d'hidròxid de bari es consumeixen 18 cm³ d'una dissolució d'àcid clorhídric 0,2 M.

Determineu la molaritat de la dissolució problema.