

FORÇA D'ÀCIDS I BASES.

- Els àcids i les bases fortes estan totalment dissociats i, per tant, per conèixer el pH només caldrà saber la concentració de la substància.
- La resta de substància estableixen equilibris i caldrà resoldre'l per trobar el pH.

**Mirar taula pàg. 135

ÀCIDS I BASES FORTS

ÀCIDS I BASES DÈBILS

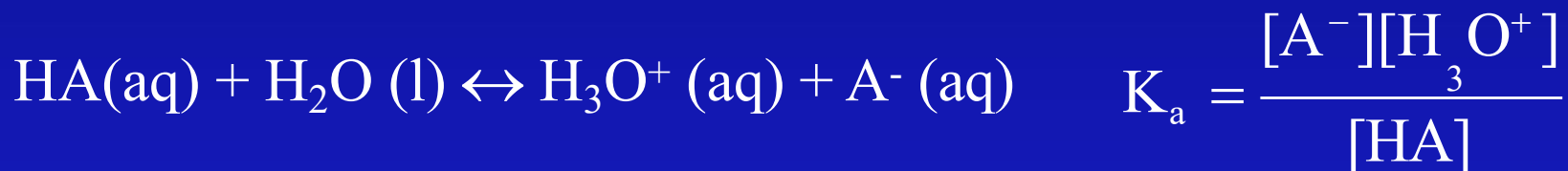
- Àcid fort és aquell que es troba totalment ionitzat ($K_a > 100$):
 HClO_4 , HMnO_4 , HNO_3 , HI , HBr , HCl , H_2SO_4
 $\text{HCl(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
- Àcid dèbil és aquell que està parcialment ionitzat: HF , HNO_2 , H_2CO_3 , R-COOH , etc.
 $\text{RCOOH(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \longleftrightarrow \text{RCOO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
- Base forta és aquella que es troba totalment ionitzada ($K_b > 100$): Hidròxids alcalins (LiOH , NaOH , KOH , etc.) i alcalinoterris (Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2 , etc.).
 $\text{LiOH(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Li}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$
- Base dèbil és aquella que està parcialment ionitzada: NH_3 , S^{2-} , CO_3^{2-} , RCOO^- , NO_2^- , etc.
 $\text{NO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)} \longleftrightarrow \text{HNO}_2(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

3

FORÇA D'ÀCIDS I BASES. CONSTANTS D'IONITZACIÓ.

Força d'un àcid o base: major o menor tendència a transferir o acceptar un protó.

Mesura quantitativa: constant d'equilibri de la seva reacció amb aigua.



Constant d'acidesa

(de dissociació, d'ionització)

Major força d'un àcid: major serà K_a (menor $\text{p}K_a$)

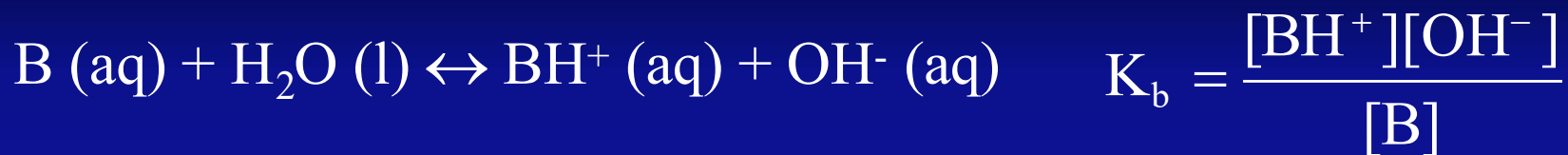
Cas extrem: àcid fort (p.ex. HCl , HNO_3 , HClO_4 , ...)



es troba totalment dissociat

($K_a \gg 1$, $K_a \rightarrow \infty$)

Anàlogament amb les bases:



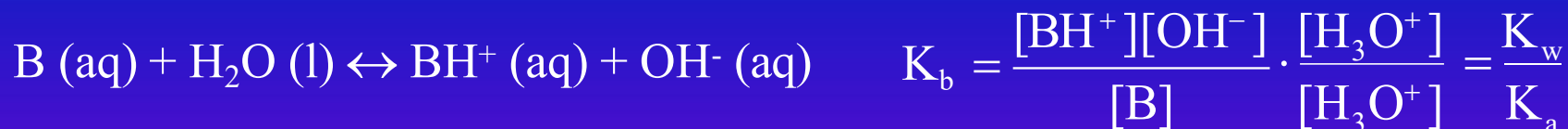
Constant de basicitat

Major força d'una base: major serà K_b (menor $\text{p}K_b$)

Cas extrem: base forta (p.ex. NaOH, KOH, ...)

es troba totalment dissociada ($K_b \gg 1$, $K_b \rightarrow \infty$)

En el cas d'un parell àcid-base conjugat, K_a i K_b estan relacionades



$$K_w = K_a K_b$$

RELACIÓ ENTRE K_a I K_b

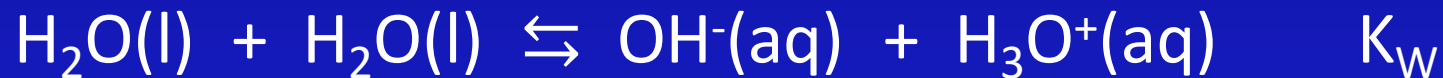


$$K_a = \frac{[A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[HA]_{eq}}$$



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

Al sumar les 2 equacions



$$K_w = K_a \cdot K_b$$

D'aquesta equació es dedueix que quan major sigui K_a d'un àcid (més fort) menor serà la K_b de la seva base conjugada i viceversa.

RELACIÓ ENTRE K_a I α

- Siga l'equilibri $HA + H_2O \leftrightarrow A^- + H_3O^+$

Si anomenem " c_o " = $[HA]_{\text{inicial}}$

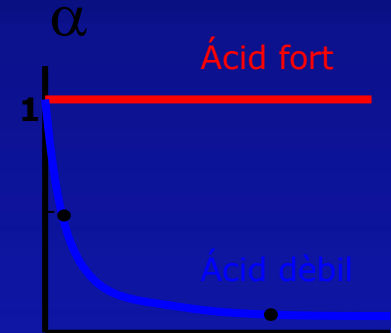
Concentracions	$HA \leftrightarrow$	A^-	$+$	C
Inicial (mol/L)	c_o	0		0
Reacciona	$c_o \cdot \alpha$	$c_o \cdot \alpha$		$c_o \cdot \alpha$
Equilibri	$c_o \cdot (1 - \alpha)$	$c_o \cdot \alpha$		$c_o \cdot \alpha$

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} = \frac{c_o \cdot \alpha \cdot c_o \cdot \alpha}{c_o \cdot (1 - \alpha)} = \frac{c_o \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

- Per a àcids dèbils ($K_a < 10^{-4}$) es compleix que $\alpha \ll 1$ i de forma aproximada

$$K_a = c_o \cdot \alpha^2$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c_o}}$$



- D'aquesta expressió deduïm que els àcids forts (K_a molt gran) es dissocien completament ($\alpha=1$) i els àcids dèbils es dissocien més (augmenta α) al disminuir la seva concentració.

àcid constants d'acidesa en solució aquosa

àcid	fórmula	temperatura (°C)	K _a
acètic	CH ₃ CO ₂ H	25	1,7 × 10 ⁻⁵
benzoic	C ₆ H ₅ CO ₂ H	25	6,3 × 10 ⁻⁵
bòric	H ₃ BO ₃	25	6,4 × 10 ⁻¹⁰
butíric	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CO ₂ H	25	1,5 × 10 ⁻⁵
carbònic	H ₂ CO ₃	18	4,3 × 10 ⁻⁷
cianhídric	HCN	25	7,2 × 10 ⁻¹⁰
cítric	HOCH(CH ₂ CO ₂ H) ₂ CO ₂ H	25	8,4 × 10 ⁻⁴
cloroacètic	ClCH ₂ CO ₂ H	25	1,4 × 10 ⁻³
dicloroacètic	Cl ₂ CHCO ₂ H	25	5,0 × 10 ⁻²
fenol	C ₆ H ₅ OH	25	1,3 × 10 ⁻¹⁰
fòrmic	HCO ₂ H	25	1,8 × 10 ⁻⁴
fosfòric	H ₃ PO ₄	18	1,1 × 10 ⁻²
fosforós	H ₃ PO ₃	25	7,0 × 10 ⁻³
ftàlic	C ₆ H ₄ (CO ₂ H) ₂	25	1,3 × 10 ⁻³
hipoclorós	HClO	17	3,7 × 10 ⁻⁸
iòdic	HIO ₃	25	1,9 × 10 ⁻¹
DL-làctic	CH ₃ C(OH)(H)CO ₂ H	25	1,4 × 10 ⁻⁴
nitros	HNO ₂	18	4,5 × 10 ⁻⁴
oxàlic	HO ₂ CCO ₂ H	25	6,5 × 10 ⁻²
periòdic	HIO ₄	25	2,3 × 10 ⁻²
plúric	(NO) ₃ C ₆ H ₂ H	18	1,6 × 10 ⁻¹
pirofosfòric	H ₄ P ₂ O ₇	18	1,4 × 10 ⁻¹
propiónic	CH ₃ CH ₂ CO ₂ H	25	1,3 × 10 ⁻⁵
salicílic	HOC ₆ H ₄ CO ₂ H	25	1,1 × 10 ⁻³
sulfhídric	H ₂ S	18	9,1 × 10 ⁻⁸
sulfurós	H ₂ SO ₃	25	1,7 × 10 ⁻²
DL-tartàric	HO ₂ CCH(OH)CH(OH)CO ₂ H	25	1,1 × 10 ⁻³
tricloroacètic	Cl ₃ CCO ₂ H	18	2,0 × 10 ⁻¹

Relació entre l'estructura química i la constant d'acidesa

- Àcids hidràcids

Cal tenir en compte 2 factors

- Volum atòmic del no metall (en un grup)



- Dif. d'EN entre el no metall i l'hidrogen



- Àcids oxoàcids

- Depén de l'EN de l'àtom central



- Per un mateix element la K_a augmenta amb l'estat d'oxidació



La fuerza de los ácidos tiene que ver con la estructura molecular. Comparando una serie de ácidos en las mismas condiciones de concentración y temperatura de la disolución, se observa que:

- En ácidos hidrácidos, cuanto menor es la energía del enlace H – X, menos estable es el enlace y con mayor facilidad se rompe, cediendo el ion H^+

Ácido	Energía de enlace ($kJ \cdot mol^{-1}$)
HF	568,2
HCl	431,9
HBr	366,1
HI	298,3

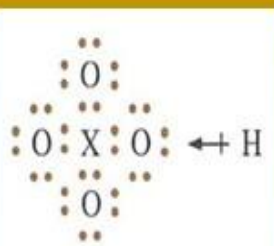
↓
Aumento
de la fuerza

 ↑
Sentido
de aumento

Ácido	Electronegatividad del halógeno
HClO ₄	3,0
HBrO ₄	2,8
HIO ₄	2,5

↑
Aumento
de la fuerza

 ↑
Sentido
de aumento



- En ácidos oxácidos, cuanto más electronegativo es el halógeno, más atrae el par de electrones que comparte con oxígeno unido al hidrógeno, por lo que éste se ioniza más fácilmente.

- En ácidos oxácidos con el mismo halógeno, cuantos más oxígenos haya alrededor del halógeno, más fácilmente se cederá el protón, al estar más polarizado el enlace O – H.

Ácido	Número de oxidación del cloro
HClO	+1
HClO ₂	+3
HClO ₃	+5
HClO ₄	+7

↓
Aumento
de la fuerza

 ↓
Sentido
de aumento

4 Reaccions de neutralització

- Reacció més important entre àcids i bases



- El pH de la dissolució resultant dependrà de les substàncies de partida:
 - a. Ac. Fort + base forta : $\text{pH}=7$
 - b. Ac. Feble + base forta: $\text{pH} > 7$
 - c. Ac. Fort + base feble: $\text{pH} < 7$
 - d. Ac. Feble + base feble: dependrà dels valors de les K_a i K_b de cada substància

5 VALORACIONS ÀCID-BASE.

Com podem determinar la concentració d'un àcid o d'una base en una dissolució?

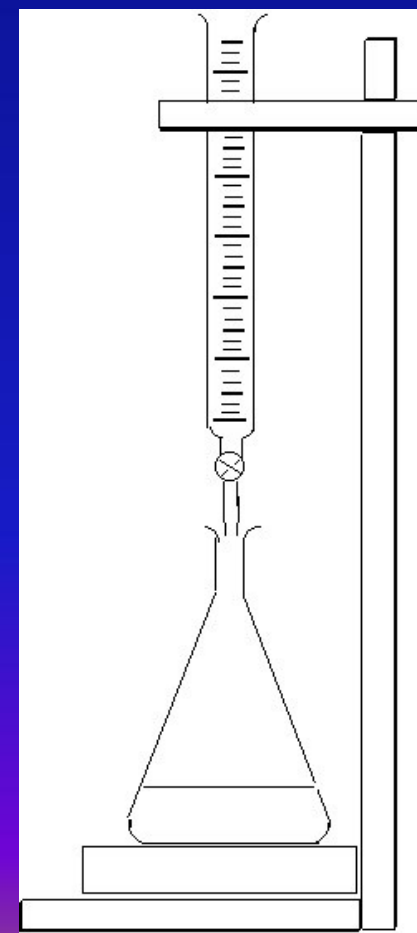
Mètode més utilitzat: **valoració àcid-base**

Una dissolució que conté una concentració coneguda de base (o àcid) es fa reaccionar amb una dissolució d'àcid (o de base) de concentració desconeguda.

Mesurem el volum de la dissolució de base (o àcid) necessari per a que es consumeixi (neutralitzi) tot l'àcid (o base).

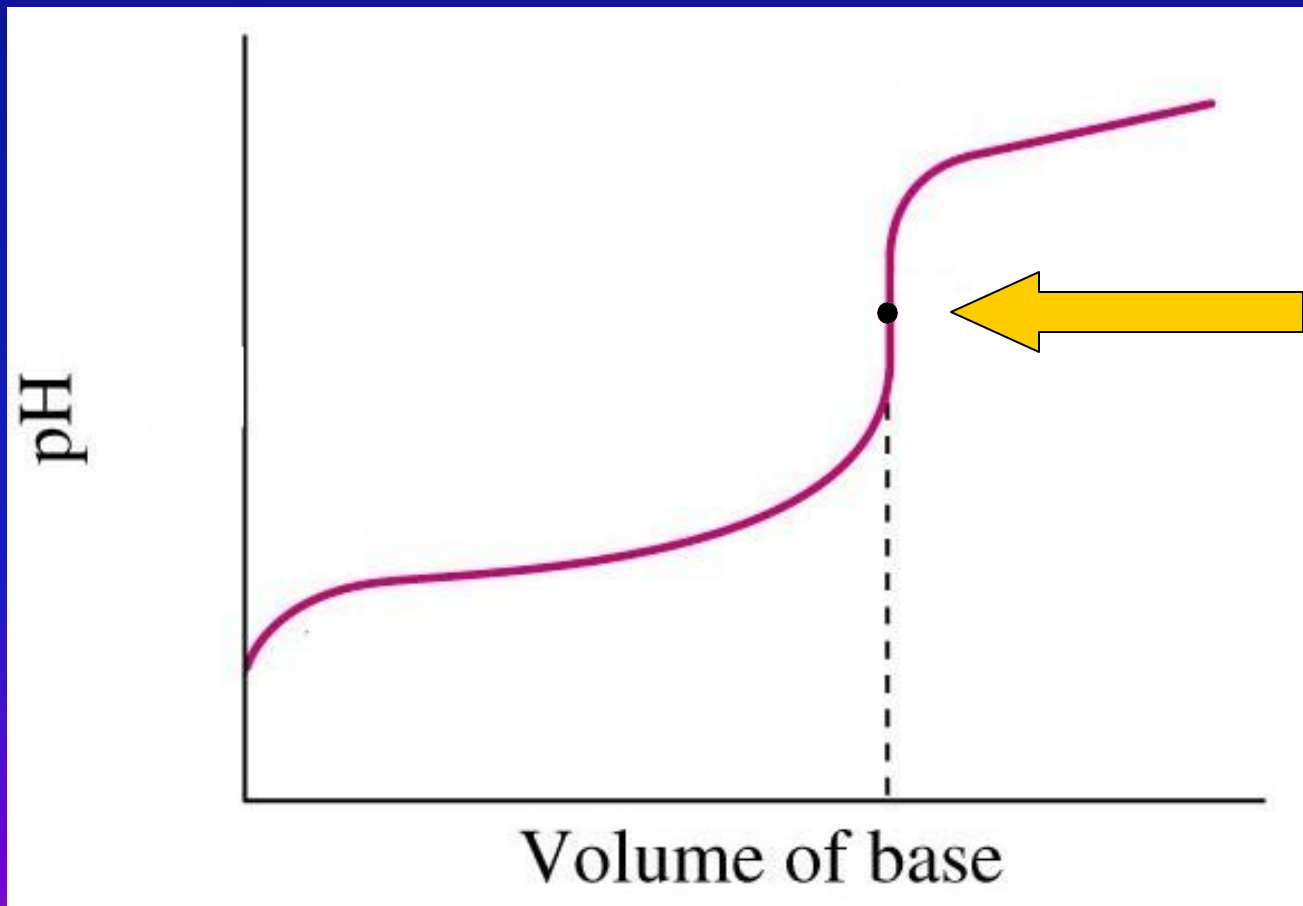
Quan s'aconsegueix la neutralització completa:

Punt d'equivalència



Com sé quan he arribat al punt d'equivalència?

Corba de valoració: Representació del pH en funció del volum afegit.



Punt
d'equivalència

Quin és el pH del punt d'equivalència?

- Si valoro àcid fort amb base forta (o a l'inrevés) $\Rightarrow \text{pH} = 7$
- Si valoro àcid dèbil amb base forta $\Rightarrow \text{pH} > 7$
- Si valoro base dèbil amb àcid fort $\Rightarrow \text{pH} < 7$

Com calcular el pH d'aquest punt o de qualsevol punt de la corba?

Amb el tractament exacte (apartat 5).

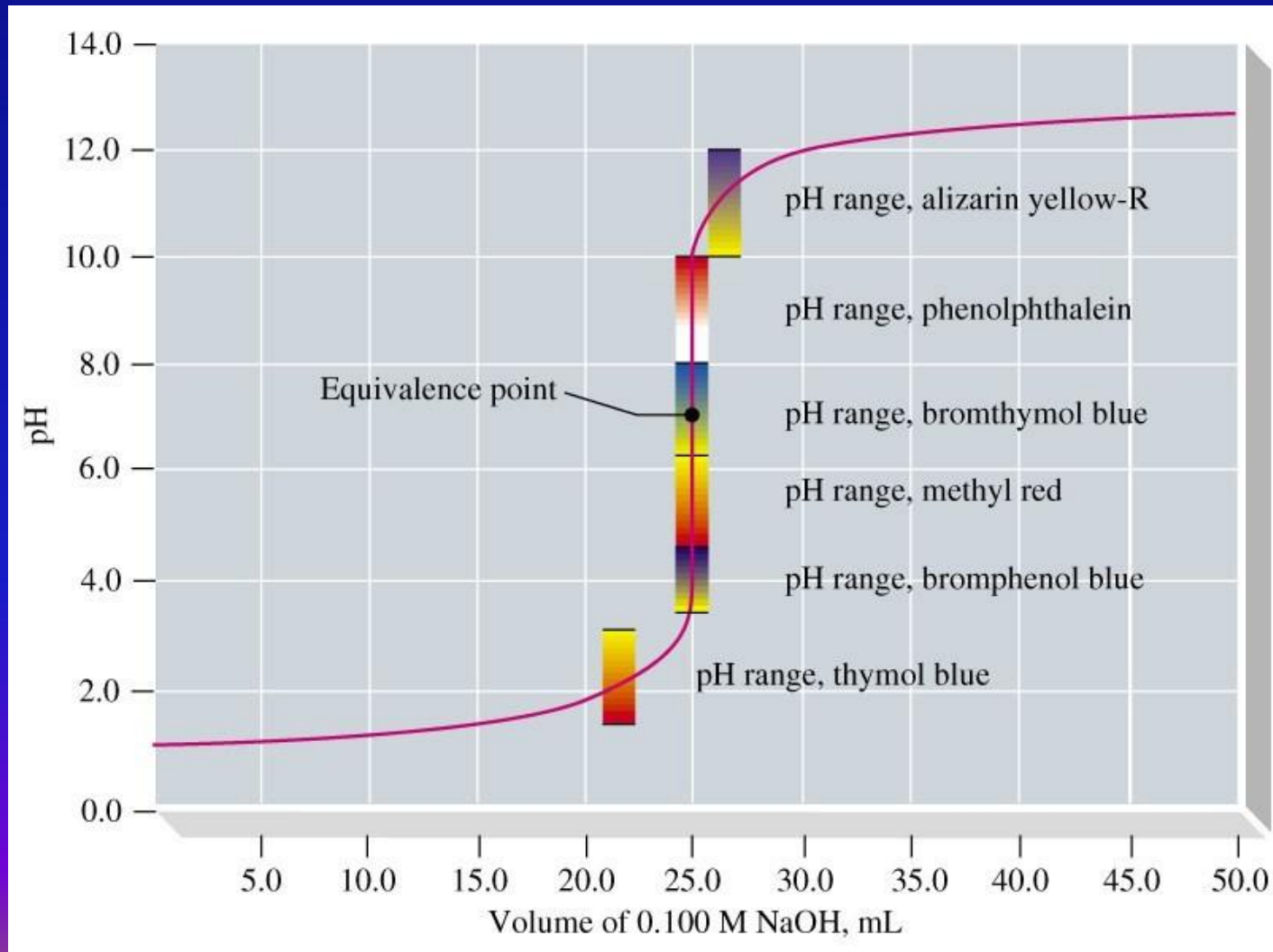
Com sé que he arribat al punt d'equivalència sense necessitat de representar la corba de valoració sencera?

Mitjançant un indicador apropiat

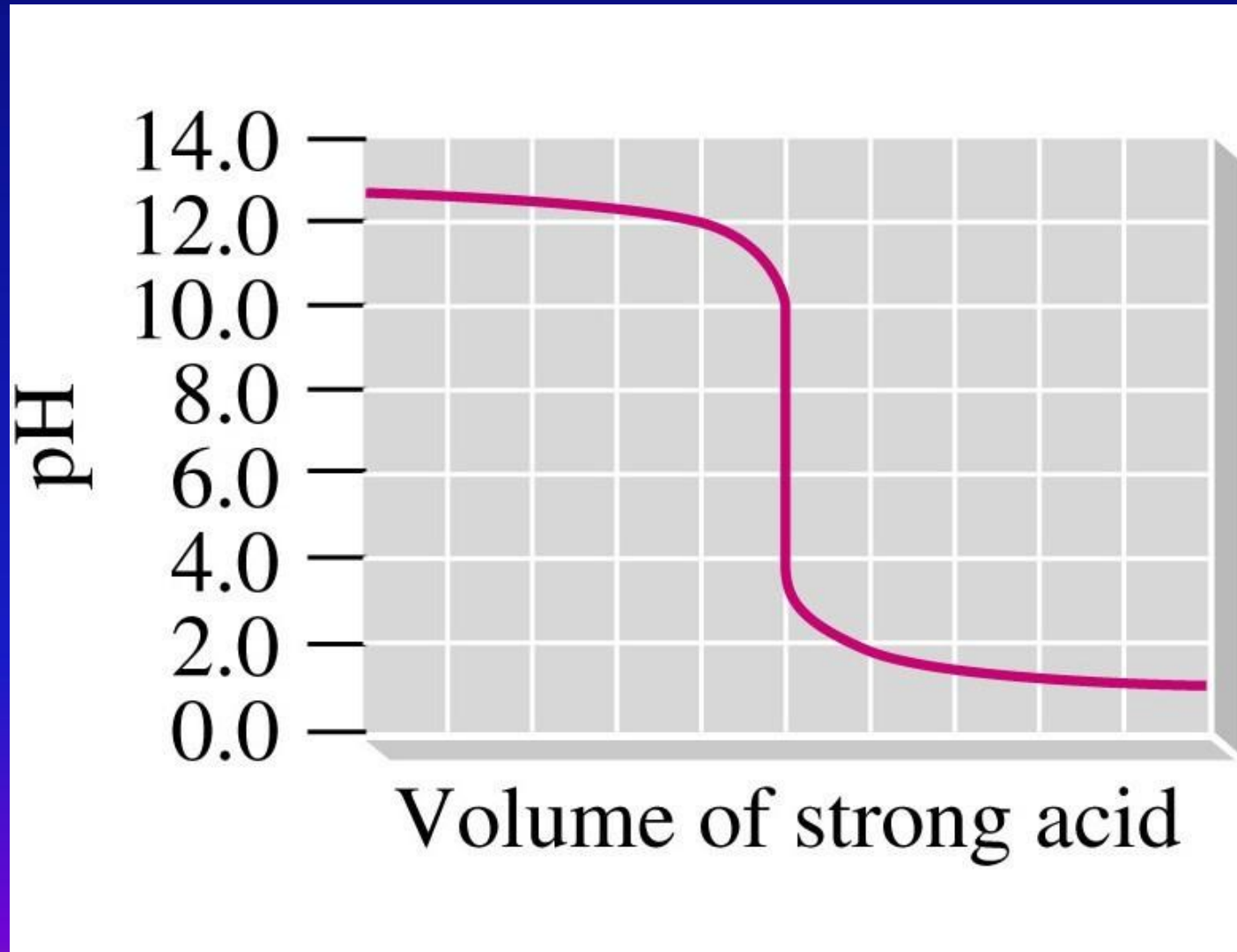
Apropiat: que canviï de color just quan la reacció arriba al punt d'equivalència.

Clau: que l'interval de viratge de l'indicador coincideixi amb el salt de pH que es produeix quan arribem al punt d'equivalència.

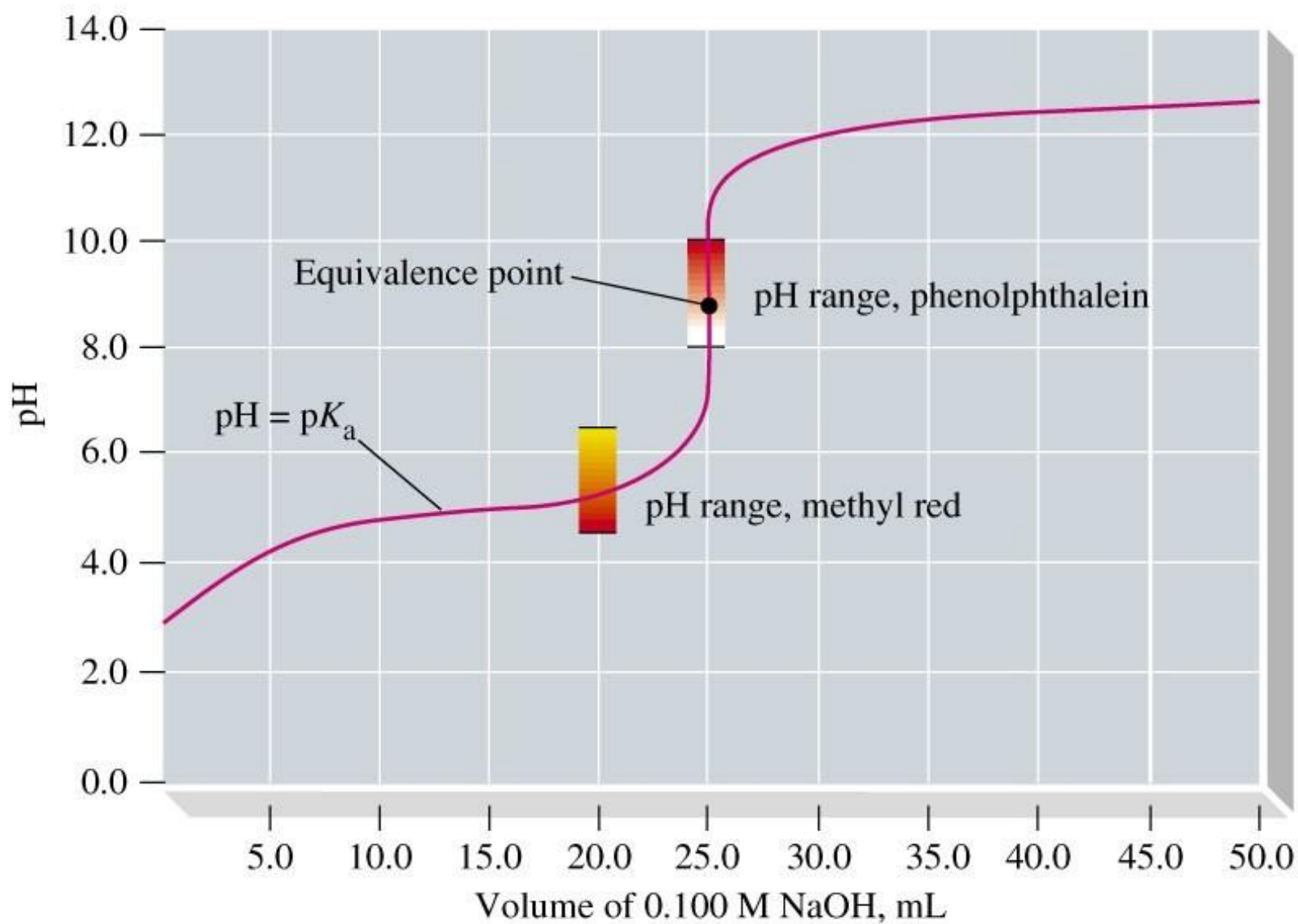
p.ex.: valoració d'un àcid fort amb una base forta



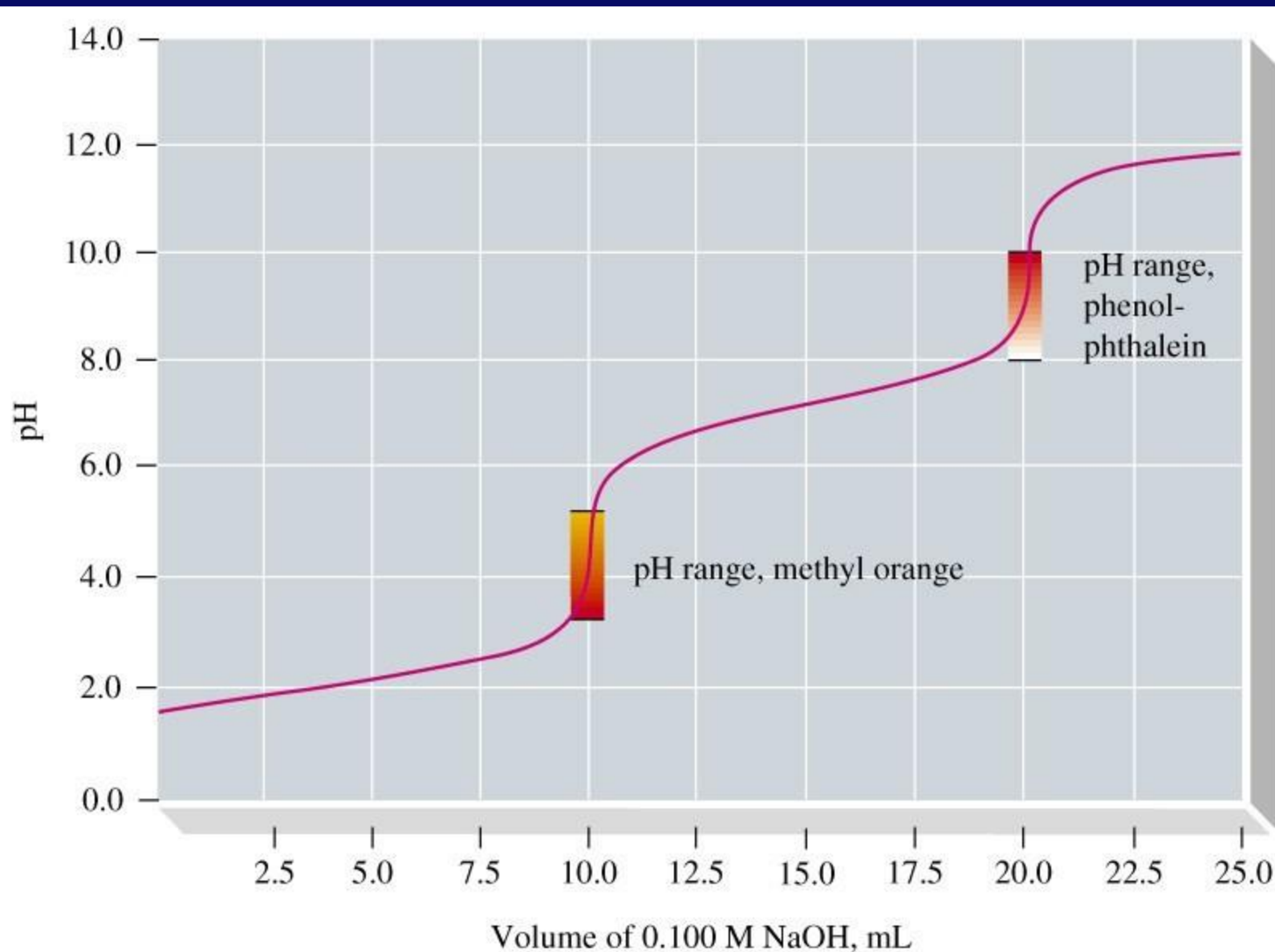
Corba de valoració d'una base forta amb un àcid fort:



Corba de valoració d'un àcid dèbil amb una base forta:



Corba de valoració d'un àcid dipròtic amb una base forta:



6 INDICADORS.

Indicadors: Àcids o bases dèbils les formes àcid/base conjugades dels quals presenten colors diferents.



Color A

Color B

$$K_a(\text{HInd}) = \frac{[\text{Ind}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HInd}]}$$

Quan a una dissolució li afegim un indicador, estaran presents les dos espècies HInd i Ind⁻.

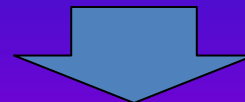
Quin color veuré?

- Si $[\text{HInd}]/[\text{Ind}^-] \geq 10 \Rightarrow$ **Color A** (predomina forma àcida)
- Si $[\text{HInd}]/[\text{Ind}^-] \leq 0.1 \Rightarrow$ **Color B** (predomina forma bàsica)
- Si $0.1 < [\text{HInd}]/[\text{Ind}^-] < 10 \Rightarrow$ **Color mescla d'A i B**

El quocient depén de la K_a i del pH:

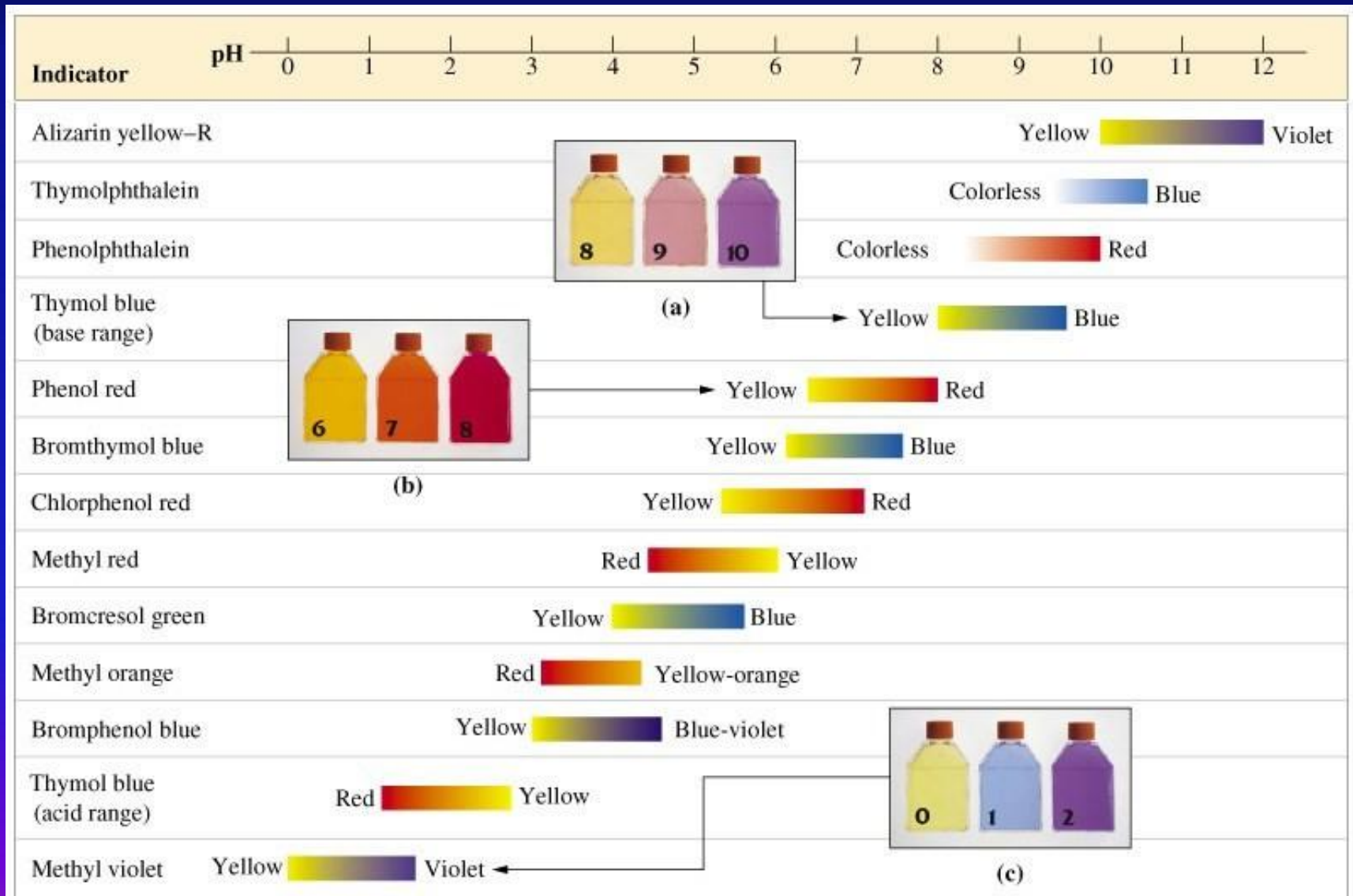
$$K_{\text{Ind}} = \frac{[\text{Ind}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HInd}]} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{Ind}} \cdot \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

- Si $[\text{HInd}]/[\text{Ind}^-] \geq 10 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \geq 10 K_{\text{Ind}} \Rightarrow \text{pH} \leq \text{p}K_{\text{Ind}} - 1$
Color A (predomina forma àcida)
- Si $[\text{HInd}]/[\text{Ind}^-] \leq 0.1 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \leq 0.1 K_{\text{Ind}} \Rightarrow \text{pH} \geq \text{p}K_{\text{Ind}} + 1$
Color B (predomina forma bàsica)
- Si $0.1 < [\text{HInd}]/[\text{Ind}^-] < 10 \Rightarrow \text{p}K_{\text{Ind}} - 1 < \text{pH} < \text{p}K_{\text{Ind}} + 1$ **Mescla A i B**



Interval de viratge (2 unitats de pH)

Intervals de viratge d'indicators



7 HIDRÒLISI.

Comportament àcid–base de les **sals**

Neutres

Àcides

Bàsiques

Com determinar-lo de forma qualitativa?

1. Dissociar la sal en els seus ions
2. Identificar la seva procedència
3. Determinar quins poden hidrolitzar-se
4. Plantejar i analitzar l'equilibri d'hidròlisi

5.1. Sals procedents d'àcid fort i base forta

[p.ex.: NaCl, KCl, NaNO₃]

Procedeix d'un àcid fort (HCl).

No s'hidrolitza



Procedeix d'una base forta (NaOH).

No s'hidrolitza

Dissolució neutra

5.2. Sals procedents d'àcid fort i base dèbil

[p.ex.: NH_4Cl]



Procedeix d'un àcid fort (HCl).
No s'hidrolitza

Procedeix d'una base dèbil (NH_3). S'hidrolitza

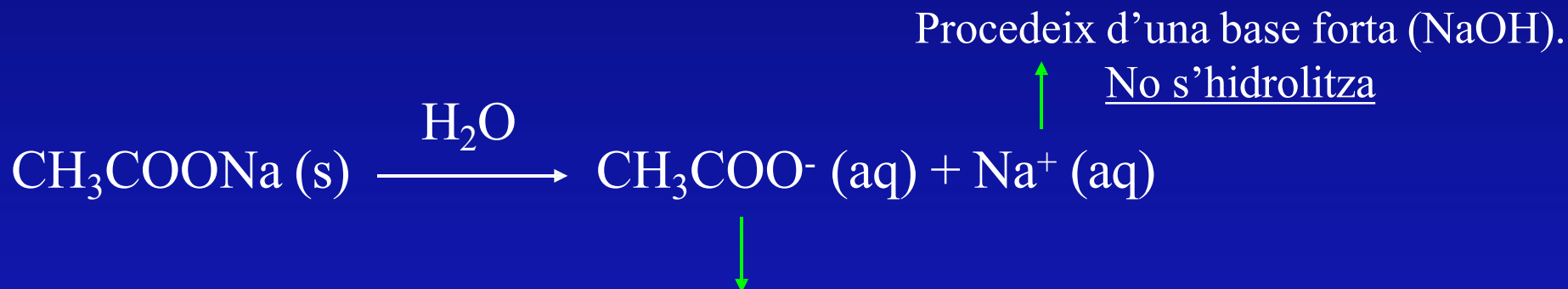


Dissolució àcida

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3)}$$

5.3. Sals procedents d'àcid dèbil i base forta

[p.ex.: CH_3COONa]



Procedeix d'un àcid dèbil (CH_3COOH). S'hidrolitza

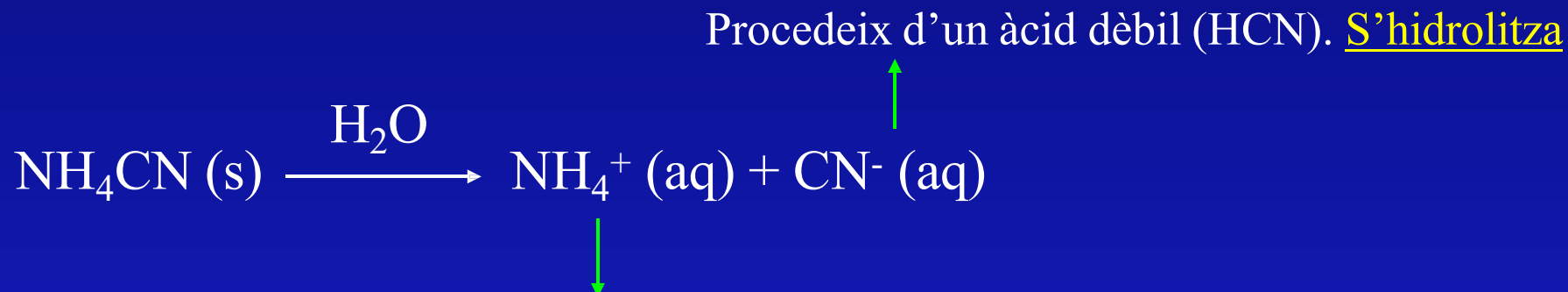


Dissolució bàsica

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

5.4. Sals procedents d'àcid dèbil i base dèbil

[p.ex.: NH_4CN]



Procedeix d'una base dèbil (NH_3). S'hidrolitza

Si $K_h \text{ (catió)} > K_h \text{ (anió)} \Rightarrow$ Dissolució àcida

Si $K_h \text{ (catió)} < K_h \text{ (anió)} \Rightarrow$ Dissolució bàsica

Si $K_h \text{ (catió)} = K_h \text{ (anió)} \Rightarrow$ Dissolució neutra

[Per al NH_4CN : dissolució bàsica]