

TRANSFERÈNCIA DE PROTONS

Les bases i els àcids es neutralitzen formant sals.

Bases

- Conduïxen corrent elèctric
- Dissolen olis i sofre
- Canvien el color de subst. → indicadors
- Sabor càustic/amarg
- Són lliscoses al tacte

Àcids

- Conduïxen corrent elèctric
- Reaccionen amb alguns metalls
- Canvien el color de subst. → indicadors
- Sabor àcid
- Reaccionen amb els carbonats alliberant CO₂

Els **electròlits** són substàncies que, dissoltes en aigua, produeixen solucions conductores d'electricitat, **a causa de la presència d'ions en la solució**. Els no electròlits són les que no presenten aquesta propietat (etanol). Dissociació i ionització es refereix a la formació d'ions en solucions aquoses.

Els electòlits es poden classificar de diferents maneres:

Iònics i moleculars

- Iònics
En estat sòlid estan constituïts per ions units per enllaç iònic i es dissocien en dissoldre's
- Moleculars
Tot i que estan formats per molècules, no tenen ions ja que formen enllaç covalent però els formen en dissoldre's

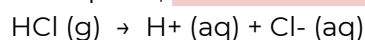
Forts i febles

- Forts
S'ionitzen pràcticament en la seva totalitat (sals iòniques, àcids forts i bases fortes).
- Febles
Només s'ionitzen parcialment (àcids febles i bases febles)

Teoria d'Arrhenius

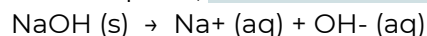
Arrhenius presenta la seva teoria de la dissociació iònica, segons la qual moltes substàncies en solució aquosa experimenten una ruptura o dissociació en ions positius i negatius

Àcid: Substància que, en dissolució aquosa, **allibera ions hidrogen/protons (H⁺)**.



L'àcid clorhídric s'ionitza en ió hidrogen i clorur en ser introduït en aigua, per això la substància es un àcid.

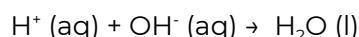
Base: Substància que, en dissolució aquosa, **allibera ions hidròxid (OH⁻)**.



L'hidròxid de sodi és una base perquè en introduir-lo en aigua s'ionitza i dona lloc a l'ió sodi i hidròxid.

En reaccionar completament una base i un àcid, produeixen una sal i aigua.

La **reacció de neutralització** s'escriu:



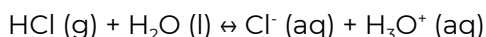
Combinació de l'ió H⁺ procedent de l'àcid amb l'ió OH⁻ procedent de la base produeix H₂O.

Si l'hem d'escriure entre dues substàncies, també hem de posar la sal que resulta.

La teoria és limitada ja que hi ha substàncies que es comporten com a àcids i bases en absència d'aigua, **sense necessitar l'aigua com a dissolvent**. També **hi ha substàncies àcides sense posseir hidrogen i bàsiques sense posseir ions OH⁻ dins la molècula**.

Teoria de Brønsted i Lowry

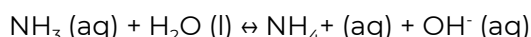
Àcid: Espècie química (molecular o iònica) capaç de **cedir ions hidrogens** (protons H⁺) a una altra espècie.



L'àcid reacciona amb aigua i desprèn l'ió hidrogen, el qual és captat per l'aigua. H₃O⁺ = ió oxoni.

L'àcid clorhídric actua com a àcid i l'ió clorur és la seva base conjugada. Junts formen el parell conjugat àcid-base. L'aigua actua com a base i l'ió oxoni és el seu àcid conjugat.

Base: Tota espècie química (molecular o iònica) capaç de **captar protons** d'una altra espècie.



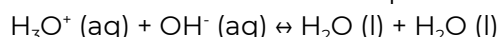
L'amoníac reacciona amb aigua i capta un ió hidrogen d'aquesta. OH⁻ = ió hidròxid

L'amoníac actua com a base i l'ió amoni és el seu àcid conjugat. L'aigua actua com a àcid i l'ió hidròxid és la seva base conjugada (ja que allibera hidrogens).

Segons Arrhenius ens seria difícil veure com l'amoníac allibera ió hidròxid, menys si considerem que en aigua és hidròxid d'amoni (NH₄OH).

Amb això veiem que l'aigua actua com a base o àcid en els dos casos. És una substància **amfòtera** o amfipròtica.

La reacció de neutralització entre un àcid i una base es pot escriure:



L'oxoni actua com un àcid. Al cedir un hidrogen queda com a aigua i l'hidròxid en captar-lo també es transforma en aigua.

Que una substància incorpori o despengui hidrogens depèn del pH de l'ambient. **Useu Brønsted-Lowry per àcids i Arrhenius per bases**, ja que per Brønsted surten espècies estranyes. Els hidrogens normalment s'incorporen o perden **dels grups funcionals**.

Teoria de Lewis

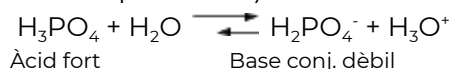
Defineix àcid com a substància que pot acceptar electrons, una base en cedeix.

Força d'àcids i bases

S'agafa com a **referent l'aigua** per a comparar els àcids. Un àcid quan combina amb aigua li cedeix a aquesta un hidrogen (segons bronsted-lowry)

Un àcid **és molt fort** quan l'equilibri està pràcticament desplaçat cap a la dreta, això significa una **major formació d'ions**. La **constant Ka (acidesa)** serà molt elevada.

Com més fort és un àcid, més dèbil és la seva **base conjugada**, la qual estarà poc desplaçada a l'esquerra (es troba als productes) i viceversa.



Les constants d'acidesa dels **6 àcids més forts tendeix a infinit**, ja que l'equilibri està pràcticament desplaçat totalment a la dreta. Aquests són: **HI, HCl, HBr, HClO₄, H₂SO₄ i HNO₃** (molts forts, no trobarem constants, quan es troben en aigua **estan totalment desplaçats cap a la dreta**).

Les **bases fortes** són els **hidroxids dels alcalins i alcalinoterris**. (NaOH, KOH, Ca(OH)₂... La constant de basicitat de les bases més fortes **també tendeixen a infinit**, estan totalment ionitzades.

Força dels àcids i estructura molecular

Com més petita és l'energia de l'enllaç entre hidrogen i (normalment) un halogen, menys estable és l'enllaç i amb més facilitat es cedeix l'ió H^+ , és a dir, més fort és l'àcid. Per tant, com més fort és l'àcid, menor és l'energia d'enllaç.

Com més electronegativitat té l'halogen, amb més força atrau els electrons i es polaritza millor, millor es ionitza i l'àcid és més fort. Com més electronegatiu és l'halogen, més fort és l'àcid. En un compost, el més electronegatiu es troba a la dreta.

Com més àtoms d'oxigen hi hagi al voltant de l'halogen, més fàcil es polaritzar l'enllaç OH, i més fort és l'àcid. Per tant, com major sigui el nombre d'oxidació de l'halogen, més fort serà l'àcid.

Constant d'ionització

La força dels àcids es mesura per la constant d'aquest equilibri. Constant acidesa/basicitat. No tenim en compte l'aigua ja que aquesta es troba en estat líquid. L' H_3O^+ es considera diluït dins la solució d'aigua.

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} \quad K_b = \frac{[HB^+] \cdot [OH^-]}{[B]}$$

productes reactius productes reactius

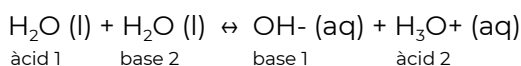
En una solució sempre hi ha tant ions hidròxid com oxoni. L'acidesa i la basicitat és determinada per quin ió és més present. El producte de cada constant és igual al producte de les concentracions dels ions, que resulten en el producte iònic, el qual varia amb la temperatura. A $25^\circ C$ $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$.

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

Les solucions àcides contenen un excés d'ions oxoni, la concentració d'aquests serà major que la dels hidròxids. Les solucions bàsiques tenen més ions hidròxids que oxonis.

Autoionització de l'aigua

L'aigua destil·lada es troba dissociada en els seus ions, cosa que és conseqüència del caràcter amfòter de l'aigua.

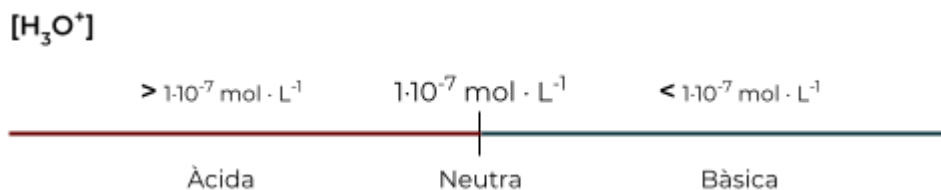


La primera molècula d'aigua cedeix un hidrogen a l'altra.

Llavors, a $25^\circ C$ i en aigua pura es compleix que:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Ens podem concentrar en només la concentració d'oxoni (o ions hidrogen/protons) per determinar l'acidesa o basicitat d'una solució:



Concepte de pH

Fixant-se només en la concentració d'oxoni, Sorensen proposa una escala logarítmica per expressar la concentració d'oxoni d'una manera senzilla. El pH d'una solució es calcula amb $pH = -\log [H_3O^+]$. Si ens donen el pH, per fer el logaritme invers hem de posar la tecla 10^x i posem el pH amb el signe invertit, el resultat serà la concentració.

$$pOH = -\log [OH^-] \quad pH + pOH = 14 \quad pK_w = -\log K_w \quad pH + pOH = pK_w$$

Si la concentració d'oxoni és exactament $1 \cdot 10^{-6}$ el pH serà exactament 6.

$$pH < 7 = \text{solució àcida} = pOH > 7 \quad 7$$

TRANSFERÈNCIA DE PROTONS

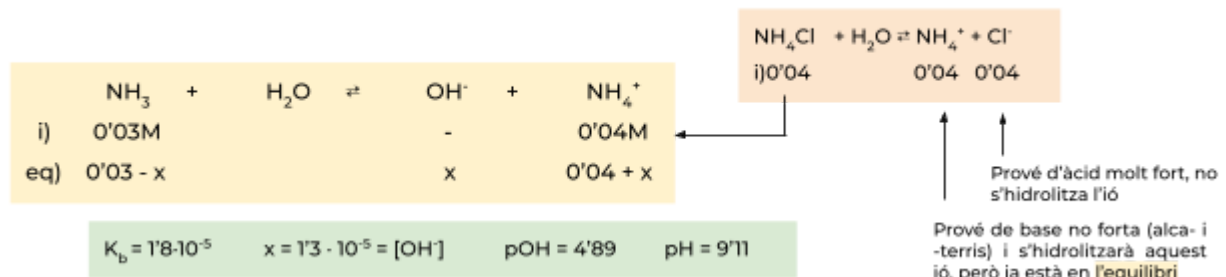
SOLUCIONS AMORTIDORES, NEUTRALITZACIÓ I VOLUMETRIES

Solucions tampó

Les solucions amortidores, també anomenades *buffers* o tampó, són constituïdes per una substància àcida-bàsica i la seva forma conjugada en quantitats molt semblants (m'irar equilibri) que són capaces de mantenir el seu pH pràcticament constant encara que se'ls afegeixin petites quantitats d'àcids o bases (també forts) o quan es dilueixen.

La base conjugada normalment provindrà d'una sal, les quals es dissocien completament en aigua. Per resoldre el pH d'una solució tampó, plantejem l'equilibri amb les concentracions inicials de l'àcid/base i del seu conjugat (si procedeix d'una sal, es dissocia totalment). Després plantejem eq) considerant que el sentit inicial serà cap l'ió $\text{OH}^-/\text{H}_3\text{O}^+$. Sempre ens decanem per plantejar l'equilibri amb l'àcid/base, no l'ió de la sal.

Calcula el pH d'una solució amortidora amb 0'03 M d' NH_3 i 0'04 M d' NH_4Cl



Hem d'usar la constant K_a/K_b de l'espècie del cantó en el qual no hi ha ió $\text{OH}^-/\text{H}_3\text{O}^+$. Si ens donen la de l'altre cantó usem el producte iònic per trobar la desitjada (a 25°C $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$).

També podem usar l'equació de Henderson-Hasselbalch:

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Hidròlisi de les sals

La hidròlisi d'una sal és la reacció àcid-base que poden realitzar els ions de la sal amb aigua. La sal s'ionitza totalment i la solució pot quedar neutra, àcida o bàsica depenent de la reacció dels seus ions amb l'aigua. Sempre podem deduir l'àcid o base de procedència d'una sal.

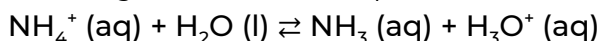


Quan els dos ions procedeixen d'un àcid i base forta (NaCl , KCl , NaNO_3)

Per exemple, amb clorur de potassi (KCl), tant l'ió Cl^- com el K^+ provenen d'espècies molt fortes amb la seva constant tendint a infinit. Cap ió s'hidrolitzarà i la solució serà neutra. En els exercicis hem de justificar la raó (prové d'un àcid molt fort i no s'hidrolitzarà). En aquest cas, les concentracions d'oxoni i ió hidròxid provenen solament de l'autoionització de l'aigua, la qual provoca que la concentració d'ions sigui igual. A 25°C el pH serà 7.

Quan un ió de la sal procedeix d'un àcid fort i l'altre d'una base dèbil (NH_4Cl , NH_4NO_3)

Per exemple, l'ió NH_4^+ de l' NH_4Cl prové d'una base dèbil (NH_3 o, realment, NH_4OH). Com que no prové d'una base forta, s'hidrolitzarà. Aquest ió actua com un àcid i allibera hidrogens al reaccionar amb aigua, establint un equilibri:

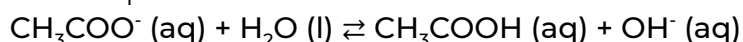


Es formaran ions oxoni, per tant, la solució serà àcida. Per calcular el pH determinem la concentració d' NH_4^+ amb la dissociació total de la sal (si tenim 0'2M d'aquesta, tindrem 0'2M d' NH_4^+). Quan sabem la concentració de l'ió, necessitem establir l'equilibri i averiguar el pH amb la constant d'acidesa de l'ió (NH_4^+ desprendreà hidrogens). Aquesta l'obtenim usant el producte iònic i la constant d'acidesa de la base conjugada estable ($K_a \cdot K_b = 1 \cdot 10^{-14}$). Amb la constant trobem la concentració d'ions oxoni i amb aquesta el pH.

Sempre que es dissol en aigua una sal, els ions de la qual provenen d'un àcid fort i una base dèbil, el pH a 25°C és més petit que 7 i, per tant, qualitativament és àcida. Els àcids forts són: HI , HCl , HBr , HClO_4 , H_2SO_4 i HNO_3

Quan un ió de la sal procedeix d'una base forta i l'altre d'un àcid feble (Na_2CO_3 , KCN ...)

Per exemple, l'ió CH_3COO^- prové d'un àcid feble (àcid etanoic). Com que no prové d'un àcid fort, s'hidrolitzarà. Aquest ió pot actuar com una base i captar hidrogens al reaccionar amb aigua, establint un equilibri:



Es formaran ions hidròxid, la concentració d'aquests serà superior a la d'ions oxoni i el pH de la solució serà superior a 7, bàsic. Per calcular el pH determinem la concentració d' CH_3COO^- amb la dissociació total de la sal. Quan sabem la concentració de l'ió necessitem establir l'equilibri i averiguar el pH amb la constant de basicitat de l'ió. Aquesta l'obtenim usant el producte iònic i la constant d'acidesa de l'àcid conjugat estable. ($K_a \cdot K_b = 1 \cdot 10^{-14}$). Amb la constant trobem la concentració d'ions hidròxid i el pH.

Sempre que es dissol en aigua una sal, els ions de la qual provenen d'una base forta i un àcid feble, el pH a 25°C és més gran que 7 i, per tant, qualitativament és bàsica. Les bases fortes són tots els hidròxids dels alcalins i alcalinoterris.

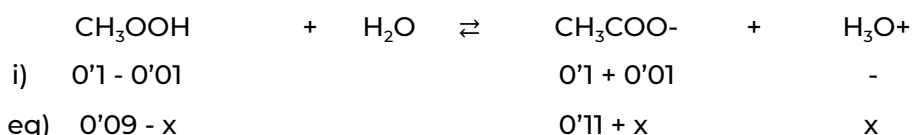
Càlcul de pH de solucions tampó afegint un compost neutralitzant(ex. 35)

Tenim un àcid o base i el seu compost conjugat (ionitzat) formant una solució tampó i hi afegim un compost fort que s'ionitza alliberant ions (OH^- o H_3O^+) els quals es neutralitzaran amb els ions alliberats per la substància original.

Si afegim 0'010 mols de NaOH a una solució amortidora formada per CH_3COOH 0'10 M i CH_3COONa 0'10 M, quin serà el seu nou valor de pH?

Primer hem d'establir l'equilibri inicial entre el CH_3COOH i la seva base conjugada. Un cop trobat el pH (4'74) hem de considerar que els 0'010 mols d' NaOH donen lloc a 0'010 mols d' OH^- . Aquests reaccionen amb 0'010 mols d'oxoni i aquests desapareixen de l'equilibri. Segons el principi de Le Chatelier, aquesta extracció d'oxoni de l'equilibri serà contrarestada desplaçant l'equilibri cap a la dreta, formant més oxoni per contrarestar la modificació.

Quan plantejem la nova situació inicial, negligim l'oxoni i afegim 0'010 (valor de la sal, partit per 1 L segueix sent 0'010, M) a la base/àcid inicial i restem 0'010 a l'ió que acompanya l'oxoni. Llavors plantejem l'equilibri cap l'oxoni i calculem la nova concentració d'oxoni.



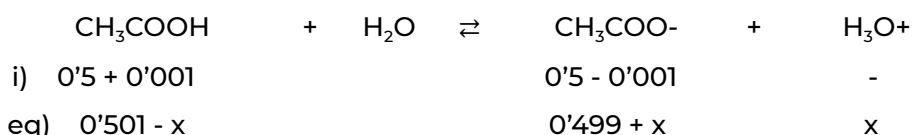
Amb la constant trobem el nou pH.

Càlcul de pH de solucions tampó afegint un compost que no neutralitzi

Tenim un àcid o base i el seu compost conjugat formant una solució tampó. Hi afegim un compost fort que s'ionitza alliberant ions (OH^- o H_3O^+) els quals s'adicionaran a l'ió dominant.

Si afegim 0'001 mols d'HCl a una solució amortidora formada per CH_3COOH 0'50 M i CH_3COONa 0'50 M, quin serà el seu nou valor de pH?

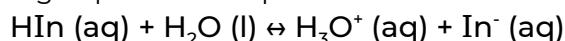
Primer hem d'establir l'equilibri inicial sense considerar l'HCl i trobar el pH (4'745, deixem decimals ja que el canvi serà mínim). L'HCl reacciona amb aigua i forma ions oxoni que s'afegeixen als despresos pel CH_3COOH (per fer això hem de passar els ions oxoni de l'HCl a concentració amb el volum de la solució tampó o passar les concentracions de la solució tampó a mols). Aquesta addició intenta ser contrarestada per l'equilibri (principi de Le Chatelier) formant més reactius i gastant ió acetat, negligim oxoni. L'equilibri resulta:



Calculem pH (si hem passat a mols, hem de tornar a passar a concentració sí o sí).

Indicadors àcid - base

Àcids o bases dèbils que les seves formes conjugades presenten colors diferents. Aquests indicadors introduïts en aigua poden ser representats com:



Com amb qualsevol substància àcida o bàsica, quan afegim un indicador a una substància trobem espècie HIn i In^- .

Si $[\text{HIn}]/[\text{In}^-] \geq 10$ predominarà el color de la forma àcida. (HIn)

Si $[\text{HIn}]/[\text{In}^-] \leq 0.1$ predominarà el color de la forma bàsica (In^-)

Si $0.1 < [\text{HIn}]/[\text{In}^-] < 10$ hi haurà una barreja dels dos colors

Si introduïm l'indicador en una solució succeirà l'equilibri d'ionització de l'indicador i el de l'àcid simultàniament. Com que l'addició de l'indicador a un àcid comporta una quantitat elevada d'oxoni, l'equilibri de l'indicador es desplaça per l'esquerra, presentant més la forma àcida HIn i el seu color. Si afegim una base hi ha una neutralització entre ions oxoni i els hidròxid de la base, provocant l'efecte contrari.

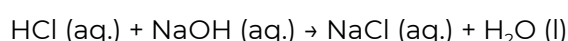
d

Cada indicador té un interval de viratge determinat, un bon interval està entre 2 unitats de pH. Com més petit sigui l'interval millor. Per exemple, la fenolftaleïna té un interval de viratge entre 8 i 10.

Volumetries / valoracions àcid-base

És el mètode més emprat per determinar la concentració d'un àcid o d'una base en una solució. Per a realitzar-la, s'agafa una petita porció de la solució problema per a valorar-la. No coneixem la seva concentració però sabem que els àcids i bases es neutralitzen amb substàncies de caràcter contrari.

Usem una substància de caràcter contrari i concentració coneguda per neutralitzar la substància problema. Amb els mL usats per neutralitzar-la, la molaritat de la solució coneguda i la estequiometria de la reacció de neutralització ajustada, podem determinar els mols de la substància problema.



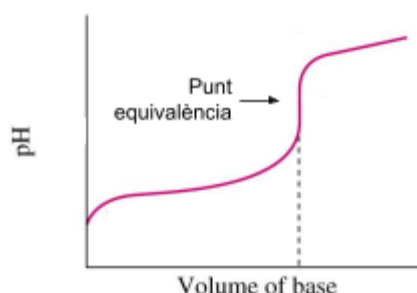
Considerem que hem emprat 25 mL d'NaOH 0'5 M per neutralitzar 15 mL d'HCl. Segons l'estequiometria de la reacció, cada mol d'NaOH reacciona amb 1 d'HCl

$$25 \text{ mL d'NaOH } 0'5 \text{ M} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \cdot \frac{0'5 \text{ mols NaOH}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol NaOH}} = 0'0125 \text{ mols HCl}$$

Ara que sabem els mols, només falta dividir pel volum en L.

$$\frac{0'0125 \text{ mols HCl}}{0'015 \text{ L solució HCl}} = \text{Solució HCl } 0'83 \text{ M}$$

Això també es pot fer amb un pH-metre (reactius foscos els quals no permeten l'ús d'un indicador, amb el qual es descriu la corba de valoració: representació del pH en funció del volum afegit de substància neutralitzadora. El punt d'equivalència descriu el moment en el qual hem afegit els mols necessaris per realitzar la reacció de neutralització completa.



pH en el punt d'equivalència

En aquest punt s'ha afegit prou substància per a realitzar la neutralització completa. Per tant, només disposem dels productes i cap reactiu (cap mol de substància a valorar ni amb la qual valorem). Si valorem un àcid fort amb una base forta o a l'inrevés, el pH del punt d'equivalència serà 7 ja que els ions de la sal resultant no s'hidrolitzaran.

Si valorem un àcid dèbil amb una base forta (formaran una sal els ions de la qual procedeixen d'aquests), els ions de l'àcid dèbil s'hidrolitzaran i tornaran a formar l'àcid incorporant protons, baixant la concentració d'oxoni i augmentant el pH ($\text{pH} > 7$)

Si valorem una base dèbil amb un àcid fort (formaran una sal), els ions de la base dèbil s'hidrolitzaran i tornaran a formar la base alliberant protons, pujant la concentració d'oxoni i baixant el pH ($\text{pH} < 7$)

Per a saber que hem arribat al punt d'equivalència, usem un indicador apropiat. NO hem d'usar un indicador amb la zona de viratge en un pH àcid si la substància a valorar és un àcid. El que volem detectar és quan aquesta solució és neutralitzada. Com que usem sempre una base o àcid fort per neutralitzar, només afegint unes gotes canviarà bruscament el pH, evidenciant el canvi de color. Per tant, si valorem un àcid, necessitem un indicador amb l'interval de viratge en un pH bàsic per detectar la neutralització i el canvi de la solució àcida a bàsica.