

## Capítol 2 – ÀCIDS I BASES

### 1) EQUILIBRIS ÀCID-BASE, FORÇA DELS PROTÒLITS I SOLUCIONS REGULADORES

#### ○ Equilibri químic en medi aquós:

Els **electròlits** són substàncies que es dissocien en ions en dissoldre's en aigua i que condueixen el corrent elèctric en aquestes condicions. Podem distingir dos tipus d'electròlits:

- **Electròlits forts**, que es dissocien totalment ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HBrO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ..).
- **Electròlits febles**, que es dissocien parcialment ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , àcids orgànics,  $\text{NH}_3$ , bases orgàniques, halurs, cianurs i tiocianats de Hg, Zn i Cd).

Per una reacció  $aA + bB \leftrightarrow dD + eE$  podem definir diferents paràmetres:

$$K_T = \frac{a_D^d a_E^e}{a_A^a a_B^b}$$

$K_T$  és la constant d'equilibri termodinàmica i  $a$  l'activitat. L'**activitat** és una mesura de la concentració efectiva d'una espècie, a causa de les diferents molècules que la formen i interactuen de manera diferent les unes amb les altres. Es parla de concentració efectiva perquè en un electròlit dissolt, on hi ha ions dissociats que s'atrauen entre ells i que interactuen entre si, la concentració no és un paràmetre que defineixi bé les propietats de la mostra.

$a_E = [E]\gamma_E$  on  $\gamma_E$  és el coeficient d'activitat del producte E. Aquesta expressió prové de fer la següent aproximació:

$$\gamma_E = \frac{a_E^{\text{real}}}{a_E^{\text{ideal}}}$$

considerant que l'activitat del component E ideal és la seva concentració. El coeficient d'activitat també es pot expressar en funció de la força iònica:

$$\log \gamma_i = - \frac{0,51 Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + 3,3 a \sqrt{I}}$$

on  $I$  és la força iònica ( $I = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^n c_i Z_i^2$  on  $i$  és un ió. La força iònica és considerada baixa quan és inferior a 0.1 M),  $Z$  la càrrega de l'espècie  $i$ ,  $a$  el radi.

Per tant podem expressar la constant termodinàmica en funció de la constant de concentracions  $K_c$ :

$$K_T = \frac{\gamma_D^d \gamma_E^e [D]^d [E]^e}{\gamma_A^a \gamma_B^b [A]^a [B]^b} \quad K_T = K_c \frac{\gamma_D^d \gamma_E^e}{\gamma_A^a \gamma_B^b}$$

#### ○ Teories àcids-base:

La teoria d'àcids i bases d'**Arrhenius** data de l'any 1880 i proposa que les propietats AB s'expliquen a partir de la dissociació dels electròlits. Un àcid és aquella substància que pot cedir protons mentre que una base és una substància que pot cedir hidroxils.

!\* No pots cedir  $\text{OH}^-$  si no entens. Segons aquesta teoria  $\text{NH}_3$  no seria una base.

La teoria de **Bronsted-Lowry**, de l'any 1923, suggereix que les propietats àcid-base s'expliquen a partir de les reaccions de transferència de protons: un àcid és una substància que pot cedir protons i una base una substància que pot acceptar protons.

!\* Segons aquesta teoria el F- no seria una base ja que en el seu equilibri AB no accepta cap protó.

La teoria de **Lewis**, també de l'any 1923 diu que les propietats àcid-base s'expliquen a partir de les reaccions de transferència de parells electrònics. Per això també rep el nom de teoria electrònica. Un àcid és una substància que accepta parells electrònics mentre que una base cedeix parells electrònics.

Ens centrarem en l'estudi de la teoria de Bronsted-Lowry. Aquesta té dos enuncis principals:

1) Primer enunciat:  $\text{àcid} \leftrightarrow \text{base} + H^+$ .

Un àcid és una substància que pot cedir protons i una base una substància que pot acceptar-ne. El sistema que representa aquesta equació s'anomena parell o sistema àcid-base conjugat.

Un **protòlit** és una espècie química que participa a l'equilibri amb un protó. Un **amfòlit** és una espècie química amb comportament **amfipròtic**, és a dir, pot actuar com a àcid o com a base en dos sistemes àcid-base conjugat diferents.

2) Segon enunciat:

Els equilibris corresponents a un sistema AB conjugat no poden tenir lloc de manera independent i només es produeixen quan dos sistemes AB es troben presents simultàniament. L'equilibri àcid-base és una reacció en què es produeix la transferència de protons entre dos sistemes AB conjugats.

#### ○ Autoprotòlisi de l'aigua:

L'aigua té caràcter **amfipròtic**, pot comportar-se com un àcid o com una base:  $2 H_2O \leftrightarrow OH^- + H_3O^+$ . Aquest equilibri rep el nom **d'autoprotòlisi de l'aigua**.

$$10^{-14} = K_W^T = \frac{\{H_3O^+\} \{OH^-\}}{\{H_2O\}} \approx K_W = [H_3O^+][OH^-] \approx 10^{-14}$$

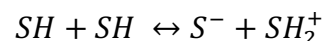
Com que l'aigua és una substància pura podem dir que la seva activitat és igual a 1. En condicions de força iònica baixa podem expressar la constant d'autoprotòlisi de l'aigua com el producte de la concentració dels seus ions.

#### ○ Definició i escala de pH:

pH de les solucions	Solució àcida	$[H_3O^+] > [OH^-]$
	Solució neutre	$[H_3O^+] = [OH^-]$
	Solució bàsica	$[H_3O^+] < [OH^-]$

$pH = -\log(a_{H_3O^+})$  que en condicions de força iònica baixa ( $I=0$ ,  $\gamma_H=1$ ,  $a_{H_3O^+} = [H_3O^+]$ ) podem aproximar-lo a  $pH \approx -\log [H_3O^+]$  i  $pOH \approx -\log [OH^-]$ , a  $pK_W = pH + pOH$

Una reacció àcid-base pot tenir lloc en diferents medis en funció del solvent que s'utilitza. Normalment estudiem les reaccions en medi aquós, on s'utilitza una escala del pH que va del 0 al 14, tot i que poden existir pHs negatius quan la concentració d'àcid i de base és superior a 1M (en aquestes condicions però, la força iònica seria massa gran i l'activitat no és igual a la concentració). Tots els solvents amfipròtics experimenten reaccions d'autoprotòlisi com la de l'aigua. Amb aquests també es pot definir una escala del pH que va des del 0 fins al pK del solvent.



També cal tenir en compte que no només existeix una escala de pH. Itzamailov va introduir una escala del pH absoluta de pH prenent com a referència la de l'aigua.

#### ○ Força dels protòlits en solvents amfipròtics:

$$\text{àcid} + SH \leftrightarrow \text{base} + SH_2^+ \quad K_a = \frac{[\text{base}][SH_2^+]}{[\text{àcid}][SH]} = \frac{[\text{base}][H^+]}{[\text{àcid}]} \frac{[SH_2^+]}{[SH][H^+]} = K_a^i K_b^{SH}$$

La constant d'acidesa és pot expressar com la contribució de dos termes: la tendència del compost a cedir protons i la capacitat del solvent per acceptar-ne. En diferents solvents la mateixa substància es comporta de diferents maneres. L'àcid clorhídric és un àcid més feble en àcid acètic que en aigua i és molt més fort en amoníac. La força iònica d'un compost depèn d'aquest mateix però també del medi on es troba dissolt.

$$K_a = \frac{[\text{base}][H_3O^+]}{[\text{àcid}]} \quad K_b = \frac{[\text{àcid}][OH^-]}{[\text{base}]}$$

Per un valor de  $K_a \gg 1$  direm que l'àcid és fort (HCl, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>...) i per una  $K_a \ll 1$  direm que és feble. El mateix amb les bases,  $K_b \gg 1$  és una base forta (NaOH, KOH) i  $K_b \ll 1$ , feble (NH<sub>3</sub>...)

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

- **Reaccions de neutralització:**

Una **reacció de neutralització** és una reacció química entre un àcid i una base.

$$acid_1 + base_2 \leftrightarrow base_1 + acid_2 \quad K_N = \frac{[base_1][acid_2]}{[acid_1][base_2]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$

Per a que la reacció sigui quantitativa els productes s'han de formar en un mínim del 99.9% respecte de la quantitat inicial dels reactius, dels quals ha de quedar menys del 0.1% ( $K_N > 10^6$ ).

## 2) TRACTAMENT SISTEMÀTIC DE L'EQUILIBRI I DISTRIBUCIÓ D'ESPÈCIES EN FUNCIÓ DEL pH.

- **Balanç de masses:**

Una solució en equilibri està formada per un grup de **components** que poden interaccionar entre ells per tal de donar una sèrie d'**espècies**.

"NaHCO<sub>3</sub>(aq): components: Na<sup>+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, H<sup>+</sup> i espècies possibles: Na<sup>+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>."

El **balanç de masses** o **balanç de matèria** deriva de la conservació de la matèria (que no es crea ni es destrueix):

*La concentració total d'un component introduït en una solució és igual a la suma de les concentracions de totes les espècies en equilibri que contenen aquest component, multiplicades pel seu coeficient. Aquesta concentració s'anomena **concentració analítica (C<sub>A</sub>)**.*

Per l'àcid oxàlic, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, els components serien: H<sup>+</sup> i C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>. La concentració analítica d'oxalat C<sub>ox</sub> estaria formada per la suma de les espècies que el contenen, és a dir, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

$$C_{A(C_2O_4^{2-})} = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4]$$

- **Balanç de càrregues:**

El **balanç de càrregues** es basa en el fet que les solucions han de ser elèctricament neutres: la càrrega total de les espècies positives és igual a la càrrega total de les espècies negatives.

$$\sum_{i=1}^x m_i [M^{m_i+}] = \sum_{j=1}^y n_j [N^{n_j-}]$$

En una solució d'àcid acètic:  $[H^+] = [CH_3COO^-] + [OH^-]$

!\* S'ha de multiplicar per la càrrega de l'ió.

- **Balanç protònic:**

El **balanç protònic** considera que el nombre de mols de H<sup>+</sup> cedits per les espècies que actuen com a àcids ha de ser el mateix que el nombre de mols de H<sup>+</sup> que guanyen les espècies que actuen com a bases. Considerant H<sub>mi</sub>A les espècies que s'han format guanyant protons i B<sup>nj-</sup> les que s'han format cedint-ne:

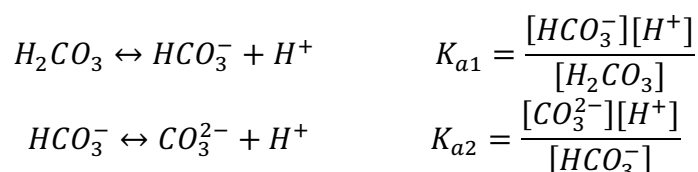
$$[H^+] + \sum_{i=1}^x m_i [H_{m_i}A] = [OH^-] + \sum_{j=1}^y n_j [B^{n_j-}]$$

!\* Al balanç protònic només introduïm les espècies que es formen, productes de les reaccions, i les multipliquem pel nombre de protons guanyats/cedits durant la seva formació.

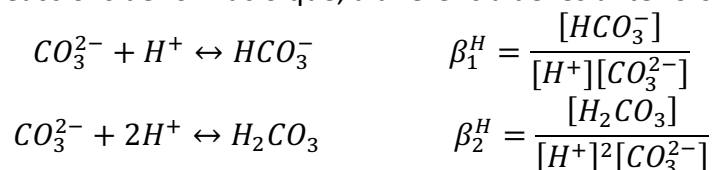
Àcid tipus HA (acètic, àcids carboxílics, etc.)			
$K_a$	$HA \rightleftharpoons A^- + H^+$	balanç protònic	balanç de càrregues
$K_w$	$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$	$[H^+] = [OH^-] + [A^-]$	$[H^+] = [OH^-] + [A^-]$
Àcid tipus HB <sup>+</sup> (amoní, amines protonades, etc: HBCl)			
$K_a$	$HB^+ \rightleftharpoons B + H^+$	balanç protònic	balanç de càrregues
$K_w$	$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$	$[H^+] = [OH^-] + [B]$	$[H^+] + [HB^+] = [OH^-] + [Cl^-]$
Base tipus A <sup>-</sup> (acetat, benzoat, etc: NaA)			
$K_a$	$HA \rightleftharpoons A^- + H^+$	balanç protònic	balanç de càrregues
$K_w$	$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$	$[H^+] + [HA] = [OH^-]$	$[H^+] + [Na^+] = [OH^-] + [A^-]$
Base tipus B (amoníac, piridina, amines,...)			
$K_a$	$HB^+ \rightleftharpoons B + H^+$	balanç protònic	balanç de càrregues
$K_w$	$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$	$[H^+] + [HB^+] = [OH^-]$	$[H^+] + [HB^+] = [OH^-]$

○ **Constants successives i constants globals de formació:**

Les constants d'equilibri dels sistemes àcids-base, la constant d'acidesa i la constant de basicitat, són un tipus de **constants d'equilibri successives**. També s'anomenen constants de dissociació.



També podem descriure els equilibris utilitzant **constants globals de formació ( $\beta$ )** que parteix dels components lliures d'una espècie. En comptes de basar-se en els equilibris de dissociació, com en el cas anterior, es centra en les reaccions de formació que, a diferència de les anteriors, no són successives:



Per equilibris àcids-base, les constants globals reben el nom de **constants globals de protonació ( $\beta_H$ )**. Existeix una relació entre la constant de dissociació i la de protonació és la següent:

$$\begin{aligned}
 K_{a2} &= \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} = \frac{1}{\beta_1^H} \\
 K_{a1} \cdot K_{a2} &= \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} \cdot \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]^2}{[H_2CO_3]} = \frac{1}{\beta_2^H} \\
 \log \beta_1^H &= pK_{a2} & \log \beta_2^H &= pK_{a2} + pK_{a1}
 \end{aligned}$$

Per un àcid amb n protons dissociables i, per tant, n equilibris de dissociació:

$$\log \beta_1^H = pK_{a(n)} \quad \log \beta_2^H = pK_{a(n)} + pK_{a(n-1)} \quad \log \beta_n^H = pK_{a(n)} + pK_{a(n-1)} + \dots + pK_{a(1)} + pK_{a(2)}$$

**!\* Cal tenir en compte que l'última reacció de formació és la primera reacció de dissociació. No ens hem d'equivocar i utilitzar la primera constant de protonació per la mateixa reacció en què utilitzaríem la primera constant de dissociació.**

○ **Distribució d'espècies en funció del pH:**

Si coneixem la concentració de protons d'una solució d'un parell àcid-base conjugat podem determinar la distribució d'espècies del sistema en funció del pH. La distribució d'espècies ( $\alpha_i$ ) és la fracció molar de l'espècie i:

$$A^- + H^+ \leftrightarrow HA \quad \beta_1^H = \frac{[HA]}{[H^+][A^-]} \quad C_A = C_{TOT} = [HA] + [A^-]$$

$$[HA] = \beta_1^H \cdot [H^+][A^-] \quad C_A = [A^-] + [HA] = [A^-] + \beta_1^H \cdot [H^+][A^-] = [A^-](1 + \beta_1^H \cdot [H^+])$$

$$\alpha_{A^-} = \frac{[A^-]}{C_A} = \frac{1}{1 + \beta_1^H \cdot [H^+]}$$

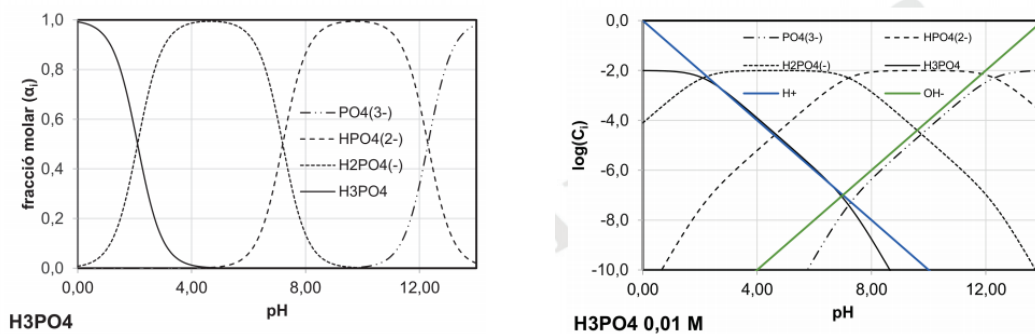
$$[A^-] = \frac{[HA]}{[H^+]\beta_1^H} \quad C_A = [A^-] + [HA] = \frac{[HA]}{[H^+]\beta_1^H} + [HA] = [HA] \left( 1 + \frac{1}{[H^+]\beta_1^H} \right)$$

$$\alpha_{HA} = \frac{[HA]}{C_A} = \frac{[H^+] \cdot \beta_1^H}{1 + \beta_1^H \cdot [H^+]}$$

Com a qualsevol fracció molar el denominador serà igual per totes les espècies i serà el numerador el que varia. Per un sistema àcid base amb n equilibris podem escriure, tenint en compte que, per definició  $\beta_0^H = 1$ : (i j=1 és la substància més bàsica i j=n la més àcida).

$$\alpha_j = \frac{[H^+]^j \cdot \beta_j^H}{\sum_{i=0}^n \beta_i^H \cdot [H^+]^i}$$

Les fraccions molars ( $\alpha_i$ ) només depenen de les constants d'equilibri i del pH del medi, i no de  $C_A$ . Podem representar la distribució d'espècies en funció del pH i el logaritme decimal de la concentració en funció del pH:



Espècie predominant	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
pH	0-2.1	2.1-7.2	7.2-12.3	12.3-14

### 3) Càlcul del pH:

- Identificar i escriure totes les reaccions àcid-base que participen al sistema.
- Escriure el balanç de càrregues i el balanç protònic.
- Substituir totes les concentracions en funció de la concentració de protons o en funció dels balanços de massa.
- Resoldre l'equació resultant que només ha de tenir com a incògnita la concentració de protons.

Sovint, resoldre les equacions és molt complicat i hem de recórrer a aproximacions per tal de solucionar-les. Algunes d'aquestes simplificacions ens porten a les següents expressions per calcular el pH:

Àcid fort o barreja d'àcids forts:  $pH = pC_T$  on  $C_T = C_A + C_B + \dots + C_N$ . El pH és la suma de les concentracions totals.

Àcid fort + Àcid feble:  $pH = pC_A$ . En concentracions dels dos àcids semblants, l'àcid fort és el que determina el pH. Es calcula com si aquest estigués sol.

Àcid feble, polipròtic, o diversos àcids febles:  $pH = \frac{pC_A + pK_{a1}}{2}$ . El protó més fort ( $K_{a1}$ ) fixa el valor del pH.

Amfòlit:  $pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2}$ . La semisuma dels  $pK_a$ 's és una bona aproximació del valor real del pH.

Base feble polipròtica o diverses bases febles:  $pH = \frac{pK_{an} + pK_w - pC_A}{2}$ . El protó més feble ( $pK_{an}$ ) és el que fixa el valor del pH.

Base forta o barreja de bases fortes:  $pH = pK_w - pC_T$  on  $C_T = C_A + C_B + \dots + C_N$ .

#### 4) CAPACITAT REGULADORA:

Una **solució reguladora** o **solució amortidora** del pH és una solució que manté el pH relativament constant en front l'addició de petites quantitats d'un àcid o d'una base, o en ser diluïda. Normalment està formada per concentracions iguals o similars d'un àcid i de la seva base conjugada, tot i que també són solucions amortidores un àcid o una base forta. (Mai podem fer balanç protònic d'una solució amortidora)

Com es preparen les solucions reguladores?

- Barreja d'un àcid i la seva base conjugada.
- Barreja d'un àcid feble i una base forta en excés:  $[HA]=2[OH^-]$  per tal que  $[HA]=[A^-]$
- Barreja d'un àcid fort en excés amb una base feble:  $[B]=2[H^+]$  per tal que  $[B]=[HB^+]$

La **capacitat reguladora** és una mesura de la resistència d'una solució als canvis de pH quan s'afegeix un àcid fort o una base forta. S'expressa així:

$$\beta = \frac{\delta C_B}{\delta pH} = - \frac{\delta C_A}{\delta pH}$$

on  $\delta C_B$  i  $\delta C_A$  són la quantitat de base o àcid fort necessaris per produir un canvi de pH igual a  $\delta pH$ .

La capacitat reguladora d'un sistema monopròtic es pot expressar de la següent manera:

$$\beta = 2.3([H^+] + [OH^-] + C\alpha_0\alpha_1)$$

i per un solució amb més d'un sistema monopròtic:

$$\beta = 2.3([H^+] + [OH^-] + C^n\alpha_0^n\alpha_1^n + C^s\alpha_0^s\alpha_1^s + \dots)$$

La **capacitat neutralitzadora** mesura la quantitat d'àcid fort [CNA] o de base forta [CNB] que cal afegir a una solució per tal de neutralitzar les bases o els àcids presents en aquesta. Es tracta d'una variable extensiva que depèn de la quantitat de solució de què disposem.

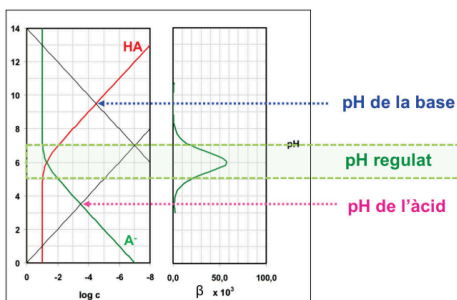
$$[CNB] = \int_{pH_0}^{pH_f} \beta \delta pH = C_B \quad [CNA] = - \int_{pH_0}^{pH_f} \beta \delta pH = C_A$$

La capacitat neutralitzadora de bases/àcids es pot determinar a partir de la concentració d'àcids/bases presents:

$$\begin{aligned} [CNB] &= [HA] + [H^+] - [OH^-] = C_A \cdot \alpha_{HA} + [H^+] - [OH^-] \approx C_A \cdot \alpha_{HA} \\ [CNA] &= [A^-] + [H^+] - [OH^-] = C_A \cdot \alpha_A + [H^+] - [OH^-] \approx C_A \cdot \alpha_A \end{aligned}$$

El pH d'una solució reguladora es pot expressar a partir de l'equació de **Henderson-Hasselbach**:

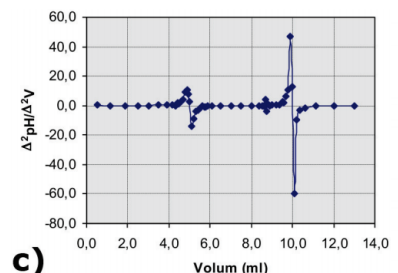
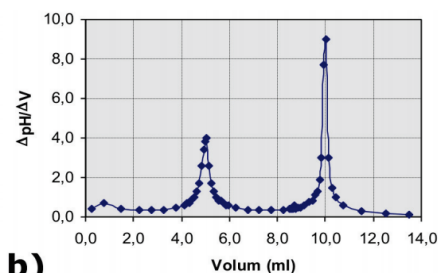
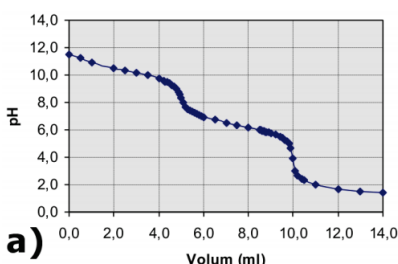
$$pH = pK_a + \log \frac{[BASE]}{[ÀCID]}$$



Aquest gràfic representa, a l'esquerra, el pH en funció del logaritme decimal de la concentració i, a la dreta, en funció de la capacitat reguladora de la substància.

#### 5) CORBES DE NEUTRALITZACIÓ:

Les **corbes de valoració** representen els valors de pH en funció del volum de reactiu valorant afegit en una valoració/titulació en la qual té lloc una reacció de neutralització. Són útils per determinar el punt final i d'equivalència de la valoració, així com els  $pK_a$  de les substàncies que hi participen...



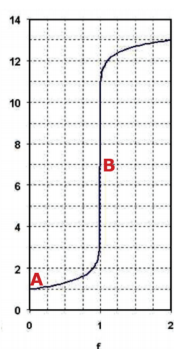
En aquests 3 gràfics es representa una valoració de carbonat de sodi amb àcid clorhídric: la primera és una corba de neutralització, la segona és la variació del pH entre la variació del volum en funció del volum total (aproximació primera derivada de la funció) i tercera el quadrat de la variació del pH entre el quadrat de la variació del volum en funció del volum total (aproximació segona derivada de la funció).

La **fracció equivalent** o **fracció valorada** ens permet fixar l'avanç de la reacció de neutralització. Representa la relació entre la quantitat de valorant afegit i la quantitat d'anàliti present.

$$f = C_A/C = C_B/C$$

$f = 0.0$	$f = 0.5$	$f = 1.0$	$f = 2.0$
no s'ha iniciat la neutralització	s'ha neutralitzat la meitat d'un protó	s'ha neutralitzat un protó	s'han neutralitzat 2 protons = 2 mols valorant/1 mol anàliti

### Corbes de neutralització: pH en funció de la fracció equivalent



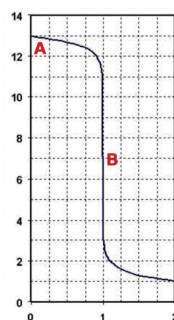
Solució d'HCl [0.1M] valorada amb NaOH de concentració desconeguda.

$f = 0$  (punt A),  $pH = pC_A$

$0 < f < 1$ ,  $pH = pC_A - \log(1-f)$

$f = 1$  (punt B, eq),  $pH = 7$

$f > 1$ , excés de valorant,  $pH = pK_w + \log(f-1)$



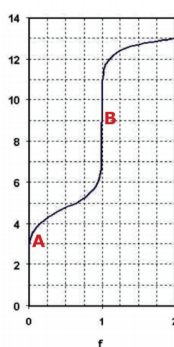
Solució de NaOH [0.1M] valorada amb HCl de concentració desconeguda.

$f = 0$  (punt A),  $pH = pK_w - pC_B$

$0 < f < 1$ ,  $pH = pK_w - pC_B + \log(1-f)$

$f = 1$  (punt B, eq),  $pH = 7$

$f > 1$ , excés de valorant,  $pH = pC_B - \log(f-1)$



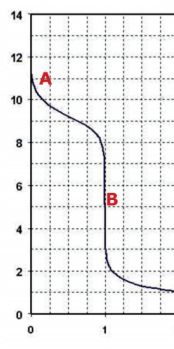
Solució d'HA [0.1M] valorada amb NaOH de concentració desconeguda.

$f = 0$  (punt A),  $pH = (pC_A + pK_a)/2$

$0 < f < 1$ ,  $pH = pK_a + \log(f/(1-f))$

$f = 1$  (punt B, eq),  $pH = (pK_a + pK_w - pC_A)/2$

$f > 1$ , excés de valorant,  $pH = pK_w - pC_A + \log(f-1)$



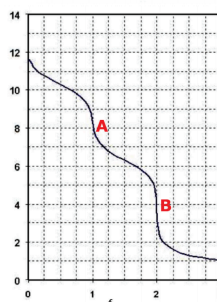
Solució d'NH<sub>3</sub> [0.1M] valorada amb HCl de concentració desconeguda.

$f = 0$  (punt A),  $pH = (pK_w + pK_a - pC_B)/2$

$0 < f < 1$ ,  $pH = pK_a + \log((1-f)/f)$

$f = 1$  (punt B, eq),  $pH = (pK_a + pC_B)/2$

$f > 1$ , excés de valorant,  $pH = pC_B - \log(f-1)$



Solució Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [0.1M] valorada amb HCl de concentració desconeguda.

$f = 0$ , pH base feble A<sup>2-</sup>

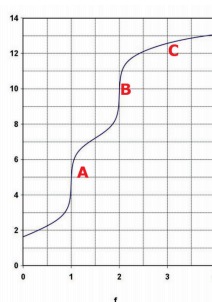
$0 < f < 1$ , solucions reguladores HA<sup>-</sup>/A<sup>2-</sup>

$f = 1$  (punt A, eq), pH amfòlit HA<sup>-</sup>

$1 < f < 2$ , solucions reguladores H<sub>2</sub>A/HA<sup>-</sup>

$f = 2$  (punt B, eq), pH àcid feble H<sub>2</sub>A

$f > 2$ , excés de valorant, pH mescla d'un àcid fort i H<sub>2</sub>A



Solució H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [0.1M] valorada amb NaOH de concentració desconeguda.

$f = 0$ , pH àcid feble H<sub>3</sub>A

$0 < f < 1$ , solucions reguladores H<sub>3</sub>A/H<sub>2</sub>A<sup>-</sup>

$f = 1$  (punt A, eq), pH amfòlit H<sub>2</sub>A<sup>-</sup>

$1 < f < 2$ , solucions reguladores H<sub>2</sub>A/HA<sup>2-</sup>

$f = 2$  (punt B, eq), pH amfòlit HA<sup>2-</sup>

$2 < f < 3$ , solucions reguladores HA<sup>2-</sup>/A<sup>3-</sup>

$f = 3$  (punt C, eq), pH base feble A<sup>3-</sup>

$f > 3$ , excés de valorant, pH mescla de base forta i A<sup>3-</sup>.

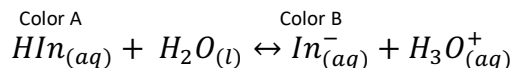
	$0 < f < 1$	$1 < f < 2$	$2 < f < 3$
1) HCl + NaOH	$pH = pC_A - \log(1-f)$	$pH = pK_w - pC_A + \log(f-1)$	
2) NaOH + HCl	$pH = pK_w - pC_B + \log(1-f)$	$pH = pC_B - \log(f-1)$	
3) HA + NaOH	$pH = pK_a + \log(f/(1-f))$	$pH = pK_w - pC_A + \log(f-1)$	
4) NH <sub>3</sub> + HCl	$pH = pK_a + \log((1-f)/f)$	$pH = pC_B - \log(f-1)$	
5) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + HCl	$pH = pK_{a2} + \log((1-f)/f)$	$pH = pK_{a1} + \log(2-f/(f-1))$	-
6) H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + NaOH		$pH = pK_{a2} + \log(f-1/(2-f))$	$pH = pK_{a3} + \log(f-2/(3-f))$



La **regió d'equivalència** és l'interval de pH comprés entre els valors de la fracció equivalent de  $f = 0.999$  i  $f = 1.001$ .

## 6) INDICADORS ÀCID-BASE:

Un **indicador àcid-base** és una substància que ens permet fer una mesura aproximada del pH d'un medi a causa d'un canvi en la coloració en l'indicador. Un indicador és un àcid o base feble en el qual els parells conjugats tenen diferents colors i, per tant, en arribar a un pH determinat, quan la concentració d'una de les espècies és major, el color de la solució canvia.



Quan s'afegeix una quantitat petita d'un indicador a una solució àcida, l'equilibri es desplaça cap a l'esquerra a causa de l'efecte de l'ió comú ( $H_3O^+$ ) i, per tant, predomina la forma àcida ( $HIn$ ).

Quan s'afegeix l'indicador a una solució bàsica, els ions  $OH^-$  reaccionen amb els  $H_3O^+$  i l'equilibri es desplaça cap a la dreta, ja que la concentració d'aigua augmenta. Per tant, predomina la forma bàsica ( $In^-$ ) i el color que aquesta determina.

INDICADOR	COLORS Àcid / Base	ΔpH transició
Timolftaleïna	Incolor / Blau	9.3-10.5
Fenolftaleïna	Incolor / Rosa	8.0-9.8
Porpra de cresol	Groc/ Porpra	7.3-8.9
Blau de bromotimol	Groc / Blau	6.0-7.6
Vermell de metil	Vermell / Groc	4.4-6.2
Ataronjat de metil	Vermell / Groc	3.1-4.4
Blau de timol	Vermell / Groc	1.2-2.8
Vermell cresol	Vermell / Groc	0.2-1.8

- Si  $[HIn] \geq 10[In^-]$ , predominarà el color B = si el pH de la solució és igual o més gran que  $pK_{Hin} + 1$ .
- Si  $[In^-] \geq 10[HIn]$ , predominarà el color A = si el pH de la solució és igual o menor que  $pK_{Hin} - 1$ .

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