

8.2 Equilibris de transferència de protons

8.2.1. Introducció

8.2.2. Concepte d'àcid i de base: teoria d'Arrhenius i teoria de Brønsted-Lowry

8.2.3. Teoria de Lewis

8.2.4. Força d'àcids i de bases. Escala de pKa

8.2.5. Àcids polipròtics

8.2.6. Autoionització de l'aigua **No es farà a classe**

8.2.7. Concepte de pH. Escala de pH **No es farà a classe**

8.2.8. Relació entre Ka i Kb

8.2.9. Àcids i bases febles. Grau de dissociació (o ionització) **No és farà a classe**

8.2 Equilibris de transferència de protons

• 8.2.2. Concepte d'àcid i base

XVIII A. Lavoissier (O) XIX Davy (HCl, H)

Teoria d'Arrhenius (1887)



Svante August Arrhenius
(1859-1927)

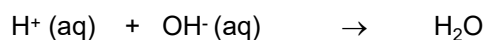
ÀCID: Substància que, en solució aquosa, allibera H^+



BASE: Substància que, en solució aquosa, allibera OH^-



Neutralització: Reacció entre el protó i l'ió hidroxil (anió hidròxid) per donar aigua:



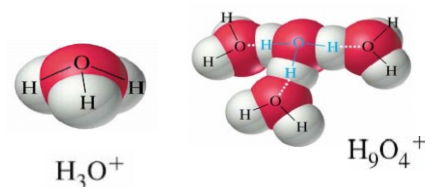
8.2 Equilibris de transferència de protons

- 8.2.2. Concepte d'àcid i base

Teoria d'Arrhenius (1887)

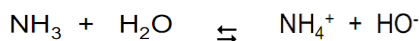
Limitacions:

- * El H^+ no existeix lliure en solució



Svante August Arrhenius
(1859-1927)

- * Substàncies amb propietats bàsiques que no contenen ions hidroxil (p.ex.: Na_2CO_3)



- * Es limita a solucions aquoses p.ex.: NH_3 líquid

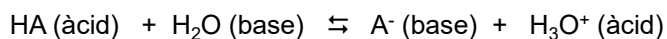
8.2 Equilibris de transferència de protons

- 8.2.2. Concepte d'àcid i base

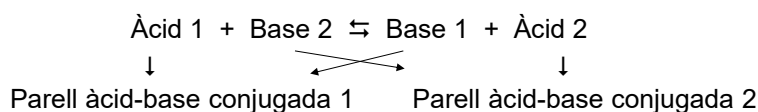
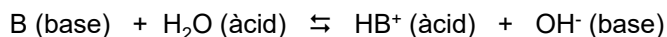
Teoria de Brønsted-Lowry (1923)



ÀCID: Substància que en solució cedeix H^+



BASE: Substància que en solució accepta H^+



8.2 Equilibris de transferència de protons

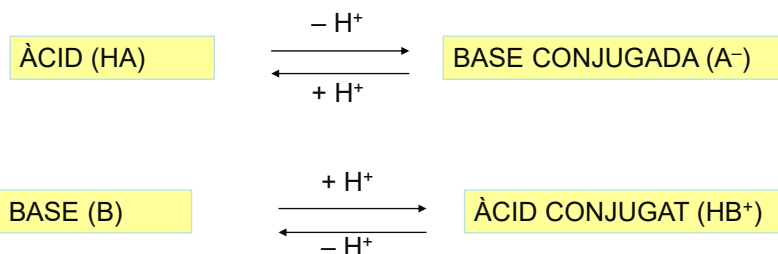
• 8.2.2. Concepte d'àcid i base

Teoria de Brønsted-Lowry (1923)



Sempre que una substància es comporta com a àcid (cedeix H^+) hi ha una altra que es comporta com a base (accepta H^+).

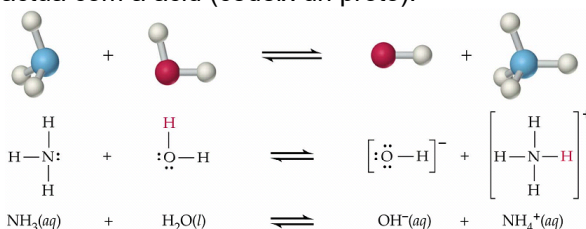
Quan un àcid perd H^+ es converteix en la seva "**base conjugada**" i quan una base accepta H^+ es converteix en el seu "**àcid conjugat**".



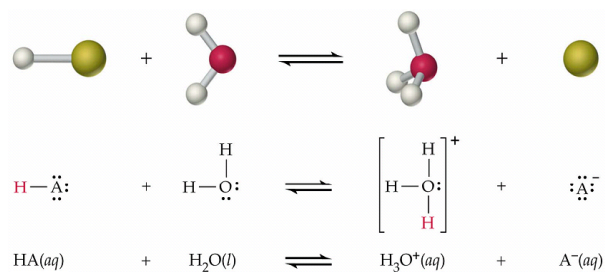
8.2 Equilibris de transferència de protons

• 8.2.2. Concepte d'àcid i base

L'aigua actua com a àcid (cedeix un protó):



L'aigua actua com a base (accepta un protó):



8.2 Equilibris de transferència de protons

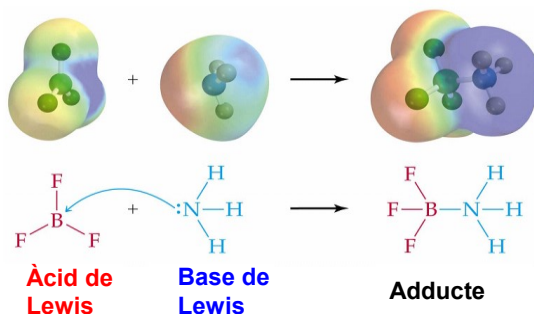
• 8.2.3. Teoria de Lewis

Teoria de Lewis (1923)

ÀCID: Substància que conté al menys un àtom capaç d'acceptar un parell d'electrons i formar un enllaç covalent coordinat.



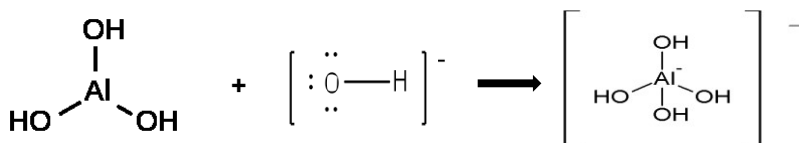
BASE: Substància que conte al menys un àtom capaç d'aportar un parell d'electrons per a formar un enllaç covalent coordinat.



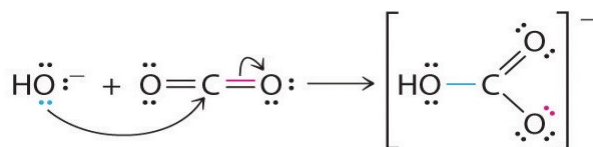
Àcid Base

Àcids de Lewis:

1. Ions o compostos amb àtoms deficitaris en electrons (no compleixen la regla de l'octet). ex. Al^{3+} , H^+ , BF_3 , ZnCl_2
2. Ions o compostos amb àtoms que poden expandir l'octet (tenen orbitals d lliures). Ex. PCl_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$



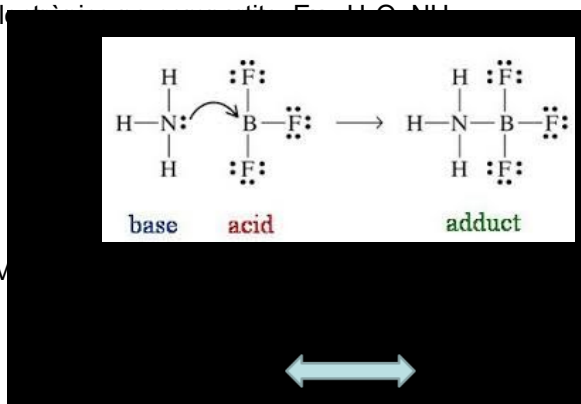
3. Compostos amb dobles enllaços entre àtoms amb electronegativitats diferents. Ex. $\text{O}=\text{C}=\text{O}$



Àcid Base

Bases de Lewis:

1. Anions amb parells electrònics no compartits.
Ex. F^- , OH^- , CN^-
2. Molècules neutres amb àtoms que disposen de parells
electrònics no compartits. Ex. F_2 , H_2O , NH_3



3. Molècules amb àtoms amb parells electrònics no compartits. Ex. CO , C_2H_4 , C_2H_2

8.2 Equilibris de transferència de protons

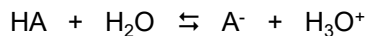
Exercici 8.10. Digueu quines de les següents afirmacions són certes. Justifiqueu la vostra resposta:

- a) Totes les bases de Lewis són també bases de Brønsted-Lowry
- b) Segons la definició de Lewis, una base és un donador de parells electrònics
- c) Tots els àcids de Lewis contenen hidrògens
- d) Segons la teoria de Brønsted-Lowry l'aigua és pot comportar com a àcid i com a base
- e) La reacció entre el trifluorur de bor (BF_3) i l'amoníac (NH_3) es pot classificar com una reacció àcid-base segons la teoria de Brønsted-Lowry.
- f) La parella HBF_4 , BF_4^- es pot considerar una parella àcid – base conjugada.

8.2 Equilibris de transferència de protons

- 8.2.4. Força d'àcids i bases. Escala de pKa

Fortalesa d'un àcid: major o menor tendència a cedir protons



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

K_a = Constant d'acidesa o de dissociació àcida o d'ionització de l'àcid

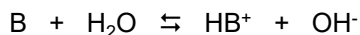
Major fortaleza d'un àcid  **K_a més gran ($\text{p}K_a$ més petit)**

Cas extrem → àcid fort  **$K_a \rightarrow \infty$**

8.2 Equilibris de transferència de protons

- 8.2.4. Força d'àcids i bases. Escala de pKa

Fortalesa d'una base: major o menor tendència a acceptar protons



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





K_b = Constant de basicitat o de dissociació bàsica o d'ionització de la base

Major fortaleza d'una base  **K_b més gran ($\text{p}K_b$ més petit)**

Cas extrem → base forta  **$K_b \rightarrow \infty$**

8.2 Equilibris de transferència de protons

• 8.2.4. Força d'àcids i bases. Escala de pKa

	Acid, HA		Base, A ⁻		
Ácido más fuerte 	HClO ₄ HCl H ₂ SO ₄ HNO ₃	} Ácidos fuertes. 100 % disociados en solución acuosa.	ClO ₄ ⁻ Cl ⁻ HSO ₄ ⁻ NO ₃ ⁻	} Bases muy débiles. Tendencia despreciable a ser protonadas en solución acuosa.	
	H ₃ O ⁺ HSO ₄ ⁻ H ₃ PO ₄ HNO ₂ HF CH ₃ CO ₂ H H ₂ CO ₃ H ₂ S NH ₄ ⁺ HCN HCO ₃ ⁻		H ₂ O SO ₄ ²⁻ H ₂ PO ₄ ⁻ NO ₂ ⁻ F ⁻ CH ₃ CO ₂ ⁻ HCO ₃ ⁻ HS ⁻ NH ₃ CN ⁻ CO ₃ ²⁻		
Ácido más débil 	H ₂ O NH ₃ OH ⁻ H ₂	} Ácidos muy débiles. Tendencia a disociarse despreciable.	NH ₂ ⁻ O ²⁻ H ⁻	} Bases fuertes. 100 % protonadas en solución acuosa.	
				Base más débil 	
				Base más fuerte 	

Ácido	Base Conjugada	K _a (25 °C)
HClO ₄	ClO ₄ ⁻	Muy grande
HI, HBr, HCl	I ⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻	Muy grande
H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	Muy grande
HNO ₃	NO ₃ ⁻	Muy grande
H ₃ O ⁺	H ₂ O	55'55
HIO ₃	IO ₃ ⁻	1'7 · 10 ⁻¹
H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	1'5 · 10 ⁻²
HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	1'3 · 10 ⁻²
HClO ₂	ClO ₂ ⁻	1'0 · 10 ⁻²
H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	7'6 · 10 ⁻³
HNO ₂	NO ₂ ⁻	4'3 · 10 ⁻⁴
HF	F ⁻	3'5 · 10 ⁻⁴
HCOOH	HCOO ⁻	1'8 · 10 ⁻⁴
C ₆ H ₅ COOH	C ₆ H ₅ COO ⁻	6'5 · 10 ⁻⁵
CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	1'8 · 10 ⁻⁵
H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	4'3 · 10 ⁻⁷
HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	1'0 · 10 ⁻⁷
H ₂ S	HS ⁻	9'1 · 10 ⁻⁸
H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	6'2 · 10 ⁻⁸
HClO	ClO ⁻	3'0 · 10 ⁻⁸
HBrO	BrO ⁻	2'0 · 10 ⁻⁹
NH ₄ ⁺	NH ₃	5'6 · 10 ⁻¹⁰
HCN	CN ⁻	4'9 · 10 ⁻¹⁰
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	5'6 · 10 ⁻¹¹
HIO	IO ⁻	2'3 · 10 ⁻¹¹
HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	2'2 · 10 ⁻¹³
HS ⁻	S ²⁻	1'1 · 10 ⁻¹³
H ₂ O	OH ⁻	1'8 · 10 ⁻¹⁶

Efecte anivellador de l'aigua

pKa = -1,74

Escala de pKa en aigua

pKa = 15,74

8.2 Equilibris de transferència de protons

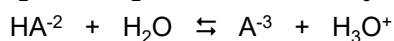
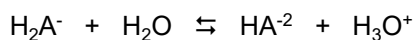
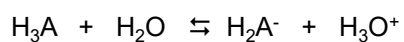
- 8.2.4. Força d'àcids i bases. Escala de pKa

Exercici 8.11. Ordeneu de més a menys fort els àcids següents:

Àcid	pK _a
HClO	7,53
C ₂ H ₅ COOH	4,87
HF	3,2

8.2 Equilibris de transferència de protons

- 8.2.5. Àcids polipròtics

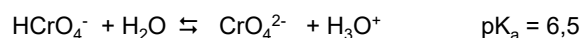
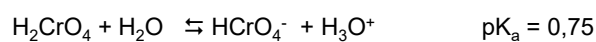


Àcid	Equilibri d'ionització	pKa
Sulfhídric	$\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	7,00
	$\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	19,0
Carbònic	$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$	6,36
	$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	10,33
Fosfòric	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$	2,15
	$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	7,20
	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+$	12,38
Sulfurós	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$	1,89
	$\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	7,21
Sulfúric	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$	<<0
	$\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	1,96

8.2 Equilibris de transferència de protons

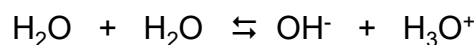
• 8.2.5. Àcids polipròtics

Exercici 8.12. Els dos pK_a de l'àcid cròmic tenen un valor de 6,5 i 0,75 respectivament. Escriviu els dos equilibris de transferència de protons de l'àcid cròmic i associeu-los al pK_a corresponent.



8.2 Equilibris de transferència de protons

• 8.2.6. Autoionització de l'aigua



Variación de K_w con la temperatura

$$0\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow K_w = 1'13 \cdot 10^{-15}$$

$$10\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow K_w = 2'92 \cdot 10^{-15}$$

$$25\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow K_w = 1'00 \cdot 10^{-14}$$

$$45\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow K_w = 4'02 \cdot 10^{-14}$$

$$60\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow K_w = 9'61 \cdot 10^{-14}$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$



A 25 °C

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$



$$K_w = 1,0 \cdot 10^{-7} \times 1,0 \cdot 10^{-7} = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

$$\text{Al cós humà (37 }^{\circ}\text{C) : } [H_3O^+] = [OH^-] = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

8.2 Equilibris de transferència de protons

• 8.2.6. Autoionització de l'aigua

Exercici 8.13. Determineu la concentració d'ions hidròxid d'una solució aquosa que té una concentració d'ions hidroni de 10^{-4} M.

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

$$K_w = [\text{OH}^-] \times 1,0 \cdot 10^{-4} = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-10} \text{ M}$$

8.2 Equilibris de transferència de protons

• 8.2.7. Concepte de pH. Escala de pH

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

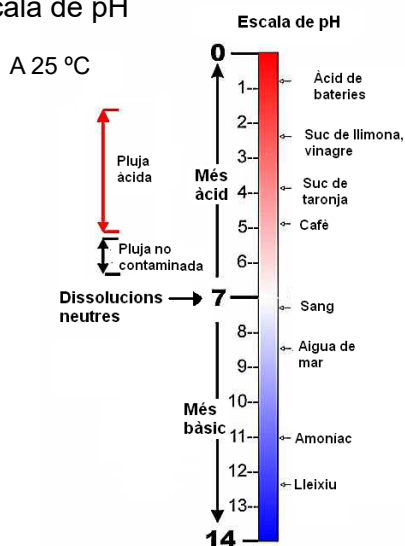
$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

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

$$K_w = 1,0 \cdot 10^{-7} \times 1,0 \cdot 10^{-7} = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

$$-\log K_w = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] - \log [\text{OH}^-] = 14$$

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



8.2 Equilibris de transferència de protons

- 8.2.7. Concepte de pH. Escala de pH a 25 °C

	$[H^+]$	pH	$[OH^-]$	pOH
bàsica	10^{-10}	10	10^{-4}	4
neutra	10^{-7}	7	10^{-7}	7
àcida	10^{-4}	4	10^{-10}	10

8.2 Equilibris de transferència de protons

- 8.2.7. Concepte de pH. Escala de pH

Exercici 8.14. Determineu el pH d'una solució que té una $[H_3O^+] = 2,1 \cdot 10^{-4}$ M.

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(2,1 \cdot 10^{-4}) = 3,68$$

Exercici 8.15. Determineu el pH d'una solució que té una $[OH^-] = 4,10^{-4}$ M.

a)

$$K_w = [H_3O^+] \times 4,0 \cdot 10^{-4} = 1,0 \cdot 10^{-14} \Rightarrow [H_3O^+] = 2,5 \cdot 10^{-11}$$

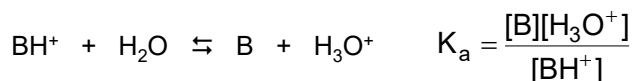
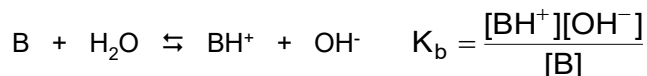
$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(2,5 \cdot 10^{-11}) = 10,60$$

b)

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log(4,0 \cdot 10^{-4}) = 3,40 ; \quad pH + pOH = 14 ; \quad pH = 14 - pOH = 10,60$$

8.2 Equilibris de transferència de protons

• 8.2.8. Relació entre K_a i K_b



$$K_a K_b = \frac{[B][H_3O^+][OH^-][BH^+]}{[BH^+][B]} = [H_3O^+][OH^-]$$

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w = 1,0 \cdot 10^{-14} \quad \text{a } 25^\circ \text{C}$$

$$K_a K_b = K_w$$

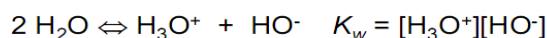
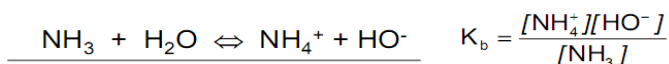
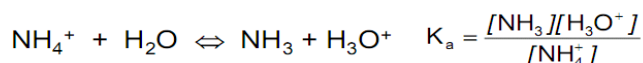


$$pK_a + pK_b = pK_w = 14$$

8.2 Equilibris de transferència de protons

• 8.2.8. Relació entre K_a i K_b

Exercici 8.16. Determineu la constant de basicitat de l'amoniàc si sabem que la constant d'acidesa de l'ió amoni (NH_4^+) és $K_a = 5,7 \cdot 10^{-10}$.



$$K_w = K_a K_b$$

$$pK_a = -\log(5,7 \cdot 10^{-10}) = 9,24$$

$$pK_b = 14 - 9,24 = 4,76$$

$$K_b = 10^{-4,76} = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

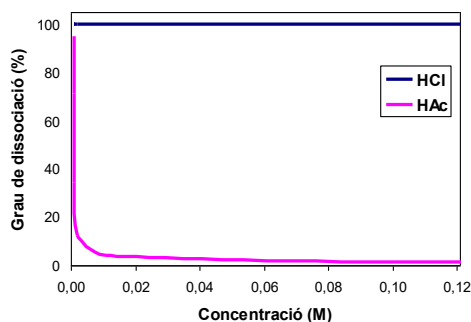
8.2 Equilibris de transferència de protons

• 8.2.9. Àcids i bases febles. Grau de dissociació

	$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$
Concentracions inicials:	$C_0 \quad 0 \quad 0$
Quantitats que es desplacen:	$-C_0\alpha \quad + C_0\alpha \quad + C_0\alpha$
Concentracions a l'equilibri:	$C_0 - C_0\alpha \quad + C_0\alpha \quad + C_0\alpha$

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

$$K_a = \frac{C_0\alpha \cdot C_0\alpha}{C_0(1-\alpha)} = C_0 \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}$$



8.2 Equilibris de transferència de protons

• 8.2.9. Àcids i bases febles. Grau de dissociació

Exercici 8.17. Determineu el grau de dissociació de l'àcid fòrmic ($pK_a = 3,74$) en una solució 0,1 M i en una 10^{-4} M. Compara el pH d'aquestes dues solucions.



$$K_a = \frac{C_0\alpha \cdot C_0\alpha}{C_0(1-\alpha)} = C_0 \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} = 1,82 \cdot 10^{-4}$$

C_0	α	C_{eq}	pH
0,1	0,042	0,0042	2,38
0,0001	0,714	0,0000714	4,15

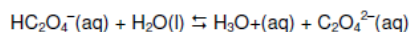
8.2 Equilibris de transferència de protons

Exercici 1. Setena prova. Curs 2009-2010.

- 1) Contesta a les qüestions de tipus test encerclant la resposta que creguis convenient. Les condicions són les que segueixen:

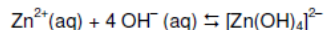
- Cada pregunta mal contestada en resta 1/3 del seu valor.
- La puntuació total d'aquesta pregunta no pot ser negativa.
- El corrector es reserva el dret d'interpretacions si una pregunta està marcada de manera ambigua.

- En la següent reacció, quina de les espècies llistades a continuació actua com a base de Brønsted-Lowry?



- a) HC_2O_4^- **b) H_2O** c) H_3O^+ d) Cap de les anteriors

- En la següent reacció, quina de les espècies llistades a continuació actua com a àcid de Lewis?

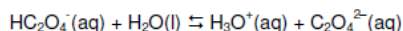


- a) Zn^{2+}** b) OH^- c) $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ d) Cap de les anteriors

8.2 Equilibris de transferència de protons

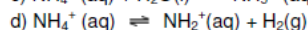
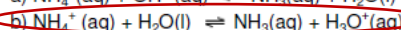
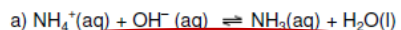
Exercici 1. Setena prova. Curs 2009-2010.

- Per a la següent reacció, quina de les parelles següents és un parell àcid-base conjugada?



- a) $\text{HC}_2\text{O}_4^- / \text{H}_2\text{O}$ c) $\text{H}_2\text{O} / \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
 b) HC_2O_4^- and H_3O^+ **d) $\text{HC}_2\text{O}_4^- / \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$**

- Quina de les següents reaccions correspon a la hidròlisi del catió amoni en solució aquosa?



8.2 Equilibris de transferència de protons

Exercici 1. Setena prova. Curs 2009-2010.

- La magnitud de la constant d'autoionització de l'aigua ($K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$) indica que:
 - a) l'aigua s'autoionitza molt lentament
 - b) l'aigua s'autoionitza molt ràpidament
 - ☒ c) l'aigua s'autoionitza només en una molt petita proporció
 - d) l'aigua s'autoionitza de forma gairebé completa

- Perquè és necessari considerar les propietats àcid-base de l'aigua quan es determina el pH en solucions molt diluïdes d'àcids forts?
 - a) La constant de dissociació de l'aigua és més gran en solucions diluïdes que en concentrades.
 - b) Els àcids no es dissocien completament en solucions diluïdes
 - ☒ c) La quantitat d'ió hidròni produït per la dissociació de l'aigua és significant comparada amb la produïda per l'àcid
 - d) La base conjugada de l'àcid fort reacciona amb el ió hidròxid produït en la dissociació de l'aigua.