

BLOC 8. EQUILIBRIS EN SOLUCIÓ

Organització del BLOC 8

8.1 INTRODUCCIÓ.SOLUCIONS.....	5
8.1.1. Introducció a la química de les solucions aquoses	5
8.1.2. Solut i dissolvent	6
8.1.2.1. Fonaments de la solubilitat	6
8.1.2.2. Fonaments termodinàmics de la solubilitat	9
8.1.3. Propietats de les solucions	10
8.1.3.1. Concentració. Formes d'expressió de la concentració.....	10
8.1.3.2. Conversions entre unitats de concentració	13
8.1.3.3. Propietats constitutives/additives/col·ligatives	13
8.1.4. L'aigua com a dissolvent.....	14
8.1.5. Electròlits i no-electròlits	16
8.1.6. Osmosi.....	19
Apèndix I	22
Què cal saber?	22
Què cal saber fer?	22
Lectures recomanades	23
8.2 EQUILIBRIS DE TRANSFERÈNCIA DE PROTONS. CONCEPTE D'ÀCID I DE BASE. CONSTANT D'ACIDES.A. CONCEPTE DE pH.....	25
8.2.1. Introducció	25
8.2.2. Concepte d'àcid i de base: teoria d'Arrhenius i teoria de Brønsted-Lowry	25
8.2.3. Teoria de Lewis.....	28
8.2.4. Força d'àcids i de bases. Escala de pK_a	29
8.2.5. Àcids polipròtics	31
8.2.6. Autoionització de l'aigua	32
8.2.7. Concepte de pH. Escala de pH.....	32
8.2.8. Relació entre K_a i K_b	34
8.2.9. Àcids i bases febles. Grau de dissociació (o ionització).....	35
Apèndix II	37
Què cal saber?	37
Què cal saber fer?	37
Paraules clau	37
Lectures recomanades	38
8.3 EQUILIBRIS DE TRANSFERÈNCIA DE PROTONS. CÀLCUL DEL pH	39
8.3.1. Càlcul del pH de solucions d'àcids i bases forts	39
8.3.2. Càlcul del pH de solucions d'àcids i bases febles	42
8.3.3. Càlcul del pH de dissolucions d'àcids polipròtics i amfòlits	46
8.3.4. Dissociació de les sals. Càlcul del pH de solucions de sals. Hidròlisi ..	50
8.3.5. Solucions reguladores del pH	53
8.3.6. Introducció a les valoracions àcid-base. Corbes de valoració.....	57
8.3.7. Indicadors. Interval de viratge i elecció de l'indicador	67
Apèndix III	70

Què cal saber?	70
Què cal saber fer?	70
Paraules clau	71
Lectures recomanades	71
8.4 COMPLEXACIÓ I SOLUBILITAT	72
8.4.1. Equilibris de complexació – estabilitat dels complexos	72
8.4.1.1. Formació de complexos. Constants d'estabilitat i de formació	72
8.4.1.2. Càlcul de les concentracions de les espècies involucrades.....	74
8.4.2. Solubilitat i producte de solubilitat.....	74
8.4.2.1. Producte de solubilitat K_{ps} del solut	74
8.4.2.2. Predicció de la precipitació	75
8.4.2.3. Concepte de solubilitat.....	76
8.4.2.4. Relació entre la solubilitat i el producte de solubilitat.....	76
8.4.2.5. Factors que afecten la solubilitat.....	78
Apèndix IV.....	82
Què cal saber?	82
Què cal saber fer?	82
Lectures recomanades	82
8.5 EQUILIBRIS DE TRANSFERÈNCIA D'ELECTRONS.....	85
8.5.1. Concepte d'oxidació-reducció	85
8.5.2. Nombre d'oxidació	86
8.5.3. Igualació de reaccions redox: mètode de l'ió-electró	87
8.5.4. Piles electroquímiques: components i notació de les piles	88
8.5.5. FEM d'una pila. Potencials estàndard de reducció	89
8.5.6. Relació entre ε^0 , ΔG^0 i K	92
8.5.7. Condicions no estàndard. Equació de Nernst	93
8.5.8. Electròlisi.....	94
Apèndix V.....	97
Què cal saber?	97
Què cal saber fer?	97
Paraules clau	97
Lectures recomanades	98

8.1 INTRODUCCIÓ. SOLUCIONS

8.1.1. Introducció a la química de les solucions aquoses

Abans de començar l'estudi de les dissolucions és necessari considerar el vocabulari específic que s'utilitza en l'àmbit químic per descriure el procés de dissolució i les solucions. Molts termes relatius a les solucions són familiars ja que s'utilitzen en el llenguatge de cada dia, però la seva pròpia familiaritat pot arribar a ser un problema. En l'ús diari, una paraula pot tenir de vegades molts significats, però en el seu ús científic, cada terme té un significat precís. Segons el Gran Diccionari de la Llengua Catalana, una dissolució en la seva accepció química és el **procés pel qual una substància (el *solut*) es dispersa en una altra substància (el *dissolvent*) i dóna un sistema homogeni anomenat *solució*.**

Així, una solució és una mescla homogènia¹ d'un dissolvent, la substància present en excés i un o més soluts, les substàncies presents en quantitats més petites i que es diu que es troben dissoltes en un dissolvent.

Les solucions existeixen en qualsevol dels tres estats físics: gas, líquid o sòlid. L'aire, la solució gasosa més habitual, és una mescla de nitrogen, oxigen i quantitats menors d'altres gasos. Molts aliatges metàl·lics són solucions sòlides, a tall d'exemple la part platejada de les monedes d'1 i 2 euros és una solució sòlida amb una composició d'un 25% de níquel i un 75% de coure. Tanmateix, les solucions més conegudes són les líquides, especialment les que tenen l'aigua com a dissolvent, les quals anomenem solucions aquoses.

Per quines raons és important l'estudi de les solucions? D'una banda, les reaccions químiques poden tenir lloc en qualsevol dels tres estats de la matèria: sòlid, líquid o gas. Però quan les substàncies es troben en solució, la seva capacitat per reaccionar es potencia respecte a quan es troben en qualsevol altre estat.

D'altra banda, pràcticament tots els processos biològics dels éssers vius tenen lloc en solucions aquoses. Els fluids que transporten els nutrients fins a les cèl·lules dels animals i les plantes estan formats gairebé en la seva totalitat per aigua en la qual es troben dissoltes substàncies de la més diversa naturalesa.

Exercici 8.1. Completeu les frases següents amb el terme adient (dissolució / solució):

- Cal preparar una de clorur sòdic
- La d'àcid clorhídric en aigua és un procés exotèrmic

¹ Una mescla homogènia és una mescla uniforme de dues o més substàncies. Les propietats d'una mescla homogènia són les mateixes en tota la mescla.

8.1.2. Solut i dissolvent

8.1.2.1. Fonaments de la solubilitat

La mesura en què un solut es dissol en un dissolvent determinat, depèn de diversos factors. Els més importants són els següents:

- La naturalesa de les partícules del dissolvent i del solut i les interaccions entre elles
- La temperatura a la qual es prepara la dissolució
- La pressió d'un solut gasós (ve determinat per la llei de Henry que ja vam veure en el bloc 7)

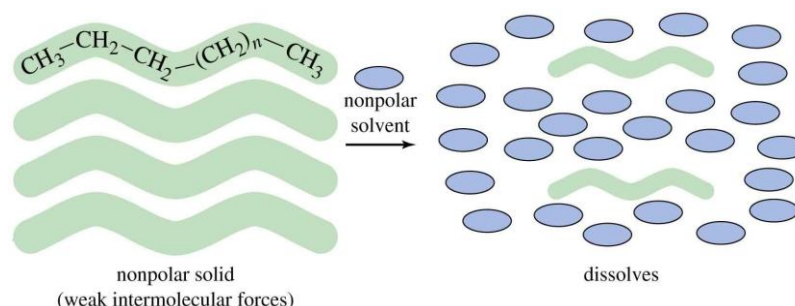
Vegem els dos primers factors de forma més detallada:

Interaccions solut-dissolvent

En tractar la solubilitat, algunes vegades s'estableix la regla que "similar dissol similar". Una forma més correcta d'expressar aquesta idea és dir que dues substàncies que tenen el mateix tipus i magnitud de forces intermoleculars² seran molt probablement solubles entre si. Per tal que les molècules de solut es mesclin homogèniament amb les molècules de dissolvent en la solució, les atraccions intermoleculars entre les molècules de solut en el seu estat pur líquid o sòlid s'han de trencar. Al mateix temps, quan es forma la solució, es trenquen algunes atraccions entre molècules de dissolvent, i es formen noves atraccions entre molècules de solut i dissolvent. És a dir, quan un solut es dissol, les atraccions solut-solut es reemplacen per les atraccions solut-dissolvent. Si les noves atraccions són similars a les reemplaçades, es necessitarà molt poca energia perquè es formi la solució, i aquesta molt probablement tindrà lloc.

Vegem ara els diferents casos particulars:

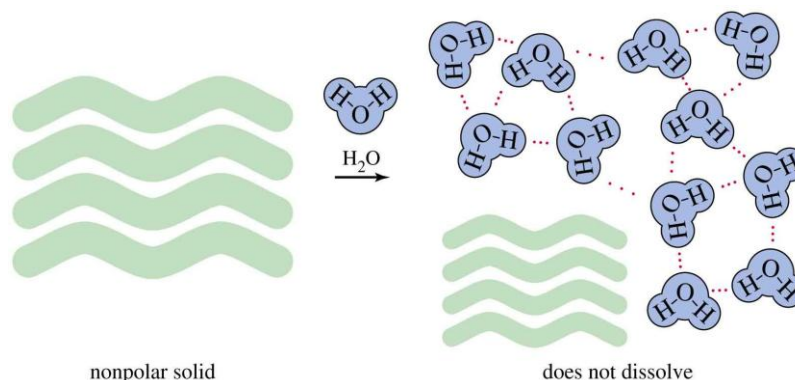
a) Solut apolars en dissolvents apolars: Les molècules d'aquestes substàncies no polars es mantenen juntes per forces de dispersió o forces de London d'intensitat similar.



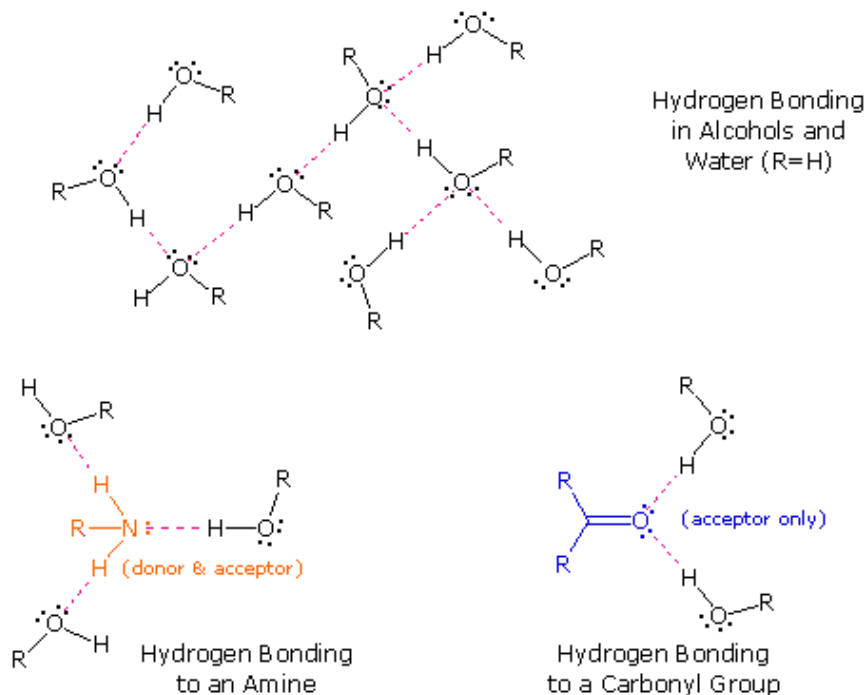
b) Solut apolars en dissolvents polars/aigua: la solubilitat de la majoria de les substàncies no polars en aigua és molt petita. Aquestes baixes solubilitats s'expliquen en termes de l'estructura de l'aigua líquida, que està fortament unida per enllaços per pont d'hidrogen, que són molt difícils de trencar. Les

² Els diferents tipus de forces intermoleculars s'han tractat en el BLOC 3.

forces intermoleculars diferents entre els compostos apolars (de dispersió) i l'aigua (enllaços per pont d'hidrogen) és el que li confereix la baixa solubilitat.



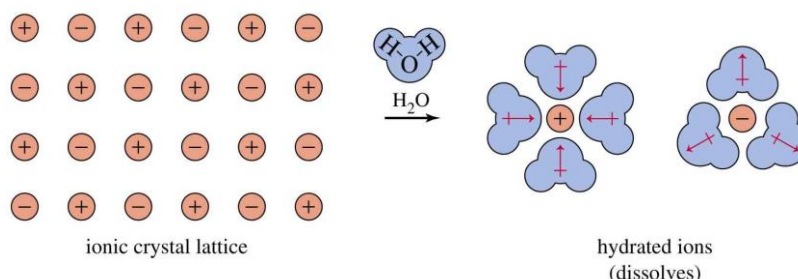
c) Soluts polars en dissolvents polars/aigua: entre els relativament pocs compostos orgànics que es dissolen fàcilment en aigua, molts contenen grups alcohol o amina. En aquests compostos, les principals forces intermoleculars són els enllaços per pont d'hidrogen. Quan una substància com l'alcohol metílic es dissol en aigua, forma enllaços per pont d'hidrogen amb les molècules d'aigua. Aquests enllaços per pont d'hidrogen, que uneixen una molècula de metanol amb una molècula d'aigua, són gairebé tan forts com els de les substàncies pures.



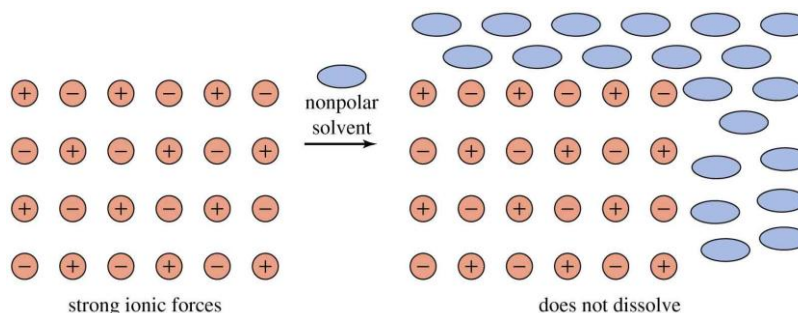
Però no tots els compostos orgànics que tenen grups alcohol i amina són solubles en aigua. En augmentar la massa molar, el grup polar capaç de formar interaccions per pont d'hidrogen representa una porció cada vegada més petita de la molècula. Al mateix temps, la porció hidrocarbonada no polar es fa més gran. En conseqüència, la solubilitat disminueix amb la massa molar.

d) Soluts iònics en dissolvents polars/aigua: un cas especialment rellevant pel que tractarem en aquest tema és la solubilitat dels compostos iònics en aigua. El grau en què té lloc el procés de dissolució depèn d'un equilibri entre dues forces, ambdues de naturalesa elèctrica:

1. La força d'atracció entre les molècules d'aigua i els ions, que tendeix a que el sòlid passi a la solució. Si aquest factor predomina, el compost és molt soluble en aigua, com té lloc amb el clorur sòdic NaCl o l'hidròxid sòdic NaOH i molts altres sòlids iònics.



2. La força d'atracció entre ions amb càrregues oposades, que tendeix a mantenir-los en l'estat sòlid. Si aquest és el factor predominant, la solubilitat en aigua és molt baixa. El fet que el carbonat càlcic, CaCO_3 , i el sulfat de bari, BaSO_4 , siguin pràcticament insolubles en aigua es deu a què les forces d'atracció interiòniques predominen en aquests sòlids iònics.



Exercici 8.2. Contesteu a les preguntes següents tot raonant la vostra resposta:

- a) el metanol, l'amoniàc i l'acetona poden formar ponts d'hidrogen amb ells mateixos?
- b) el metanol, l'amoniàc i l'acetona poden formar ponts d'hidrogen en solució aquosa?
- c) el metanol, l'amoniàc i l'acetona són solubles en aigua?
- d) quines interaccions s'estableixen entre els ions dissolts en aigua i l'aigua?

Temperatura i solubilitat

La majoria de les substàncies es dissolen més ràpidament a altes temperatures que a baixes temperatures. Tanmateix, això no significa necessàriament que són més solubles –és a dir, assolixen una major concentració de solut– a temperatures més altes. En nombrosos casos la solubilitat augmenta en augmentar la temperatura però també hi ha casos en què la solubilitat és menor a temperatures més altes. Sempre hem de distingir l'efecte de la temperatura sobre la velocitat d'un procés del seu efecte sobre el resultat final.

Es pot predir l'efecte d'un canvi de temperatura sobre els equilibris de solubilitat aplicant el principi següent: ***Un augment de la temperatura sempre desplaça la posició d'equilibri per tal d'afavorir un procés endotèrmic.*** Això significa que si el procés de dissolució absorbeix calor ($\Delta H_{\text{dissolució}} > 0$), un augment de la temperatura augmenta la solubilitat. Contràriament, si el procés de dissolució és exotèrmic ($\Delta H_{\text{dissolució}} < 0$), l'augment de la temperatura fa que la solubilitat disminueixi.

La dissolució d'un sòlid en un líquid és normalment un procés endotèrmic, s'absorbeix calor per poder trencar la xarxa cristal·lina. En canvi, la hidratació dels compostos iònics és sempre exotèrmica a causa de la formació d'atraccions ió-dipol entre les molècules d'aigua i els ions (també és exotèrmica per a les molècules que poden formar enllaços d'hidrogen amb l'aigua, com la sacarosa, la glucosa, l'acetona i l'etanol). D'acord amb aquests efectes i considerant que el primer predomina respecte al segon, la solubilitat dels sòlids normalment augmenta amb la temperatura. Es dissol més sucre en un cafè calent que en un de fred. Aquesta característica s'aprofita en el laboratori per a dissoldre una substància i fer créixer cristalls en deixar que una solució saturada es refredi lentament.

D'altra banda, quan un gas condensa a líquid sempre es desprèn calor. Pel mateix motiu, generalment es desprèn calor quan un gas es dissol en un líquid. Això significa que el procés invers (el gas escapa de la solució) és endotèrmic. Per tant, s'afavoreix quan s'augmenta la temperatura; normalment, els gasos són menys solubles en augmentar la temperatura. Tots els gasos en solució aquosa segueixen aquesta regla. La menor solubilitat dels gasos en aigua calenta és responsable de les petites bombolles que apareixen quan es deixa aigua freda en una habitació calenta. Les bombolles són de l'aire que es va dissoldre quan l'aigua estava més freda i que escapen de la solució quan la temperatura augmenta.

Exercici 8.3. Quin efecte tindria un augment de la temperatura en la solubilitat del LiCl ($\Delta H_{\text{dissolució}} = -37.0 \text{ kJ/mol}$) ? I en la solubilitat del KBr ($\Delta H_{\text{dissolució}} = 19.9 \text{ kJ/mol}$)?

8.1.2.2. Fonaments termodinàmics de la solubilitat

L'entalpia de dissolució, el canvi en l'entalpia quan una substància es dissol, és la suma de la variació de l'entalpia necessària per a separar les molècules o ions del solut, més el canvi d'entalpia que n'acompanya la solvatació (o hidratació en el cas concret que el dissolvent sigui l'aigua). El resultat està balancejat de manera que en alguns casos és exotèrmic, com en el cas del clorur de liti, mentre que en d'altres és endotèrmic, com és el cas del nitrat amònic.

Una entalpia de dissolució negativa indica que s'allibera energia en forma de calor quan una substància es dissol. Tanmateix, per tal de determinar si un procés de dissolució és espontani a temperatura i pressió constants, és també necessari considerar el canvi d'energia lliure, $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, i no només el canvi d'entalpia, és a dir, cal tenir en compte els canvis d'entropia del sistema.

Podem considerar quatre possibilitats:

1. $\Delta H < 0$ i $\Delta S > 0$

El desordre sol augmentar quan un sòlid ordenat es dissol. Per tant, en la majoria dels casos podem esperar que l'entropia del sistema augmenti quan es forma una solució. Si ΔH és negatiu, podem esperar que ΔG sigui en conjunt negatiu; podem esperar, doncs, que la majoria de les substàncies amb entalpies negatives de solució siguin solubles.

2. $\Delta H < 0$ i $\Delta S < 0$

En alguns casos, l'entropia del sistema disminueix quan es forma la solució perquè les molècules del dissolvent configuren estructures amb forma de gàbia al voltant de les molècules de solut. Com a resultat, ΔS és negatiu, i el terme $-T\Delta S$ aporta una contribució positiva a ΔG . Llavors, a partir d'una determinada temperatura, ΔG és positiu i la substància no es dissol de forma espontània. Per aquesta raó, alguns hidrocarburs, com l'heptà, són insolubles en aigua tot i que la seva entalpia de solució és dèbilment negativa.

3. $\Delta H > 0$ i $\Delta S > 0$

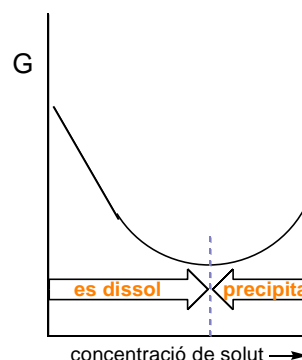
L'augment de l'entropia del sistema és responsable de la solubilitat de les substàncies que es dissolen endotèrmicament.

4. $\Delta H > 0$ i $\Delta S < 0$

En aquest cas la solució no es dissoldrà espontàniament.

Com que ΔG per a la dissolució d'un solut depèn de la concentració d'aquest solut, encara que ΔG sigui negatiu a concentracions baixes, pot tornar-se positiu a concentracions elevades. Un solut es dissol de forma espontània només fins que $\Delta G = 0$.

A baixes concentracions de solut, la dissolució s'acompanya per una disminució en l'energia lliure del sistema, de manera que és espontània. A altes concentracions, la dissolució s'acompanya per un augment en l'energia lliure, per tant, el procés invers, la precipitació és espontània. La concentració d'una solució saturada correspon a l'estat de menys energia lliure a la temperatura de l'experiment.



8.1.3. Propietats de les solucions

8.1.3.1. Concentració. Formes d'expressió de la concentració

Quan té lloc un procés de dissolució les propietats característiques del dissolvent es veuen modificades per la interposició dintre seu de les partícules de solut. Experimentalment s'observa que la mesura en què es modifiquen les

propietats del dissolvent és funció de la proporció relativa en què es troben el solut i el dissolvent. Aquesta proporció s'anomena concentració. S'utilitzen diferents mètodes per expressar les quantitats relatives de solut i dissolvent en una solució, és a dir, la seva concentració:

- **Massa de solut per unitat de volum** de solució, habitualment g/l.

- **Percentatge en massa; parts per milió**

El percentatge en massa d'un solut en una solució (g de solut en 100 g de solució) s'expressa de manera senzilla segons el següent:

$$\text{percentatge en massa solut} = \frac{\text{massa solut}}{\text{massa solució}} \times 100$$

Quan la quantitat de solut és molt petita, com per exemple en el cas de les impureses en proporció de traces en aigua, la concentració s'expressa habitualment en parts per milió (ppm):

$$\text{ppm de solut} = \frac{\text{massa solut}}{\text{massa solució}} \cdot 10^6 \quad \text{ppm} = \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$$

Comparant les equacions que defineixen el percentatge en massa i les parts per milió, resulta clar que:

$$\text{ppm de solut} = \text{percentatge en massa} \cdot 10^4$$

Anàlogament i per concentracions encara menors s'utilitzen les parts per billó (ppb):

$$\text{ppb de solut} = \frac{\text{massa solut}}{\text{massa solució}} \cdot 10^9$$

Exercici 8.4. Als Estats Units i al Canadà, legalment l'aigua per al consum humà no pot contenir més de 1×10^{-9} g de mercuri per gram de mostra. Quina concentració en ppb de mercuri en aigua representa aquest límit?

Resposta: 1 ppb

- **Molaritat (M)**

La molaritat, mols de solut continguts en cada litre de solució, es defineix com:

$$M = \frac{\text{mols solut}}{\text{L solució}}$$

Es pot preparar una solució amb una determinada molaritat pesant la massa calculada de solut i dissolvent-la en prou dissolvent per formar el volum desitjat de solució. D'altra banda, es pot partir d'una solució més concentrada i diluir-la amb aigua fins assolir una solució amb la molaritat desitjada. Els càlculs són senzills si tenen en compte una qüestió: afegir dissolvent no pot canviar el nombre de mols de solut B, és a dir, n_B .

$$n_B \text{ en la solució concentrada} = n_B \text{ en la solució diluïda}$$

En ambdues solucions, el nombre de mols de solut es pot obtenir multiplicant la molaritat, [B], pel volum en litres, V. Per tant,

$$[B]_c V_c = [B]_d V_d$$

On els subíndexs c i d indiquen solucions concentrades i diluïdes, respectivament.

Exercici 8.5. Quin volum d'una solució de CuSO_4 2,00 M s'ha de diluir en aigua per a obtenir 1,00 L d'una solució aquosa de CuSO_4 0,10 M?

Resposta: 50 mL

- Fracció molar (X)

La fracció molar (X) d'un component A, el nombre de mols d'aquest component presents en la solució dividit pel nombre de mols totals de les diferents substàncies que integren la solució, s'expressa segons:

$$\chi_A = \frac{\text{mols A}}{\text{mols totals}} = \frac{n_A}{n_{\text{tot}}}$$

La suma de les fraccions molars de tots els components d'una solució (A, B...) ha de ser sempre igual a la unitat:

$$X_A + X_B + \dots = 1$$

Exercici 8.6. Quines són les fraccions molars de metanol i aigua en una solució preparada per dissolució d'1,20 g de metanol en 16,8 g d'aigua?

Resposta: $X_{\text{Metanol}} = 0,0387$ / $X_{\text{Aigua}} = 0,9613$

- Normalitat

La normalitat és el nombre d'equivalents gram de solut continguts en un litre de solució. El símbol que s'assigna és N.

$$N = \frac{\text{equivalents} - \text{gram}}{\text{L solució}}$$

El valor de l'equivalent-gram per a una substància donada pot correspondre a quantitats diferents de substància segons la reacció en què intervingui. En ocasions s'ha d'incloure el tipus de procés en què s'utilitzarà (el pes de substància que produeix o adquireix un mol de l'espècie química representativa de la reacció que considerem). Per exemple, en reaccions àcid-base, el nombre d'equivalents per mol correspon, si és un àcid, al nombre de protons H^+ que pot cedir o al nombre d'anions hidròxid (OH^- , sovint també anomenat no tan correctament 'hidroxil') que pot incorporar o neutralitzar. En reaccions redox el nombre d'equivalents per mol correspon al nombre d'electrons guanyats o perduts per cada mol de substància reaccionant. Totes les reaccions són sempre equivalent a equivalent.

8.1.3.2. Conversions entre unitats de concentració

Freqüentment és necessari convertir una unitat de concentració en una altra. Aquest problema apareix, per exemple, en preparar solucions d'àcid clorhídric. Normalment, l'assaig o anàlisi química que apareix en l'etiqueta no proporciona la molaritat o molalitat de l'àcid. En lloc d'això, informa sobre el percentatge en massa del solut i la densitat de la dissolució.

Les conversions entre unitats de concentració són relativament senzilles, si es fa referència a una quantitat fixa de solució. La quantitat escollida depèn de la unitat en que s'expressa inicialment la concentració. A continuació se suggereixen algunes quantitats de partida:

Quan la concentració original és...	Començar amb...
Percentatge en massa	100 g de solució
Molaritat (M)	1,00 L de solució
Fracció molar (X)	1 mol (solut + dissolvent)

Exercici 8.7. Calculeu la molaritat d'una solució concentrada d'àcid clorhídric que té un 37,7% en massa de HCl, si sabem que la densitat de la solució és d'1,19 g/mL.

Resposta: [HCl] = 12,3 M

Una característica que cal tenir present en manipular solucions és que, **en general, els seus volums no són additius**. Els volums no són additius especialment en el cas de barrejar substàncies diferents (per exemple, aigua i etanol, dos dissolvents orgànics diferents, etc.), és a dir, de la mescla de mig litre de cada substància no en té perquè resultar finalment un litre. Aquesta característica afecta les concentracions finals obtingudes. En tot cas, en efectuar barreges de solucions aquoses (diluïdes) es consideraran els volums additius.

8.1.3.3. Propietats constitutives / additives / col·ligatives

Les solucions són mescles homogènies de substàncies pures i les seves propietats varien d'una solució a una altra. De fet, les propietats químiques de les solucions resulten ser pràcticament idèntiques a les dels seus components; en canvi, les propietats físiques difereixen i ho poden fer de manera important a les dels seus components per separat. En general, aquestes propietats físiques varien amb la concentració de la solució i segons la seva manera d'evolucionar les podem classificar en:

- Propietats constitutives: són aquelles característiques del dissolvent que venen afectades per la naturalesa del solut, tot i que la concentració

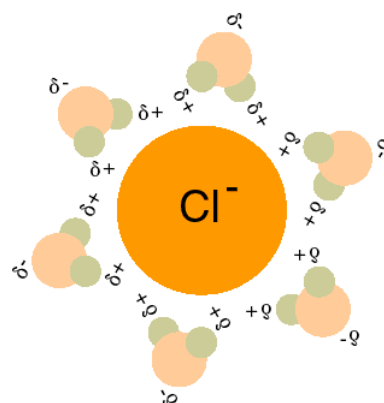
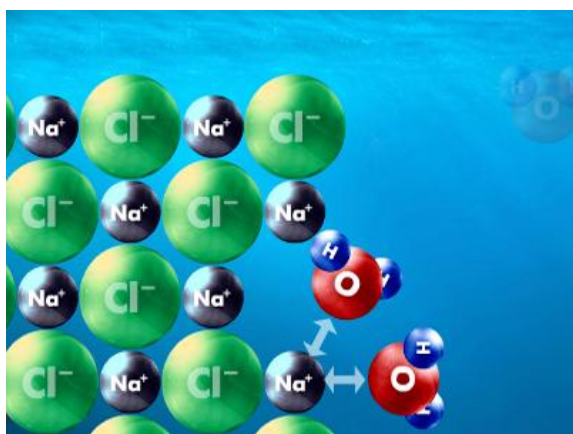
d'aquest no fa variar proporcionalment el valor de la propietat. Per exemple la densitat o l'índex de refracció.

- b) Propietats additives: són aquelles que també venen afectades per la naturalesa del solut i el seu valor és proporcional a la concentració. Per exemple la conductivitat elèctrica.
- c) Propietats col·ligatives: són aquelles que encara que resulten afectades pel solut són indiferents a la naturalesa d'aquest solut i només depenen de la concentració d'aquest. Per exemple, la pressió de vapor i la pressió osmòtica.

8.1.4. L'aigua com a dissolvent

El paper preponderant de les solucions aquoses es deu, per una banda, a l'abundància de l'aigua en la natura, i d'altra banda, a la seva especial capacitat per dissoldre substàncies de la més variada composició.

Tornem a analitzar, ara amb més detall, la formació de les solucions iòniques aquoses. En el moment en què entren en contacte l'aigua i el cristall iònic, les molècules dipolars de l'aigua s'aglomeren al voltant dels ions de la superfície del cristall; els cations atrauen la part negativa de la molècula d'aigua, mentre que els anions interaccionen amb l'extrem positiu del dipol. Si les forces d'atracció ió-dipol són suficientment fortes per superar les forces interiòniques del cristall, el sòlid es dissoldrà. Com que molts compostos iònics són solubles en aigua, es pot concloure que les entalpies d'interacció entre els ions i les molècules d'aigua (procés conegut com a hidratació) ha de ser del mateix ordre de magnitud que les entalpies de les xarxes cristal·lines dels compostos iònics. Els experiments posen de manifest que el nombre de molècules d'aigua que rodegen cada ió oscil·la entre quatre i deu i, a més, aquestes forces ió-dipol persisteixen en dissolució. Un ió que està rodejat per un seguit de molècules d'aigua es diu que es troba hidratat, i quan els ions s'hidraten es desprèn energia. Quan més gran és l'energia d'hidratació respecte de l'energia necessària per separar els ions del cristall iònic més probable és que el sòlid es dissolgui en aigua.



La dissolució d'un cristall iònic ve afavorida per l'elevada constant dielèctrica³ relativa de l'aigua ($\epsilon_w = 78,4$). Entre dos ions veïns de càrregues q i q' oposades de la xarxa cristal·lina s'estableix una força electrostàtica:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q q'}{r^2}$$

on r és la distància entre els centres dels ions i ϵ_0 la constant dielèctrica del buit.

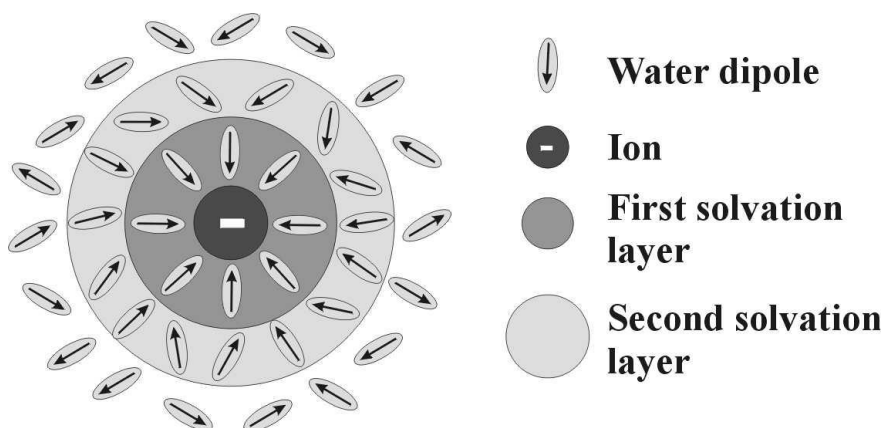
Quan aquests dos ions estan en contacte amb l'aigua la força d'atracció és:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_w} \frac{q q'}{r^2}$$

(té un valor unes 80 vegades més petit que per la mateixa distància en el cristall)

Això explica que l'esfondrament de la xarxa cristal·lina sigui més fàcil en l'aigua que en l'aire i que els ions lliures tinguin poca tendència a associar-se altre cop i formar parells iònics.

Les forces d'atracció que intervenen en el procés de solvatació dels ions lliures són forces d'atracció ió-dipol. Aquestes forces originen la presència de dues regions ben diferenciades al voltant de l'ió. Són les anomenades esferes de solvatació primària i secundària. En la primària, les molècules d'aigua estan fortament unides a l'ió i l'acompanyen en els seus moviments. Aquestes molècules d'aigua estan completament orientades sota l'acció del camp elèctric dels ions, així els ions positius (cations) són envoltats pels àtoms d'oxigen (pols negatius) dels dipols d'aigua, mentre que els anions ho són pels àtoms d'hidrogen, els quals suporten les càrregues positives de les molècules d'aigua. A l'esfera de solvatació secundària, els dipols d'aigua estan només parcialment orientats i units tan feblement als ions que no els acompanyen en els seus moviments de translació, i s'intercanvien constantment amb molècules d'aigua lliures veïnes.



La hidratació però no és un procés que es limita exclusivament als soluts iònics. Quan una molècula polar com el cloroetà, es dissol, es produeix en

³ La constant dielèctrica expressa la influència d'un medi isòtrop sobre les forces d'atracció o de repulsió entre cossos electritzats. La constant dielèctrica d'un dissolvent mesura la capacitat d'un dissolvent d'acomodar una separació de càrregues, per tant, indica la capacitat que té el dissolvent per solvatar els ions i és, en certa manera, una mesura de la seva polaritat.

major o menor grau una certa reorganització de les molècules d'aigua més properes. Però com que aquestes forces atractives intermoleculars són de tipus dipol-dipol, les molècules polars no s'hidraten tan fortament com els ions en les seves dissolucions aquoses. En el cas d'alguns soluts, com l'etanol o l'acetona, es poden formar enllaços per pont d'hidrogen entre les molècules d'aigua i les de solut, i com que aquestes interaccions són més intenses que les dipol-dipol, les molècules estan més hidratades que les de les substàncies polars.

8.1.5. Electròlits i no-electròlits

La paraula *electròlit* la va introduir el físic i químic anglès Michael Faraday i el significat que li va donar va ser el següent: ***electròlit és el sistema líquid que és capaç de conduir el corrent elèctric***. Avui en dia el significat ha canviat i es coneix químicament com electròlit ***aquella substància que, sense tenir caràcter metàl·lic i tant en estat fos com en solució, és capaç de conduir el corrent elèctric***.

Així doncs, una substància que és capaç de conduir el corrent en solució, és capaç de produir o donar lloc a ions que se separen i es mouen lliurement per la solució, i és la presència d'aquests ions que es mouen amb llibertat la que permet que la solució condueixi l'electricitat. Aquesta explicació dels electròlits la va proposar Arrhenius, que el 1903 va rebre el premi Nobel de química per la seva teoria sobre els electròlits.

Vegem amb més detall la teoria d'Arrhenius (1877) o teoria de la dissociació electrolítica. Aquesta teoria es fonamenta en les hipòtesis següents:

- 1) Els electròlits en dissoldre's es dissocien en ions positius i negatius, de manera que la solució és elèctricament neutra, és a dir, que el nombre total de càrregues positives en dissolució és igual al nombre de càrregues negatives.
- 2) Els ions lliures en solució es comporten independentment els uns dels altres, sense cap tipus d'interacció entre ells i amb les molècules de dissolvent.
- 3) Els electròlits forts es dissocien totalment, mentre que els electròlits febles només ho fan parcialment.
- 4) El procés de dissociació d'un electròlit feble és reversible, i s'estableix un equilibri entre les molècules neutres d'electròlit en dissolució i els seus ions.

Basant-se en aquesta última hipòtesi, Arrhenius va definir el grau de dissociació d'un electròlit feble com el tant per 1 de molècules dissociades en l'equilibri:

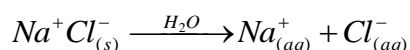
$$\alpha = \frac{\text{nombre de molècules d'electròlit dissociades}}{\text{nombre inicial de molècules d'electròlit en la dissolució}}$$

Avui en dia es considera formalment correcte, tret de la segona hipòtesi que suposa que els ions lliures no interaccionen entre ells ni amb les molècules de dissolvent. Com ja hem comentat, els ions en solució aquosa estan solvatats o hidratats, és a dir, cada ió està envoltat per unes poques molècules d'aigua, les quals s'enllacen per forces electrostàtiques i es mouen amb ell per tota la

dissolució. D'altra banda, també és conegut que existeixen fortes interaccions de llarg abast entre els ions en solució i per aquest motiu no presenten un comportament ideal: quan la concentració és prou elevada, els ions de càrrega oposada s'associen entre si formant parells iònics, que el que fan és disminuir la concentració d'ions lliures en solució.

Però hem de definir exactament què entenem per electròlit i no-electròlit i com els diferenciarem. Tots els soluts solubles en aigua pertanyen a una d'aquestes categories: electròlits o no-electròlits. Els electròlits són substàncies que, en dissoldre's en aigua, donen lloc a solucions que condueixen l'electricitat. Per contra, les substàncies que, una vegada dissoltes en aigua, donen lloc a solucions que no condueixen l'electricitat es consideren no-electròlits.

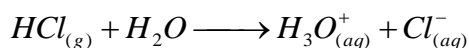
Què és el que fa que unes solucions siguin conductores i altres que no ho siguin? La resposta és molt simple: la naturalesa de les partícules del solut. L'aigua, per si sola és un conductor molt pobre del corrent elèctric, però quan en ella s'hi dissol una substància sòlida formada per ions com el NaCl, la textura originalment rígida del cristall es trenca i les seves partícules constituents, els ions Na^+ i Cl^- solvatats, es poden moure lliurement com a unitats independents en la solució. Aquests ions fan que la solució condueixi el corrent elèctric, i el procés es pot representar com⁴



que expressat en paraules significa que el sòlid NaCl es dissol en el dissolvent aigua, i com a resultat d'aquest procés les seves partícules constituents acaben separant-se en unitats, ions, independents. A un procés com aquest, en el qual un compost iònic se separa en els seus ions en solució, se l'anomena dissociació.

Existeixen substàncies com els alcohols, l'etanol, el sucre o la glucosa i moltes altres que estan formades per molècules de propietats tals que, en dissoldre's en aigua, romanen inalterades perquè per la seva naturalesa, no es troben capacitades per a produir ions i, per tant, són no-electròlits. En no existir ions en les seves solucions, no condueixen el corrent elèctric. Les substàncies que pertanyen a aquest grup són compostos moleculars.

Tanmateix, això no vol dir que tots els compostos moleculars siguin no-electròlits. Hi ha compostos d'aquest tipus, i un exemple és l'àcid clorhídric, HCl, que en estat pur està format per molècules covalents de HCl, que no conté ions, però quan es dissol en aigua els components que formen la seva molècula se separen en ions⁵ i, en conseqüència, la seva dissolució és capaç de conduir l'electricitat. L'àcid clorhídric és, per tant, un electròlit.



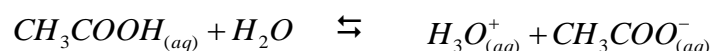
En un procés d'aquest tipus es diu que el compost s'ha ionitzat en solució, és a dir, ha format ions en dissoldre's que no existien en el compost pur. Cal diferenciar entre la ionització d'aquest compost i la dissolució del NaCl, a causa de la diferent naturalesa de les partícules que constitueixen la substància

⁴ Els ions en solució es troben en forma solvatada. En les solucions aquoses això s'expressa mitjançant el subíndex (aq).

⁵ El protó el representarem sempre en forma hidratada com a H_3O^+ com ja discutirem més àmpliament en l'apartat 6.2.

abans de dissoldre's.⁶ Al final del procés de dissolució el resultat del procés és el mateix, tot el component original NaCl o HCl s'ha dissolt i ha donat lloc als ions hidratats corresponents. Els dos soluts són electròlits forts.

En la vida real, les propietats de les substàncies són de naturalesa tan diversa que no necessàriament totes es poden enquadrar dins d'un grup o categoria de límits tan estrictes com els que hem establert, d'electròlits i no-electròlits. Un exemple d'una substància que en dissoldre's en aigua es comporta de forma intermèdia a com ho fan el NaCl i HCl (electròlits) i un alcohol i un sucre (no-electròlits), el constitueix l'àcid acètic, que és el component al qual el vinagre deu algunes de les seves propietats més rellevants. L'àcid acètic, CH₃COOH en dissoldre's en aigua s'ionitza, tal com ho fa el HCl, segons el procés següent:



Tanmateix, a mesura que té lloc aquesta reacció, els ions CH₃COO⁻ i H⁺ es recombinen entre si per formar molècules d'àcid acètic. Després d'un cert temps, la velocitat d'ionització és la mateixa que la de recombinació dels ions i, per tant, s'assoleix una situació d'equilibri.

Exercici 8.8. En una solució 1,0 M d'àcid acètic en aigua, només es troba dissociat el 0,42% de l'àcid. Quina és la constant de dissociació per aquest equilibri?

Resposta: 1,77·10⁻⁵

En contraposició amb el que passava amb el cas del HCl, que en solució es troba dissociat i per això el procés es representava amb una sola fletxa (es tracta d'un equilibri molt desplaçat cap als productes), aquí bona part de les molècules d'àcid acètic romanen com a àcid i només una porció que depèn de la concentració inicial és en forma de carboxilat i protó. Evidentment és d'esperar que la solució d'àcid acètic condueixi el corrent, però ho farà amb una intensitat molt menor que la de HCl (a igualtat de concentraacions inicials de cada component). Per posar de manifest aquesta característica dels dos electròlits, de l'àcid acètic diem que és un electròlit feble i del HCl que es tracta d'un electròlit fort.

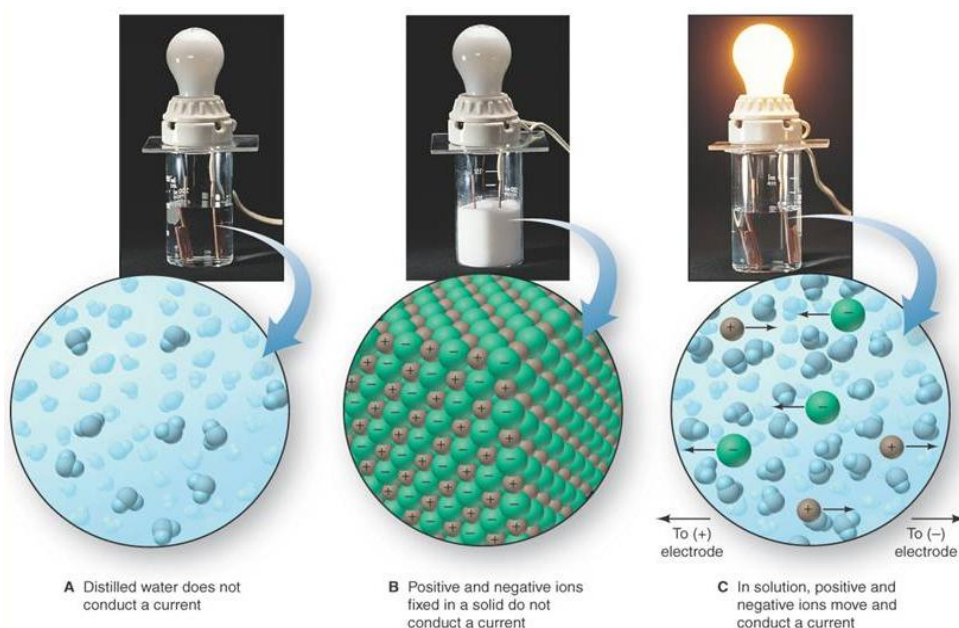
La distinció entre els diferents tipus de soluts que hem indicat ens serveix per poder seguir aprofundint en el coneixement de les solucions aquoses. En la taula s'indiquen algunes de les substàncies característiques de cada grup. De forma general, es pot dir que tots els compostos iònics solubles en aigua són

⁶ Actualment es diferencien els processos de dissociació dels compostos iònics i els dels compostos moleculars i en ocasions se'ls anomena electròlits veritables i potencials. Un electròlit veritable és un compost iònic format per ions positius i negatius. La majoria de sals, tret de les poc solubles, ho són. Un electròlit potencial, en canvi, està format per molècules neutres sense càrrega; aquests quan es dissolen, una part o la seva totalitat reaccionen amb l'aigua per formar els ions que romanen en solució. Aquest procés s'anomena ionització i es posa de manifest quan s'escriu la reacció de l'electròlit en aigua. Així doncs, distingim entre dissociació (d'un compost iònic) i ionització d'un compost molecular. De totes maneres a efectes pràctics és el mateix i en general se sol parlar de dissociació sense tenir en compte si la substància és iònica o molecular.

electròlits forts, i també pertanyen al mateix grup algunes substàncies covalents en dissoldre's en aigua. Però la major part dels compostos covalents són tanmateix no-electròlits o electròlits dèbils.

Electròlits forts	Electròlits febles	No-electròlits
NaCl	HCOOH (àcid fòrmic)	H ₂ O (aigua)
KOH	CH ₃ COOH (àcid acètic)	(NH ₂) ₂ CO (urea)
Mg(OH) ₂	HNO ₂ (àcid nítrós)	C ₂ H ₅ OH (etanol)
MgCl ₂	HF (àcid fluorhídric)	C ₆ H ₁₂ O ₂ (glucosa)
CuSO ₄	NH ₃ (amoníac)	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (sacarosa)
(NH ₄) ₂ SO ₄	C ₆ H ₅ NH ₂ (anilina)	C ₂ H ₆ O ₂ (etilenglicol)
HCl		
HNO ₃		

De manera qualitativa, el poder conductor d'una dissolució es pot observar amb un muntatge molt senzill com el que es mostra en la figura:



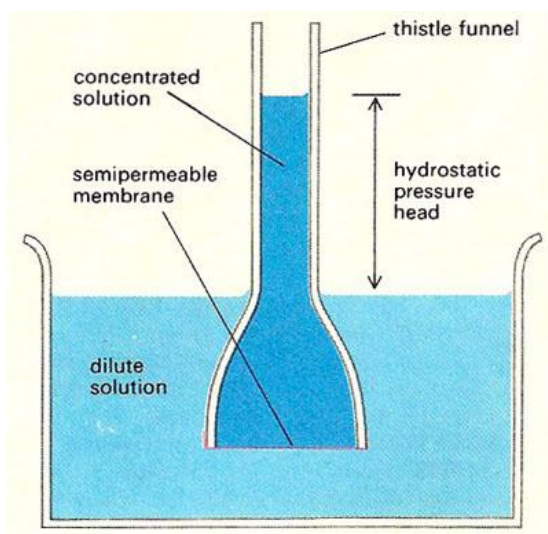
En tancar el circuit, per bons conductors (electròlits forts) la làmpada s'il·lumina i és brillant, per conductors pobres (electròlits febles) dóna una llum feble i per no conductors no s'il·lumina.

8.1.6. Osmosi

L'osmosi⁷ és el flux de dissolvent a través d'una membrana cap a una solució més concentrada. El fenomen es pot observar al laboratori separant una solució i el dissolvent pur amb una membrana semipermeable, la qual només permet que la travessin certs tipus de molècules o ions. L'acetat de cel·lulosa,

⁷ El terme *osmosi* prové de la paraula grega "empènyer".

per exemple, deixa passar les molècules d'aigua, però no les molècules de solut o els ions amb els seus voluminosos recobriments de molècules d'aigua d'hidratació. Al principi, els nivells de la solució i del dissolvent pur són iguals. Tanmateix, el nivell de la solució dins del tub comença a elevar-se a mesura que el dissolvent pur passa a través de la membrana i ingressa a la solució. En l'equilibri, la pressió exercida per la columna de solució és suficientment gran com perquè la velocitat del flux de molècules a través de la membrana sigui igual en cada direcció i, per tant, el flux net és zero. La pressió necessària per a detenir el flux de dissolvent s'anomena pressió osmòtica, Π (la lletra grega pi majúscula). Com més gran sigui la pressió osmòtica, més gran serà l'alçada de la solució necessària per reduir el flux net a zero.



Experiment que il·lustra l'osmosi.

Al principi, el tub conté una solució de sacarosa i el vas de precipitats conté aigua pura: les alçades inicials dels dos líquids són iguals. En l'etapa que es mostra aquí, l'aigua ha passat a la solució a través de la membrana per osmosi i el nivell de la solució en el tub s'ha elevat per sobre de la de l'aigua pura. Si ho miréssim a escala microscòpica, les molècules en el dissolvent pur (per sota de la membrana) tendeixen a reunir-se amb les de la dissolució (sobre de la membrana) perquè la presència de molècules de solut condueix a un major desordre. Per tant, el flux de molècules de dissolvent va de l'aigua pura a la solució.

La vida depèn de l'osmosi. Les parets cel·lulars biològiques actuen com a membranes semipermeables que permeten passar l'aigua, molècules petites i els ions hidratats. Tanmateix, bloquegen el pas dels enzims i les proteïnes sintetitzades dins de la cèl·lula. La diferència en les concentracions de solut dins i fora d'una cèl·lula dóna lloc a la pressió osmòtica i l'aigua ingressa a la solució més concentrada a l'interior de la cèl·lula, transportant nutrients moleculars petits amb ella. Aquesta aflluència d'aigua també manté turgent (inflada) la cèl·lula. Quan el subministrament d'aigua es talla, es perd la turgència i la cèl·lula es deshidrata. En una planta, la deshidratació dóna com a resultat el marcitament. La carn salada queda preservada de l'atac bacterià gràcies a l'osmosi. En aquest cas, la solució salina concentrada deshidrata –i mata– els bacteris en fer que l'aigua flueixi fora d'aquests bacteris.

Es pot demostrar que la pressió osmòtica d'una solució està vinculada a la molaritat, c , del solut en la solució segons l'equació que es mostra a continuació:

$$\Pi = iRTc$$

on i és el factor de Van't Hoff,⁸ R és la constant dels gasos ($0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) i T és la temperatura (en kelvins). És interessant tenir en compte que la pressió osmòtica és independent de les identitats tant del solut com del dissolvent (és una propietat col·ligativa). Tanmateix, l'alçada de la columna del dissolvent depèn de la seva densitat. Aquesta equació es pot utilitzar per determinar la massa molar d'un solut a partir del mesurament de la seva pressió osmòtica. Aquesta tècnica anomenada osmometria implica la determinació de la pressió osmòtica d'una solució preparada mitjançant la utilització d'una concentració de massa de solut coneguda amb una massa molar desconeguda. L'osmometria és molt sensible, i fins i tot a baixes concentracions s'utilitza per a determinar masses molars molt grans, com les dels polímers.

Exercici 8.9. La pressió osmòtica deguda a 2,20 g de polietilè dissolt en prou benzè com per produir 100,0 mL de solució és de $1,10 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$ a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Calculeu la massa molar mitjana del polímer, sabent que és un no-electròlit ($i = 1$).

Resposta: $48,9 \text{ kg mol}^{-1}$

En un procés d'osmosi inversa s'aplica una pressió més gran que la pressió osmòtica al costat de la membrana semipermeable corresponent a la solució. Aquesta aplicació de pressió incrementa la velocitat a la qual les molècules de dissolvent abandonen la solució i, per tant, inverteix el flux de dissolvent, i el força a fluir de la solució cap al dissolvent pur. L'osmosi inversa s'utilitza per eliminar les sals de l'aigua marina per tal de produir aigua dolça per beure i regar. El repte tecnològic és fabricar membranes suficientment fortes per tal de resistir altes pressions i que no s'obstrueixin amb facilitat. Les plantes comercials utilitzen membranes d'acetat de cel·lulosa a pressions de fins a 70 atm. Cada metre cúbic de membrana pot produir al voltant de 250000 L d'aigua pura cada dia.

⁸ El factor i de Van't Hoff és una constant de proporcionalitat que contempla el nombre d'espècies amb contribució independent presents en la solució estudiada. Per solucions diluïdes no electrolítiques $i = 1$. Per a solucions d'electròlits forts depèn dels ions que es generin: per a sals MX com el NaCl $i = 2$; per a sals MX₂ com el CaCl₂, $i = 3$. Per a solucions d'electròlits febles el valor de i dependrà del grau de dissociació.

APÈNDIX I

Què cal saber?

- Què és una solució.
- Per a una determinada solució, què és el dissolvent i quin o quins són els soluts.
- Quins són els fonaments de la solubilitat pel que fa a les interaccions solut-dissolvent.
- Quin efecte té la temperatura sobre la solubilitat.
- Què és una solució saturada.
- Quins són els fonaments termodinàmics de la solubilitat.
- Què és la concentració d'una solució.
- Quines formes existeixen per expressar la concentració.
- Què són les propietats constitutives / additives / col·ligatives.
- Quines són les propietats de l'aigua que la constitueixen en el dissolvent més important per a la vida.
- Què és un electròlit.
- Quines són les hipòtesis en què es fonamenta la teoria d'Arrhenius o de la dissociació electrolítica, i quines encara són vigents en l'actualitat.
- Com es defineix el grau de dissociació d'un electròlit feble.
- Com es diferencia un electròlit fort d'un electròlit feble i d'un no-electròlit.
- Què és l'osmosi.
- Com es relaciona la pressió osmòtica d'una solució i la seva molaritat.
- Què és l'osmosi inversa.

Què cal saber fer?

- Utilitzar els models moleculars, les estructures de Lewis i altres representacions de les molècules per demostrar com els tres tipus d'interaccions més importants entre molècules iguals i diferents – enllaços per pont d'hidrogen, atraccions polars i forces de dispersió de London– afecten la solubilitat d'un determinat solut molecular en aigua.
- Donar una explicació a nivell molecular sobre els factors favorables i desfavorables que determinen la solubilitat d'un determinat solut molecular o d'un compost iònic.
- Utilitzar les atraccions intermoleculars per a predir i/o explicar les tendències de solubilitat d'una sèrie de compostos d'estructures conegudes.
- Expressar la concentració d'una solució en qualsevol de les formes que existeixen a aquest efecte.
- Saber interconvertir les diferents formes d'expressió de la concentració per una determinada solució.
- Fer els càlculs per a preparar una solució aquosa d'una concentració especificada en un solut.
- Determinar la constant de dissociació per un equilibri a partir del grau de dissociació d'una substància i determinar el grau de dissociació d'una substància a partir de la constant de dissociació.
- Distingir entre les substàncies que es comporten com a electròlits forts, electròlits febles i no-electròlits.

- Utilitzar l'equació de Van't Hoff que regeix l'osmosis per a determinar la concentració d'una solució.

Lectures recomanades

- Petrucci, R. H.; Harwood, W. S.; Herring, F. G. *Química General*. Prentice Hall, 2003. El capítol 16 del volum II tracta de manera molt entenedora el tema de l'equilibri químic i també inclou exemples resolts. En el capítol 20, pàgines 806-808, s'explica el concepte d'activitat. L'edició del 2011 d'aquest llibre (10a edició en un sol volum) permet al lector accedir a diversos recursos electrònics d'aprenentatge.
- Atkins, P.; Jones, L. *Principios de Química*. Editorial Médica Panamericana, 2006. En els fonaments, apartat G: "Mezclas y Soluciones", es descriu d'una manera molt bàsica les expressions de concentració i els càlculs de dilució.
- American Chemical Society, *Química: Un Proyecto de la ACS*. Editorial Reverté, 2005. Consulteu els capítols 1 i 2 per ampliar els coneixements sobre el tema. En el tema 1 s'explica abastament les propietats de l'aigua com a dissolvent.
- Petrucci, R. H.; Harwood, W. S.; Herring, F. G. *Química General*. Prentice Hall, 2003. Consulteu el capítol 14 per ampliar els coneixements sobre el tema. L'edició del 2011 d'aquest llibre (10a edició en un sol volum) permet al lector accedir a diversos recursos electrònics d'aprenentatge.
- Masterton, W. L.; Hurley, C. N. *Química. Principios y reacciones*. Thomson Editores Spain Paraninfo, 2003. Consulteu el capítol 10, per una descripció detallada de les diferents formes d'expressar la concentració.

8.2 EQUILIBRIS DE TRANSFERÈNCIA DE PROTONS. CONCEPTE D'ÀCID I DE BASE. CONSTANT D'ACIDES. CONCEPTE DE pH

8.2.1. Introducció

Ara ja sabem que les reaccions químiques tendeixen a un equilibri termodinàmic, expressat matemàticament mitjançant la constant d'equilibri, i sabem també que en solució aquosa hi ha substàncies que es dissocien i donen lloc a ions (electròlits) i altres que no es dissocien (no-electròlits).

A partir d'aquests conceptes en aquest tema veurem diferents tipus de reaccions químiques que tenen lloc en dissolució aquosa i en les quals intervenen diferents classes d'electròlits: són les anomenades reaccions iòniques en dissolució. Entre aquestes reaccions o equilibris químics unes de les més conegudes i estudiades són les reaccions que tenen lloc entre unes substàncies que anomenem àcids i unes altres que anomenem bases i en les quals està implicada la transferència d'una espècie iònica que anomenem protó. Així, aquests tipus d'equilibris s'anomenen àcid-base o equilibris de transferència de protons.

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

Des de l'antiguitat es coneix un conjunt de substàncies que es caracteritzen per donar un gust àcid als productes que els contenen i que inclouen espècies tan conegudes com l'àcid cítric, que dóna el gust àcid a les llimones o a les taronges o l'àcid acètic que dóna el gust picant al vinagre. A aquestes substàncies les anomenem genèricament àcids, paraula que ve del llatí i que significa "agre". Igualment, es coneix un altre grup de substàncies, que anomenem bases o àlcalis, paraula que ve de l'àrab al-kali, i que tenen en comú que proporcionen un gust amarg i són untuoses o suaus al tacte. Exemples de bases presents a la vida quotidiana són l'hidròxid sòdic, principal component dels desembussadors i netejadors de canonades o l'hidrogen carbonat sòdic (anomenat habitualment bicarbonat sòdic), que s'utilitza com a antiàcid.

Aquests dos grups de substàncies tenen, doncs, una sèrie de característiques que les diferencien clarament, tal com es mostra a la taula següent.

Àcids	Bases
Tenen gust agre o àcid	Tenen gust amarg
Són corrosives per a la pell	Suaus al tacte però algunes són corrosives per a la pell
Donen color vermell al paper de tornassol	Donen color blau al paper tornassol
Dissolen algunes substàncies	Fan precipitar substàncies dissoltes per àcids
Ataquen els metalls desprenent H_2	Dissolen les grasses
Perden les seves propietats en reaccionar amb les bases	Perden les seves propietats en reaccionar amb els àcids

Així doncs, els àcids i les bases tenen característiques diferents i es troben en productes habituals en la nostra vida quotidiana, però aquestes característiques no són una base prou rigorosa com per justificar el comportament químic d'àcids i bases.

El que necessitem els químics és poder relacionar aquestes característiques amb la composició d'aquestes substàncies, per tal de poder-ne explicar el comportament. Les primeres teories sobre els àcids i les bases daten del segle XVIII, quan **Antoine Lavoisier** va pensar que l'element comú a tots els àcids era l'oxigen, però el 1810 Davy va demostrar que el HCl (l'àcid clorhídric, llavors anomenat muriàtic) no tenia O i va arribar a la conclusió que l'element comú a tots els àcids era l'hidrogen.



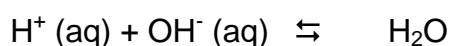
Amb aquests antecedents, **Svante A. Arrhenius** va desenvolupar el 1887 la seva teoria dels àcids i les bases, que es basava en la seva anterior teoria de la dissociació electrolítica i va postular el següent:

Àcid és tota substància que en dissolució aquosa allibera ions hidrogen (H^+) i **base** és aquella que allibera anions hidròxid (OH^-) en solució aquosa.



Svante August Arrhenius

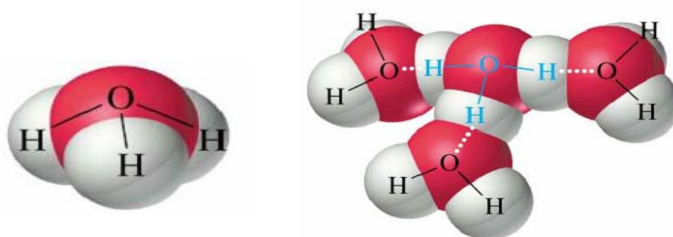
El fet que les propietats característiques d'un àcid en dissolució aquosa podien ser modificades fins a la seva total desaparició per addició d'una quantitat suficient d'una solució aquosa d'una base, ja era llavors més que conegut i s'anomenava **neutralització**. El fenomen de la neutralització era fàcilment explicat per Arrhenius, ja que la desaparició de les propietats suposa la desaparició dels ions característics dels àcids i les bases, és a dir, els H^+ i els OH^- , i això es podia justificar si aquests dos s'unien per donar aigua:



Tot i que la teoria d'Arrhenius té un bon fonament, també té algunes limitacions:

- En primer lloc, només és aplicable a dissolucions aquoses.
- Se sap que hi ha substàncies que tenen caràcter àcid o bàsic que no tenen H^+ o OH^- (per exemple, se sap que l' NH_3 és una substància bàsica).
- La teoria no pot explicar l'acidesa o basicitat de les dissolucions aquoses de certes sals com el Na_2CO_3 o el NH_4Cl .
- Finalment, la teoria estableix que l'ió responsable del caràcter àcid és el protó (H^+), i de fet aquest ió sabem que no és estable en solució aquosa.

Sabem que per estabilitzar-se el protó s'envolta de diverses molècules d'aigua, de fet, freqüentment representem el protó amb una molècula d'aigua H_3O^+ i l'anomenem ió hidroni o oxoni. A la pràctica el protó s'envolta de més molècules d'aigua; sembla ser que una de les espècies presents és H_9O_4^+ , és a dir, el protó envoltat amb 4 molècules d'aigua.



De totes maneres la teoria d'Arrhenius és prou flexible com per admetre, com a causa de l'acidesa, el protó hidratat, de manera que aquest darrer punt és el menys important.

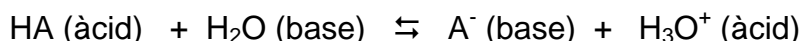


El 1923 el danès J.N. Brønsted i l'anglès T.M. Lowry intenten donar resposta a les limitacions de la teoria d'Arrhenius i quasi simultàniament postulen el següent:

Àcid és una substància que cedeix protons al medi, mentre que una **base** és una substància que accepta protons del medi.

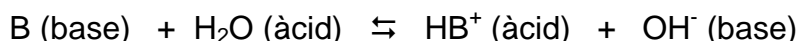
Aquesta teoria de fet inclou la d'Arrhenius, ja que les substàncies classificades com a àcids per Arrhenius ho són també segons aquesta teoria i igualment passa amb les bases.

Segons la teoria de Brønsted i Lowry quan un àcid cedeix protons al medi es transforma en una base, que anomenem base conjugada:

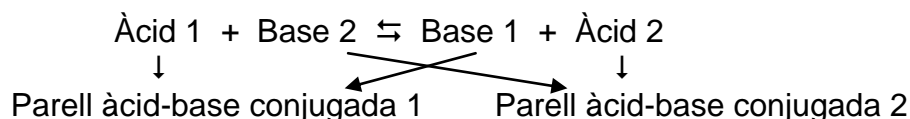


on HA es comporta com un àcid cedint un protó i es transforma en la seva base conjugada (A^-) i l'aigua actua com a base acceptant-lo i es converteix en el seu àcid conjugat (H_3O^+). El procés és, de fet, una transferència de protons d'un àcid a una base.

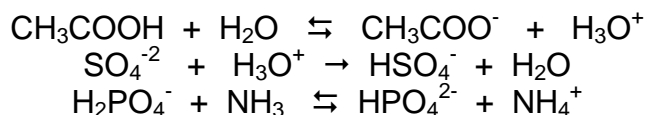
De la mateixa manera, quan una base accepta protons del medi es transforma en el seu àcid conjugat, i es produeix també una transferència de protons en aquest cas de l'aigua, que actua com a àcid, cap a la base (B):



Una substància àcida no es comporta com a tal fins que no interacciona amb una substància que es comporti com a una base i que accepti els protons cedits per aquest i a la inversa. Les reaccions àcid-base o de transferència de protons impliquen, doncs, la interacció de dues parelles àcid-base conjugats:



Exemples:



Fixem-nos d'altra banda que l'aigua actua en presència d'un àcid com a base i en canvi en presència d'una base, com a àcid. Hi ha moltes espècies (molècules i ions) que es poden comportar com a àcids o com a bases, aquestes substàncies s'anomenen **amfòteres o amfipròtiques**.

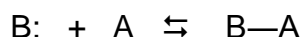
En la teoria de Brønsted i Lowry el procés de neutralització es produeix per la transferència d'un protó alliberat per un àcid a la base conjugada del dissolvent:



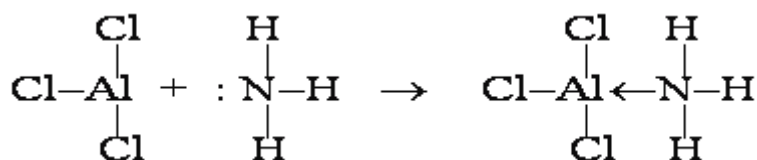
8.2.3. Teoria de Lewis



Posteriorment a les teories d'Arrhenius i de Brønsted-Lowry, G.N. Lewis anuncia l'any 1923 una teoria més àmplia sobre àcids i bases. Segons aquesta teoria, un **àcid** és qualsevol espècie (àtom, ió o molècula) que pot acceptar un parell d'electrons i **base** qualsevol espècie donadora de parells d'electrons. D'aquesta manera, la reacció entre un àcid i una base dona lloc a la formació d'un enllaç covalent coordinat entre ells i el producte de la reacció s'anomena adducte.



En general doncs, els àcids de Lewis són substàncies que tenen orbitals buits, mentre que les bases de Lewis són substàncies que tenen parells d'electrons no compartits.



Cal tenir present que segons aquesta definició la majoria d'àcids i bases segons la teoria de Brønsted-Lowry ho són també de Lewis. Així, l' NH_3 o l'ió OH^- són també bases de Lewis. Ara bé, hi ha espècies com el HCl que no són àcids de Lewis, ja que aquesta molècula no és una acceptora d'electrons, tot i que podem considerar que el HCl produeix ions H^+ (o H_3O^+), que sí que és un àcid de Lewis. Una aplicació important de la teoria àcid-base de Lewis implica la formació de complexos, que veurem en el tema 8.4.

En analitzar les diferents teories àcid-base exposades podem concloure que cadascuna és vàlida dintre del seu àmbit d'aplicació i que hem d'adoptar el criteri més apte per a les condicions de treball. Com que nosaltres treballarem fonamentalment en solució aquosa per a l'estudi dels processos àcid-base seguirem el criteri de Brønsted-Lowry. S'ha de dir, però, que la teoria de Lewis és molt útil perquè abraça molts tipus de reaccions.

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.

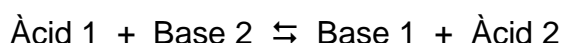
Resposta: b, d, f

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

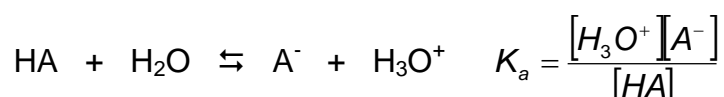
Com hem vist, en alguna d'aquestes reaccions hem posat una doble fletxa (\rightleftharpoons) mentre que en d'altres els hem posat una fletxa única, en una sola direcció (\rightarrow). Aquest fet és degut a què hi ha reaccions que estan totalment (o pràcticament) desplaçades cap a la formació dels productes, és a dir, els àcids cedeixen i les bases accepten tots els protons possibles mentre que en altres s'arriba a un equilibri en què una part dels protons han estat intercanviats i una altra no.

Dit d'una altra manera, hi ha àcids que tenen més tendència o facilitat que d'altres a cedir protons i també hi ha bases que tenen més tendència a acceptar-los. En aquest sentit, i des del punt de vista de la teoria de Brønsted i Lowry, anomenem **àcid fort** aquell que té una elevada tendència a cedir protons (tots els protons disponibles s'han cedit) i anomenem **base forta** la que té una elevada tendència a acceptar protons. D'altra banda, anomenem **àcid feble** el que té una limitada tendència a cedir protons i **base feble** la que té una limitada tendència a acceptar-los.

Així doncs, es pot mesurar quantitativament la força d'un àcid o d'una base pel grau en què els reactius es transformen en productes, en un equilibri de transferència de protons:



És lògic pensar que com més fort sigui l'àcid 1 més desplaçada estarà la reacció cap a la formació dels productes (cap a la dreta). Però òbviament el grau en què aquesta reacció es desplaça ve determinat no només per la tendència de l'àcid 1 a cedir el protó, sinó també per la tendència de la base 2 per acceptar-lo. L'única manera vàlida per comparar la força relativa dels àcids és mesurant la seva tendència a cedir el protó davant de la mateixa base. Com que aquests equilibris tenen lloc majoritàriament en un medi aquós, s'escull l'aigua com a base. Així doncs, comparant la tendència dels diversos àcids a cedir el protó a l'aigua, es poden conèixer i ordenar les seves forces àcides relatives. La dada numèrica que s'utilitza per quantificar la fortaleza dels àcids és la constant d'equilibri de la reacció:



que s'anomena constant d'acidesa o constant de dissociació àcida i que com es pot veure representem per K_a ⁹. Fixem-nos que quan l'àcid és més fort més tendència té a cedir el protó i, per tant, les concentracions dels productes de la reacció (A^- i H_3O^+) seran més grans i les dels reactius (HA), més petites, amb la qual cosa el valor de K_a augmenta. En el cas dels àcids forts la concentració de l'àcid és pràcticament nul·la i, per tant, el valor de K_a , molt gran o infinit. Així com més gran és la constant d'acidesa d'un àcid més fort és l'àcid.

Molts autors utilitzen els valors de $\text{p}K_a$ en lloc dels de les constants per classificar la fortaleza dels àcids:

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

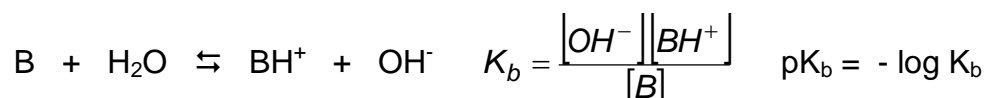
Es pot observar que la relació és inversa i quan la constant augmenta el $\text{p}K_a$ disminueix.

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

Àcid	$\text{p}K_a$
HClO	7,53
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	4,87
HF	3,2

D'altra banda, com més gran sigui la força d'un àcid com a tal, més feble serà la seva base conjugada, perquè el fet que la reacció de transferència de protons estigui molt desplaçada cap a la dreta implica que la reacció inversa està poc desplaçada.

De manera anàloga, per una base B també podem quantificar la seva fortaleza bàsica mitjançant la constant del seu equilibri amb aigua:



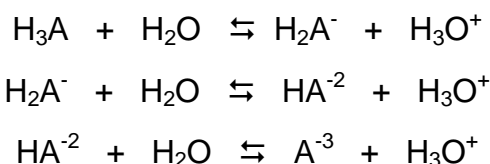
⁹ No confondre amb la constant en funció de les activitats que varem veure en el apartat 7.2.3.

De manera que com més gran és K_b (o més petit el pK_b) més forta serà la base. En aquest cas, també podem afirmar que com més gran sigui la força de la base, més feble serà el seu àcid conjugat pel motiu que hem exposat abans.

8.2.5. Àcids polipròtics

Fins ara hem vist àcids que tenen un sol protó o àtom d'hidrogen ionitzable, és a dir, que en el seu equilibri en aigua poden cedir un sol protó i els anomenem genèricament amb el terme d'àcids monopròtics. Hi ha també àcids que tenen més d'un àtom d'hidrogen ionitzable per molècula, és a dir, que poden cedir més d'un protó: són els **àcids polipròtics**.

Aquests àcids alliberen escalonadament els seus protons, així si suposem que tenim un àcid tripròtic (H_3A) en solució aquosa patirà fins a tres equilibris de dissociació àcida:



Evidentment cadascun d'aquests equilibris tindrà associada una constant d'acidesa respectiva. Com que és fàcil entendre que l'àcid alliberarà sempre amb més facilitat el primer protó que el segon i el segon més que el tercer, també és fàcil deduir que la constant de dissociació àcida del primer equilibri serà més gran que la del segon, i aquesta que la del tercer. Així, H_3A sempre és un àcid més fort que el H_2A^- i aquest més que no pas el HA^{-2} .

Habitualment, les constants d'acidesa dels àcids polipròtics es numeren de manera que per a l'àcid H_3A podem escriure tres constants: K_{a1} , K_{a2} i K_{a3} , que corresponen als tres equilibris que hem escrit abans. I, com hem comentat, es compleix sempre que $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$.

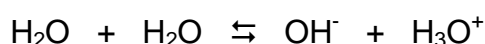
Els exemples més coneguts d'aquests àcids es mostren a la taula següent.

Àcid	Equilibri d'ionització	pK_a
Sulfhídric	$H_2S + H_2O \rightleftharpoons HS^- + H_3O^+$	7,00
	$HS^- + H_2O \rightleftharpoons S^{-2} + H_3O^+$	19,0
Carbònic	$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+$	6,36
	$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{-2} + H_3O^+$	10,33
Fosfòric	$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_3O^+$	2,15
	$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{-2} + H_3O^+$	7,20
	$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{-3} + H_3O^+$	12,38
Sulfurós	$H_2SO_3 + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + H_3O^+$	1,89
	$HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons SO_3^{-2} + H_3O^+$	7,21
Sulfúric	$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons HSO_4^- + H_3O^+$	$<<0$
	$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{-2} + H_3O^+$	1,96

Exercici 8.12. Els dos pK_a de l'àcid cròmic tenen un valor de 6.5 i 0.75 respectivament. Escriuiu els dos equilibris de transferència de protons de l'àcid cròmic i associeu-los al pK_a corresponent.

8.2.6. Autoionització de l'aigua

L'aigua pura és un electròlit molt feble que presenta una concentració molt baixa d'ions en solució. Aquests ions es formen com a resultat de la seva naturalesa amfipròtica, és a dir, de la seva capacitat per acceptar i cedir protons. Així, l'aigua pateix un procés d'**autoionització** en què una petita part de les molècules actuen com a àcids i una altra com a bases, de manera que en aquest procés de transferència de protons es formen ions hidroni (H_3O^+) i hidròxid (OH^-):



Aquesta reacció està molt desplaçada cap a l'esquerra perquè els ions hidroni i hidròxid són un àcid i una base molt més fortes que no pas l'aigua.

La constant d'equilibri d'aquesta reacció, que simbolitzem amb K_w i anomenem **producte iònic de l'aigua**, $K_w = [H_3O^+][OH^-]$, ens indica que en aigua pura la $[H_3O^+] = [OH^-]$, ja que si l'única font d'aquests ions és l'aigua per cada ió hidroni format es formarà també un anió hidròxid.

S'ha observat experimentalment que en aigua pura a 25 °C la concentració d'aquests ions és $1,0 \cdot 10^{-7}$ M, la qual cosa ens indica que la constant d'aquest equilibri d'autoionització de l'aigua val:

$$K_w^{10} = [H_3O^+][OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} \times 1,0 \cdot 10^{-7} = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

Aquest valor de K_w és la constant d'equilibri de la reacció d'autoionització de l'aigua i, per tant, roman constant si la temperatura també es manté constant. Això vol dir que, a 25 °C totes les solucions aquoses que hagin assolit l'equilibri termodinàmic (incloent les que apart de l'aigua pura presenten altres molècules o ions) han de complir que el producte de les concentracions dels ions hidroni pels ions hidròxid ha de ser igual a 10^{-14} ; d'aquesta manera, si una d'aquestes concentracions augmenta, l'altra ha de disminuir per tal d'assolir el valor de la constant d'equilibri.

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

Resposta: $[OH^-] = 10^{-10}$ M

8.2.7. Concepte de pH. Escala de pH

Com que el producte de les concentracions dels ions hidroni i hidròxid en solució aquosa serà sempre 10^{-14} , cal pensar que les concentracions de H_3O^+ i

¹⁰ Recordeu que estrictament les constants es calculen en activitats i que, per tant, no tenen unitats.

OH^- seran petites, habitualment inferiors a 1 M, i en la majoria dels casos molt inferiors. En ocasions utilitzem la notació exponencial per indicar les concentracions d'aquestes espècies (per exemple: $2,1 \cdot 10^{-4}$ M).

El 1909 el bioquímic danès Sørensen va introduir el concepte de pH per simplificar l'ús de les concentracions de l'ió hidròni o oxoni. El pH es defineix com el logaritme decimal canviat de signe de la concentració d'ions hidròni:¹¹

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

Exercici 8.14. Determineu el pH d'una solució que té una $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,1 \cdot 10^{-4}$ M.

Resposta: pH = 3,68

D'altra banda, l'ús de logaritmes negatius per expressar concentracions no es limita a l'ió hidrogen (o hidròni), també podem utilitzar el pOH per expressar la concentració de l'ió hidròxid:

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

També podríem parlar de pAg^+ , per exemple, com el logaritme decimal canviat de signe de la concentració d'ió plata. I ja hem comentat que molts autors utilitzen els valors de pK_a per expressar les constants d'equilibri.

Si a l'expressió del producte iònic de l'aigua:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

Li apliquem logaritmes canviats de signe, obtenim:

$$-\log K_w = -\log ([\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]) = -\log (1,0 \cdot 10^{-14})$$

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

De manera que arribem a l'expressió:

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

Per tant, per a qualsevol dissolució aquosa: $\text{pOH} = 14 - \text{pH}$.

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

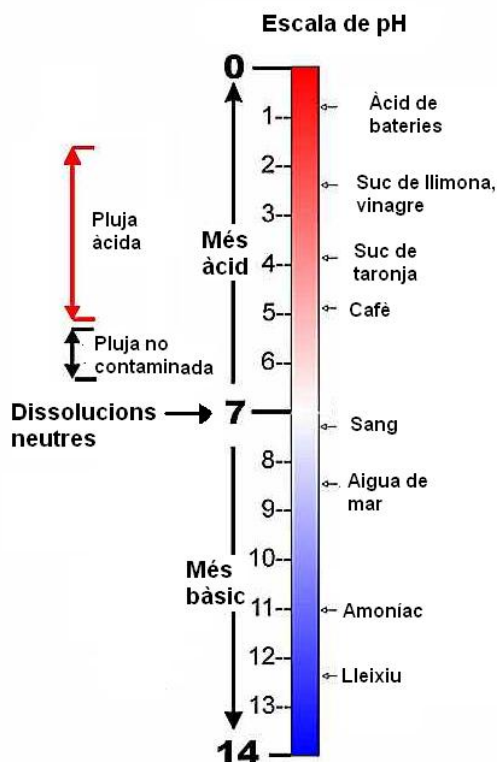
Resposta: pH = 10,6

Una solució aquosa que té $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ (és el cas de l'aigua pura) es diu que és **neutra**, de manera que les solucions neutres tenen $\text{pH} = \text{pOH}$, és a dir, $\text{pH} = \text{pOH} = 7$.

¹¹ Aquí també hauríem d'utilitzar activitats, però ho aproximem al valor de la concentració molar.

D'altra banda, la solució és àcida quan, per la presència d'algun àcid (espècie que allibera protons al medi), la concentració de protons o ions hidroni augmenta, de manera que el $\text{pH} < 7$. Així mateix, la solució és bàsica si la concentració d'ions hidròxid (OH^-) augmenta i, per tant, $\text{pOH} < 7$, i en conseqüència el $\text{pH} > 7$. A les solucions àcides $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ i a les solucions bàsiques $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$.

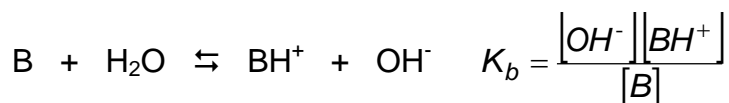
Si considerem solucions com a molt 1 M d'àcids i/o bases, l'escala de pH la podem reduir a valors entre 0 i 14. Cal tenir present que per tenir valors de pH inferiors a 0 implica tenir concentracions d'ions hidroni superiors a 1 M, la qual cosa és possible però llavors ja no s'utilitza l'escala de pH, perquè no se'n justifica la utilització per comoditat. En aquest cas parlem de $[\text{H}_3\text{O}^+] > 1 \text{ M}$.



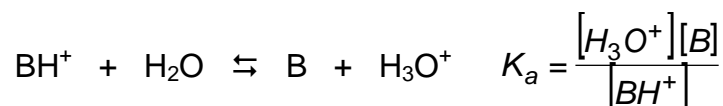
Així doncs, la majoria de solucions aquoses que trobem habitualment a la vida quotidiana tenen valors entre 0 i 14, tal com podem veure en l'escala de pH de la figura de la dreta.

8.2.8. Relació entre K_a i K_b

Si recordem l'expressió de la constant d'equilibri per a la dissociació d'una base, B:



L'àcid conjugat d'aquesta base, BH^+ , també podrà patir un equilibri de dissociació àcida amb l'aigua de manera que:



Fixem-nos que si multipliquem les dues constants:

$$K_a K_b = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}{[\text{BH}^+]} \cdot \frac{[\text{OH}^-][\text{BH}^+]}{[\text{B}]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

per a qualsevol parell àcid-base conjugat o a la inversa, base-àcid conjugat, es compleix que:

$$K_a K_b = K_w = 10^{-14}$$

I aplicant logaritmes:

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$$

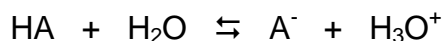
De manera que a partir dels valors de les constants d'acidesa dels àcids podem calcular la constant de basicitat de la base conjugada i a la inversa.

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

Resposta: $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$

8.2.9. Àcids i bases febles. Grau de dissociació (o ionització)

Com hem dit abans, hi ha àcids que tenen més tendència a cedir els seus protons que altres i aquesta fortalesa la podem quantificar mitjançant la seva constant d'acidesa. De manera que per un procés del tipus:



s'estableix un equilibri termodinàmic al qual li correspon una constant:

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

Recordem, d'altra banda, que per a les reaccions de dissociació, i la reacció de desprotonació d'un àcid ho és, podem definir també **el grau de dissociació (α)**. El grau de dissociació ens indica la fracció d'un mol de compost que s'ha dissociat.

Si la concentració inicial de l'àcid és C_0 , a partir de l'expressió de la constant d'equilibri, com ho fèiem en l'apartat anterior, podem determinar les concentracions de les espècies a l'equilibri en funció del grau de dissociació:

	$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$		
Concentracions inicials:	C_0	0	0
Quantitats que es desplacen:	$-C_0\alpha$	$+C_0\alpha$	$+C_0\alpha$
Concentracions a l'equilibri:	$C - C_0\alpha$	$+C_0\alpha$	$+C_0\alpha$

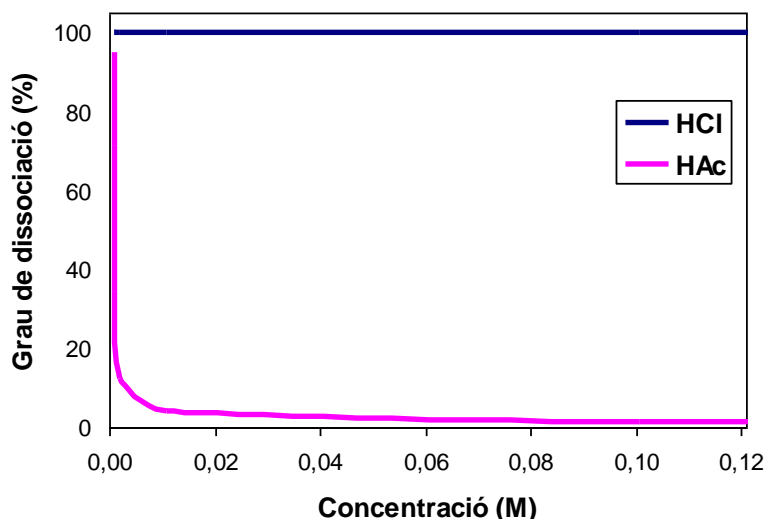
Si substituïm tots aquests valors en l'expressió de la constant d'equilibri:

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

D'aquesta expressió es pot deduir que, a una temperatura determinada, el grau de dissociació d'un àcid feble augmentarà en disminuir la concentració inicial de l'àcid. El mateix àcid es comporta com a més fort com més diluïda sigui la solució d'aquest.

Recordem que el valor α obtingut és un número entre 0 i 1 (en tant per 1), però el grau de dissociació habitualment l'expressem en tant per cent, per tant, haurem de multiplicar el valor obtingut per 100.

En el gràfic següent es pot veure com en el cas d'un àcid fort com el clorhídric el grau de dissociació és igual al 100 % a qualsevol valor de concentració: en canvi, en el cas d'un àcid feble com l'acètic (HAc) el grau de dissociació disminueix quan augmenta la concentració.



Al gràfic anterior, tot i que cap a concentracions elevades de l'àcid feble disminueixi el seu grau de dissociació, l'acidesa de la solució augmenta (disminueix el pH).

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.

Resposta: $\alpha = 4,18\%$ i $\alpha = 71,73\%$; pH = 2,38 i pH = 4,14

APÈNDIX II

Què cal saber?

- Que són els àcids i les bases segons la teoria d'Arrhenius.
- Que són els àcids i les bases segons la teoria de Brønsted i Lowry.
- El concepte d'àcid conjugat i base conjugada.
- Que són els àcids i les bases segons la teoria de Lewis.
- Que és el procés de neutralització segons aquestes teories.
- Què és un amfòlit o una substància amfòtera.
- Que és un àcid o una base forta.
- Que és un àcid o una base feble.
- Que és la constant d'acidesa (i el pK_a) i la seva relació amb la força de l'àcid.
- Que és la constant de basicitat (i el pK_b) i la seva relació amb la força de la base.
- Que és un àcid polipròtic.
- Què és el procés o equilibri d'autoionització de l'aigua i el valor de la seva constant (K_w).
- Que són el pH i el pOH.
- Relacionar l'escala de pH amb el concepte de dissolució àcida o bàsica.
- Relacionar la K_a d'un àcid i la K_b de la seva base conjugada.
- Avaluar la variació del grau de dissociació d'un àcid en funció de la concentració d'aquest.

Què cal saber fer?

- Ordenar els àcids i les bases segons la seva força a partir dels valors de K_a o K_b (o del pK_a o pK_b).
- Escriure l'expressió de la constant d'acidesa o de basicitat i calcular-la a partir de les concentracions inicials i a l'equilibri.
- Escriure l'expressió de la constant d'autoprotòlisi de l'aigua.
- Calcular el pH a partir de la concentració d'ions hidròni i a la inversa.
- Calcular el pOH a partir de la concentració d'ions hidròxid i a la inversa.
- Calcular el pH a partir del pOH o a la inversa.
- Calcular la K_b de la base conjugada a partir del valor de K_a .
- Calcular el grau de dissociació d'un àcid o una base a partir de la constant i la concentració inicial.

Paraules clau

- Àcid de Brønsted i Lowry
- Base de Brønsted i Lowry
- Neutralització
- Amfòlit o substància amfòtera
- Àcid i base de Lewis
- Àcid o base forta
- Àcid o base feble

- Constant d'acidesa (K_a) i pK_a
- Constant de basicitat (K_b) i pK_b
- Àcid polipròtic
- Autoionització de l'aigua
- Producte iònic de l'aigua
- pH
- pOH
- Escala de pH
- Grau de dissociació (o ionització)

Lectures recomanades

- De Manuel Torres, E. *Lo esencial sobre las reacciones químicas*. Anaya, 2004. Com a introducció al tema d'àcid base, el capítol 4 d'aquest llibre explica les tres teories de les reaccions àcid-base i el concepte de pH. Es defineix àcid i base forts i també es descriu la constant d'acidesa.
- Garcia Campaña, A. M.; Cuadros Rodríguez, L. *Introducción al equilibrio químico*. Anaya, 2004. A l'apartat 3 del capítol 3 explica l'equilibri àcid-base, l'escala de pH, la constant d'acidesa, la relació amb la de basicitat de la base conjugada i el procés d'autoionització de l'aigua.
- Petrucci, R. H.; Harwood, W. S.; Herring, F. G. *Química General*. Prentice Hall, 2003. El capítol 17 del volum II explica totes les teories sobre àcids i bases, així com el procés d'autoionització de l'aigua i l'escala de pH. Explica els àcids polipròtics i inclou també la determinació del grau d'ionització en àcids febles. L'edició del 2011 d'aquest llibre (10a edició en un sol volum) permet al lector accedir a diversos recursos electrònics d'aprenentatge.
- Chang, R. *Principios esenciales de Química General*. 4a edició, Mc Graw Hill, 2006. El tema 16 està dedicat a les reaccions àcid-base, aquest tema se salta la teoria d'Arrhenius i passa directament a la de Brønsted i Lowry. Explica el paper fonamental de l'aigua i el seu producte iònic, així com el concepte de pH i la seva relació amb el pOH. Aquest tema explica també el concepte de fortaleza dels àcids i les bases, l'ús de les constants d'acidesa i basicitat i la relació entre les constants d'ionització d'un àcid i la seva base conjugada.

8.3 EQUILIBRIS DE TRANSFERÈNCIA DE PROTONS. CÀLCUL DEL pH

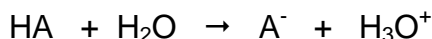
Tenint en compte el que hem explicat en el capítol anterior, l'estudi dels equilibris àcid-base implicarà la determinació de la concentració de les espècies a l'equilibri, sobretot de la concentració de l'ió hidroni i de l'anió hidròxid. Així doncs, el càlcul del pH de les solucions aquoses és de gran interès i caracteritza el comportament d'aquestes solucions. En aquest tema farem un estudi sistemàtic de com determinar les concentracions a l'equilibri de totes les espècies implicades en un procés àcid-base en solució aquosa i, sobretot, el càlcul del pH d'aquestes espècies.

8.3.1. Càlcul del pH de solucions d'àcids i bases forts

La característica principal dels àcids i les bases fortes és que estan totalment dissociats en aigua. És a dir, no té sentit parlar d'un equilibri ja que la reacció està completament desplaçada cap a productes.

a. Àcids forts

Els àcids forts donen una concentració d'ions hidroni en solució igual a la concentració inicial de l'àcid de manera que:



Si la concentració inicial de l'àcid és C_a la concentració d'ions hidroni que produeix aquest àcid és:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a$$

Podem dir, doncs:

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

Per tant, haurem de reconèixer quan estem davant d'un àcid fort. Els àcids forts més freqüents són els següents:

Nom de l'àcid	Fórmula
Clorhídric	HCl
Nítric	HNO ₃
Perclòric	HClO ₄
Bromhídric	HBr
Iodhídric	HI
Sulfúric	H ₂ SO ₄ ¹²

¹² L'àcid sulfúric és un àcid dipròtic (té dos protons ionitzables) i, de fet, només la primera ionització és forta. D'aquest àcid ja en parlarem més endavant.

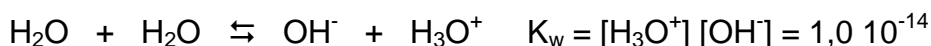
Exercici 8.18. Determina el pH d'una solució de HBr 0,1 M.

Resposta: pH = 1

Però què passa quan tenim un àcid fort a concentració molt petita? Quin és el pH, per exemple, d'una solució de HCl 10^{-8} M?

És evident que una dissolució d'un àcid no pot tenir un pH superior a 7; de manera que en els casos en què la concentració de l'àcid sigui molt petita haurem de tenir present la dissociació de l'aigua.

Recordeu que:

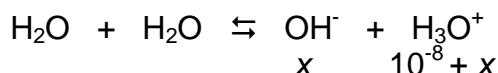


I aquesta constant s'ha de complir sempre que estiguem en dissolució aquosa i a 25 °C. El que caldrà fer és calcular l'equilibri de dissociació de l'aigua, en una dissolució en què també tenim una aportació de protons per part de l'àcid fort, que en l'exemple que hem posat és 10^{-8} M.

Així doncs, la concentració total d'ions hidroni serà:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_t = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{àcid}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aigua}}$$

Però compte, quan en la dissolució aquosa hi tenim un àcid fort, encara que sigui a concentració molt petita, els protons que vénen de l'àcid afectaran l'equilibri de dissociació de l'aigua de manera que ara els hidronis que vénen de l'aigua ja no seran 10^{-7} M, sinó que caldrà calcular-ne la concentració:



De manera que:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} = (10^{-8} + x) x$$

Resolent l'equació de segon grau obtenim una $x = 9,51 \cdot 10^{-8}$ per tant:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_t = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{àcid}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aigua}} = 10^{-8} + 9,51 \cdot 10^{-8} = 1,05 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(1,05 \cdot 10^{-7}) = 6,98$$

Exercici 8.19. Determineu el pH d'una solució de HClO_4 10^{-7} M.

Resposta: pH = 6,79

L'autodissociació de l'aigua la tenim en compte sempre a partir d'una concentració d'àcid fort menor de 10^{-6} M. A concentracions més grans no és que no es produeixi, sinó que l'efecte és tan petit, si es compara amb el dels hidronis que provenen de l'àcid fort, que no cal tenir-ho present.

b. Bases fortes

De la mateixa manera que els àcids forts, les bases fortes donen una concentració d'ions hidròxid en solució igual a la concentració inicial de la base. Així doncs, de manera anàloga podem escriure:



Si la concentració inicial de la base és C_b la concentració d'ions hidròxid que produeix és:

$$[\text{OH}^-] = C_b$$

Podem dir, doncs:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log C_b$$

Són bases fortes, en solució aquosa, els hidròxids dels metalls alcalins i alcalinoterris:

Nom de la base	Fórmula
Hidròxid sòdic o de sodi	NaOH
Hidròxid potàssic o de potassi	KOH
Hidròxid de liti	LiOH
Hidròxid de rubidi	RbOH
Hidròxid de cesi	CsOH
Hidròxid de magnesi	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
Hidròxid de calci	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Hidròxid d'estranci	$\text{Sr}(\text{OH})_2$

Exercici 8.20. Determineu el pH d'una solució de RbOH 0,1 M.

Resposta: pH = 13

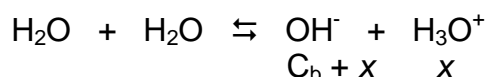
Exercici 8.21. Determineu el pH d'una solució de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,1 M.

Resposta: pH = 13,30

Com passava amb els àcids, quan tenim una base forta a concentració molt petita, haurem de tenir present la dissociació de l'aigua:



Caldrà calcular l'equilibri de dissociació de l'aigua en una solució en què també hi tenim una aportació d'hidròxids per part de la base forta: recordem que els ions aportats per una altra espècie, en aquest cas els ions hidròxid aportats per la base forta, afectaran l'equilibri de dissociació de l'aigua:



Així, doncs, tenim que:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} = (C_b + x) \cdot x$$

Si resollem l'equació de segon grau obtenim el valor de x ; fixem-nos que aquest valor de x ja és directament:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x$$

Per tant:

$$\text{pH} = -\log(x)$$

Exercici 8.22. Determineu el pH d'una solució de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 10^{-7} M.

Resposta: pH = 7,38

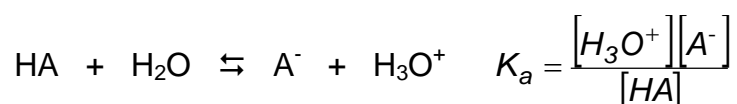
Com en el cas dels àcids forts, l'autoionització de l'aigua la tenim en compte sempre per a concentracions de base forta inferiors a 10^{-6} M.

8.3.2. Càlcul del pH de solucions d'àcids i bases febles

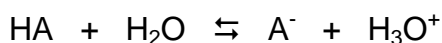
Ja vam comentar en l'apartat 6.2 que els àcids i les bases febles tenen una tendència limitada a cedir o acceptar protons, per tant, caldrà tenir en compte l'equilibri d'ionització per determinar les concentracions de les espècies a l'equilibri

a. Àcids febles

L'equilibri d'ionització dels àcids febles es caracteritza per la seva constant d'acidesa:



Si tenim una solució d'un àcid feble de concentració C_a , per calcular el pH de la solució podem plantejar l'equilibri de la forma habitual:



Concentracions inicials	C_a		
Concentracions que es formen	$-x$	x	x
Concentracions a l'equilibri	$C_a - x$	x	x

Plantejant ara l'equació que imposa la constant d'equilibri obtenim:

$$K_a = \frac{x \cdot x}{C_a - x}$$

$$x^2 + K_a x - K_a C_a = 0 \quad (1)$$

Si resollem l'equació de segon grau obtenim $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$ i, per tant, $\text{pH} = -\log x$

Ara bé, quan $C_a \gg K_a$ (a partir d'uns 3 ordres de magnitud), podem considerar que x serà molt més petit que C_a i, per tant, que $C_a - x \approx C_a$.

Recordem que $K_a = C_a \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}$, per tant, quan $K_a/C_a < 10^{-3} \Rightarrow \alpha < 3\%$; per tant, aproximant $C_a - x$ a C_a estem fent menys d'un 3 % d'error en el càlcul.

En aquest cas podem simplificar l'expressió de la constant d'equilibri:

$$K_a = x^2 / C_a$$

De manera que:

$$x^2 = [H_3O^+]^2 = K_a C_a$$

Aplicant logaritmes als dos costats:

$$\log [H_3O^+]^2 = \log (K_a C_a)$$

$$-2 \log [H_3O^+] = -\log K_a - \log C_a$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log C_a$$

Aquesta és l'expressió simplificada per calcular el pH d'un àcid feble, però recordem que només la podem aplicar quan $C_a \gg K_a$. En cas que l'àcid sigui moderadament fort o que la concentració de l'àcid feble sigui molt petita, no podrem fer la simplificació que hem aplicat i haurèm de resoldre l'equació de segon grau (1).

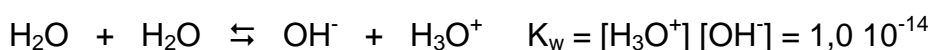
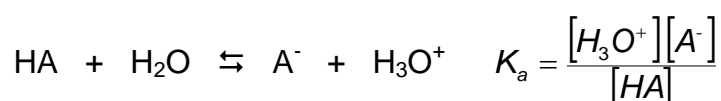
Exercici 8.23. Determineu el pH d'una solució d'àcid hipoclorós 10^{-2} M ($\text{p}K_a = 7,5$).

Resposta: pH = 4,75

Exercici 8.24. Determineu el pH d'una solució d'àcid cloroacètic 10^{-2} M ($\text{p}K_a = 2,85$).

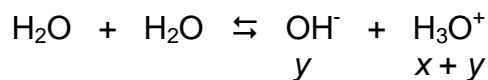
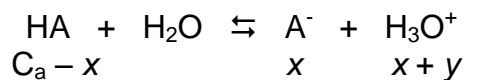
Resposta: pH = 2,51

Quan l'àcid sigui molt feble o les concentracions inicials siguin tan petites que donin concentracions de protons del mateix ordre que les de l'aigua, llavors caldrà tenir present l'equilibri d'autoionització de l'aigua. Si ens trobem amb un cas d'aquests, com que tant l'aigua com l'àcid arriben a un equilibri en què s'ha de complir la constant, hem de tenir en compte que els dos equilibris es produeixen simultàniament:



Per tal de determinar les concentracions de les espècies a l'equilibri ho podem fer de dues maneres:

- Plantejant els dos equilibris, un amb la variable x i l'altre amb la y , però tenint present que els dos equilibris estan afectats l'un per l'altre:



- O bé plantejant un sistema de 4 equacions amb 4 incògnites. Les quatre incògnites són les 4 concentracions a l'equilibri: $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{HA}]$ i $[\text{A}^-]$.

Les 4 equacions provenen de considerar les dues constants, el balanç de càrrega i el balanç de massa:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad C_a = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$$

On C_a és la concentració inicial de l'àcid.

Tant en un cas com en l'altre, si no fem cap simplificació, la resolució matemàtica del sistema és complicada, doncs finalment ens quedaria una equació de tercer grau. En aquests casos si $C_a \gg 10^{-7}$ M podem suposar que $[\text{HA}]_{\text{eq}} = C_a$ si la $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-6}$ M, i el càlcul serà més senzill. En aquest supòsit el sistema d'equacions esdevé

$$x(x+y) = K_a C_a \quad \text{i} \quad y(x+y) = K_w$$

i es demostra fàcilment¹³ que

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x + y = \sqrt{C_a K_a + K_w}$$

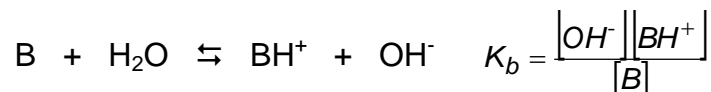
Exercici 8.25. Determineu el pH d'una solució de àcid cianhídric 10^{-4} M ($\text{p}K_a = 9,21$).

Resposta: pH= 6,57

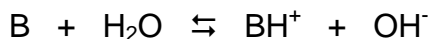
b. Bases febles

De manera anàloga als àcids, l'equilibri d'ionització de les bases febles ve definit per la seva constant de basicitat:

¹³ Una demostració ràpida és la següent: sumant les dues equacions s'obté que $(x+y)(x+y) = K_a C_a + K_w$. També es pot escriure que $x+y = [(x+y)^2]^{1/2} = [(x+y)(x+y)]^{1/2} = [x(x+y) + y(x+y)]^{1/2} = [K_a C_a + K_w]^{1/2}$.



De manera que si tenim una solució d'una base feble de concentració C_b , per determinar el pH podem plantejar l'equilibri de la forma habitual:



Concentracions inicials	C_b		
Concentracions que es formen	$-x$	x	x
Concentracions a l'equilibri	$C_b - x$	x	x

Plantejant la constant:

$$K_b = \frac{x \cdot x}{C_b - x}$$

Una altra vegada resolent l'equació de segon grau obtenim $x = [OH^-]$, per tant, $pH = 14 + \log x$. Ara bé, com hem fet amb els àcids febles, podem simplificar l'expressió de la constant quan $C_b \gg K_b$ (a partir d'uns 3 ordres de magnitud); podem considerar que x serà molt més petit que C_b i, per tant, que $C_b - x \approx C_b$.

$$K_b = x^2 / C_b$$

De manera que:

$$x^2 = [OH^-]^2 = K_b \cdot C_b$$

Com que $K_b = K_w / K_a$ i $[OH^-] = K_w / [H_3O^+]$, llavors:

$$(K_w / [H_3O^+])^2 = C_b K_w / K_a$$

$$[H_3O^+]^2 = K_a K_w / C_b$$

Fent logaritmes als dos costats:

$$\log [H_3O^+]^2 = \log (K_a K_w / C_b)$$

$$-2 \log [H_3O^+] = -\log K_a - \log K_w + \log C_b$$

I com que $-\log K_w = 14$

$$\boxed{pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C_b}$$

Exercici 8.26. Determineu el pH d'una solució de amoníac 0,2 M ($pK_a = 9,25$).

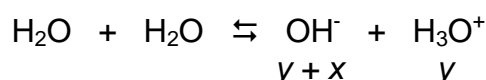
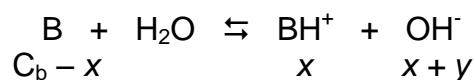
Resposta: pH = 11,28

Exercici 8.27. Determineu el pH d'una solució de dimetilamina 10^{-3} M ($pK_a = 10,8$).

Resposta: pH = 10,73

Com en el cas de l'àcid, quan la base sigui molt feble o les concentracions d'aquesta siguin tan petites que donin concentracions d'anions hidròxid del mateix ordre que l'aigua, llavors caldrà tenir present l'equilibri d'autoionització de l'aigua i ho resoldrem de la mateixa manera que ho hem fet abans:

- Plantejant els dos equilibris, un amb la variable x i l'altre amb la y , però tenint present que els dos equilibris estan afectats l'un per l'altre:



- O bé de forma equivalent plantejant un sistema de 4 equacions amb 4 incògnites on les quatre incògnites són les 4 concentracions a l'equilibri: $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{B}]$ i $[\text{BH}^+]$ i les quatre equacions són les dues constants, el balanç de càrrega i el balanç de massa:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{BH}^+]}{[\text{B}]} \quad C_b = [\text{B}] + [\text{BH}^+] \quad [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$$

Recordem que per resoldre de forma senzilla el sistema cal poder aproximar $C_b \approx [\text{B}]$, sempre que es compleixi que la $[\text{OH}^-] < 10^{-6}$ M. En aquest cas, es pot obtenir fàcilment¹⁴ que

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = y = \frac{K_w}{\sqrt{C_b K_b + K_w}}$$

Exercici 8.28. Determineu el pH d'una solució d'anilina 10^{-4} M ($pK_a = 4,6$).

Resposta: pH = 7,35

8.3.3. Càlcul del pH de solucions d'àcids polipròtics i amfòlits

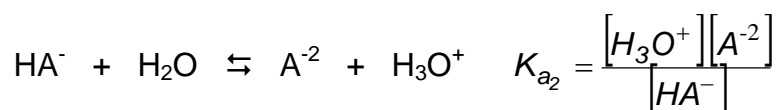
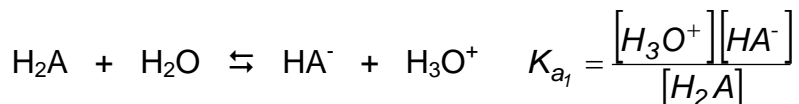
a. Àcids polipròtics

Com ja hem comentat en l'apartat 8.2, els àcids polipròtics són aquells que tenen més d'un protó ionitzable:

¹⁴ Es pot procedir de manera anàloga al cas anterior dels àcids. Una demostració senzilla és la següent: $y = K_w/(x+y) = K_w/[(x+y)^2]^{1/2} = K_w/[x(x+y)(x+y)]^{1/2} = K_w/[x(x+y)^2]^{1/2} = K_w/[K_b C_b + K_w]^{1/2}$.

- Àcids dipròtics: H_2CO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_2S ...
- Àcids tripròtics: H_3PO_4 , H_3AsO_4 ...

La dissociació dels àcids polipròtics podem considerar que es produeix per etapes, de manera que en el cas d'un àcid dipròtic:



Si la concentració inicial de l'àcid també és C_a , podem determinar les concentracions de totes les espècies a l'equilibri, aplicant un sistema de 4 equacions amb 4 incògnites: $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{HA}^-]$, $[\text{H}_2\text{A}]$ i $[\text{A}^{2-}]$.

$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$

$$K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$$

$$C_a = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}]$$

Altra vegada, però, si no podem aplicar cap simplificació el sistema és complicat, perquè finalment ens queda una equació de tercer grau.

De totes maneres, en la majoria dels casos, $K_{a_1} \gg K_{a_2}$, en aquests casos si la diferència és de més de 3 ordres de magnitud (una diferència de 1000 entre constants o de 3 entre pK_a), llavors podem calcular el pH només tenint en compte el primer equilibri de l'àcid, ja que el segon està molt poc desplaçat cap a productes comparat amb el primer. Així doncs, el càlcul és el mateix que per al cas de l'àcid feble.

Exercici 8.29. Determineu el pH d'una solució d'àcid sulfurós 10^{-2} M ($\text{pK}_{a_1} = 1,89$, $\text{pK}_{a_2} = 7,21$).

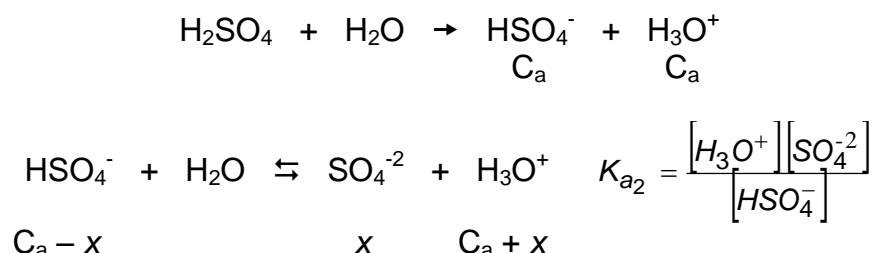
Resposta: pH = 2,18

Exercici 8.30. L'àcid arsènic (H_3AsO_4) és un àcid tripròtic ($\text{pK}_{a_1} = 2,22$, $\text{pK}_{a_2} = 6,98$, $\text{pK}_{a_3} = 11,52$). Determineu el pH i les concentracions dels anions monobàsic (H_2AsO_4^-), dibàsic (HAsO_4^{2-}) i tribàsic (AsO_4^{3-}) d'una solució d'àcid arsènic 10^{-2} M.

Resposta: pH = 2,27, $[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] = 5,31 \cdot 10^{-3}$ M, $[\text{HAsO}_4^{2-}] = 1,05 \cdot 10^{-7}$ M, $[\text{AsO}_4^{3-}] = 5,97 \cdot 10^{-17}$ M

Un cas especial és el de l'àcid sulfúric (H_2SO_4), ja que la primera dissociació del sulfúric és completa (àcid fort) i la segona és feble (o moderadament forta): $\text{pK}_{a_2} = 1,96$.

En aquest cas hem de tenir en compte que els protons generats en la primera dissociació afectaran l'equilibri de la segona:



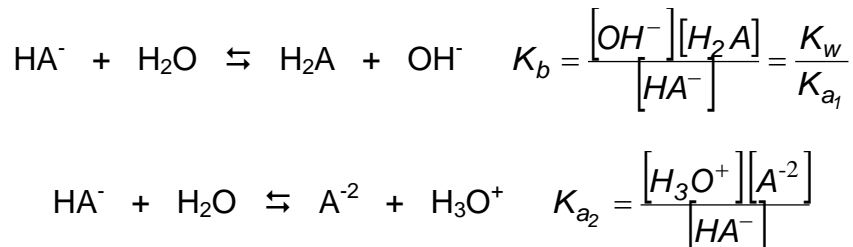
Exercici 8.31. Determineu el pH d'una solució d'àcid sulfúric 10^{-3} M ($\text{p}K_{a2} = 1,96$).

Resposta: pH = 2,73

b. Substàncies amfòteres o amfòlits

En l'apartat 6.2 ja vam explicar que hi ha substàncies que poden actuar a la vegada com a àcids i com a bases (vam explicar i comentar el cas de l'aigua). En molts casos els amfòlits són anions del tipus HA^- , és a dir, anions que provenen de la primera ionització d'un àcid dipròtic o tripròtic. Així, són exemples d'amfòlits HCO_3^- , HS^- , H_2PO_4^- ...

De manera que si tenim una espècie d'aquest tipus pot tenir dos equilibris:



Exercici 8.32. Es pot considerar un amfòlit el HSO_4^- ?

Per determinar el pH d'una solució d'un amfòlit haurem de tenir en compte els dos equilibris simultàniament, perquè com ja sabem els dos equilibris estan afectats entre si i, a més, en aquest cas també hem de tenir en compte el de l'aigua, ja que el fet que aquesta substància produeixi cations hidroni i anions hidròxid també provocarà que aquests reaccionin entre si per formar aigua. Recordem que la constant d'autoprotòlisi de l'aigua també s'ha de satisfer:



En aquest cas, per determinar el pH de la solució hem de resoldre un sistema de 5 incògnites ($[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{HA}^-]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{H}_2\text{A}]$ i $[\text{A}^{2-}]$), per tant haurem de plantejar 5 equacions, que seran els 3 equilibris, el balanç de massa, i el balanç de càrrega o el balanç protònic: és a dir, que la suma de les concentracions de les espècies que s'han format per guany de protons ha de ser igual a la suma de les espècies que s'han format per pèrdua de protons:

$$\frac{[OH^-][H_2A]}{[HA^-]} = \frac{K_w}{K_{a1}} \quad K_{a2} = \frac{[H_3O^+][A^{2-}]}{[HA^-]} \quad K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

$$C = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \quad [H_3O^+] + [H_2A] = [OH^-] + [A^{2-}]$$

Si agafem aquesta darrera equació $[H_3O^+] + [H_2A] = [OH^-] + [A^{2-}]$ i substituïm $[H_2A]$, $[OH^-]$ i $[A^{2-}]$ per les expressions que es poden deduir de les tres constants d'equilibri:

$$\begin{aligned} [OH^-] &= K_w / [H_3O^+] & [A^{2-}] &= K_{a2} [HA^-] / [H_3O^+] \\ [H_2A] &= [HA^-] [H_3O^+] / K_{a1} \end{aligned}$$

obtenim

$$[H_3O^+] + [HA^-] [H_3O^+] / K_{a1} = K_w / [H_3O^+] + K_{a2} [HA^-] / [H_3O^+]$$

Ho multipliquem tot per $[H_3O^+]$:

$$[H_3O^+]^2 + [HA^-] [H_3O^+] / K_{a1} = K_w + K_{a2} [HA^-]$$

I aïllem $[H_3O^+]$:

$$[H_3O^+]^2 (1 + [HA^-] / K_{a1}) = K_w + K_{a2} [HA^-]$$

$$[H_3O^+]^2 = (K_w + K_{a2} [HA^-]) / (1 + [HA^-] / K_{a1})$$

Un cop arribats aquí podríem substituir $[HA^-]$ per l'expressió del balanç de massa, on també hauríem substituït $[H_2A]$ i $[A^{2-}]$ per les expressions que hem deduït abans i arribaríem a una equació de quart grau. Ara bé, en la majoria dels casos, podem aproximar $[HA^-] \approx C$, és a dir, moltes vegades l'espècie iònica rellevant majoritària en solució és l'anió HA^- . Així, una expressió aproximada però prou general és la següent:

$$[H_3O^+]^2 = (K_w + K_{a2} C) / (1 + C / K_{a1})$$

En altres ocasions també podem simplificar encara més el numerador o el denominador de la darrera expressió:

- Simplifiquem el numerador quan $K_{a2} C \gg 10^{-14}$.
- Simplifiquem el denominador quan $C / K_{a1} \gg 1$ (quan $[HA^-] \gg K_{a1}$)

Si podem fer totes dues simplificacions alhora l'expressió deixa de dependre de la concentració C:

$$[H_3O^+]^2 = (K_{a2} C) / (C / K_{a1})$$

de manera que

$$[H_3O^+]^2 = K_{a1} K_{a2}$$

i en forma logarítmica

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_{a1} + \frac{1}{2} \text{pK}_{a2}$$

Així doncs, de forma general calcularem el pH d'una solució d'amfòlit amb aquesta expressió, sempre que puguem aplicar les simplificacions. Fixem-nos que, per regla general, el pH de la solució d'un amfòlit no depèn de la seva concentració, si la concentració és prou alta com per poder aplicar les simplificacions que hem descrit.

Exercici 8.33. Determineu el pH d'una solució d'hidrogen carbonat sòdic 0,02 M ($\text{pK}_{a1} = 6,35$ i $\text{pK}_{a2} = 10,32$). I si la concentració de la sal és de 0,006 M?

Resposta: pH = 8,33 en els dos casos (el pH final és gairebé independent de la concentració de sal afegida).

8.3.4. Dissociació de les sals. Càlcul del pH de solucions de sals. Hidròlisi

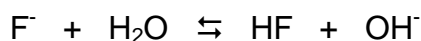
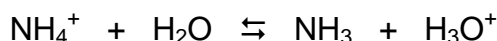
Hem vist que l'aigua pura té un pH = 7, degut a la seva minsa dissociació parcial. Si dissolem NaCl en aigua i mesurem el seu pH, continua essent de 7, ja que la seva dissociació no produeix ni H_3O^+ ni OH^- . Recordem que el clorur sòdic és un electròlit fort.



En canvi, si dissolem Na_2CO_3 o NaF en aigua i mesurem el seu pH aquest serà superior a 7, mentre que si fem el mateix amb NH_4Cl , trobarem un pH inferior a 7, tot i que la dissociació iònica d'aquestes sals tampoc no produeix ni H_3O^+ ni OH^- . Per exemple:



L'explicació d'aquest fenomen es coneix amb el nom d'hydròlisi, que com el seu nom indica és el procés pel qual es provoca el trencament (lisis) de l'aigua (hidro). És a dir, hi ha certs ions que presenten un caràcter àcid o bàsic enfront de l'aigua, perquè tenen la capacitat de acceptar o cedir protons al medi. Les sals, els anions de les quals són la base conjugada d'un àcid dèbil o bé els cations de les quals són l'àcid conjugat d'una base dèbil, poden donar lloc a un equilibri àcid-base en l'aigua. Així, en els exemples que hem escrit abans:



Podem distingir, doncs, quatre tipus de sals:

a. Sals d'anió i catió no hidrolitzable

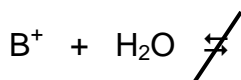
Aquest és el cas més senzill: si no s'hidrolitzen vol dir que el pH d'una dissolució d'aquesta sal tindrà $\text{pH} = 7$.

b. Sals d'anió hidrolitzable i catió no hidrolitzable

En les dissolucions d'aquestes sals només l'anió s'hidrolitza amb aigua. Això vol dir que aquest anió és la base conjugada d'un àcid feble i que, per tant, una part d'aquest es pot protonar:

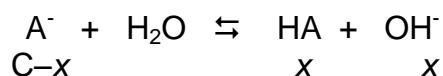


Mentre que:



De manera que la constant d'hidròlisi de A^- és exactament la constant de basicitat de la base conjugada de HA; tal com vam explicar a l'apartat 6.2:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = K_w/K_a$$

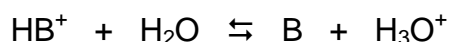


El pH es calcula exactament igual que en la base feble, i en aquest cas també podem simplificar l'expressió de la constant quan $\text{C} \gg K_b$, considerant que x serà molt més petit que C i, per tant, que $\text{C} - x \approx \text{C}$; recordem que en aquest cas arribàvem a una expressió senzilla de càlcul de pH:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log \text{C}$$

c. Sals d'anió no hidrolitzable i catió hidrolitzable

En les dissolucions d'aquestes sals només el catió hidrolitza amb aigua. Això vol dir que aquest catió és l'àcid conjugat d'una base feble, per tant, una part d'aquest es pot desprotonar:

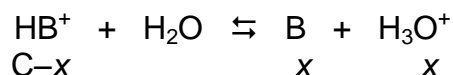


Mentre que:



La constant d'hidròlisi de HB^+ és exactament la constant d'acidesa de l'anió protonat:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}{[\text{HB}^+]}$$

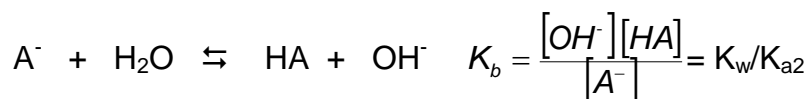
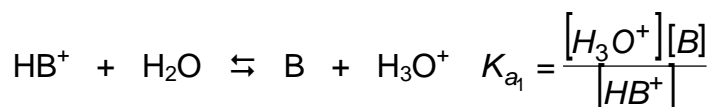


El pH es calcula exactament igual que en l'àcid feble, i en aquest cas també podem simplificar l'expressió de la constant quan $C \gg K_a$, considerant que x serà molt més petit que C , per tant, que $C - x \approx C$. Recordem que en aquest cas arribàvem a una expressió senzilla de càlcul de pH, que és

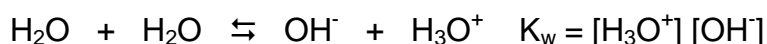
$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log C$$

d. Sals d'anió i catió hidrolitzables

En les dissolucions d'aquestes sals tant el catió com l'anió hidrolitza amb aigua. Això vol dir que el catió és l'àcid conjugat d'una base feble i l'anió és la base conjugada d'un àcid feble. Aquestes dissolucions poden donar pH lleugerament àcids, lleugerament bàsics o neutres.



Per altra banda:



Fixem-nos que és exactament el mateix que teníem en el cas dels amfòlits; de fet, aquestes sals es consideren substàncies amfòteres. Tot i que no és exactament la mateixa espècie la que dóna l'equilibri àcid i el bàsic, sí que són els dos ions (anió i catió) que provenen d'una mateixa substància.

Recordem que en cas dels anfolits:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_{a1} + \frac{1}{2} \text{pK}_{a2}$$

En el cas d'aquestes sals aplicarem doncs majoritàriament aquesta expressió.

Exercici 8.34. Determineu el pH de les següents solucions de diferents sals:

- a) KNO_3 0,3 M
- b) NaClO 0,1 M
- c) NH_4F 0,4 M
- d) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 0,1 M

Resposta: a) $\text{pH} = 7$, b) $\text{pH} = 10,25$, c) $\text{pH} = 6,21$ i d) $\text{pH} = 5,86$.

8.3.5. Solucions reguladores del pH

S'anomenen solucions reguladores del pH, o solucions amortidores o tampons, a les dissolucions que presenten una especial resistència als canvis de pH que es podrien produir per la presència o addició de petites quantitats d'àcids o bases (febles o fortes), i també als canvis de pH que es podrien produir per dilució.

Aquestes solucions amortidores o reguladores del pH estan formades per una mescla d'un àcid feble i la seva base conjugada, o bé per una mescla d'una base feble i el seu àcid conjugat, en quantitats similars.

Fonament de la seva acció

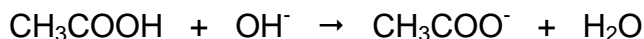
Per entendre com actua una solució tampó podem considerar l'exemple d'una solució que contingui àcid acètic (CH_3COOH) i la seva base conjugada, l'ió acetat (CH_3COO^-), en quantitats semblants. El fet que la solució contingui alhora un àcid dèbil i una base dèbil fa que pugui reaccionar tant amb àcids com amb bases que se li afegeixin. Per exemple:

- Si afegim una certa quantitat d'àcid a la solució, els hidronis produïts reaccionen amb l'ió acetat quasi totalment per donar àcid acètic:



de manera que no es produirà una variació apreciable en la concentració neta d'ions hidroni i, per tant, no hi haurà canvi de pH. Fixem-nos que aquesta reacció és la inversa de l'equilibri de dissociació àcida de l'àcid acètic. Així, la constant d'aquesta reacció és $K = 1/K_a = 1/1,77 \cdot 10^{-5} = 5,62 \cdot 10^4$, per tant, és una constant molt gran i per això podem considerar que la reacció és pràcticament completa.

- D'altra banda, si afegim una certa quantitat de base a la solució, els hidròxids reaccionaran amb l'àcid acètic per donar acetat:



Igual que abans, no es produirà una variació apreciable en la concentració neta d'anions hidròxid i, per tant, tampoc no hi haurà canvi de pH. Ara, la constant d'equilibri d'aquesta reacció, que és la inversa de la K_b de l'acetat, val $1/K_b = K_a/K_w = 1,77 \cdot 10^9$, per tant, la reacció encara és més completa que abans.

Aplicacions

Les solucions reguladores tenen moltes aplicacions. Els sistemes vius utilitzen tampons per mantenir el seu pH quasi constant, de manera que les reaccions bioquímiques puguin tenir lloc de manera adequada. Per exemple, un dels

tampons més importants utilitzats és la barreja $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ que conté la sang per tal de mantenir el seu pH en valors al voltant de 7,4.

En el laboratori, moltes reaccions químiques es fan en medis tamponats per minimitzar els efectes causats per àcids o bases que es poden produir o consumir-se durant la reacció. Cal dir que el màxim poder amortidor d'aquestes solucions es dona quan les concentracions d'àcid feble i base conjugada o de base feble i àcid conjugat són iguals.

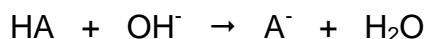
Capacitat amortidora

En aquestes solucions es defineix la **capacitat amortidora** com la quantitat d'un àcid fort o d'una base forta que caldria afegir a 1 L de la solució per produir una variació d'una unitat de pH.

Preparació

La preparació d'una solució amortidora es pot fer de tres maneres diferents:

1. Barrejant directament quantitats semblants de la parella àcid feble – base conjugada.
2. Barrejant una certa quantitat d'un àcid feble i d'una base forta. La quantitat de base forta addicionada ha de ser aproximadament la meitat dels mols d'àcid feble. En aquest cas, l'àcid reacciona amb la base forta:



Però com que hi haurem posat la meitat de mols de base forta, només la meitat dels mols de HA es desprotonaran i passaran a A^- i, per tant, haurem generat la barreja àcid – base conjugada *in situ*.

3. Barrejant una certa quantitat d'una base feble i d'un àcid fort. De manera similar al cas anterior, la quantitat d'àcid fort addicionat ha de ser aproximadament la meitat dels mols de base feble. Ara la base reacciona amb l'àcid fort:

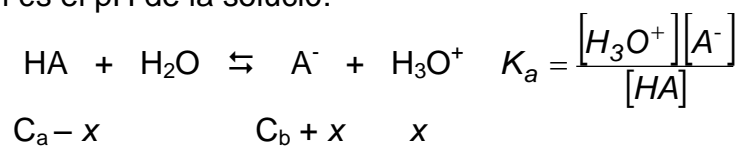


de manera que la meitat dels mols de A^- es protonaran i passaran a HA i, per tant, també obtindrem la barreja de les dues espècies d'interès i en proporcions similars.

D'altra banda, quan es prepara una solució tampó cal tenir present que les quantitats de cada una de les espècies haurà de ser suficientment elevada perquè la seva capacitat amortidora sigui l'adequada.

Determinació del pH d'una solució amortidora

Si partim d'una dissolució que és una barreja d'àcid feble (C_a) i base conjugada (C_b), la constant d'equilibri obliga que se satisfaci la llei d'acció de masses, que permet calcular quin és el pH de la solució:



$$K_a = \frac{[C_b + x][x]}{[C_a - x]}$$

El valor de la constant normalment és petit si es compara amb les concentracions inicials d'àcid i de base: $C_a - x \approx C_a$ i $C_b + x \approx C_b$, de manera que:

$$K_a = \frac{[C_b][x]}{[C_a]}$$

Com que $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$, substituïm, aïllem i expressem en logaritmes:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log (C_b/C_a)$$

És l'anomenada **equació de Henderson-Hasselbalch**.

Hem de tenir present, però, que aquesta aproximació és vàlida en els casos següents:

1. Quan la concentració de l'àcid i la base conjugada són elevats ($C_a, C_b \gg K_a$).
2. Quan les concentracions de l'àcid i la base conjugada són semblants (mai més de deu vegades superior l'una que l'altra).

Fixem-nos que aquesta segona limitació implica que la relació de concentracions sigui

$$10 > C_b/C_a > 0,1 \Rightarrow 1 > \log C_b/C_a > -1$$

La qual cosa ens indica que una parella àcid-base conjugada serà adequada per tamponar pHs al voltant del valor del seu $\text{p}K_a$:

$$\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$$

En aquestes condicions, el pH d'una solució amortidora es manté constant si addicionem petites quantitats d'àcid o base forta. Aquestes quantitats afegides han de ser petites en comparació amb les quantitats d'àcid feble i de base conjugada emprades per obtenir la solució tampó.

L'equació de Henderson-Hasselbalch permet veure també que la dilució no afecta el pH, perquè afectarà igual a la concentració de l'àcid i de la base i, per tant, la relació de concentracions C_b/C_a no es modifica.

Exercici 8.35. Utilitzant la taula de pK_a , indica quines parelles àcid-base conjugada faries servir per preparar una solució tampó a $pH = 7$ i una altre a $pH = 3$.

Exemple de càlcul

Podem determinar com varia el pH d'una solució amortidora quan afegim una certa quantitat d'àcid o de base forta. Suposem que disposem d'una solució tampó formada per una barreja d'àcid fòrmic 0,12 M ($pK_a = 3,74$) i formiat sòdic 0,15 M.

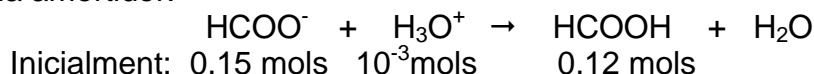
Aquesta solució té un pH inicial de

$$pH = pK_a + \log \frac{C_b}{C_a} = 3,74 + \log \frac{0,15}{0,12} = 3,84$$

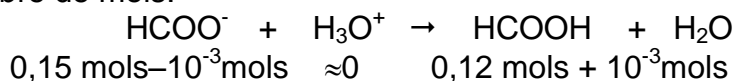
Si a un litre d'aquesta solució li adicionem 10 mL de HCl 0,1 M, com variarà el pH?

$$\text{Hem afegit } 10\text{mL} \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} \frac{0,1\text{mol}}{1\text{L}} = 10^{-3} \text{ mols de protons.}$$

Com hem dit, en adicionar mols d'àcid aquests reaccionaran amb la base del sistema amortidor:



Com que la reacció està totalment desplaçada, l'estat d'equilibri presenta aquest nombre de mols:



De manera que les noves concentracions són:

$$[\text{HCOO}^-] = \frac{0,15 \text{ mols} - 10^{-3} \text{ mols}}{1,01\text{L}} = 0,1475\text{M}$$

$$[\text{HCOOH}] = \frac{0,12 \text{ mols} + 10^{-3} \text{ mols}}{1,01\text{L}} = 0,1198\text{M}$$

Per tant, el nou pH és:

$$pH = pK_a + \log \frac{C_b}{C_a} = 3,74 + \log \frac{0,1475}{0,1198} = 3,83$$

Podem observar que hem addicionat una quantitat important d'àcid fort i el pH pràcticament no s'ha modificat¹⁵.

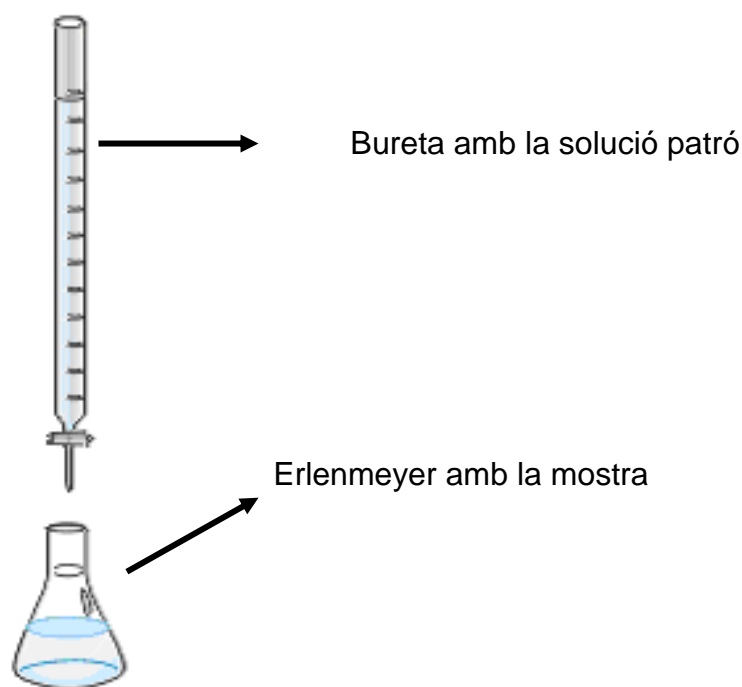
Exercici 8.36. Determineu com variarà el pH si a 200 mL del tampó fòrmic (0,12 M)/formiat (0,15 M) hi addicionem 5 mL d'una solució de NaOH 0,1 M.

Resposta: La variació és de +0,01 unitats de pH. El pH final és 3,85.

8.3.6. Introducció a les valoracions àcid-base. Corbes de valoració

Valorar una solució consisteix a determinar-ne exactament la seva concentració. Així, una solució valorada és aquella la concentració de la qual es coneix exactament.

Les valoracions o volumetries consisteixen a mesurar el volum de solució d'un reactiu, que reacciona quantitativament (completament) amb la substància de la qual es vol determinar la seva concentració (**anàlit**). La solució de reactiu ha de ser de concentració perfectament coneguda i s'anomena **valorant** o solució patró, i el reactiu pròpiament, **agent valorant**. El procés d'addicionar el valorant a la mostra (solució de l'anàlit) s'anomena **valoració**; el valorant s'addiciona en petites porcions mitjançant una bureta, tal com es mostra en la figura següent:



Hi ha diferents tipus de volumetries, segons el tipus d'interacció química entre el valorant i la substància valorada:

¹⁵ Cal notar que el quocient de concentracions 0,1475 M/0,1198 M dóna el mateix resultat que el quocient de nombre de mols, és a dir, 0,149 mol/0,121 mol. Aquesta és una conseqüència del fet que el pH final és gairebé insensible a les dilucions.

1. Àcid-base
2. Formació de complexos
3. De precipitació
4. Oxidació-reducció (redox)

El punt en el qual la reacció és estequiomètricament completa s'anomena **punt d'equivalència** i el volum emprat de solució patró és el **volum d'equivalència**. La valoració, doncs, s'ha d'aturar tant a prop d'aquest punt com sigui possible. A partir del volum d'equivalència, de la concentració del valorant i dels factors estequiomètrics es calcula la quantitat d'anàlit.

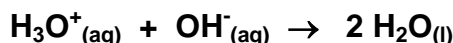
En qualsevol valoració s'han de complir les condicions següents:

1. La interacció entre el valorant i l'anàlit ha de ser estequiomètrica amb factors estequiomètrics enters. Aquests han de ser coneguts.
2. La velocitat de la reacció ha de ser gran a fi que la valoració es faci en un temps adequat.
3. La interacció ha de ser quantitativa. És a dir, la reacció entre l'anàlit i l'agent valorant ha de ser completa (com a mínim del 99,9%).

En el cas de les valoracions àcid-base, aquestes es basen en reaccions de transferència de protons; de fet, es basen en un procés de neutralització:



Normalment els ions són espectadors (A^- i B^+), de manera que realment el procés de neutralització és:



La capacitat de neutralització d'un àcid o d'una base és funció del nombre de protons que pot cedir o pot acceptar en el procés de neutralització.

La quantitat d'un àcid que en un procés donat cedeix 1 mol d'ions H^+ s'anomena equivalent-gram de l'àcid. Igualment, la quantitat d'una base que en un procés donat accepta 1 mol d'ions H^+ s'anomena equivalent-gram de la base.

$$\text{N}^\circ \text{ d'equivalents d'àcid} = V_{\text{àcid}} N_{\text{àcid}}$$

$$\text{N}^\circ \text{ d'equivalents de base} = V_{\text{base}} N_{\text{base}}$$

Com que la reacció de neutralització en un medi aquós consisteix en què un ió OH^- accepta un ió hidròni per formar aigua, això indica que en totes les reaccions àcid-base un equivalent-gram d'àcid reacciona amb un equivalent-gram de base. En un procés de neutralització reaccionen sempre exactament els mateixos equivalents d'àcid que de base. Així doncs, podem establir una relació senzilla entre les normalitats de les dues dissolucions i la relació de volums que condueixen a una neutralització exacta. És a dir, en el punt d'equivalència es compleix:

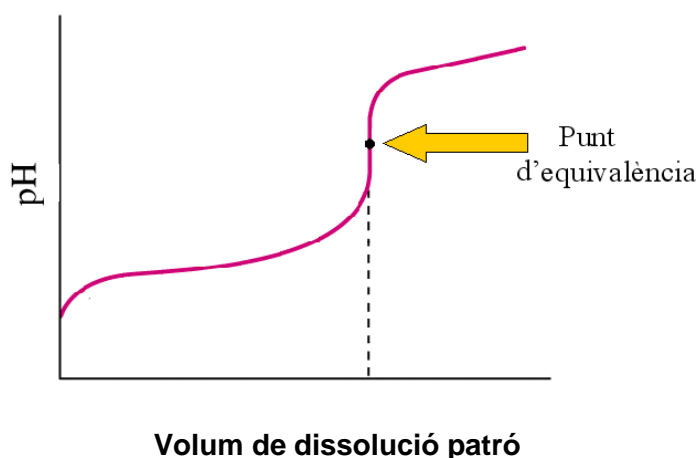
$$V_{\text{àcid}} N_{\text{àcid}} = V_{\text{base}} N_{\text{base}}$$

Però com sabem que hem arribat al punt d'equivalència i que hem d'aturar la valoració? Normalment el punt d'equivalència no va acompanyat d'un canvi perceptible i/o observable a simple vista; ara bé, el que sí que es produeix és un canvi brusc de pH. És per això que mitjançant unes substàncies auxiliars anomenades **indicadors** podem observar el punt en què es produeix el salt de pH, ja que aquestes substàncies canvien de color a valors de pH propers al del punt d'equivalència. El punt on s'observa el canvi de color s'anomena **punt final** de la valoració, i ha de ser al més proper possible al punt d'equivalència.

Exercici 8.37. Es valoren 10 mL d'un vinagre amb NaOH 0,202 M. Quan s'arriba al punt final de la valoració s'han gastat 34,8 mL. Quina és la concentració d'àcid acètic d'aquest vinagre?

Resposta: 0,703 M; 4,218g/100mL

La **corba de valoració** és la representació gràfica del pH de la dissolució en funció de la quantitat de solució de valorant o patró addicionada. A continuació es mostra un exemple d'una corba de valoració d'un àcid amb una dissolució patró de base:



Les corbes de valoració es poden obtenir experimentalment mesurant el pH de forma experimental en diferents punts de la valoració de manera que obtenim la corba experimental de valoració. També podem obtenir la corba teòrica de valoració a partir de calcular el pH en diferents punts de la valoració mitjançant les constants d'equilibri i els balanços. Aquestes corbes teòriques normalment concorden força bé amb les corbes experimentals, i són interessants d'obtenir perquè ens donen informació de com es comporta el sistema, de si la valoració és possible o no i també ens ajuden a triar l'indicador.

Les corbes teòriques de valoració es fan sobre dissolucions de concentració coneguda, o suposant una determinada concentració i volum de mostra inicials. El primer que cal fer abans de començar la construcció d'una corba teòrica de

valoració és determinar el volum del punt d'equivalència (V_{eq}). Per fer-ho, necessitem partir d'un determinat volum inicial de mostra (V_m), una concentració de l'anàlit per valorar (x) i una concentració de la dissolució patró (y). Així, per a la valoració d'un àcid monopròtic mitjançant una base monopròtica tenim:

$$V_m \frac{x \text{ mols àcid}}{1 \text{ L}} \frac{1 \text{ mol base}}{1 \text{ mol àcid}} \frac{1 \text{ L}}{y \text{ mols base}} = V_{eq}$$

Exercici 8.38. Determineu el volum del punt d'equivalència de la valoració de 20 mL d'àcid nítric 0,2 M mitjançant una solució d'hidroxid sòdic 0,1 M.

Resposta: 40 mL

Per valorar una base amb un àcid tindrem:

$$V_m \frac{x \text{ mols base}}{1 \text{ L}} \frac{1 \text{ mol àcid}}{1 \text{ mol base}} \frac{1 \text{ L}}{y \text{ mols àcid}} = V_{eq}$$

En totes les corbes de valoració hi ha 4 zones clarament diferenciades:

- El punt inicial, on només tenim la solució de l'espècie per valorar o anàlit.
- La zona d'abans del punt d'equivalència, on hem començat a neutralitzar la nostra espècie (anàlit), però encara no l'hem neutralitzat del tot.
- El punt d'equivalència, on l'anàlit està totalment neutralitzat. En aquest punt tenim una solució de l'espècie conjugada.
- La zona posterior al punt d'equivalència, en què tenim un excés de solució valorant.

Hi ha diferents tipus de corbes de valoració segons si l'espècie que volem valorar és un àcid o una base i si aquest és fort o feble. Vegem com es calcula el pH en cada una de les zones de la corba de valoració.

a. Àcid fort - base forta

En aquest cas, partim d'un cert volum d'una dissolució d'àcid fort i anem addicionant petits volums de dissolució de base forta.

Determinació del pH en cada zona de la corba:

- Punt inicial: el pH es calcula com qualsevol solució d'àcid fort.
- Abans del punt d'equivalència: neutralització parcial de l'àcid, determinem la concentració de l'àcid que queda per valorar, *tenint en compte la dilució produïda pel volum de valorant addicionat*.
- En el punt d'equivalència: pH = 7.

- Després del punt d'equivalència: tenim un excés de solució valorant, per tant, un excés de base forta. Cal determinar la concentració d' OH^- produïda per aquest excés, *tenint en compte la dilució produïda pel volum de valorant addicionat*.

Exemple: Valoració de 100 mL de HCl 0,1 M amb NaOH 0,1 M.

Determinació del punt d'equivalència:

$$100\text{mL} \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} \frac{0,1\text{molsHCl}}{1\text{L}} \frac{1\text{molNaOH}}{1\text{molHCl}} \frac{1\text{L}}{0,1\text{molsNaOH}} \frac{1000\text{mL}}{1\text{L}} = 100\text{mL}$$

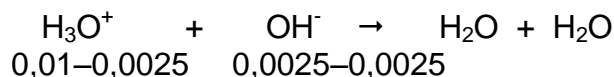
- pH del punt inicial:

$$[\text{HCl}] = 0,1 \text{ M} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 1$$

- pH abans del punt d'equivalència, per exemple, $V_{\text{addicionat}} = 25 \text{ mL}$

$$100\text{mL} \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} \frac{0,1\text{molsHCl}}{1\text{L}} = 0,01\text{molsHCl} = 0,01\text{molsH}_3\text{O}^+$$

$$25\text{mL} \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} \frac{0,1\text{molsNaOH}}{1\text{L}} = 0,0025\text{molsNaOH} = 0,0025\text{molsOH}^-$$



Queden per valorar

$$0,01\text{mols} - 0,0025\text{mols} = 0,0075 \text{ mols}$$

que es troben en un volum total de: $100\text{mL} + 25\text{mL} = 125 \text{ mL}$

Per tant:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0,0075\text{mols}}{125\text{mL}} \frac{1000\text{mL}}{1\text{L}} = 0,06 \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 1,22$$

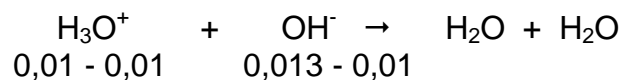
- pH en el punt d'equivalència. En aquest punt els mols d'àcid fort per valorar són iguals als de base forta addicionada, és a dir, no tenim excés ni d'àcid ni de base:

$$\text{pH} = 7$$

- pH després del punt d'equivalència, per exemple, $V_{\text{addicionat}} = 130 \text{ mL}$

$$100\text{mL} \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} \frac{0,1\text{molsHCl}}{1\text{L}} = 0,01\text{molsHCl} = 0,01\text{molsH}_3\text{O}^+$$

$$130\text{mL} \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} \frac{0,1\text{molsNaOH}}{1\text{L}} = 0,013\text{molsNaOH} = 0,013\text{molsOH}^-$$



En aquest cas tenim excés de base:

$$0,013 \text{ mols} - 0,01 \text{ mols} = 0,003 \text{ mols}$$

que es troben en un volum total de: $100 \text{ mL} + 130 \text{ mL} = 230 \text{ mL}$

Per tant:

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,003\text{mols} \cdot 1000\text{mL}}{230\text{mL} \cdot 1\text{L}} = 0,013\text{M} \Rightarrow \text{pOH} = 1,88$$

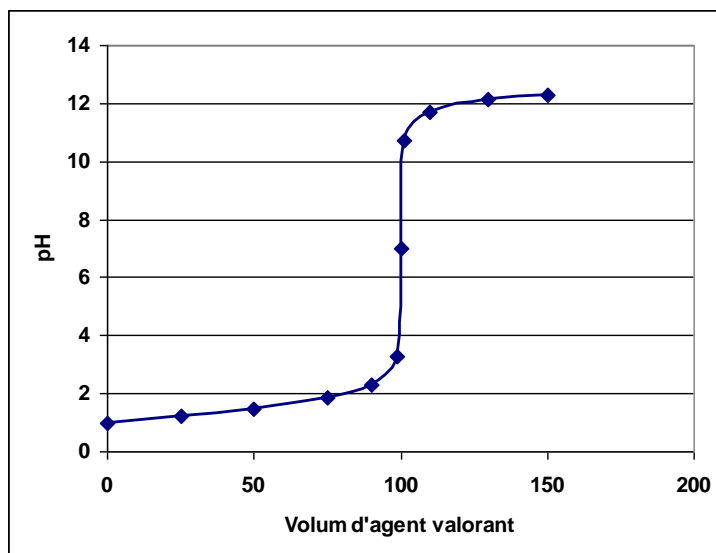
i

$$\text{pH} = 12,12$$

Per dibuixar una bona corba de valoració necessitem uns quants punts abans i uns quants després del punt d'equivalència, sobretot a prop d'aquest:

V base afegida (mL)	Mols de base afegits	pH
0	0	1
25	0,0025	1,22
50	0,0050	1,48
75	0,0075	1,85
90	0,009	2,28
99	0,0099	3,30
100	0,01	7,0
101	0,0101	10,7
110	0,0110	11,68
130	0,0130	12,12
150	0,0150	12,30

La corba de valoració és la següent:



b. Base forta - àcid fort

En aquest cas partim d'un cert volum d'una dissolució de base forta i anem addicionant petits volums de dissolució d'àcid fort.

Determinació del pH en cada zona de la corba:

- Punt inicial: el pH es calcula com qualsevol solució de base forta.
- Abans del punt d'equivalència: neutralització parcial de la base; determinem la concentració de la base que queda per valorar, *tenint en compte la dilució produïda pel volum de valorant addicionat*.
- En el punt d'equivalència: $\text{pH} = 7$.
- Després del punt d'equivalència: tenim un excés de solució valorant, per tant, un excés d'àcid fort. Cal determinar la concentració d'hidroni produïda per aquest excés, *tenint en compte la dilució produïda per el volum de valorant addicionat*.

Exercici 8.39. Determineu la corba de valoració de 50 mL d'hidròxid potàssic 0,2 M amb HNO_3 0,1 M.

c. Àcid feble - base forta

Partim d'un cert volum d'una dissolució d'àcid feble i anem addicionant petits volums de dissolució de base forta.

Determinació del pH en cada zona de la corba:

- Punt inicial: el pH es calcula com qualsevol solució d'àcid feble, mitjançant la constant de l'àcid. En moltes ocasions podrem aplicar la fórmula simplificada de l'àcid feble.
- Abans del punt d'equivalència: neutralització parcial de l'àcid, determinem la concentració de l'àcid que queda per valorar, tenint en compte la dilució produïda pel volum de valorant addicionat i la concentració de la base conjugada. Tenim, doncs, una barreja que en la majoria dels casos correspondrà a un tampó, per tant, el pH es determina majoritàriament amb la fórmula del tampó (equació de Henderson-Hasselbalch).
- En el punt d'equivalència: neutralització completa de l'àcid; tenim per una dissolució de la base conjugada. El pH es determina com qualsevol dissolució de base feble, mitjançant la constant. En moltes ocasions podrem aplicar la fórmula de la base feble. Per tant, el pH del punt d'equivalència serà lleugerament bàsic ($\text{pH} > 7$).
- Després del punt d'equivalència: tenim un excés de solució valorant, és a dir, un excés de base forta. Cal determinar la concentració d' OH^- produïda per aquest excés, tenint en compte la dilució produïda pel volum de valorant addicionat.

Exemple: Valoració de 100 mL d'àcid acètic ($pK_a = 4,75$) 0,1 M amb NaOH 0,1 M.

Determinació del punt d'equivalència:

$$100\text{mL} \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} \frac{0,1\text{molsHA}}{1\text{L}} \frac{1\text{molNaOH}}{1\text{molHA}} \frac{1\text{L}}{0,1\text{molsNaOH}} \frac{1000\text{mL}}{1\text{L}} = 100\text{mL}$$

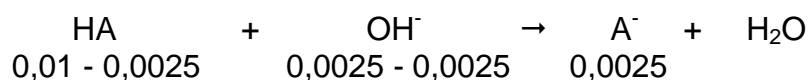
- pH del punt inicial:

$$[\text{HA}] = 0,1 \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log C = \frac{1}{2} (4,75) - \frac{1}{2} \log(0,1) = 2,87$$

- pH abans del punt d'equivalència, per exemple, $V_{\text{addicionat}} = 25 \text{ mL}$

$$100\text{mL} \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} \frac{0,1\text{molsHA}}{1\text{L}} = 0,01\text{molsHA}$$

$$25\text{mL} \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} \frac{0,1\text{molsNaOH}}{1\text{L}} = 0,0025\text{molsNaOH} = 0,0025\text{molsOH}^-$$



Per tant, queden per valorar:

$$0,01 \text{ mols} - 0,0025 \text{ mols} = 0,0075 \text{ mols HA}$$

que es troben en un volum total de $100 \text{ mL} + 25 \text{ mL} = 125 \text{ mL}$. Així,

$$[\text{HA}] = \frac{0,0075\text{mols}}{125\text{mL}} \frac{1000\text{mL}}{1\text{L}} = 0,06 \text{ M}$$

$$[\text{A}^-] = \frac{0,0025\text{mols}}{125\text{mL}} \frac{1000\text{mL}}{1\text{L}} = 0,02 \text{ M}$$

i el pH és

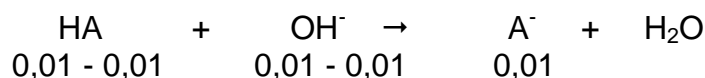
$$\text{pH} = pK_a + \log C_b/C_a$$

$$\text{pH} = 4,75 + \log (0,02/0,06) = 4,27$$

- pH en el punt d'equivalència. En aquest punt els mols d'àcid feble per valorar són iguals als de base forta adicionada. D'aquesta manera no tenim excés ni d'àcid ni de base:

$$100\text{mL} \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} \frac{0,1\text{molsHA}}{1\text{L}} = 0,01\text{molsHA}$$

$$100\text{mL} \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} \frac{0,1\text{molsNaOH}}{1\text{L}} = 0,01\text{molsNaOH} = 0,01\text{molsOH}^-$$



$$[\text{A}^-] = \frac{0,01\text{mols} \cdot 1000\text{mL}}{200\text{mL} \cdot 1\text{L}} = 0,05\text{M}$$

De manera que podem calcular el pH amb la fórmula de la base dèbil:

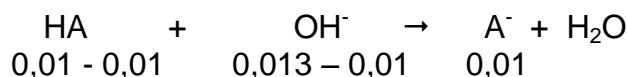
$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \log C$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (4,75) + \frac{1}{2} \log (0,05 \text{ M}) = 8,72$$

- pH després del punt d'equivalència, per exemple, $V_{\text{addicionat}} = 130 \text{ mL}$

$$100\text{mL} \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} \frac{0,1\text{molsHA}}{1\text{L}} = 0,01\text{molsHA}$$

$$130\text{mL} \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} \frac{0,1\text{molsNaOH}}{1\text{L}} = 0,013\text{molsNaOH} = 0,013\text{molsOH}^-$$



En aquest cas tenim excés de base:

$$0,013 \text{ mols} - 0,01 \text{ mols} = 0,003 \text{ mols}$$

que es troben en un volum total de $100 \text{ mL} + 130 \text{ mL} = 230 \text{ mL}$. Aleshores,

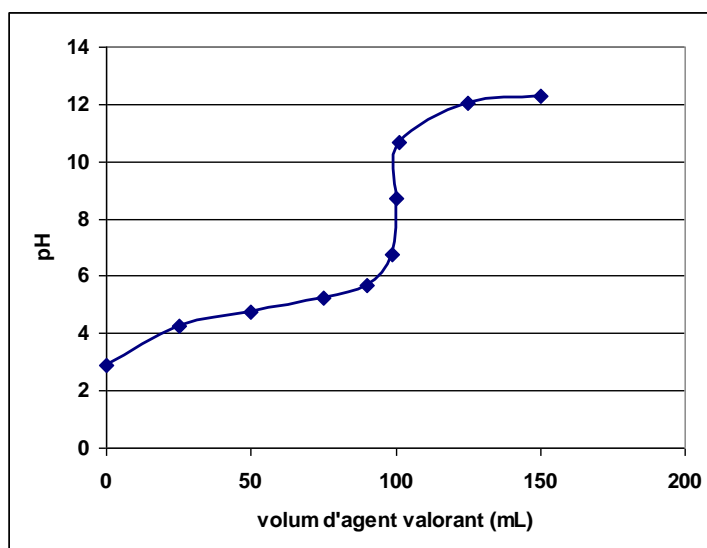
$$[\text{OH}^-] = \frac{0,003\text{mols} \cdot 1000\text{mL}}{230\text{mL} \cdot 1\text{L}} = 0,013\text{M} \Rightarrow \text{pOH} = 1,88 \text{ i consegüentment}$$

$$\text{pH} = 12,12$$

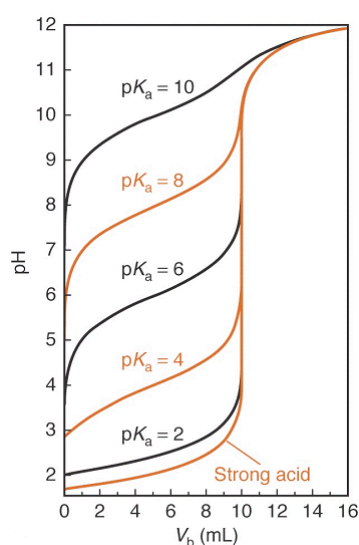
En aquest cas la taula de valors per a la valoració de l'àcid feble és la que hi ha a continuació:

V base afegida (mL)	Mols de base afegits	pH
0	0	2,87
25	0,0025	4,27
50	0,0050	4,75
75	0,0075	5,22
90	0,009	5,70
99	0,0099	6,75
100	0,01	8,72
101	0,0101	10,69
125	0,0125	12,04
150	0,0150	12,31

I la corba de valoració és aquesta:



Fixem-nos que el punt d'equivalència es troba a un pH bàsic. També cal remarcar que la part final de la corba és idèntica que en el cas de la valoració de l'àcid fort, el que varia és la part inicial, abans del punt d'equivalència. Aquest fet provoca un salt més petit de pH al voltant del punt d'equivalència. De fet és sabut que com més feble és l'àcid més petit és el salt de pH.



d. Base feble - àcid fort

En aquest cas partim d'un cert volum d'una dissolució de base feble i anem addicionant petits volums de dissolució d'àcid fort.

Determinació del pH en cada zona de la corba:

- Punt inicial: el pH es calcula com qualsevol solució de base feble, mitjançant la constant de basicitat o d'acidesa de l'àcid conjugat. En moltes ocasions podrem aplicar la fórmula de la base feble.

- Abans del punt d'equivalència: neutralització parcial de la base; determinem la concentració de la base que queda per valorar, tenint en compte la dilució produïda per el volum de valorant addicionat i la concentració de l'àcid conjugat format en el procés de valoració. Tenim una barreja que en la majoria dels casos correspondrà a un tampó, per tant, el pH es determina amb la fórmula del tampó.
- En el punt d'equivalència: neutralització completa de la base; tenim una dissolució de l'àcid conjugat. El pH es determina com qualsevol dissolució d'àcid feble, mitjançant la constant. En moltes ocasions podrem aplicar la fórmula de l'àcid feble. Per tant, el pH del punt d'equivalència serà lleugerament àcid ($\text{pH} < 7$).
- Després del punt d'equivalència: tenim un excés de solució valorant, per tant, un excés d'àcid fort. Cal determinar la concentració d'hidronis produïda per aquest excés, tenint en compte la dilució produïda pel volum de valorant addicionat.

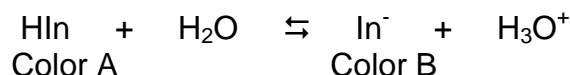
Exercici 8.40. Determineu la corba de valoració de 50 mL d'amoníac ($\text{pK}_b = 4,8$) 0,2 M amb HClO_4 0,1 M.

8.3.7. Indicadors. Interval de viratge i elecció de l'indicador

La forma més habitual de determinar el punt d'equivalència d'una valoració consisteix a utilitzar un indicador àcid-base. Un indicador és, en general, un àcid feble o una base feble que presenta colors diferents en la seva forma àcida i bàsica.

Els indicadors han de tenir un caràcter més feble que l'àcid i la base que intervenen en la valoració, de manera que no reaccionen amb l'agent valorant ni amb la substància valorada fins que el procés entre tots dos s'ha acabat. Comt que els indicadors consumeixen agent valorant se n'ha d'utilitzar una quantitat molt petita.

Imaginem un indicador que sigui un àcid feble:



El color que presenta una dissolució que conté l'indicador depèn de la concentració relativa de les formes protonada (HIn) i desprotonada (In^-), de manera que:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

i, per tant,

$$\frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

la qual cosa ens indica que la relació de concentracions depèn de la constant d'acidesa de l'indicador i del pH del medi.

Es pot afirmar que, amb caràcter general, l'ull humà aprecia un dels colors de manera neta, quan la concentració de la primera és almenys deu vegades més gran que la segona:

- $[\text{In}^-] / [\text{HIn}] > 10 \Rightarrow \text{color B}$
- $[\text{In}^-] / [\text{HIn}] < 0,1 \Rightarrow \text{color A}$

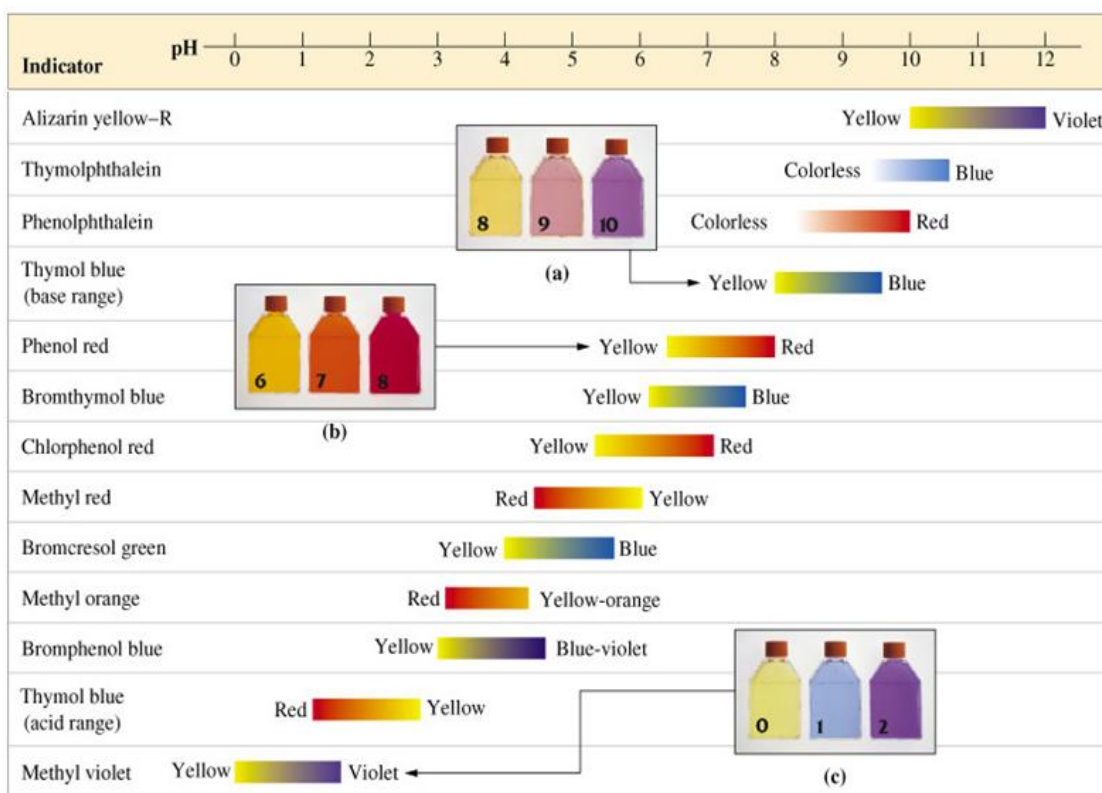
En la zona intermèdia presentarà un color no massa ben definit, que es coneix amb el nom de *tinta de pas*. Així doncs, el pas d'un color a l'altre és un procés gradual.

El canvi net de color de l'indicador es coneix com a **viratge** i la banda de pH a la què es produeix la tinta de pas es coneix com **interval de viratge**.

Amb els límits que hem donat per diferenciar clarament un color de l'altre, tindrem que:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log [\text{In}^-] / [\text{HIn}]$$

- El límit per al color B és $[\text{In}^-] / [\text{HIn}] = 10 \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a + 1$
- El límit per al color A és $[\text{In}^-] / [\text{HIn}] = 0,1 \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a - 1$

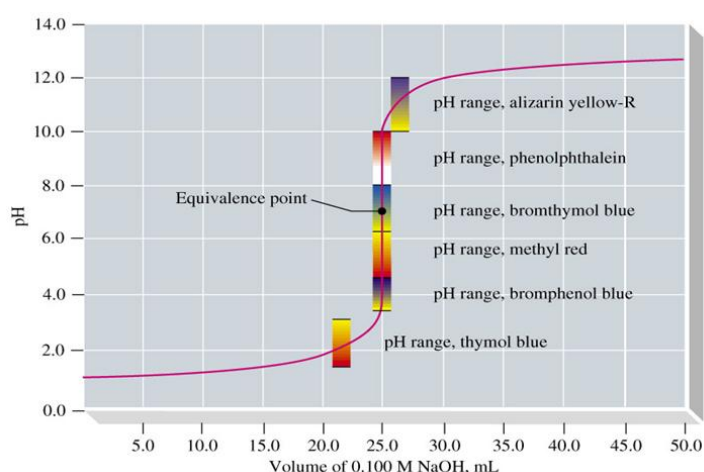


El punt d'una valoració en què l'indicador presenta un canvi de color perceptible als sentits s'anomena **punt final de la valoració**, i mitjançant una elecció adequada de l'indicador hem d'aconseguir que el punt final ens assenyali al més exactament possible el punt d'equivalència.

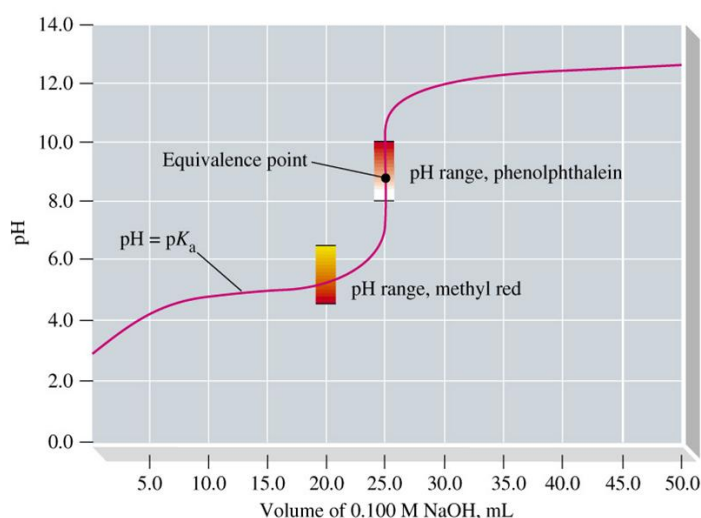
Per utilitzar correctament els indicadors àcid-base hem de tenir en compte els factors següents:

1. L'interval de viratge de l'indicador ha de contenir el punt d'equivalència per evitar els errors deguts a la no-coincidència del punt final amb el punt d'equivalència.
2. Hem d'utilitzar quantitats petites d'indicador per no introduir errors apreciables pel consum de reactius, per tant, els indicadors han de ser intensament colorits.
3. Hem d'agafar com a punt final el primer canvi net de color detectable que es mantingui durant uns vint o trenta segons.

El rigor amb què s'ha de complir el punt 1 depèn també de la fortalesa de l'àcid i de la grandària del salt de pH en el punt d'equivalència. L'elecció del indicador serà la correcta sempre que l'interval de viratge de l'indicador estigui totalment inclòs en el salt de pH del punt d'equivalència. Consegüentment, en el cas d'una valoració d'un àcid fort i una base forta, mentre el viratge estigui completament inclòs entre el pH 4 i el pH 10 serà suficient.



Per a una valoració d'àcid feble amb una base forta, com que el salt és més petit, l'elecció de l'indicador serà més crítica i el seu pK_a s'haurà d'ajustar més al pH del punt d'equivalència.



Exercici 8.41. Quin és el millor indicador per a la valoració de l'exercici 8.40?

APÈNDIX III

Què cal saber?

En aquest apartat hi ha pocs conceptes nous, la gran majoria són del tema anterior, el que fem és aplicar els conceptes estudiats a l'apartat 6.2 al càlcul de pH i a les valoracions àcid-base.

- Què són els àcids i les bases segons la teoria de Brønsted i Lowry.
- Què és un àcid o una base forta.
- Què és un àcid o una base feble.
- Què és la constant d'acidesa (i el pK_a).
- Què és la constant de basicitat (i el pK_b).
- Què és un àcid polipròtic i un amfòlit.
- Fórmula simplificada per calcular el pH d'una dissolució d'un amfòlit.
- Què és el procés o equilibri d'autoionització de l'aigua i el valor de la seva constant (K_w).
- Què són el pH i el pOH.
- Què és la hidròlisi de les sals. Anions i cations hidrolitzables i no hidrolitzables.
- Què és, com funciona i com es prepara un tampó.
- L'equació de Henderson-Hasselbalch.
- Què és i com es fa una valoració àcid-base.
- Què és una corba de valoració.
- Què és el punt d'equivalència i el punt final d'una valoració.
- Què és un indicador àcid-base i el seu interval de viratge.

Què cal saber fer?

- Calcular el pH de dissolucions d'àcids forts i febles.
- Calcular el pH de dissolucions de bases fortes i febles.
- Calcular el pH de dissolucions d'àcids polipròtics i amfòlits.
- Calcular el pH de dissolucions de sals.
- Calcular el pH d'una dissolució tampó.
- Preparar dissolucions tampó.
- Calcular com es modifica el pH d'una dissolució tampó per addició d'àcid o base forts.
- Calcular el pH de barreges d'àcids i/o bases.
- Determinar corbes teòriques de valoració.
- Escollir l'indicador apropiat per a una valoració.
- Calcular la K_b de la base conjugada a partir del valor de K_a .
- Calcular el grau de dissociació d'un àcid o una base a partir de la constant i la concentració inicial.

Paraules clau

(Només afegirem les que no han sortit en l'apartat 6.2)

- Hidròlisi
- Solucions reguladores, amortidores o tampó
- Valoració àcid-base
- Punt d'equivalència de la valoració
- Punt final de la valoració
- Corba de valoració
- Indicador àcid-base
- Interval de viratge

Lectures recomanades

- Petrucci, R. H.; Harwood, W. S.; Herring, F. G. *Química General*. Prentice Hall, 2003. Una part d'aquest tema (càlcul de pH de solucions d'àcids i bases forts i febles, d'àcids polipròtics i de les sals) està inclòs en el capítol 17, mentre que les barreges, les dissolucions reguladores o tampó, les corbes de valoració i els indicadors estan detallats al capítol 18. L'edició del 2011 d'aquest llibre (10a edició en un sol volum) permet al lector accedir a diversos recursos electrònics d'aprenentatge.
- Chang, R. *Principios esenciales de Química General*. 4a edició, McGraw Hill, 2006. El capítol 16 inclou el càlcul de pH de dissolucions d'àcids i bases forts i febles, de les sals, mentre que al capítol 17 podem trobar les dissolucions reguladores, les valoracions i els indicadors.
- López Cancio, J. A. *Problemas de Química. Cuestiones y ejercicios*. Prentice Hall, 2000. El capítol 6 inclou tot tipus d'exercicis de càlcul de pH, des d'àcids forts o febles, passant per les sals, les dissolucions reguladores i fins a les corbes de pH. Hi ha exercicis amb les solucions o resolts.
- Navarrete Guijosa, A.; García Rodríguez, A. *La resolución de problemas en Química*. Anaya, 2004. El capítol 7 inclou una introducció teòrica i exercicis senzills de càlcul de pH: àcids forts i febles, bases fortes i febles, sals, dissolucions reguladores i valoracions àcid-base.

8.4 COMPLEXACIÓ I SOLUBILITAT

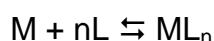
En aquest capítol estudiarem dos tipus d'equilibris iònics; els equilibris de formació de complexos, que tenen lloc en fase homogènia, i els equilibris de solubilitat, que presenten com a característica diferencial que tenen lloc en un medi heterogeni.

8.4.1. Equilibris de complexació - estabilitat dels complexos

En el bloc 2 (apartat 2.6) s'ha descrit què és un complex o compost de coordinació, com es forma i quines són les seves característiques principals. Ara veurem com es poden quantificar els equilibris on intervenen aquest tipus de compostos.

8.4.1.1. Formació de complexos. Constants d'estabilitat i de formació

L'extensió en què es produeix una reacció de complexació constitueix una mesura de l'estabilitat del complex:



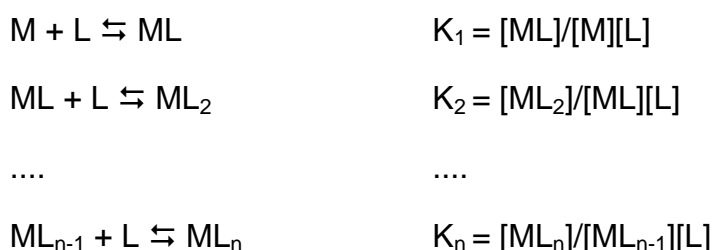
Que expressat en forma de constant d'equilibri és:

$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

que es coneix com la **constant termodinàmica d'estabilitat**. Normalment hauríem de treballar amb activitats però com que habitualment es treballa amb solucions diluïdes, es poden emprar concentracions enlloc d'activitats sense fer errors quantitatius importants.

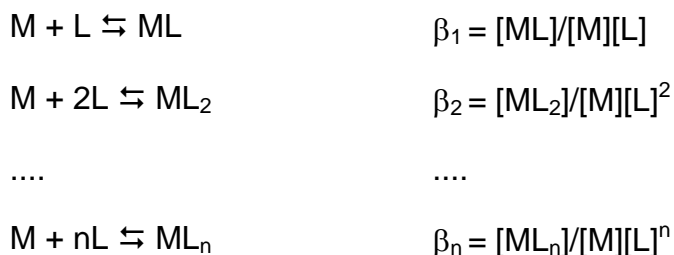
Evidentment, com més gran és el valor de la constant d'equilibri, més desplaçat cap a la dreta està l'equilibri corresponent i el complex que es forma és més estable.

Quan el nombre de coordinació és superior a la unitat, la formació del complex es produeix en etapes successives. En aquests casos, a cada una d'aquestes etapes li correspon una constant successiva d'estabilitat:



on n és el nombre de coordinació màxim del complex.

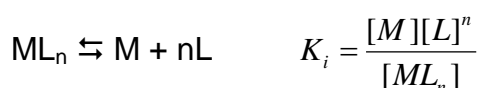
Sovint, però, és més còmode representar el procés global de formació del complex (suma de les etapes successives), i la seva **constant d'estabilitat global** que es designa per β :



S'observa fàcilment que β_n és el producte de les n constants successives:

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$$

La inversa de la constant global de formació és la **constant d'inestabilitat**, representada pel procés:



Els complexos més estables són, doncs, els que tenen constants d'inestabilitat més petites. Les constants d'inestabilitat (K_i) o les d'estabilitat (β) estan generalment tabulades a 25 °C.

Hi ha complexos que tenen K_i extremament petites, que indica clarament que ni els lligands ni l'àtom central manifesten les seves propietats individuals quan formen complexos (és a dir, el complex està molt poc dissociat).

Exercici 8.42. Les constants d'estabilitat successives per a la formació de d'alguns complexos de Ni^{2+} es mostren a continuació:

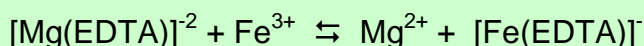
L	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6
NH_3	500	130	40	12	4	0.8
en	$2 \cdot 10^7$	$1.2 \cdot 10^6$	$1.6 \cdot 10^4$			

en = etilendiamina

Calculeu les constants d'estabilitat globals pels complexos $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$, i $[Ni(en)_3]^{2+}$. Calculeu la constant d'inestabilitat pel complex $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$. Quin dels dos complexos $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ o $[Ni(en)_3]^{2+}$ és més estable?

Resposta: $\beta([Ni(NH_3)_4]^{2+}) = 3.12 \cdot 10^7$; $\beta([Ni(en)_3]^{2+}) = 3.84 \cdot 10^{17}$;
 $K_i([Ni(NH_3)_6]^{2+}) = 1 \cdot 10^{-8}$.

Exercici 8.43. Determineu la constant d'equilibri per a la reacció següent i digueu quin dels dos complexos amb EDTA és més estable.



Dades: $EDTA^{4-}$ = tetraacetat d'etilendiamina, $K_i([Mg(EDTA)]^{2-}) = 10^{-8}$,
 $K_i([Fe(EDTA)]^{-}) = 10^{-25.1}$.

Resposta: $K = 1.26 \cdot 10^{17}$. El complex amb ferro és el més estable.

8.4.1.2. Càlcul de les concentracions de les espècies involucrades

Podem tractar els equilibris de complexació de forma similar a com ho vam fer amb els equilibris de transferència de protons. Així, per conèixer la concentració de les espècies en dissolució utilitzarem el valor de les constants i plantejarem els balanços corresponents.

Exercici 8.44. Calculeu la concentració de l'ió $S_2O_3^{2-}$ i de Ag^+ en una dissolució 0,2 M de $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ en què la K_i ($[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$) = $3,5 \cdot 10^{-14}$.

Resposta: $[S_2O_3^{2-}] = 2,4 \cdot 10^{-5}$ M i $[Ag^+] = 1,2 \cdot 10^{-5}$ M

Exercici 8.45. En una dissolució aquosa 0,1 M de $K_3[Cu(CN)_4]$ la concentració de Cu^+ és $4,55 \cdot 10^{-7}$ M. Calculeu la constant d'inestabilitat del complex.

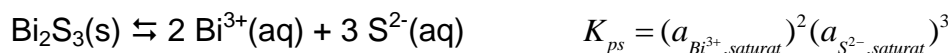
Resposta: $K_i = 4,99 \cdot 10^{-29}$

8.4.2. Solubilitat i producte de solubilitat

En l'apartat 6.1 s'han descrit els fonaments de la solubilitat tant des d'un punt de vista estructural com termodinàmic. En aquest apartat estudiarem la constant d'equilibri que regeix el procés de formació d'un precipitat.

8.4.2.1. Producte de solubilitat K_{ps} del solut

La constant d'equilibri per a l'equilibri de solubilitat entre un sòlid iònic (sòlid) i els seus ions dissolts s'anomena producte de solubilitat, K_{ps} , del solut. Per exemple, el producte de solubilitat per al sulfat de bismut (III), Bi_2S_3 , es defineix **en condicions de saturació** com:¹⁶



Com que les concentracions d'ions en la **solució saturada** d'una sal moderadament soluble són petites, es pot aproximar en la majoria dels casos¹⁷ K_{ps} pel terme que involucra concentracions:

$$K_{ps} = [Bi^{3+}]^2 [S^{2-}]^3$$

on ja no s'indica que cal la condició de saturació, però sempre se sobreentén.

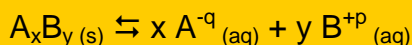
Un producte de solubilitat s'utilitza de la mateixa forma que qualsevol altra constant d'equilibri. Una de les diferències respecte als equilibris que hem vist

¹⁶ El Bi_2S_3 sòlid no apareix en l'expressió de K_{ps} perquè és un sòlid pur i la seva activitat és 1. Aquesta és una característica general que trobem en la definició dels K_{ps} .

¹⁷ Generalment les expressions de K_{ps} s'utilitzen per a soluts poc solubles. En cas d'aplicar-ho a soluts moderadament solubles o molt solubles la K_{ps} s'ha d'expressar en funció de les activitats dels ions envlloc de les seves concentracions. En dissolucions iòniques amb concentracions de moderades a altes, les activitats no són iguals a les concentracions.

fins ara rau en el fet que el reactiu (sòlid) té activitat unitat: això implica que en solucions no saturades no se satisfaci el valor numèric del K_{ps} .¹⁸

En general, per a una substància A_xB_y que es dissocia segons el procés



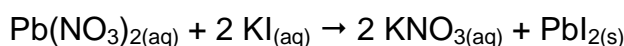
el seu producte de solubilitat serà $K_{ps} = [A^{-q}]^x [B^{+p}]^y$ quan les concentracions d'ions lliures són les corresponents a les de saturació.

Els productes de solubilitat són constants termodinàmiques d'equilibri, de manera que per a una dissolució saturada i a una temperatura definida, el K_{ps} és una constant que coneixem com a producte de solubilitat del compost A_xB_y . Els valors del producte de solubilitat els disposem generalment tabulats a la temperatura de 25 °C.

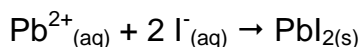
8.4.2.2. Predicció de la precipitació

A partir de l'expressió del K_{ps} es pot predir si tindrà lloc o no la precipitació d'un compost poc soluble per a una concentració determinada dels seus ions en la solució. En els temes 5.1 i 5.2 vam veure com es pot predir la direcció en què es produirà una reacció comparant el valor calculat de Q , el quocient de reacció i K , la constant d'equilibri. Es pot utilitzar exactament el mateix procediment per predir si es pot formar un precipitat en dissoldre una sal o en barrejar dues solucions electrolítiques que contenen els ions de sals poc solubles. En aquests casos, la constant d'equilibri és el producte de solubilitat, K_{ps} , i el quocient de reacció s'anomena Q_{ps} o producte iònic. La precipitació té lloc quan el Q_{ps} és major que el K_{ps} , i la formació del precipitat només s'atura quan s'arriba a l'estat d'equilibri. En el cas que el producte iònic o Q_{ps} sigui menor que K_{ps} , la dissolució no arriba a la saturació i no tindrà lloc la precipitació.

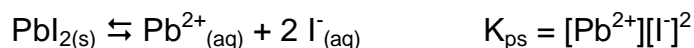
Per exemple, volem saber si es forma un precipitat de PbI_2 quan es mesclen volums iguals de solucions 0,2 M de nitrat de plom(II) i iodur potàssic. L'equació total per a la reacció és:



i l'equació iònica neta per a la reacció és:



La reacció inversa d'aquesta reacció és la dissolució del PbI_2 , i a l'equilibri (en condicions de saturació),



Si $Q_{ps} > K_{ps}$ per a la dissolució de PbI_2 , es formarà un precipitat de $PbI_2(s)$ fins que el valor de Q_{ps} s'iguali al del K_{ps} .

En el cas que hem exposat, el $K_{ps}(PbI_2) = 8,7 \cdot 10^{-9}$ i es pot calcular que $[Pb^{2+}] = [I^{-}] = 0,1$ M, amb la qual cosa $Q_{ps} = 0,001 > K_{ps}(PbI_2)$ i, per tant, sí es formarà precipitat.

¹⁸ En solucions no saturades el sistema es troba en unes condicions similars al fet que el quocient de reacció sigui menor que la constant d'equilibri del sistema ($Q < K$).

Exercici 8.46. S'afegeixen tres gotes (considereu que una gota equival a 0,05 mL) de KI 0,20 M a 100 mL d'una dissolució d'AgNO₃ 0,010 M. Es formarà precipitat de iodur de plata ($K_{ps} = 8,5 \cdot 10^{-17}$)?

Resposta: El $Q_{ps} = [Ag^+][I^-] = 9,985 \cdot 10^{-3} \cdot 3 \cdot 10^{-4} = 3 \cdot 10^{-6} > K_{ps}$. Es formarà precipitat.

8.4.2.3. Concepte de solubilitat

Quan un compost poc soluble, com per exemple el clorur de plata, es posa en contacte amb l'aigua, a nivell microscòpic hi ha ions que deixen la xarxa cristal·lina insoluble (el precipitat) i passen a la dissolució. Simultàniament, a això, altres ions en solució segueixen el camí invers i s'incorporen al precipitat, a la fase sòlida. Al cap d'un cert temps s'estableix un equilibri dinàmic i la velocitat d'alliberament d'ions per part del precipitat és igual a la velocitat de deposició d'ions en el cristall, és a dir, s'assoleix un equilibri i en aquests moments es diu que la dissolució està saturada.¹⁹

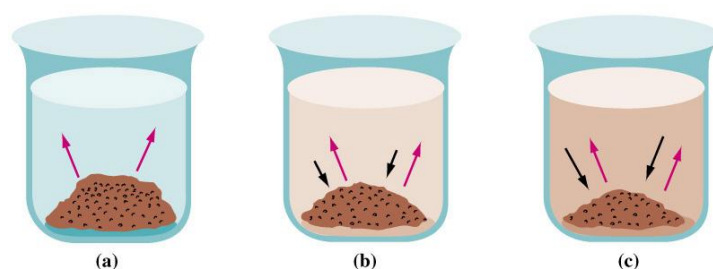


Figura 8.4.1. Solució saturada – equilibri dinàmic. En el cas (a) s'inicia la dissolució. En el cas (b) la velocitat de dissolució encara supera a la de precipitació. En el cas (c) s'ha assolit l'equilibri i les dues velocitats ja s'han igualat. En aquest cas les concentracions dels ions a la fase aquosa són fixes amb la temperatura.

La concentració de la dissolució saturada (la quantitat de compost dissolt), expressada en mols/l o g/100 mL,²⁰ a una temperatura determinada és un valor constant i característic anomenat **solubilitat, s**.²¹

8.4.2.4. Relació entre la solubilitat i el producte de solubilitat

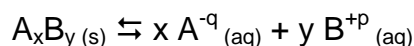
Atès que el producte de solubilitat correspon al valor del producte iònic per una dissolució saturada i a l'equilibri, és fàcil calcular la solubilitat molar (en molaritat) d'una substància si es coneix el producte de solubilitat a la mateixa temperatura.

¹⁹ Es diu que una solució està sobresaturada si conté una substància dissolta en una concentració superior a la de la solució saturada. Aquest és un estat metastable i, per tant, es produirà la precipitació de la sal fins arribar al punt de saturació.

²⁰ Cal tenir en compte que la solubilitat s'expressa com a quantitat de sal que s'ha dissociat, per tant, en cas d'expressar-ho en pes cal considerar el pes molecular de la sal.

²¹ Veurem més endavant que la solubilitat depèn també de la naturalesa i concentració de les altres substàncies presents a la solució (ho veurem amb els factors que afecten la solubilitat).

Suposem una dissolució saturada de A_xB_y en equilibri amb el sòlid i anomenem s a la solubilitat d'aquesta substància expressada en mols/L.



Inicials	A		
Es transformen	$-s$	xs	ys
A l'equilibri	$A - s$	xs	ys

De manera que a l'equilibri i en condicions de saturació ($A - s \geq 0$), si substituïm les concentracions en l'expressió de la constant:

$$K_{ps} = [A^{-q}]^x [B^{+p}]^y = (xs)^x (ys)^y$$

$$K_{ps} = x^x s^x y^y s^y = x^x y^y s^{(x+y)}$$

De manera que

$$s = \sqrt[x+y]{\frac{K_{ps}}{x^x y^y}}$$

Exercici 8.47. El producte de solubilitat del sulfat de plata, Ag_2SO_4 , és $1,4 \cdot 10^{-5}$. Estimeu la solubilitat molar de la sal.

Resposta: $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

Exercici 8.48. a) El producte de solubilitat del $AgCl$ és $K_{ps}(AgCl) = 1,8 \cdot 10^{-10}$ i el del $AgBr$ és $K_{ps}(AgBr) = 5,0 \cdot 10^{-13}$. Quina de les dues sals és més soluble en aigua? b) El producte de solubilitat del Ag_2CrO_4 és $K_{ps}(Ag_2CrO_4) = 1,1 \cdot 10^{-12}$. És aquesta sal menys soluble que el $AgCl$?

Resposta: a) És més soluble el $AgCl$. Pel fet que l'estequiometria de les dues sals és la mateixa (1:1), podem comparar directament els valors de K_{ps} . b) En el segon cas no es poden comparar directament els valors de K_{ps} perquè una sal té estequiometria 1:1 i l'altra 2:1. Un càlcul senzill ens farà veure que el cromat de plata és més soluble que el clorur de plata, a pesar de presentar un valor de K_{ps} menor.

Pel que acabem de veure, s'entén que un dels procediments més simples que hi ha per tal de determinar la K_{ps} és a partir de mesurar la solubilitat molar del compost. El mètode consisteix a determinar la concentració molar del compost en una solució saturada.

Exercici 8.49. La solubilitat molar del iodat de plom(II), $Pb(IO_3)_2$, a 25°C és $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Determineu el valor de K_{ps} per al iodat de plom(II).

Resposta: $K_{ps} = 2,56 \cdot 10^{-13}$

8.4.2.5. Factors que afecten la solubilitat

Temperatura

La constant del producte de solubilitat es comporta com qualsevol constant d'equilibri termodinàmica i, per tant, es veu afectada per la temperatura. Ja hem comentat que el procés de dissolució pot ser en alguns casos endotèrmic i en d'altres exotèrmic. L'efecte de la temperatura serà diferent en cadascun d'aquests casos i es pot explicar segons el principi de Le Châtelier, com ja hem vist en apartats anteriors. Així trobem que la K_{ps} augmenta en pujar la temperatura pels processos de dissolució endotèrmics (la majoria dels casos) mentre que per als corresponents a dissolucions exotèrmiques succeeix el contrari (K_{ps} disminueix en pujar la temperatura).

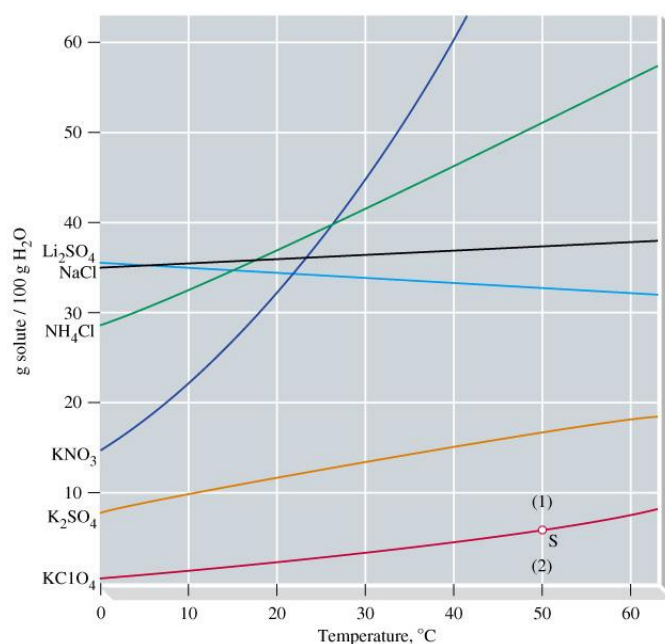


Figura 8.4.2. Efecte de la temperatura sobre la solubilitat.

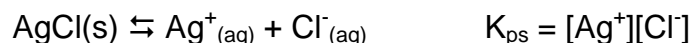
Efecte de la presència d'un ió comú

En el que s'ha exposat fins ara, els ions de les solucions saturades procedien d'una font única, el solut sòlid pur. Tanmateix aquest no serà sempre el cas. Suposem que en una solució saturada d'un solut hi afegim una mica d'un ió comú procedent d'una altra font. D'acord amb el principi de Le Châtelier, una mescla en equilibri respon a un augment en la concentració d'un dels reactius amb un desplaçament en el sentit en què es consumeixi aquest reactiu. L'addició de l'ió comú desplaça l'equilibri d'un compost iònic poc soluble cap al compost sense dissoldre i es produeix més precipitat, per tant, la solubilitat del compost es redueix. El mateix efecte es produeix quan es pretén solubilitzar una sal en un medi on ja hi ha present algun dels ions de la sal.

Aquest efecte pot ser molt útil quan cal provocar la precipitació d'un ió d'una sal moderadament soluble. Per exemple, els ions de metalls pesats com el plom i el mercuri es poden eliminar de les aigües residuals metropolitanes fent-les precipitar com a hidròxids. Però com que els ions es troben en equilibri dinàmic amb la sal sòlida, alguns ions metàl·lics pesats romanen sempre en solució (encara que a vegades en quantitats molt minses). Es pot extreure una

quantitat més elevada d'aquests ions mitjançant l'addició d'ions hidroxil en excés al subministrament d'aigua. L'excés d'ió hidròxid en l'aigua potable es neutralitza després de la filtració dels precipitats.

Podem entendre quantitativament l'efecte de l'ió comú considerant com un canvi en la concentració dels ions afecta el producte de solubilitat. Suposem que tenim una solució saturada de clorur de plata en aigua:



Es determina experimentalment que $K_{\text{ps}} = 1,59 \cdot 10^{-10}$ a 25 °C i la solubilitat molar del clorur de plata en aigua és $1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Si s'afegeix clorur de sodi a la solució, es pretén fer augmentar la concentració d'ions Cl^- lliures. Per tal de continuar satisfent la restricció imposada per la constant d'equilibri, la concentració d'ions Ag^+ haurà de disminuir i es formarà més precipitat. Finalment, com que hi haurà menys cations plata en solució, la solubilitat del clorur de plata es fa menor en una solució de NaCl del que ho és en aigua pura. Un efecte similar té lloc sempre que es barregin dues sals amb un ió comú. Pel contrari, l'eliminació d'un ió té l'efecte oposat, serveix per dissoldre precipitats; aquesta eliminació es pot fer modificant el pH (com ja veurem) o canviant l'estat d'oxidació d'un dels ions.

Exercici 8.50. Quina és la solubilitat molar aproximada del carbonat de calci ($K_{\text{ps}} = 8,7 \cdot 10^{-9}$) en $\text{CaCl}_2(\text{aq})$ 0,20 M?

Resposta: $4,35 \cdot 10^{-8} \text{ M}$

Efecte de la presència d'ions no comuns. Efecte salí

Aquí veurem quin és l'efecte d'addicionar ions que no intervenen en l'equilibri que tractem. Aquests ions, generalment anomenats no comuns, tenen un efecte sobre l'equilibri perquè modifiquen la **força iònica** de la dissolució. Aquest efecte no és tan acusat com l'efecte de l'ió comú i, a més, els ions no comuns tendeixen a augmentar la solubilitat en lloc de disminuir-la. Ja varem veure en el bloc 7.2 i més concretament a l'apartat 7.2.3. com es podia calcular l'activitat pels compostos en solució així com també l'equació de Debye-Hückel per determinar els coeficients d'activitat i la seva dependència de la força iònica.

En augmentar la concentració iònica total de la dissolució, les atraccions entre ions són més importants. Les activitats,²² les concentracions efectives, són més petites que les concentracions mitjanes o estequiomètriques. Això significa que han d'aparèixer concentracions més altes dels ions implicats en el procés de dissolució abans d'establir-se l'equilibri i, per tant, la solubilitat augmenta. L'efecte d'altres ions s'anomena més freqüentment com **efecte salí**. Degut a l'efecte salí, el valor numèric d'una K_{ps} expressada en molaritats variarà en funció de l'atmosfera iònica. Els valors tabulats de K_{ps} normalment es basen en

²² Aquest efecte és degut a interaccions electrostàtiques entre ions o entre ions i dipols. En tots els equilibris hi ha l'efecte de la força iònica (les constants d'equilibri de forma estricta s'haurien d'escriure en funció de les activitats) però aquest efecte té més importància en els equilibris de solubilitat.

activitats en lloc de molaritats, evitant així el problema de l'efecte salí. D'aquesta manera, aquests valors de K_{ps} són els termodinàmics i universals.

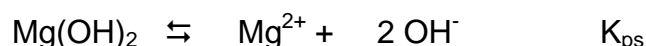
Exercici 8.51. Calculeu la solubilitat del clorur de plata ($K_{ps} = 1,1 \cdot 10^{-10}$) en aquests dos casos: a) en aigua pura i b) en una solució de nitrat potàssic 0,1 M.

$$\text{Dades: } I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad \log \gamma_i = \frac{-0,51 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \alpha_i \sqrt{I} / 305} \quad \alpha_{Ag^+} = 250 \text{ pm} \quad \alpha_{Cl^-} = 300 \text{ pm}$$

Resposta: a) $1,05 \cdot 10^{-5}$ M; b) $1,40 \cdot 10^{-5}$ M. En aquest darrer resultat no s'ha de tenir en compte l'efecte (totalment menystenible) del clorur de plata sobre la força iònica. Es pot observar com la solubilitat ha augmentat en fer-ho la força iònica. Altres dades intermèdies són: $I = 0,1$ M, $\gamma(Ag^+) = 0,745$ i $\gamma(Cl^-) = 0,753$.

Efecte del pH sobre la solubilitat

El pH pot afectar també la solubilitat en diversos casos. Per efecte d'ió comú, per exemple, quan tenim un hidròxid poc soluble com l'hidròxid de magnesi:



la solubilitat disminuirà si augmentem la concentració d'hidroxils, és a dir si augmentem el pH. Aquest és un simple efecte d'ió comú.

Ara bé, també podem tenir un efecte una mica més complex del pH quan l'anió o el catió tenen propietats àcid-base. Per exemple, en el mateix cas de l'hidròxid de magnesi que acabem de comentar, si en lloc d'un medi bàsic el posem en una solució àcida, augmentarà la solubilitat perquè eliminarem ions hidroxil del medi mitjançant una reacció de neutralització. De fet, la suspensió de $Mg(OH)_2$ en aigua és un antiàcid conegut com a llet de magnèsia.²³

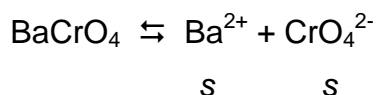
Ara bé, no només els hidròxids es veuran afectats pel pH, sinó tots aquells casos en els quals l'anió o el catió tinguin propietats àcid-base, principalment l'anió. Per exemple, el clorur de plata no es veu afectat pel pH perquè el clorur és la base conjugada feble provinent d'un àcid fort (l'anió clorur no té propietats àcid-base). Ara bé, sí que es veurà afectada pel pH la solubilitat de sulfurs, carbonats, fluorurs, etc. que són anions provinents d'un àcid feble.

Vegem un exercici resolt per tal d'entendre millor com es poden resoldre aquest tipus de sistemes:

El producte de solubilitat del $BaCrO_4$ és $2,0 \cdot 10^{-10}$. Si l'àcid cròmic és fort en la seva primera dissociació i té una $K_a = 3,2 \cdot 10^{-7}$ per la segona, a) calculeu la solubilitat del $BaCrO_4$ en aigua i b) la solubilitat en una solució d'àcid clorhídric 3,0 M.

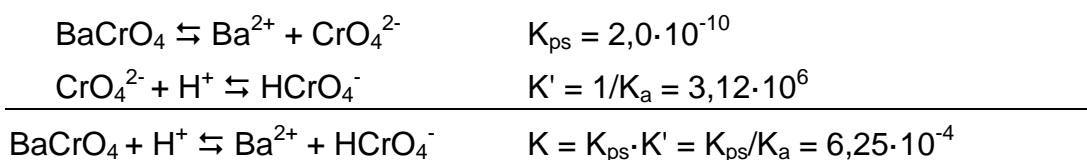
²³ Els ions hidròxid procedents de l'hidròxid de magnesi dissolt reaccionen amb els ions hidroni (en l'àcid de l'estómac) per formar aigua.

a) Determinar la solubilitat del cromat de bari en aigua pura és directe:



$$K_{\text{ps}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] = s \cdot s = 2,0 \cdot 10^{-10} \quad s = 1,41 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

b) En cas de tenir el cromat de bari en una solució d'àcid clorhídric, tenim dues reaccions que podem combinar i buscar quina constant d'equilibri té l'equació global resultant:



Ara podem plantejar un quadre d'equilibri per a aquest nou procés:

	$\text{BaCrO}_4(\text{s}) +$	$\text{H}^+(\text{aq})$	\rightleftharpoons	$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) +$	$\text{HCrO}_4^-(\text{aq})$
Inicials		3,0		-	-
Transformen		-x		x	x
Equilibri		3,0 - x		x	x

$$K = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{HCrO}_4^-]}{[\text{H}^+]} = \frac{x^2}{(3,0 - x)} = 6,25 \cdot 10^{-4}$$

Resolent aquesta equació de segon grau trobem que $x = 4,30 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Per tant, la solubilitat augmenta uns 3 ordres de magnitud.

Exercici 8.52. Determineu la solubilitat molar del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($K_{\text{ps}} = 1,8 \cdot 10^{-11}$) en una dissolució que és alhora 0,25 M en NH_3 i 0,10 M en NH_4Cl . Se sap que $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Resposta: $8,89 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

APÈNDIX IV

Què cal saber?

- Què és un complex o compost de coordinació.
- Què és la constant de formació d'un complex.
- Què són les constants successives d'estabilitat dels complexos.
- Què és la constant d'instabilitat d'un complex.
- Què és el producte de solubilitat d'un solut.
- Com es pot predir si hi haurà precipitació en mesclar diverses solucions.
- Què és la solubilitat.
- Quins efectes tenen sobre la solubilitat factors tals com:
 - o la temperatura
 - o la presència d'un ió comú
 - o la presència d'ions no comuns
 - o el pH
 - o la formació de compostos de coordinació

Què cal saber fer?

- Calcular les concentracions de les diferents espècies que participen en la formació d'un complex a partir de la constant de formació, la constant d'estabilitat o la constant d'instabilitat del complex i viceversa.
- Determinar el producte de solubilitat K_{ps} d'un sòlid iònic a partir de les dades de solubilitat i viceversa.
- Predir la precipitació o no d'un compost poc soluble per una concentració dels ions en una solució determinada.
- Calcular la solubilitat d'un compost iònic de K_{ps} conegut en una dissolució que conté un excés estequiomètric d'un dels ions constituents del compost (efecte de l'ió comú).
- Calcular la solubilitat d'un compost iònic de K_{ps} conegut en una dissolució que conté un excés d'un ió que no intervé en l'equilibri que es tracta (efecte salí).
- Calcular la modificació de la solubilitat d'un compost iònic de K_{ps} conegut en una dissolució en la qual s'ha variat el pH.
- Calcular la solubilitat d'un compost iònic de K_{ps} conegut en una dissolució que conté un agent complexant que pot formar un complex amb el catió del compost iònic (efecte de l'ió comú).
- Calcular la quantitat d'agent complexant necessària per solubilitzar completament un compost iònic de K_{ps} conegut.

Lectures recomanades

- Atkins, P.; Jones, L. *Principios de Química*. Editorial Médica Panamericana, 2006. Consulteu el capítol 11 per ampliar els coneixements sobre el tema.

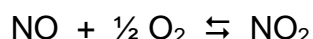
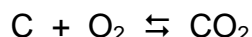
- Petrucci, R. H.; Harwood, W. S.; Herring, F. G. *Química General*. Prentice Hall, 2003. Consulteu el capítol 19 per ampliar els coneixements sobre el tema i per veure'n exercicis resolts. L'edició del 2011 d'aquest llibre (10a edició en un sol volum) permet al lector accedir a diversos recursos electrònics d'aprenentatge.
- Masterton, W. L.; Hurley, C. N. *Química. Principios y reacciones*. Thomson Editores Spain Paraninfo, 2003. Consulteu els capítols 15 i 16 per ampliar els coneixements sobre el tema.

8.5 EQUILIBRIS DE TRANSFERÈNCIA D'ELECTRONS

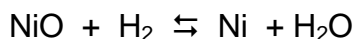
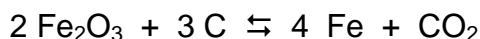
8.5.1. Concepte d'oxidació-reducció

En els inicis de la Química com a ciència es van associar els processos d'oxidació a la combinació d'un element amb oxigen o bé a l'augment del contingut d'oxigen d'un compost mentre que en un procés de reducció disminuïa el seu contingut en oxigen.

Així, els processos:



són oxidacions en el sentit clàssic del terme. Per tant, els processos



són reduccions en què tant el Fe_2O_3 com el NiO han patit una disminució en el seu contingut en oxigen.

Posteriorment, aquests termes es varen estendre a processos en els quals té lloc una transferència d'electrons prescindint de si intervé o no l'oxigen en la reacció. Una substància s'**oxida** quan cedeix electrons i es **redueix** quan accepta electrons.

En una reacció química no hi pot haver un guany o una pèrdua neta d'electrons; si una substància perd electrons una altra els ha de guanyar. Per tant, no es poden produir reaccions exclusivament de reducció, ni exclusivament d'oxidació, sinó que en totes les reaccions de transferència d'electrons, un procés d'oxidació va acompanyat d'un de reducció i a la inversa.

En aquests processos anomenem:

Agent oxidant a la substància que produeix o provoca l'oxidació d'una altra i, per tant, que pateix un procés de reducció (accepta electrons).

Agent reductor a la substància que produeix o provoca la reducció d'una altra i, per tant, que pateix un procés d'oxidació (dóna o cedeix electrons).

Una característica especial d'aquests processos és que poden tenir lloc sense que l'agent oxidant i el reductor estiguin en contacte directe, només cal que hi hagi una adequada connexió elèctrica entre ells, de manera que la transferència d'electrons es produeix a través del conductor.

8.5.2. Nombre d'oxidació

En els processos d'oxidació i reducció, anomenats processos **redox**, es produeixen canvis en l'estructura electrònica de dos o més àtoms que intervenen en el procés. Aquests canvis es corresponen amb canvis en els nombres d'oxidació d'aquests àtoms.

El nombre d'oxidació d'un àtom en una molècula o ió concrets és la **càrrega elèctrica fictícia** que adquiriria en el supòsit que tots els enllaços covalents que forma es polaritzessin fins a l'extrem d'ionitzar-se (no són càrregues reals).

El nombre d'oxidació dels àtoms es calcula de la manera següent:

- Espècies monoatòmiques (d'un sol àtom): Diferència entre el nombre atòmic de l'element i el nombre d'electrons a l'escorça, és a dir, es correspon amb la càrrega neta de l'element prenent com a unitat de càrrega l'electró:

$$\text{Nombre d'oxidació} = \text{nombre de protons} - \text{nombre d'electrons}$$

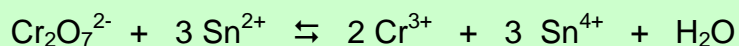
- Espècies poliatòmiques: Aquest cas és més complex i s'han establert unes regles vàlides en els casos més comuns:
 1. El nombre d'oxidació de l'oxigen combinat és -2 excepte en els peròxids, en què és -1 .
 2. El nombre d'oxidació de l'hidrogen combinat és $+1$ excepte en els hidrurs metàl·lics, en què és -1 .
 3. El nombre d'oxidació dels àtoms dels metalls combinats coincideix amb la seva valència iònica. Els metalls alcalins sempre tenen nombre d'oxidació $+1$ i els alcalinoterris $+2$.
 4. En els halurs, el nombre d'oxidació de l'halogen és -1 .
 5. En els sulfurs, el nombre d'oxidació del sofre és -2 .
 6. La suma algebraica dels nombres d'oxidació de tots els àtoms d'un compost neutre és igual a zero.
 7. La suma algebraica dels nombres d'oxidació de tots els àtoms d'un ió és igual a la càrrega de l'ió.

Exercici 8.53. Quin és el nombre d'oxidació del fòsfor en el HPO_4^{2-} ? I a la fosfina?

Resposta: 5 i -3

Si analitzem els valors dels nombres d'oxidació dels àtoms que intervenen en un procés podem dir si es tracta d'un procés redox o no. En un procés redox almenys dos dels àtoms que constitueixen els reactius han de canviar els seus nombres d'oxidació. És a dir, s'han de trobar en un nombre d'oxidació diferent en els productes, un d'ells ha d'augmentar de nombre d'oxidació i l'altre ha de disminuir.

Exercici 8.54. Quin element s'oxida i quin es redueix en el procés redox següent?



Resposta: L'estany s'oxida i el crom es redueix

8.5.3. Igualació de reaccions redox: mètode de l'ió-electró

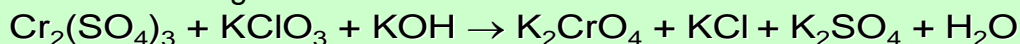
Per ajustar o igualar una equació que implica un procés redox és necessari dividir la reacció global en dues semireaccions, una d'oxidació i una altra de reducció, de manera que els electrons bescanviats, que no apareixen a l'equació global, quedin reflectits en les dues semireaccions per separat. Així es podrà igualar el nombre d'electrons cedits en el procés d'oxidació als guanyats en el procés de reducció. Aquesta igualació d'electrons permetrà anul·lar-los i no fer-los aparèixer a la reacció global.

D'aquesta manera, una reacció redox estarà igualada quan el nombre d'àtoms de cada element sigui el mateix als dos costats de la reacció (balanç de massa), la càrrega global sigui també la mateixa (balanç de càrrega) i el nombre d'electrons bescanviats a la banda dels reactius sigui igual al de la banda dels productes (transferència d'electrons).

El mètode de l'ió-electró és el més senzill i es porta a terme de la manera següent:

1. Determinem el nombre d'oxidació dels àtoms i identifiquem quins s'oxiden i quins es redueixen.
2. Separem la reacció global en dues semireaccions, una d'oxidació i una altra de reducció, que escriurem en forma iònica.
3. Per a cada semireacció cal igualar el nombre d'àtoms que s'oxiden o es redueixen (balanç de massa).
4. Per ajustar el nombre d'àtoms d'O i/o d'H tindrem en compte el medi on es produeix la reacció per igualar cada semireacció:
 - Medi àcid:
 - S'igualen els O afegint H_2O on calgui i després
 - S'igualen els H afegint H^+ on calgui
 - Medi bàsic:
 - S'igualen els O. Per cada O que es vulgui afegir s'addicionen 2 grups OH^- en aquella mateixa banda i una molècula d' H_2O a l'altra banda
 - Si cal, s'igualen els H afegint H_2O a la banda deficitària de H i OH^- a l'altra banda
5. Igualar les càrregues de cada semireacció afegint els e^- que calguin.
6. Multiplicar cada equació de semireacció pel coeficient més petit necessari per tal que el nombre d'electrons que es cedeixen en l'oxidació sigui igual al nombre d'electrons acceptats en la reducció.
7. Sumar les semireaccions i simplificar els termes comuns. El pas anterior ens assegurarà que se simplifiquin els electrons bescanviats en cada semireacció.
8. Escriure, si cal, la reacció en forma molecular i ajustant per inspecció les espècies afegides.

Exercici 8.55. Igualar la reacció:



8.5.4. Piles electroquímiques: components i notació de les piles

Les reaccions redox que hem vist es poden aprofitar per obtenir energia elèctrica; en aquest cas les dues semireaccions han de tenir lloc en compartiments separats. Cal establir, entre els dos compartiments, un contacte elèctric mitjançant un **elèctrode**, i un contacte iònic perquè es produeixi el procés redox. També obtenim un corrent elèctric, a causa dels electrons que circulen des del compartiment on té lloc l'oxidació fins al compartiment on té lloc la reducció, en el circuit elèctric que es produeix fins que la reacció química assoleixi l'equilibri.

Ara bé, aquesta transferència d'electrons provocaria un augment net de càrregues en un dels compartiments i una disminució a l'altra que aturarien el funcionament de la pila. Per compensar-ho s'estableix un contacte iònic entre els dos compartiments, mitjançant un **pont salí**, que és un tub que conté una dissolució iònica (NaCl , KCl , NH_4NO_3 ...), amb espècies químicament inerts respecte de les dissolucions dels dos compartiments. El pont salí restableix el balanç elèctric de cada compartiment.

Aquest dispositiu es coneix com a pila galvànica, voltaica o electroquímica.

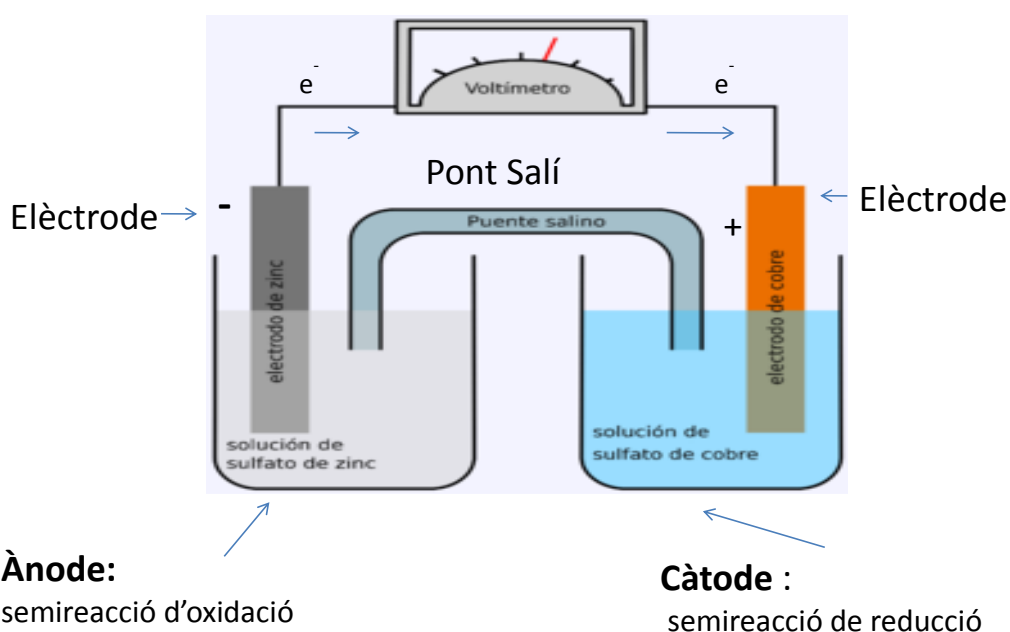
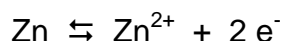


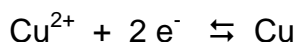
Figura 8.5.1. Esquema d'una pila galvànica (es tracta de la cel·la Daniell)

En les piles galvàniques, l'elèctrode del compartiment on té lloc la semireacció d'**oxidació** s'anomena **ànode**, té càrrega negativa i se situa sempre a l'**esquerra** de la pila. De l'ànode en surten els electrons i a la dissolució on està submergit hi arriben anions a través del pont salí. D'altra banda, l'elèctrode del compartiment on té lloc la semireacció de **reducció** s'anomena **cànode**, té càrrega positiva i se situa sempre a la **dreta** de la pila. Al cànode arriben els electrons i a la dissolució on està submergit hi arriben cations a través del pont salí.²⁴

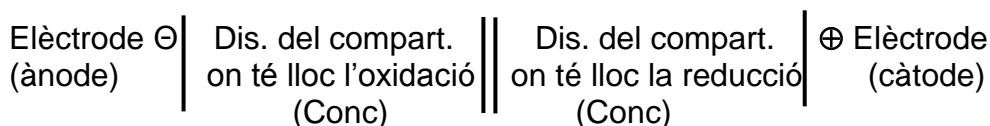
Podem observar a la figura 8.5.1 que cada pila està formada per dues semipiles, que estan constituïdes per un elèctrode i la dissolució en què està submergida. En aquesta pila, la semireacció d'oxidació és:



i la de reducció



El dibuix que hem vist és útil per entendre el funcionament de la pila però moltes vegades s'utilitza una notació més senzilla. En aquesta notació, seguirem sempre també el criteri d'ànode-esquerra i cànode-dreta:



En aquesta notació les ratlles verticals indiquen un canvi o frontera de fase. Les dues línies verticals indiquen la presència d'un pont salí.

Exercici 8.56. Escriviu la notació de la pila de la figura 6.5.1.

Resposta: $\text{Zn(s)} \ominus | \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) (1,0 \text{ M}) || \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) (1,0\text{M}) | \oplus \text{Cu(s)}$

8.5.5. FEM d'una pila. Potencials estàndard de reducció

Hem vist que en una pila electroquímica es produeix un corrent elèctric entre els dos elèctrodes d'un circuit. La força que fa moure els electrons de l'ànode cap al cànode és el que anomenem **potencial de la cel·la** o **diferència de potencial** entre els seus elèctrodes o també **força electromotriu** (fem) de la pila que representem per \mathcal{E} o ΔE .²⁵ La diferència de potencial o fem de la pila depèn de la naturalesa de la reacció redox, és a dir, dels reactius i productes de la reacció, així com de les concentracions de les espècies implicades. Les mesures de potencials de les piles es poden dur a terme fàcilment mitjançant un voltímetre, situat entre els dos elèctrodes tal i com s'indica també a la figura 8.5.1.

²⁴ Per recordar-ho fixem-nos que els termes ànode, oxidació i esquerra són els que comencen amb una vocal i els termes cànode, reducció i dreta comencen per consonant.

²⁵ La unitat de voltatge és el volt (V) i es correspon amb un joule d'energia per cada coulomb de càrrega.

Així doncs, anomenem potencial estàndard de la pila al que mesurem quan tots els ions i espècies en dissolució tenen una concentració 1 M i tots els gasos es troben a la pressió d'una atmosfera. Aquest potencial o força electromotriu estàndard es designa amb el símbol \mathcal{E}^0 o ΔE^0 .

Sabem que qualsevol reacció redox es pot descompondre en dues semireaccions, una d'oxidació i una altra de reducció, a les quals podem associar uns potencials estàndard, $\mathcal{E}_{\text{red}}^0$, $\mathcal{E}_{\text{oxd}}^0$, de manera que el potencial global de la pila es pot obtenir a partir de la seva suma:

$$\mathcal{E}^0 = \mathcal{E}_{\text{red}}^0 + \mathcal{E}_{\text{oxd}}^0$$

Ara bé, els potencials estàndard de les semipiles no es poden mesurar. Només podem mesurar les diferències de potencial global de la pila completa. Per tal de poder donar valors de potencial a les semipiles el que es fa és assignar arbitràriament un potencial de zero unitats a una semipila determinada. La referència universalment acceptada és la de l'**elèctrode estàndard d'hidrogen** (EEH), i per assignar el potencial de les altres semipiles es mesura el voltatge (la diferència de potencial) que generen quan estan combinats amb el d'hidrogen.

D'aquesta manera s'han calculat els potencials estàndard de molts parells redox i s'han tabulat. Aquestes taules, també per conveni, s'han expressat en termes de **potencials estàndard de reducció**. Per calcular el potencial estàndard d'una semireacció d'oxidació el que cal és canviar el signe del potencial estàndard de reducció que trobem a les taules.

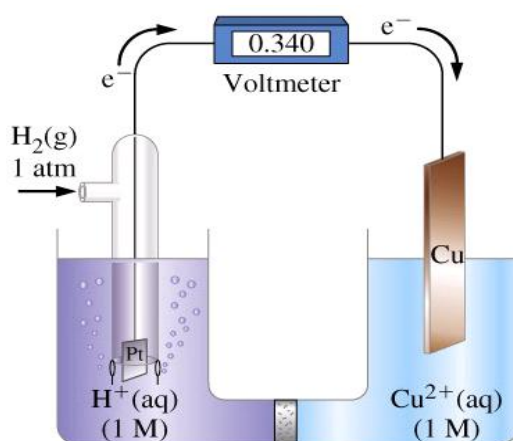


Figura 8.5.2. Mesura del potencial de l'EEH en condicions estàndard.

Taula 8.5.1. Potencials de reducció estàndard d'algunes espècies.

Sistema	Semireacció	E^0 (V)
Li^+ / Li	$\text{Li}^+ + 1 e^- \rightarrow \text{Li}$	-3,04
K^+ / K	$\text{K}^+ + 1 e^- \rightarrow \text{K}$	-2,92

$\text{Ca}^{2+} / \text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Ca}$	-2,87
$\text{Na}^{+} / \text{Na}$	$\text{Na}^{+} + 1 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Na}$	-2,71
$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Mg}$	-2,37
$\text{Al}^{3+} / \text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Al}$	-1,66
$\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$	$\text{Mn}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Mn}$	-1,18
$\text{Cr}^{2+} / \text{Cr}$	$\text{Cr}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cr}$	-0,91
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn}$	-0,76
$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,41
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}$	-0,41
$\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cd}$	-0,40
$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Ni}$	-0,25
$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Sn}$	-0,14
$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Pb}$	-0,13
$\text{H}^{+} / \text{H}_2$	$2 \text{H}^{+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2$	0,00
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}$	0,34
$\text{I}_2 / \text{I}^{-}$	$\text{I}_2 + 2 \text{e}^{-} \rightarrow 2 \text{I}^{-}$	0,53
$\text{MnO}_4^{-} / \text{MnO}_2$	$\text{MnO}_4^{-} + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{e}^{-} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4 \text{OH}^{-}$	0,53
$\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$	$\text{Hg}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow 2 \text{Hg}$	0,79
$\text{Ag}^{+} / \text{Ag}$	$\text{Ag}^{+} + 1 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Ag}$	0,80
$\text{Br}_2 / \text{Br}^{-}$	$\text{Br}_2 + 2 \text{e}^{-} \rightarrow 2 \text{Br}^{-}$	1,07
$\text{Cl}_2 / \text{Cl}^{-}$	$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^{-} \rightarrow 2 \text{Cl}^{-}$	1,36
$\text{Au}^{3+} / \text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Au}$	1,50
$\text{MnO}_4^{-} / \text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^{-} + 8 \text{H}^{+} + 5 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	1,51

Així per exemple quan la semipila $\text{Cu}-\text{Cu}^{2+}$ es combina amb l'elèctrode d'hidrogen, el voltatge mesurat és de 0,34V (vegeu la figura 8.5.2). En aquest cas la reacció és espontània quan el coure es redueix i l'hidrogen s'oxida. En canvi quan s'hi combina la semipila $\text{Zn}-\text{Zn}^{2+}$ la reacció és espontània quan el zinc s'oxida. Atès que els potencials estàndard tabulats són els de reducció, quan la reacció que té lloc amb l'EEH és la d'oxidació cal canviar el signe del potencial obtingut. En aquest cas, si l'elèctrode sempre es munta a la dreta i el d'hidrogen a l'esquerra, el potenciòmetre dona un potencial negatiu i això indica que els electrons estan circulant de dreta a esquerra (en direcció contrària al conveni).

Amb els potencials estàndard de reducció tabulats (vegeu la taula 8.5.1) podem saber si una determinada espècie té més o menys tendència a reduir-se que l'hidrogen. Les espècies més reductores (amb més tendència a oxidar-se) mostren potencials de reducció negatius (apareixen a la part superior de la taula), mentre que les espècies més oxidants (amb més tendència a reduir-se) mostren potencials de reducció més positius (i es posen a la part inferior de la taula).

Recordem que la fem estàndard de la pila és la suma

$$\mathcal{E}^0 = \mathcal{E}_{\text{red}}^0 + \mathcal{E}_{\text{oxd}}^0$$

Però com que el que tenim tabulat són potencials estàndard de reducció, realment el potencial o fem de la pila el calculem capgirant un signe (a la dreta de la fórmula transformem un potencial de reducció en un d'oxidació):

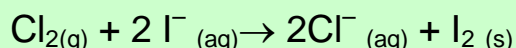
$$\varepsilon^0 = \varepsilon_{\text{red (càtode)}}^0 - \varepsilon_{\text{red (ànode)}}^0$$

Quan es combinen dues semipiles diferents a l'EEH la reacció espontània serà aquella en què es redueixi l'espècie que tingui un potencial de reducció més alt de manera que es complirà la condició

$$\varepsilon^0 = \varepsilon_{\text{red (càtode)}}^0 - \varepsilon_{\text{red (ànode)}}^0 > 0$$

Així doncs, en un determinat procés redox, si el potencial calculat és positiu la reacció és espontània, i si és negatiu la reacció espontània és la seva inversa.

Exercici 8.57. Utilitzeu els valors de ε^0 de la taula 8.5.1 per determinar si serà espontània en condicions estàndard la reacció redox:



Resposta: Si.

8.5.6. Relació entre ε^0 , ΔG^0 i K

Acabem de veure que ε^0 és una mesura de l'espontaneïtat del procés, però en l'apartat d'equilibri vam veure que és la funció ΔG^0 la que ens aporta el criteri general d'espontaneïtat:

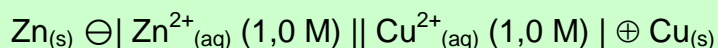
$$\Delta G^0 < 0 \Rightarrow \text{espontània}$$

Hi ha d'haver, doncs, una relació senzilla entre aquestes dues magnituds. Es pot demostrar que

$$\Delta G^0 = -n F \varepsilon^0$$

on n és el nombre de mols d'electrons transferits en la reacció i F és la constant de Faraday (és la càrrega d'un mol d'electrons $F = 96485 \text{ C/mol}$).

Exercici 8.58. Determineu per a la pila



el valor de ΔG^0 . Utilitzeu els valors de ε^0 de la taula 8.5.1.

Resposta: $\Delta G^0 = -212,3 \text{ kJ/mol}$

D'altra banda recordem que se satisfà la relació general

$$\Delta G^0 = -R T \ln K$$

D'aquesta manera podem igualar les dues expressions:

$$-n F \varepsilon^0 = -R T \ln K$$

i

$$\varepsilon^0 = \frac{RT}{nF} \ln K$$

I si substituïm:

$$\begin{array}{ll} T = 298 \text{ K} & R = 8,32 \text{ J/K mol} \\ F = 96485 \text{ C/mol} & \ln K = 2,302 \log K \text{ (vegeu la nota } ^{26}) \end{array}$$

Llavors:

$$\varepsilon^0 = \frac{0,059}{n} \log K$$

Exercici 8.59. Quin valor té la constant d'equilibri del procés redox del problema anterior?

Resposta: $K = 1,94 \cdot 10^{37}$

8.5.7. Condicions no estàndard. Equació de Nernst

Si les concentracions de les substàncies que intervenen en el procés no són 1 M i els gasos no estan a pressió d'una atmosfera, és a dir, si estem en condicions diferents de les condicions estàndard, llavors podem aplicar l'equació que ja vam veure en el tema 4 a l'apartat 4.2.7:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

En aquesta expressió podem substituir:

$$\Delta G^0 = -n F \varepsilon^0 \quad \text{i} \quad \Delta G = -n F \varepsilon$$

Per tant:

$$-n F \varepsilon = -n F \varepsilon^0 + RT \ln Q$$

Dividint ara tota l'expressió per $-nF$:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Aquesta equació la va proposar per primera vegada Walther Nernst el 1889. Es pot obtenir una expressió més senzilla de **l'equació de Nernst** passant el logaritme neperià a decimal i substituint els valors de les constants:

$$\begin{array}{ll} T = 298 \text{ K} & R = 8,32 \text{ J/K mol} \\ F = 96485 \text{ C/mol} & \ln K = 2,302 \log K \end{array}$$

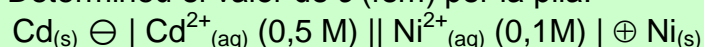
De manera que:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{0,059}{n} \log Q$$

²⁶ $\ln K = x \Rightarrow e^x = K \Rightarrow \log e^x = \log K \Rightarrow x \log e = \log K \Rightarrow x = \log K / \log e$. En ser $1 / \log e = 2,302$, llavors $x = \ln K = 2,302 \log K$.

L'equació de Nernst es pot aplicar tant per càlculs de ε globals de piles com per càlculs de potencials de semipiles.

Exercici 8.60. Determineu el valor de ε (fem) per la pila:



Resposta: $\varepsilon = 0,129 \text{ V}$

Exercici 8.61. Calcular el potencial d'un elèctrode de platí en un medi de HCl 0,1 M, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 0,05 M i Cr^{3+} 1,5 M. Dades: $\varepsilon^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,330 \text{ V}$.

Resposta: $\varepsilon = 1,176 \text{ V}$

D'altra banda, fixem-nos que quan s'arriba a l'equilibri $Q = K$, llavors com que

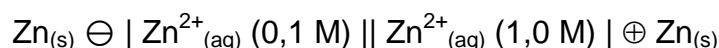
$$\varepsilon^0 = \frac{0,059}{n} \log K$$

la fem esdevé

$$\varepsilon = 0$$

És a dir, quan una pila arriba a les concentracions d'equilibri ja no produeix corrent elèctric perquè la força conductora dels electrons és zero. En aquest cas la pila s'ha esgotat.

La dependència de la fem respecte a la concentració dels ions permet construir piles on a cada elèctrode hi ha el mateix material (iò) però a concentracions diferents. A aquestes piles se les anomena **piles de concentració**. Aquest és el cas de la pila



on la reducció $\text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}_{(s)}$ es durà a terme al compartiment més concentrat (és una conseqüència del principi de Le Châtelier).

Les parts externa i interna d'una cèl·lula (nerviosa o muscular, per exemple, com en els nervis o cervell i el cor) es poden tractar com a cel·les de concentració (per exemple de l'ió K^+). Mentre hi hagi diferència de concentracions a banda i banda de la paret cel·lular hi haurà una diferència de potencial que permetrà la correcta activitat de la cèl·lula.

8.5.8. Electròlisi

Fins ara hem vist casos en què la reacció redox tenia lloc de manera espontània, i donava energia elèctrica. Ara bé, també podem propiciar que es produeixi un procés redox no espontani mitjançant una font externa de voltatge. Aquest procés s'anomena electròlisi i consisteix a aplicar energia elèctrica per produir una reacció no espontània.

Per exemple, quan connectem una semipila de Zn^{2+}/Zn i una altra de Cu^{2+}/Cu en condicions estàndard, si deixem que els electrons flueixin es produirà la reacció espontània:



És a dir, en aquesta pila es produeix Cu metàl·lic a partir d'una dissolució de Cu^{2+} utilitzant un reductor més fort, com és el Zn , i produint un corrent elèctric.

Si intercalem ara en el circuit extern d'aquesta cel·la una font d'energia elèctrica que s'oposi al voltatge generat per la pila, de manera que la font externa tendeixi a bombar els electrons cap a l'elèctrode de Zn i extreure'ls de l'elèctrode de Cu , quan la força de la font externa (potencial) sobrepassi el potencial generat per la pila s'aconsegueix invertir el flux d'electrons. De manera que els electrons surten de l'elèctrode de Cu , que ara queda convertit en l'ànode, i van a parar a l'elèctrode de Zn , que ara actua com a càtode. En aquest cas les semireaccions que tenen lloc són:



Així doncs, s'aconsegueix que es produeixi una reacció no espontània, mitjançant l'aportació d'energia externa.

El procés d'electròlisi té lloc en una cel·la o cuba electrolítica, representada segons l'esquema següent:

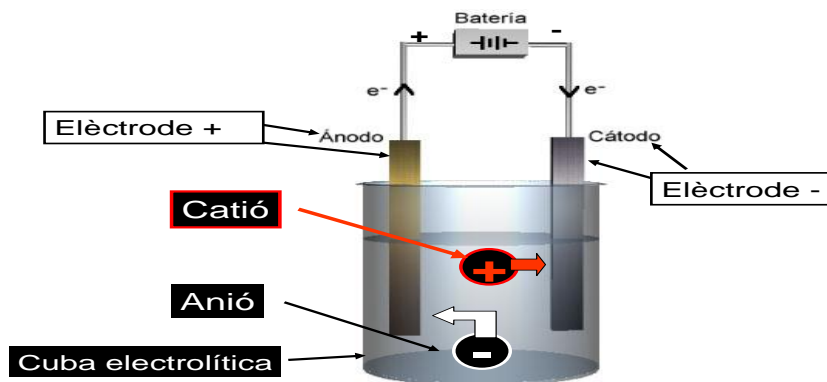


Figura 8.5.3. Cuba electrolítica

Cal remarcar que l'única diferència entre les piles galvàniques o voltaïques i les cubes electrolítiques és la càrrega dels elèctrodes.

Fixem-nos que l'elèctrode del compartiment on té lloc la semireacció d'**oxidació** continua essent l'**ànode**, però ara aquest té càrrega positiva i se situa a l'**esquerra**. De l'ànode es forcen a sortir els electrons i a la dissolució on està submergit hi arriben anions a través del pont salí. Igualment, l'elèctrode del compartiment on té lloc la semireacció de **reducció** s'anomena **càtode**, té càrrega negativa i es situa a la **dreta**. Així doncs, al càtode hi arriben els

electrons i a la dissolució on està submergit hi arriben cations a través del pont salí.

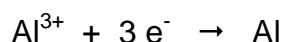
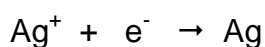
Però per què l'ànode és negatiu en una pila galvànica i positiu en una cuba electrolítica? En una pila galvànica, a l'ànode s'acumulen els electrons generats en la semireacció d'oxidació (espontània), en canvi en la cel·la electrolítica es forcen a marxar els electrons, i queda una càrrega positiva que força la reacció d'oxidació. De totes maneres en tots dos casos l'ànode és l'elèctrode del qual surten els electrons.

L'electròlisi és un procés molt important en l'àmbit industrial. Podem distingir tres grups de processos electrolítics industrials:

1. Obtenció de productes químics (ex., Na i Cl_2 a partir de NaCl)
2. Purificació de substàncies (ex., purificació de Cu)
3. Recobriments metàl·lics (ex., ferro galvanitzat)

Aspectes quantitius de l'electròlisi: lleis de Faraday

El nombre de mols d'una substància que s'oxida o es redueix en un elèctrode està relacionat per l'estequiometria de la reacció, o millor dit, de la semireacció, amb la quantitat d'electricitat que passa per la cel·la. Per exemple, segons les semireaccions següents:



Un mol d'electrons reduirà 1 mol de Ag^+ , $\frac{1}{2}$ mol de Cu^{2+} i $\frac{1}{3}$ mol de Al^{3+} .

En termes de quantitat de corrent o càrrega necessària recordem que la càrrega d'un mol d'electrons és

$$Q_e \cdot N_A = 1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ C/electró} \cdot 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ electrons/mol} = 96485 \text{ C/mol} = F$$

El nombre de coulombs de càrrega que passa per una cel·la electrolítica durant una electròlisi es pot calcular a partir de la intensitat de corrent aportada i el temps que dura l'electròlisi. Sabem que:

$$Q = I \cdot t$$

$$1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot 1 \text{ s}$$

Exercici 8.62. Un corrent de 4 amperes circula durant 1 hora i 10 minuts per de dues cel·les electrolítiques que contenen, respectivament, sulfat de coure (II) i clorur d'alumini : a) Escriviu les reaccions que es produeixen en el càtode i b) Calculeu els grams de coure i alumini metàl·lics que s'hauran dipositat. Dades: Cu = 63,5 i Al = 27,0.

Resposta: 5,53 g de Cu i 1,57 g d'Al.

APÈNDIX V

Què cal saber?

- Què és un procés d'oxidació-reducció.
- Què és un agent oxidant i un agent reductor.
- Què és el nombre d'oxidació.
- Què és una pila electroquímica.
- Què és un elèctrode.
- Què és el potencial estàndard de reducció ($\varepsilon^0_{\text{red}}$).
- Com es determinen els potencials estàndard de reducció.
- Què és el potencial d'una pila o la seva fem (força electromotriu, ε).
- La relació entre l'energia lliure de Gibbs, la fem en condicions estàndard (ε^0) i la constant d'equilibri del procés redox.
- L'equació de Nernst.
- Què és un procés d'electròlisi.

Què cal saber fer?

- Calcular el nombre d'oxidació dels elements.
- Determinar l'espècie que s'oxida i la que es redueix en un procés redox.
- Igualar reaccions redox.
- Calcular l'equivalent-gram d'un oxidant i d'un reductor.
- Determinar la normalitat d'una dissolució d'un agent oxidant o reductor.
- Dibuixar l'esquema i escriure la notació d'una pila.
- Calcular la fem d'una pila en condicions estàndard.
- Determinar potencials estàndard de reducció de processos que es poden escriure com a combinació d'altres dels quals en coneixem el potencial estàndard de reducció.
- Determinar la constant d'equilibri del procés redox a partir de la fem i a la inversa.
- Determinar potencials de piles o de semipiles en condicions no estàndard.
- Dibuixar l'esquema d'una cuba electrolítica.
- Fer càlculs estequiòmètrics utilitzant la càrrega que passa per una cel·la electrolítica, aplicant la llei de Faraday.

Paraules clau

- Procés redox o d'oxidació-reducció
- Agent oxidant
- Agent reductor
- Nombre d'oxidació
- Pila electrolítica o galvànica
- Semipila
- Pont salí
- Elèctrode

- Ànode
- Càtode
- Pont salí
- Potencial estàndard de reducció
- Elèctrode estàndard d'hidrogen
- Potencial d'una pila o força electromotriu
- Equació de Nernst
- Electròlisi

Lectures recomanades

- Chang, R. *Principios esenciales de Química General*. Mc Graw Hill, 2006. El tema 19 està dedicat íntegrament a les reaccions redox i a l'electroquímica. Inclou pràcticament els mateixos apartats que hem tractat en el present document, a més d'un apartat (19.6) en què descriu les piles i bateries comercials més habituals, un de corrosió (19.7) i un d'electrometalúrgia (19.9). Hi ha exercicis resolts i d'altres amb la solució.
- de Manuel Torres, E. *Lo esencial sobre las reacciones químicas*. Anaya, 2004. El capítol 5 està dedicat a les reaccions redox, explica de forma molt senzilla com són i com s'igualen. Falta tota la part de piles i electròlisi.
- Petrucci, R. H.; Harwood, W. S.; Herring, F. G. *Química General*. Prentice Hall, 2003. El capítol 21 del volum II està dedicat a l'electroquímica, tot i que falta una introducció sobre les reaccions redox (podria servir el capítol 5 del tema anterior com a introducció). Disposa d'exemples resolts i d'altres amb la solució al final, classificats per apartats.
- López Cancio, J. A. *Problemas de Química. Cuestiones y ejercicios*. Prentice Hall, 2000. El capítol 8 està dedicat als processos redox, les piles i l'electròlisi.