

QUÍMICA 2 BATXILLERAT

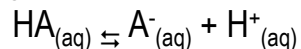
Unitat 5 REACCIONS DE TRANSFERÈNCIA DE PROTONS



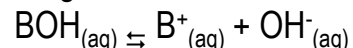
Concepte d'àcid i base

Segons **Arrhenius**:

•Un **àcid** és tot electròlit que, en dissoldre's en aigua, es dissocia en ions hidrogen H^+ i en l'anió respectiu:



•Una **base** és tot electròlit que, en dissoldre's en aigua, es dissocia en ions hidròxid, OH^- , i en el catió respectiu:



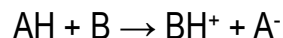
Limitacions:

- Només és aplicable a dissolucions aquoses
- Només justifica el caràcter àcid o bàsic de compostos amb ions hidrogen o ions hidròxid

Segons **Brønsted i Lowry**:

•Un **àcid** és tota substància que pot cedir protons.

•Una **base** és tota substància que pot acceptar protons.



Per tant, les reaccions àcid-base, segons Brønsted i Lowry, són en realitat **reaccions de transferència de protons**.

Aquesta teoria representa una ampliació de la d'Arrhenius.

Avantatges:

- Ja no es limita a dissolucions aquoses
- Explica el comportament bàsic de moltes substàncies, com per exemple l' NH_3

Parells àcid-base conjugats

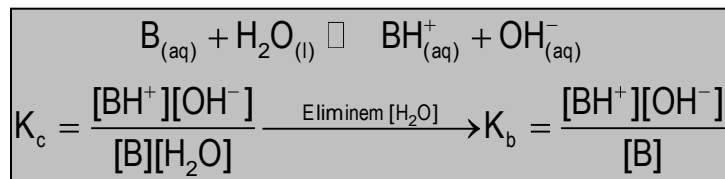
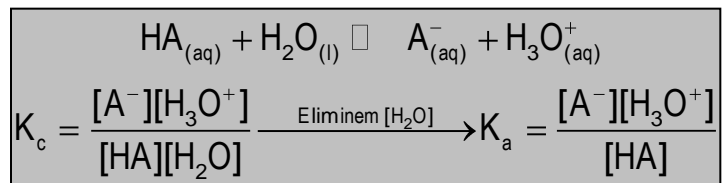
A tot àcid HA li podem associar una base A^- , que s'anomena **base conjugada de l'àcid**. De la mateixa manera, a tota base B li podem associar un àcid BH^+ , que s'anomena **àcid conjugat de la base**. Les espècies HA/A^- i B/BH^+ es coneixen amb el nom de **parells àcid-base conjugats**.

Força relativa d'àcids i bases (I)

No tots els àcids es dissocien igual i no totes les bases presenten la mateixa tendència a captar protons de les molècules d'aigua.

- Diem que un **àcid** és **fort** si té una gran capacitat de cedir protons (ex.: HCl), mentre que diem que un **àcid** és **feble** si té tendència a cedir protons (ex.: àcid acètic).
- Diem que una **base** és **forta** si té molta capacitat d'acceptar protons es diu (ex.: NaOH), mentre que una **base** és **feble** si té poca capacitat per acceptar protons (ex.: NH₃).

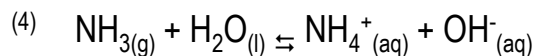
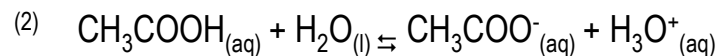
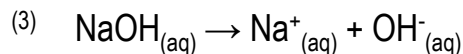
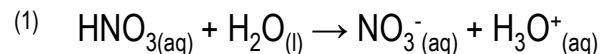
Per mesurar quantitativament la força d'un àcid o d'una base s'utilitza l'expressió de la constant d'equilibri de la reacció de dissociació de l'àcid o la base:



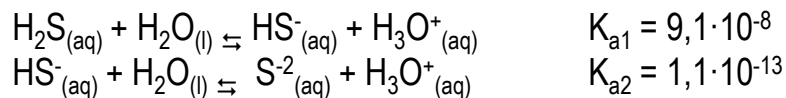
Animació que permet observar la dissolució d'un àcid fort i d'un àcid dèbil:
<http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/essentialchemistry/flash/acid13.swf>

Força relativa d'àcids i bases (II)

Constant	Equilibri	Concentració	Tipus	Dissociació	Conjugat
Si K_a és gran	equilibri a la dreta	$[H_3O^+]$ elevada	àcid fort	dissociació total ⁽¹⁾	base dèbil
Si K_a és petit	equilibri a l'esquerre	$[H_3O^+]$ baixa	àcid feble	dissociació parcial ⁽²⁾	base forta
Si K_b és gran	equilibri a la dreta	$[OH^-]$ elevada	base forta	dissociació total ⁽³⁾	àcid dèbil
Si K_b és petita Exemples:	equilibri a l'esquerre	$[OH^-]$ baixa	base feble	dissociació parcial ⁽⁴⁾	àcid fort



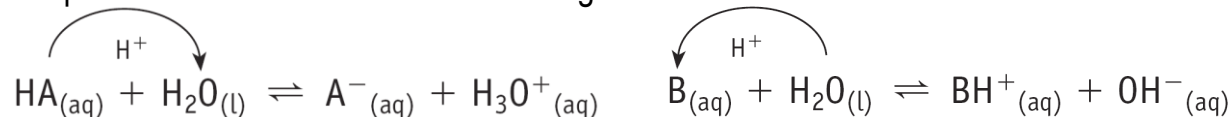
Àcids polipròtics: són aquells àcids que poden cedir més d'un protó (ex.: H_2S , H_3PO_4 o H_2SO_4). Per exemple, amb l' H_2S podem considerar dos equilibris successius d'ionització amb les constants d'acidesa corresponents:



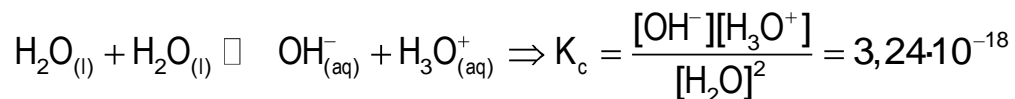
- La base conjugada de cada dissociació és la que es converteix en àcid en la dissociació següent.
- El fet que la cessió d'ions hidrogen sigui esglaonada fa que, un cop cedit el primer ió hidrogen, les ionitzacions successives es vegin parcialment frenades per la presència en dissolució d'ions H_3O^+ que provenen de les ionitzacions anteriors.

Equilibri iònic de l'aigua

L'aigua pot comportar-se com a àcid o com a base segons si està en contacte amb un àcid o una base (**amfipròtica**):



Com que l'aigua és una substància amfipròtica, podem establir una reacció àcid-base entre dues molècules d'aigua a 25 °C, en què una es comporta com a àcid (allibera H⁺), i l'altra, com a base (accepta H⁺) i calcula la seva constant d'equilibri:



$$[\text{OH}^{-}][\text{H}_3\text{O}^{+}] = K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = 3,24 \cdot 10^{-18} \cdot 55,6^2 = 10^{-14} = K_w$$

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

Com que en l'aigua pura $[\text{H}_3\text{O}^{+}] = [\text{OH}^{-}]$, tenim que:

- En una dissolució aquosa neutra $[\text{H}_3\text{O}^{+}] = [\text{OH}^{-}] = 10^{-7} \text{ M}$
- En una dissolució aquosa àcida $[\text{H}_3\text{O}^{+}] > [\text{OH}^{-}]$
- En una dissolució aquosa bàsica $[\text{H}_3\text{O}^{+}] < [\text{OH}^{-}]$

Animació sobre el producte iònic de l'aigua:

<http://www.gobiernodecanarias.org/educacion/3/Usrn/lentiscal/1-CDQuimica-TIC/FlashQ/Acido-Base/H2O.swf>

Relació entre K_a i K_b:

Mitjançant el producte iònic de l'aigua, es pot establir una relació quantitativa entre la força d'un àcid i la de la seva base conjugada per mitjà dels valors de les constants K_a i K_b.

Per a qualsevol parell àcid-base conjugats es verifica: $K_{a(\text{HA})} \cdot K_{b(\text{A}^{-})} = K_w = 10^{-14}$

Concepte de pH

pH: introduït per Sørensen per facilitar la quantificació del grau d'acidesa o basicitat d'una dissolució aquosa. Es defineix com:

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

El pH és adimensional, és a dir, no té unitats.

Per analogia amb el pH es defineix també el **pOH** com:

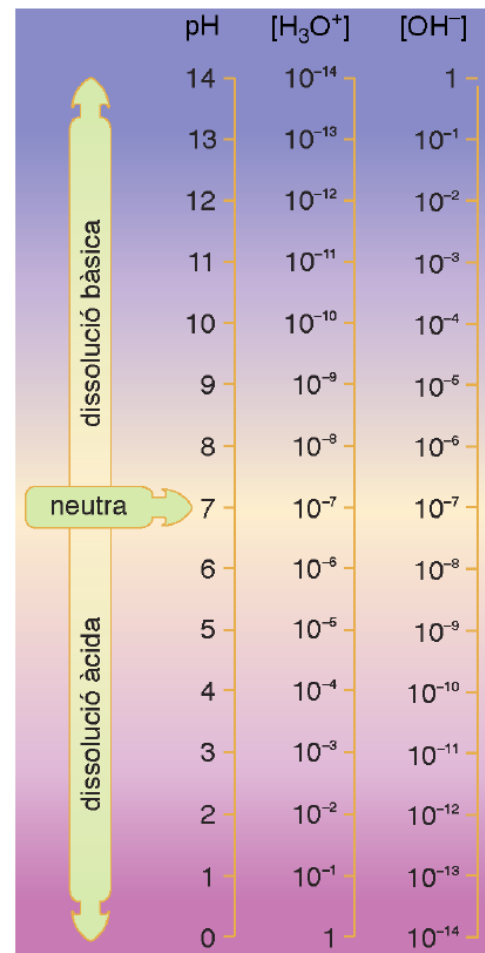
$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

Donat que $K_{a(\text{HA})} \cdot K_{b(\text{A}^-)} = K_w = 10^{-14}$, podem concloure que:

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

El concepte de pH té alguns **inconvenients**, tot i la seva utilitat:

- 1) Quan s'augmenta el valor absolut el número de l'escala del pH, disminueix l'acidesa (és a dir, la concentració d'hidronis i l'escala de pH funcionen en sentit contrari)
- 2) No hi ha proporcionalitat entre els valors de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ i el pH. Cada vegada que es duplica $[\text{H}_3\text{O}^+]$ el pH disminueix 0.3 unitats.
- 3) Quan el pH disminueix una unitat, el canvi d'acidesa corresponent no és sempre el mateix sinó que depèn de la zona de l'escala on es produeix aquesta variació.



Càlcul del pH de dissolucions d'àcids i bases (I)

Dissolució d'un àcid o una base forts

Com que els àcids i les bases fortes estan totalment dissociats, la concentració de H_3O^+ o de OH^- en la dissolució problema serà la mateixa que la concentració de partida de l'àcid o la base.

Dissolució d'un àcid o una base febles

Cal utilitzar l'equilibri de dissociació de l'àcid o la base. Exemple amb un àcid:

	$\text{HA}_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	\rightleftharpoons	$\text{A}^-_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
Concentració inicial (CI)	CI				—		—
Concentració que reacciona	x				x		x
Concentració en equilibri	CI - x				x		x

A partir de l'expressió de la constant d'equilibri podem plantejar una equació i trobar el valor de x:

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

Amb el valor de x ($[\text{H}_3\text{O}^+]$) calcularem el del pH.

Si l'exercici és amb una base podem calcular primer el pOH de forma anàloga a l'exemple anterior i, aleshores, trobar el pH.

Calculadora de pH a partir de la concentració:

http://employees.oneonta.edu/viningwj/sims/the_ph_scale_s.html

Càlcul del pH de dissolucions d'àcids i bases (II)

Determinació de la concentració inicial a partir del pH

Si coneixem el pH vol dir que coneixem la concentració de H_3O^+ . El plantejament d'aquesta mena de problemes serà el mateix que en cas d'àcids o bases febles, però enlloc d'aïllar x a partir de la concentració inicial (CI) serà a l'inrevés, aïllarem CI a partir de x .

Determinació del pH i de la K_a a partir de la concentració inicial i el grau de dissociació

Calculem la concentració de H_3O^+ multiplicant la concentració inicial per del grau de dissociació. Aleshores tant sols resta calcular el pH.

Per trobar la K_a plantejarem l'exercici am l'equilibri de dissociació utilitzant α :

	$\text{HA}_{(aq)}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	\rightleftharpoons	$\text{A}^-_{(aq)}$	+	$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$
Concentració inicial (CI)	c				—		—
Concentració que reacciona	$c\alpha$				$c\alpha$		$c\alpha$
Concentració en equilibri	$c(1-\alpha)$				$c\alpha$		$c\alpha$

Per tant, a partir de l'expressió de l'equilibri aïllem K_a :
$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{c^2 \cdot \alpha^2}{c(1-\alpha)} = \frac{c \alpha^2}{1-\alpha}$$

Determinació del pH amb concentracions inicials molt petites

En aquest tipus de problemes cal tenir en compte a més de la dissociació de l'àcid (o de la base), la de l'aigua

Càlcul del pH de dissolucions d'àcids i bases (III)

Variació del pH en diluir un àcid o base fort o un àcid o base feble

Àcid o base fort

Variacions en la concentració d'un àcid fort impliquen la mateixa disminució de concentració d'ions H_3O^+ . Per tant, per calcular el pH tant sols cal calcular la concentració d'àcid després de la dilució.

Àcid o base feble

Variacions en la concentració d'un àcid feble no fan que disminueixi la concentració d'ions H_3O^+ en la mateixa proporció, sinó de forma menys pronunciada. Per trobar el nou pH utilitzarem l'equilibri de dissociació:

	$\text{HA}_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	\rightleftharpoons	$\text{A}^{-}_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$
Concentració inicial (CI)	CI				—		—
Concentració que reacciona	x				x		x
Concentració en equilibri	CI - x				x		x

A partir de l'expressió de la constant d'equilibri podem plantejar una equació i trobar el valor de x:

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

Amb el valor de x ($[\text{H}_3\text{O}^{+}]$) calcularem el del pH.

Indicadors àcid-base

Els **indicadors àcid-base** són substàncies generalment orgàniques, amb caràcter d'àcid feble o base feble, que tenen la propietat de presentar una coloració diferent segons el pH del medi en què es troben.

Indicador	Interval de pH	Color	
		Color 1	Color 2
Violeta de metil	0-2	Groc	Violeta
Ataronjat de metil	3,1-4,4	Vermell	Groc
Verd de bromocresol	3,8-5,4	Groc	Verd blavós
Vermell de metil	4,2-6,3	Vermell	Groc
Tornassol	4,5-8,3	Vermell	Blau
Blau de bromotimol	6,0-7,6	Groc	Blau
Vermell neutre	6,8-8,0	Vermell	Groc
Vermell cresol	7,2-8,8	Groc	Vermell
α -naftolftaleïna	7,3-8,7	Vermell	Blau
Fenolftaleïna	8-9,5	Incolor	Vermell(fúcsia)
Timolftaleïna	9,2-10,6	Incolor	Blau
Groc d'alitzarina	10,1-12,0	Groc	Vermell
Nitramina	11,0-13,0	Incolor	Bru ataronjat