

TEMA 55

Àcids i Bases. Teories
Mesures del pH. Indicadors
Procediments per a la realització d'una corba de valoració àcid-base
Hidròlisi
Solucions esmorteïdores
Pluja àcida i contaminació

55.1 Teories d'àcids i bases

- 55.1.1 Orígens. Primeres idees
- 55.1.2 Teoria d'Arrhenius dels àcids i les bases
- 55.1.3 El concepte de Lowry-Bronsted
- 55.1.4. Teoria de Lewis

55.2 Caracterització d'àcids i bases

- 55.2.1 Autoionització de l'aigua. Criteri de neutralitat
- 55.2.2 L'escala pH
- 55.2.3 Força relativa d'àcids i bases

55.3 Hidròlisi. Estudi de l'acidesa de les dissolucions de sals

- 55.3.1 Dissolució d'una sal d'àcid dèbil i base forta
- 55.3.2 Dissolució d'una sal d'àcid fort i base forta
- 55.3.3 Dissolució d'una sal d'àcid fort i base dèbil

55.4 Solucions reguladores o tampons

- 55.4.1 Càlcul del pH d'una dissolució d'un àcid dèbil i la seva sal de base forta
- 55.4.2 Solucions tampó amb una base dèbil i la seva sal.
- 55.4.3 Propietats de les dissolucions tampó. Capacitat esmorteïdora

55.5 Mesura del pH. Indicadors

55.6 Procediments per a la realització experimental d'una corba de valoració àcid-base

- 55.6.1 Valoracions d'àcid fort amb base forta
- 55.6.2 Valoracions d'àcid dèbil amb base forta

55.7 Pluja àcida i contaminació

- 55.7.1 Causes de la pluja àcida
- 55.7.2 Formació d'àcid sulfúric i àcid nítric a l'atmosfera
- 55.7.3 Conseqüències de la pluja àcida
- 55.7.4. Solucions

55

Àcids i Bases. Teories. Mesures del pH. Indicadors. Procediments per a la realització experimental d'una corba de valoració àcid-base. Hidròlisi. Solucions esmorteïdores. Pluja àcida i contaminació.**55.1 Teories d'àcids i bases****55.1.1 Orígens. Primeres idees**

El gust agre de determinades substàncies, va ser el que suggerí per primera vegada la seva classificació com a àcid; com a àlcalis foren considerades aquelles substàncies que podien invertir o neutralitzar l'acció dels àcids.

Lavoisier fou un dels primers químics que donà una explicació química dels àcids. Va descobrir que els àcids es formaven al cremar elements no metalls com ara el carboni, el fòsfor, el sofre, en presència d'oxigen. Després calia afegir-hi aigua. Lavoisier pensava les propietats dels àcids es devien a la presència d'oxigen. A l'any 1810 Davy demostrà que l'àcid clorhídric no contenia oxigen, només hidrogen i clor i postulà que era l'hidrogen i no l'oxigen el constituent essencial dels àcids. Liebig demostrà que tots els àcids contenen al menys un àtom d'hidrogen substituïble per un metall.

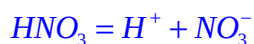
55.1.2 Teoria d'Arrhenius dels àcids i les bases

Arrhenius elaborà el primer model quantitatiu dels àcids i bases cap a l'any 1880-1890. Arrhenius postulà la presència d'ions en les solucions conductores de l'electricitat. Les solucions d'àcids i bases són conductores de l'electricitat i per tant han de contenir ions. Arrhenius associà les propietats dels àcids a la presència d'ions H^+ i les propietats de les bases als ions OH^- .

Segons Arrhenius un àcid és una substància que en dissociar-se reversiblement proporciona ions H^+ , segons la reacció:

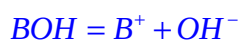


Exemples:

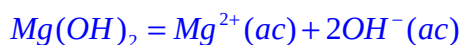
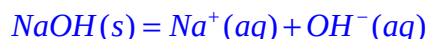


El fet que àcids diferents tinguessin forces diferents fou explicat com un resultat de la variació del grau de dissociació.

Segons Arrhenius, una base és tota substància que en dissolució aquosa es dissocia donant ions OH^- :



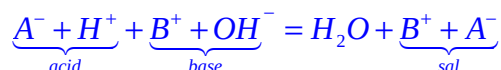
Exemples:



D'aquesta manera, el protó era el causant de les propietats àcides, i l'ió oxhidril era el causant de les propietats bàsiques. La reacció de neutralització entre un àcid i una base havia doncs de portar a la desaparició dels ions H_3O^+ i dels ions OH^- . L'única manera que això podia ocórrer era:



I per tant la reacció global entre un àcid i una base:



Aquest model tenia dues dificultats, la primera sobre la naturalesa aquosa del H^+ , i la segona sobre el fet de que es coneixien substàncies que no contenien ions oxhidril però que actuen com a bases:

Dificultats amb els àcids:

Els ions en estat aquós sempre es troben hidratats, és a dir envoltats d'un cert nombre de molècules d'aigua, que oscil·la entre 4 i 6. L' H^+ és extremadament petit (és un protó). Per tant ha de poder estar extremadament a prop de les molècules d'aigua, fins al punt d'incorporar-se al sistema electrònic de la molècula d'aigua.

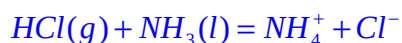
Avui en dia sabem que els ions H^+ en solució aquosa no existeixen, doncs immediatament reaccionen amb una molècula d'aigua per donar: H_3O^+ . Tot i així, encara estem simplificant força, ja que el H_3O^+ es troba associat probablement a tres molècules d'aigua. Habitualment però n'hi ha prou de considerar l'ió H_3O^+ .

Hom considera que el H^+ es troba com H_3O^+ en solució aquosa. Per tant, la dissociació del HCl en solució aquosa s'escriu:



Dificultats amb les bases:

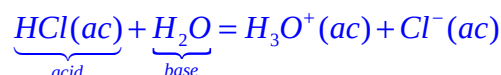
Hi ha substàncies que no contenen l'ió oxhidril però que actuen com a bases. Com a exemple, l'amoníac:



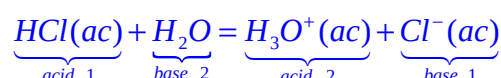
Per tant, la teoria d'Arrhenius no és suficient.

55.1.3 El concepte de Lowry-Bronsted

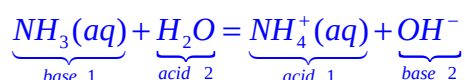
L'any 1923 Bronsted i Lowry consideraren que un àcid és una substància capaç de cedir protons, i una base és una substància capaç d'acceptar protons. Per exemple, la ionització del HCl es representa amb el HCl (que actua com un àcid) donant un protó a l'aigua (que actua com una base)



Aquesta reacció és reversible, per tant podem considerar l'ió Cl^- com una base i el H_3O^+ com un àcid. Com que el HCl i Cl^- es diferencien només en un protó, se'ls anomena parell àcid-base conjugat. Anàlogament el H_3O^+ i el H_2O són parells àcid-base conjugats:



Un altre exemple és l'amoníac:



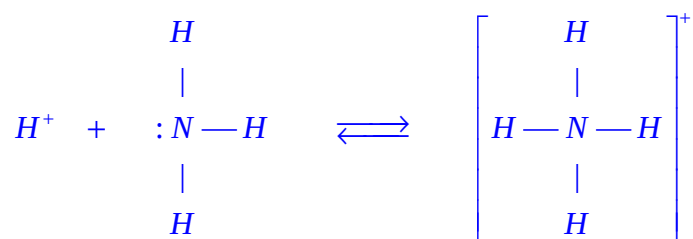
En aquesta reacció, tenim que el NH_3 actua com a base i el NH_4^+ com a àcid i constitueixen un parell àcid-base conjugat. L'altra parella àcid-base és H_2O/OH^- . Les substàncies, que com l'aigua, poden actuar com a àcids o com a bases se les anomena anfòteres.

Hi ha àcids que tenen més tendència a donar protons que d'altres. També passa que hi ha bases que tenen més tendència que d'altres a acceptar protons. Quanta més facilitat té un àcid per donar protons, més dificultat haurà de tenir la base conjugada per acceptar-los. Anàlogament quanta més facilitat té una base per acceptar protons, més dificultat té l'àcid conjugat per cedir-los. Per tant com més fort és un àcid més dèbil és la base conjugada i com més forta és una base més dèbil és l'àcid conjugat.

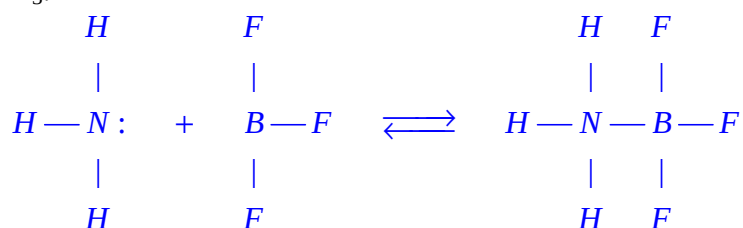
55.1.4. Teoria de Lewis

És el model més general de tots i permet definir àcids i bases independentment del seu comportament en medi aquós.

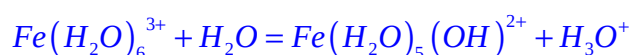
Lewis se'n adonà de que una base era una substància que contenia parells d'electrons no compartits. Aquest parell d'electrons és pot utilitzar, per exemple, per formar un enllaç amb un protó.



Diem aleshores que una base és substància donadora de parells d'electrons. Anàlogament, un àcid és un receptor de parells d'electrons, com per exemple el H^+ . Un àcid de Lewis és una substància que té algun orbital de valència buit d'electrons. Un exemple és el BF_3 .



Un exemple important és el procés d'hidratació d'ions metàl·lics en aigua. El procés d'hidratació és una interacció àcid-base de Lewis en el qual l'ió metàl·lic actua com a àcid de Lewis i les molècules d'aigua com a bases de Lewis. Quan la molècula d'aigua interactua amb l'ió metàl·lic amb càrrega positiva, produeix una polarització més gran de la molècula d'aigua, i per tant són més àcids que les del solut. Com a conseqüència d'aquest fet, els ions hidratats actuen com a àcids:

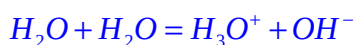


Aquesta dissociació té una constant d'equilibri elevada, $K_a = 2 \cdot 10^{-3}$. L'acidesa dels ions metàl·lics augmenta amb la càrrega i disminueix amb la grandària de l'ió. L'ió coure Cu^{2+} , té una càrrega més petita i un radi més gran per tant $K_a = 1 \cdot 10^{-8}$. L'ió Na^+ és més gran encara i la seva càrrega és més petita, per tant no hi ha hidròlisi i la solució és neutra.

55.2 Caracterització d'àcids i bases

55.2.1 Autoionització de l'aigua. Criteri de neutralitat

La major part de reaccions àcid-base tenen lloc en aigua, per tant anem a estudiar les seves propietats. L'aigua pura és lleugerament conductora, per tant haurà d'estar ionitzada. L'aigua s'ionitza segons la reacció:



Com que la quantitat d'aigua ionitzada és molt petita, la constant d'equilibri per aquesta reacció s'escriu:

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

on K_w s'anomena producte iònic de l'aigua. A $25^\circ C$ $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$. Com que l'aigua pura no és ni àcida ni bàsica $[H_3O^+] = [OH^-]$. Per tant, a $25^\circ C$

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Tota dissolució en la que $[H_3O^+] = [OH^-]$ es defineix com a dissolució neutra. Si $[H_3O^+] > [OH^-]$ diem que tenim una dissolució àcida, i si $[H_3O^+] < [OH^-]$ diem que tenim una dissolució bàsica.

55.2.2 L'escala pH

Com que $[H_3O^+]$ pot variar en molts ordres de magnitud, és convenient definir una escala logarítmica per expressar-ne la concentració. Es defineix aleshores el pH d'una dissolució com:

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

Aleshores, a 25°C, una dissolució, és àcida, bàsica o neutre segons si:

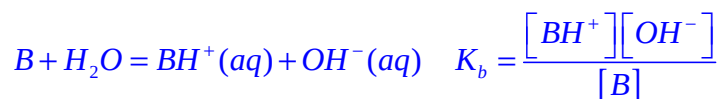
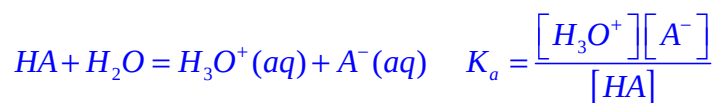
$$\text{dissolució àcida} \quad pH > 7$$

$$\text{dissolució neutra} \quad pH = 7$$

$$\text{dissolució bàsica} \quad pH < 7$$

55.2.3 Força relativa d'àcids i bases

La força relativa d'àcids i bases es mesura pel valor de les constants d'equilibri de les reaccions:



K_a i K_b s'anomenen constants d'acidesa i basicitat.

ÀCIDS FORTS

Un àcid es diu que és fort quan es dissocia totalment en solució aquosa. Això implica que K_a pren un valor molt elevat. Els àcids forts d'ús comú són HCl, HBr, HI, HNO₃, HClO₃, HClO₄, H₂SO₄.

Si per exemple dissolem 0,1M de HCl en 1 dm³ podrem afirmar que $[H_3O^+] = 0,1M$. La contribució de la pròpia autoionització de l'aigua és menyspreable a no ser que utilitzem concentracions molt petites d'àcid..

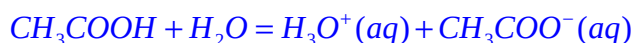
ÀCIDS DÈBILS

Un àcid es diu que és dèbil quan s'ionitza parcialment en solució aquosa. En aquests casos K_a pren valors petits i varia molt d'un àcid a un altre. $K_a < 1$, habitualment $K_a < 10^{-2}$. Molts àcids dèbils són àcids compostos orgànics fets de C, H i O; en aquests

casos el caràcter àcid és degut als àtoms d'hidrogen units als àtoms d'oxigen (àcid acètic). Per calcular les concentracions es poden fer habitualment dues hipòtesis:

1. La contribució de la pròpia autoionització de l'aigua és menyspreable.
2. Es pot menysprear la quantitat d'àcid dissociat front a la concentració d'àcid no dissociat.

Exemple. Per l'àcid acètic $K_a=1,8 \cdot 10^{-5}$. Suposem una dissolució 0,1M. Calcular el pH. A l'equilibri:



Aleshores:

$$[H_3O^+] \approx [CH_3COO^-] = x \quad [CH_3COOH] = c - x \approx c$$

Per tant:

$$K_a = \frac{x^2}{c} \quad x = \sqrt{cK_a} = 1,34 \cdot 10^{-3} \quad pH = -\log x = 2,9$$

Es verifica que $x \ll c$, per tant el resultat és correcte. Si x estés més proper a c , podríem calcular una segona aproximació prenent una nova $c'=c-x$ i substituint a l'expressió anterior. D'aquesta manera per aproximacions succesives s'arriba ràpidament al resultat.

BASES FORTES

Anàlogament, una base és forta quan K_b pren un valor molt elevat i en dissolució aquosa pot suposar-se que tota la base està dissociada. Bases molt comunes són NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$.

BASES DÈBILS

Si la base no es dissocia totalment en solució aquosa, aleshores el valor de K_b és petit i diem que la base és dèbil. És una base dèbil l'amoniac NH_3 . També són bases dèbils les amines, que contenen una molècula d'amoniac a on un dels enllaços amb la molècula d'hidrogen es produeix amb un àtom de carboni. Un altre tipus de bases dèbils són els anions dels àcids dèbils.

Per calcular les concentracions es poden fer habitualment dues hipòtesis:

1. La contribució de la pròpia autoionització de l'aigua és menyspreable.
2. Es pot menysprear la quantitat de base divorciada front a la concentració de base no dissociada.

Exemple: Calcula el pH d'una dissolució 0,10M de NH_3 . $K_b=1,79 \cdot 10^{-5}$.

La reacció és:



Aleshores:

$$[OH^-] \approx [NH_4^+] = x \quad [NH_3] = c - x \approx c$$

Per tant:

$$K_b = \frac{x^2}{c} \quad x = \sqrt{cK_b} = 1,34 \cdot 10^{-3} \quad pOH = -\log x = 2,9 \quad pH = 14 - 2,9 = 11,1$$

Es verifica que $x \ll c$, per tant el resultat és correcte. Si x estés més proper a c , podríem calcular una segona aproximació prenent una nova $c' = c - x$ i substituint a l'expressió anterior. D'aquesta manera per aproximacions succesives s'arriba ràpidament al resultat.

55.3 Hidròlisi. Estudi de l'acidesa de les dissolucions de sals

Molts ions provinents de la dissolució d'una sal en aigua són capaços de reaccionar amb les molècules d'aigua per generar ions $H_3O^+(aq)$ o $OH^-(aq)$. Aquesta mena de reacció se l'anomena hidròlisi i es produeix quan es dissol en aigua sals provinents d'àcids dèbils o bases dèbils.

55.3.1 Dissolució d'una sal d'àcid dèbil i base forta

L'àcid acètic és un àcid moderadament dèbil, la qual cosa implica que l'ió acetat és una base moderadament forta, i en solució aquosa adquirirà protons:



Per tant, veiem que la solució d'una sal d'àcid provinent d'un àcid dèbil té caràcter bàsic. Aquesta reacció representa la hidròlisi de l'ió acetat. La constant d'equilibri per aquesta reacció s'escriu:

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

on K_b s'anomena constant de basicitat (antigament constant d'hidròlisi) de l'ió acetat. Multiplicant i dividint per la concentració d'ions hidroni:

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} \cdot \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

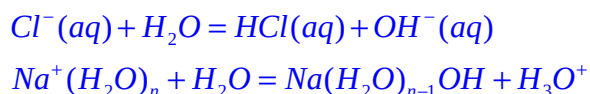
Aquest resultat és totalment general. Per tant:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

Per tant, com més dèbil és un àcid, més s'hidrolitza l'anió, és a dir, com més dèbil és un àcid, més forta és la base conjugada.

55.3.2 Dissolució d'una sal d'àcid fort i base forta

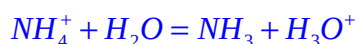
Les dissolucions d'una sal provinent d'un àcid fort i una base forta, com per exemple el NaCl, són neutres. Això és degut a que les reaccions següents:



pràcticament no es duen a terme, degut a que l'ió Cl^- és una base molt dèbil i el catió $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ és un àcid també molt dèbil.

55.3.3 Dissolució d'una sal d'àcid fort i base dèbil

Les sals de bases dèbils són àcids dèbils. Per exemple el NH_4Cl actuarà com un àcid dèbil:



La constant d'hidròlisi corresponent és:

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_b} \\ K_a &= \frac{K_w}{K_b} \end{aligned}$$

Per tant, si la base és dèbil, més gran tendeix a ser K_a i la sal tendeix a ser un àcid moderadament fort.

55.4 Solucions reguladores o tampons

Les solucions que contenen un parell conjugat àcid-base dèbils resisteixen els canvis dràstics de pH. A aquestes solucions se les anomena solucions tampó, reguladores o esmorteïdores. Aquestes solucions resisteixen a canviar de pH quan s'afegeixen petites quantitats d'àcid o de base. Un exemple n'és la sang amb un pH proper a 7.4. Un altre exemple és l'aigua de mar, amb un pH proper a 8.2.

Les solucions esmorteïdores resisteixen els canvis de pH perquè contenen una espècie àcida que neutralitza els ions OH^- i una espècie bàsica que neutralitza els ions H_3O^+ . És necessari que aquestes espècies àcid-base no es consumeixin entre si a través d'una reacció de neutralització. Aquests requisits són satisfets per parells conjugats àcid-base dèbils. Les solucions esmorteïdores es preparen barrejant un àcid dèbil o una base dèbil amb una sal d'aquest àcid o base.

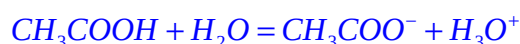
55.4.1 Càlcul del pH d'una dissolució d'un àcid dèbil i la seva sal de base forta

Anem a veure com calcular concentracions en equilibri que continguin una barreja d'un àcid dèbil i la seva sal. Suposem que fem servir àcid acètic. La constant d'acidesa de l'àcid acètic és $K_a = 1,85 \cdot 10^{-5}$:

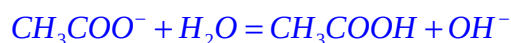
$$\frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = K_a \quad [H_3O^+] = \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \cdot K_a$$

Suposem que fem servir 0,7M d'àcid acètic i 0,6 mols d'acetat de sodi:

1. La concentració de $[CH_3COOH]$ serà més que mai $[CH_3COOH] \approx 0,7M$ donat que afegir io acetat (provinent de la sal) desplaça l'equilibri cap a l'esquerra.



2. La concentració de $[CH_3COO^-]$ serà més que mai $[CH_3COO^-] \approx 0,6M$ donat que afegir àcid acètic desplaça l'equilibri cap a l'esquerra:



3. Fixem-nos que les aproximacions dels punts 1 i 2 són vàlides si tenim concentracions de sal i d'àcid tenen un valor considerable. La concentració d'àcid molt més gran que el valor de K_a i la concentració de la sal aproximadament del mateix ordre que l'àcid. Utilitzant aquestes concentracions s'obté: $[H_3O^+] = 2,2 \cdot 10^{-5} M$.

Per tant fixem-nos que en general, si s'utilitza una quantitat suficient d'àcid i de sal podrem escriure:

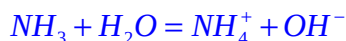
$$[H_3O^+] = \frac{[acid]}{[base]} \cdot K_a \quad pH = pK_a + \log \frac{[base]}{[acid]}$$

Aquesta equació s'anomena equació de Henderson-Hasselbach. Fixem-nos que en aquesta equació es poden menysprear les quantitats d'àcid i de base que s'ionitzen. Per tant es poden substituir directament les concentracions inicials dels components àcid i base de l'esmoreïdor.

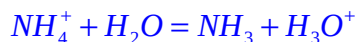
55.4.2 Solucions tampó amb una base dèbil i la seva sal.

També es poden preparar solucions tampó amb una base dèbil i la seva sal. Suposem $1dm^3$ de dissolució 0,7M de NH_3 i 0,3M de NH_4Cl . Tindrem:

1. La concentració d'amoníac $[NH_3] \approx 0,7M$ doncs l'equilibri es desplaça cap a l'esquerra per l'addició de clorur d'amoni:



2. La concentració de l'ió amoni $[NH_4^+] \approx 0,3M$ doncs l'equilibri es desplaça cap a l'esquerra degut a l'addició d'amoni:



La concentració d'ions $[OH^-]$ i $[H_3O^+]$:

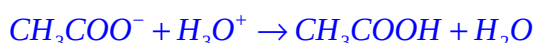
$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \quad [H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{K_w}{K_b} \cdot \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

Substituint les dades $[H_3O^+] = 2,4 \cdot 10^{-10}M$, $pH=9,6$.

Anàlogament, escrivint $K_a=K_w/K_b$, i fent logaritmes obtenim un altre cop l'equació de Henderson-Hasselbach. Si afegim un àcid o una base, un dels dos equilibris es desplaçarà totalment cap a l'esquerra i en compensarà l'efecte.

55.4.3 Propietats de les dissolucions tampó. Capacitat esmorteïdora

1. Les solucions tampó es poden diluir sense variació del pH, doncs la concentració de H_3O^+ depèn només de K_a i del cocient de concentracions de l'àcid i l'anió.
2. Les solucions tampons tendeixen a mantenir constant el pH. Suposem que afegim 0,001 mols de HCl. Si l'afegíssim en aigua pura tindríem un canvi de 10^4 en la concentració de l'ió hidròni. A l'afegir-ho a la dissolució tampó ocorre la següent reacció:



Aquesta reacció té una constant d'equilibri $K=1/K_a=5,4 \cdot 10^4$ per tant es durà a terme quasi en la seva totalitat. Per tant aleshores es pot escriure:

$$[CH_3COO^-] = 0,6 - 0,001 = 0,599M \quad [CH_3COOH] = 0,7 + 0,001 = 0,701$$

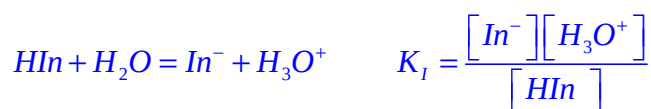
i la nova concentració de $[H_3O^+] = 2,2 \cdot 10^{-5}M$ roman virtualment invariable. Per tant resisteix la temptativa de variació del pH. Les solucions tampons tenen una reserva de protons com a àcid dèbil i un excés de base com a anió, de manera que són capaces de compensar l'efecte de qualsevol àcid o base agregat.

3. Les solucions esmorteïdores resisteixen millor el canvi de pH quan les concentracions d'àcid i de base són aproximadament iguals. En aquest cas, $pH=pK_a$. Per aquest motiu, quan es prepara una solució tampó es busca un esmorteïdor tal que pK_a estigui a prop del pH desitjat.

55.5 Mesura del pH. Indicadors

Els indicadors són molècules de colorants que poden existir en forma àcida o en forma bàsica. La forma àcida i la forma bàsica tenen colors diferents. El color de l'indicador dependrà de la concentració relativa de totes dues formes. La concentració relativa depèn de la concentració del H_3O^+ . Per tant constitueixen el mètode més simple, encara que no el més exacte d'estimar el pH d'una solució.

Quan un indicador es dissol en aigua tindrem la reacció:



Si s'afegeix a la solució una quantitat molt petita d'indicador, no afectarà a la concentració de H_3O^+ . Aleshores la concentració de H_3O^+ de la solució és la que determina el grau de dissociació de l'indicador:

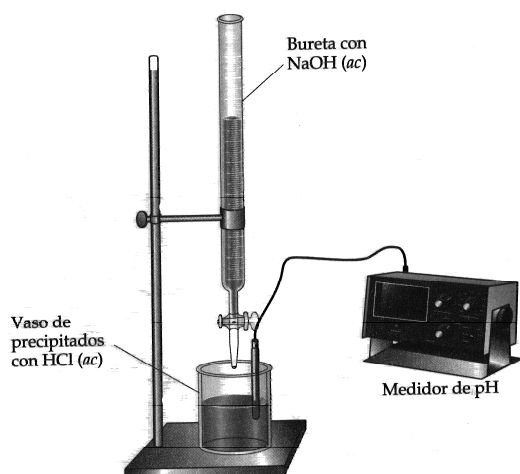
$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{K_I}{[H_3O^+]}$$

Quan $[H_3O^+]$ coincideix amb K_I la concentració de In^- i HIn coincideixen. Normalment l'ull detecta diferències clares de color quan el cocient de concentracions varia en un factor 10, la qual cosa correspon a $[H_3O^+]$ igual a $10K_I$, K_I i $0,1K_I$. Això vol dir que els indicadors podem mesurar una variació de pH aproximadament de 2 unitats centrada en $pH = -\log K_I$. Per poder mesurar el pH en interval més ample, es fan servir barreges d'indicadors, com per exemple, el paper de tornasol.

Per mesurar el pH amb més exactitud es fan servir uns aparells anomenats mesuradors de pH, que consten de dos elèctrodes connectats a un mesurador de tensions. A partir de la mesura de la tensió s'obté el pH.

55.6 Procediments per a la realització experimental d'una corba de valoració àcid-base

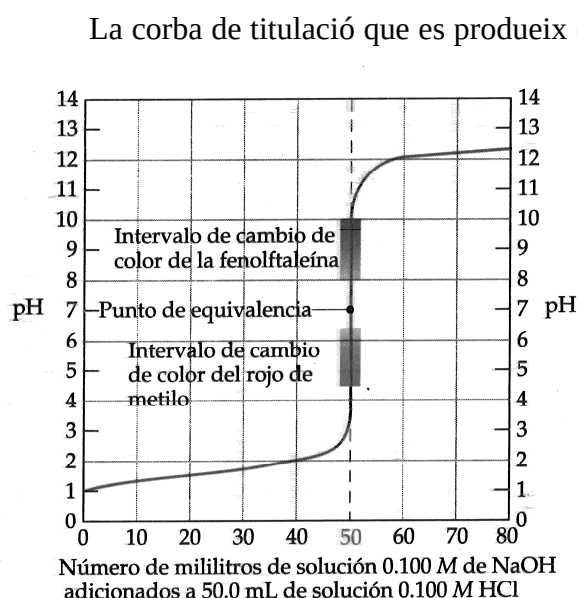
La volumetria àcid-base és una operació analítica que permet determinar el



contingut en àcid o en base d'un determinat sistema. Primer es determina el volum d'un àcid o base de concentració coneguda (dissolució valorada) continguda en una bureta, que reacciona amb un volum conegut de base o àcid mesurats amb una pipeta i continguts en un matràx Erlenmeyer. Es va afegint lentament l'àcid sobre la base fins a observar el canvi de color d'un indicador apropiat, afegit previament al matràx. Del coneixement del volum d'àcid o base consumit es pot calcular la concentració de la dissolució incògnita.

Una gràfica del pH en funció del volum del titulant afegit es coneix amb el nom de corba de titulació. S'anomena punt d'equivalència el punt en el qual s'han combinat quantitats estequiomètriques equivalents d'àcid i base. La forma de la corba no només fa possible determinar el punt d'equivalència, si no que també permet seleccionar indicadors adequats i determinar la K_a de l'àcid o la K_b de la base que es valora.

55.6.1 Valoracions d'àcid fort amb base forta



Conforme s'afegeix NaOH, el pH augmenta lentament al començament i després ràpidament a prop del punt d'equivalència. El pH de la solució abans del punt d'equivalència està determinat per la concentració d'àcid que no ha estat neutralitzada per la base. El pH en el punt d'equivalència és el pH de la solució salina resultant. Com que la sal no s'hidrolitza, el punt d'equivalència té $\text{pH}=7.00$. El pH de la solució després del punt d'equivalència està determinat per la concentració de la base en excés de la solució.

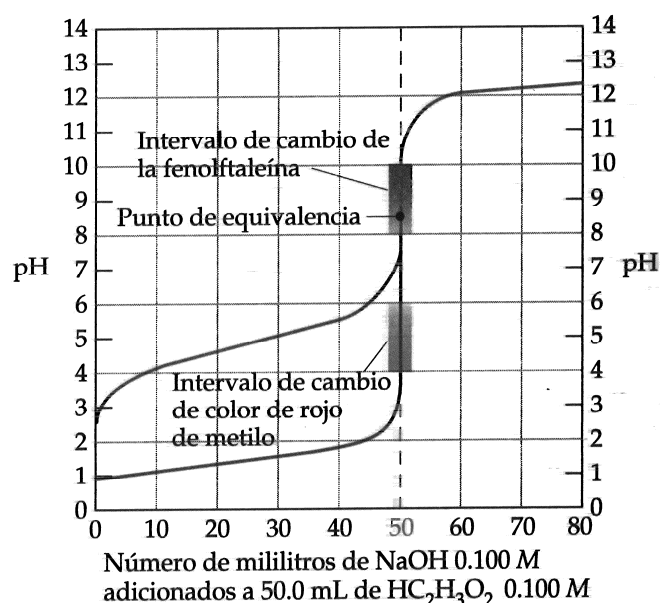
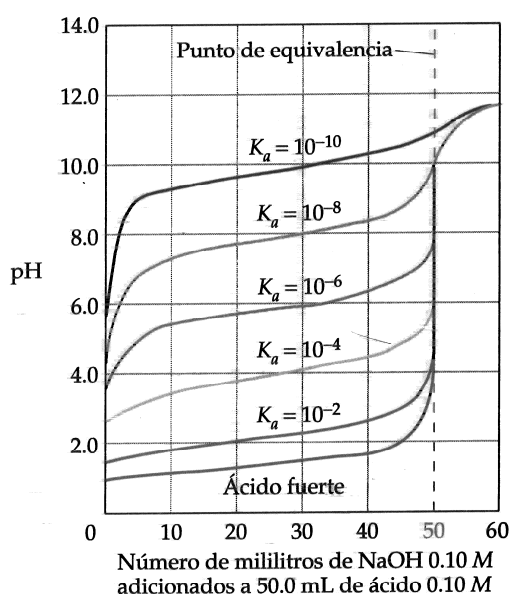
Com que el canvi de pH és molt gran prop del punt d'equivalència, l'indicador no cal que canviï de color exactament a $\text{pH}=7.00$. En aquesta mena de titulacions es fa servir habitualment fenolftaleína, que proporciona un canvi de color molt dràstic. La fenolftaleína canvia de color en un interval de pH que va de 8,3 a 10,0. L'excés de base necessari no introdueix errors de consideració.

55.6.2 Valoracions d'àcid dèbil amb base forta

Característiques:

1. La solució d'àcid dèbil té un pH inicial més alt que el d'una solució d'àcid fort de la mateixa concentració
2. El pH augmenta més ràpidament a l'inici de la valoració, però més a poc a poc a prop del punt d'equilibri.
3. El pH del punt d'equivalència es fa menys marcat conforme l'àcid és més dèbil.
4. El canvi de pH del punt d'equivalència es fa menys marcat conforme l'àcid és més dèbil.
5. El pH en el punt d'equivalència augmenta conforme l'àcid és més dèbil.
6. El pH en el punt d'equivalència és el pH de la solució salina resultant.
7. Abans d'arribar al punt d'equivalència, el que tenim és una barreja d'un àcid dèbil amb la seva sal, és a dir, una solució esmorteïdora i per tant aquesta part de la corba s'anomena regió esmorteïdora.

8. Després del punt d'equivalència, el pH ve determinat per l'excés de base que s'ha afegit.
9. Si s'utilitza un indicador per trobar el punt d'equivalència, per àcid acètic per exemple es pot utilitzar fenolftaleïna, donat que el punt d'equivalència està dins del rang de variació de pH detectable amb aquest indicador (8-10). Si el que valorem és una base dèbil, com per exemple l'amoniac, aleshores cal utilitzar un altre indicador, com per exemple el rojo de metilo, que detecta variacions de pH entre 4 i 6.



55.7 Pluja àcida i contaminació

La pluja exempta de contaminants és lleugerament àcida amb un pH que normalment oscil·la entre 5 i 5.6. El fet que sigui lleugerament àcida és degut a la dissolució de diòxid de carboni. El diòxid de carboni reacciona amb l'aigua per formar àcid carbònic:



El terme pluja àcida, s'utilitza quan la pluja té un pH inferior a 5.6. En alguns llocs de Nord-amèrica s'han mesurat valors del pH de la pluja de fins a 2.3. Aquest fenomen no és nou. El terme pluja àcida fou utilitzat per primer cop per Angus Smith que publicà un llibre titulat "Pluja Àcida" l'any 1872.

55.7.1 Causes de la pluja àcida

La pluja àcida és deguda fonamentalment a l'emissió de SO_2 i òxids de nitrogen a l'atmosfera. Aquests òxids esdevenen àcid sulfúric i àcid nítric, dos àcids molt solubles en aigua, en presència d'altres substàncies contaminants. Les concentracions dels àcids sulfúric i nítric és molt inferior que la de CO_2 , però són més solubles en aigua i tots dos són àcids forts, a diferència de l'àcid carbònic, i per tant afecten en gran mesura al pH. Aquests compostos cauen al terra en solució aquosa (pluja, neu, boira) o en forma de partícules. De vegades s'acumulen grans quantitats considerables de pols

àcida en fulles d'arbres, etc, i després quan plou, l'aigua dissol les partícules i la pluja esdevé particularment àcida. Els corrents d'aire atmosfèrics transporten els contaminants fins a milers de Km del lloc de producció. Els efectes, doncs es noten en llocs molt llunyans a la font de producció.

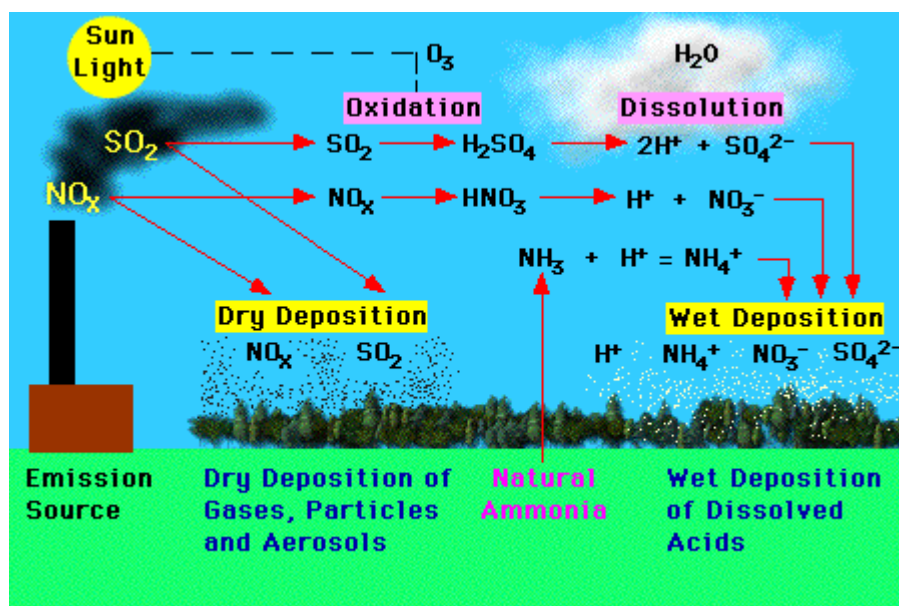
Encara que hi ha processos naturals de SO_2 i òxids de nitrogen, més del 90% del sofre i 95% de nitrogen emès a l'atmosfera és d'origen industrial.

El SO_2 és produït de forma natural per gasos volcànics, descomposició orgànica, incendis forestals, etc. L'origen industrial del SO_2 inclou la producció d'electricitat en centrals tèrmiques (70% de les emissions), combustió de combustibles fòssils en motors de combustió i l'obtenció de determinats metalls: Zn, Ni, Cu, els minerals dels quals són rics en sofre.

Els òxids de nitrogen, NO i NO_2 apareixen de forma natural en els llamps, en processos de descomposició bacteriana, en incendis forestals i en gasos volcànics. Es produeix de forma artificial sobretot en motors de combustió 40% i en centrals tèrmiques 25%.

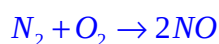
55.7.2 Formació d'àcid sulfúric i àcid nítric a l'atmosfera

L'àcid sulfúric es forma a partir del SO_2 que s'allibera a l'atmosfera. No tot el SO_2 esdevé àcid sulfúric. Una part molt important del SO_2 retorna al terra després d'haver estat en suspensió a l'atmosfera.



El primer pas per a la formació d'àcid sulfúric és l'oxidació del SO_2 per esdevenir SO_3 . Aquesta oxidació té lloc principalment als núvols i en aire força contaminat on compostos com l'amoniac i l'ozó actuen de catalitzadors d'aquesta reacció. El SO_3 reacciona ràpidament amb l'aigua dels núvols per donar H_2SO_4 .

En els processos de combustió, a alta temperatura i pressió, l'oxigen aconsegueix reaccionar amb el nitrogen:



A l'aire, el NO reacciona ràpidament amb l'oxigen per donar diòxid de nitrogen:



El NO₂ dona lloc a l'àcid nítric als núvols en presència d'altres contaminants: ferro, manganès, amoníac, peròxid d'hidrogen, etc. La reacció més ràpida per donar àcid nítric que succeeix a l'atmosfera és:



Els radicals OH són altament reactius i provenen de descomposicions d'origen fotoquímic.

55.7.3 Conseqüències de la pluja àcida

Els efectes de la pluja àcida depenen de les característiques particulars de cada ecosistema i dels éssers vius. Però en general:

A. EFECTES SOBRE EL TERRA

1. La pluja àcida provoca la dissolució i l'eliminació de nutrients bàsics per les plantes, com el Ca, el K i el Mg i oligoelements, com el Fe, Mn, Cu, Zn. La pèrdua d'aquests elements provoca un menor creixement o debilitament de les plantes i afecta també als invertebrats i als ocells.
2. El terra acostuma a contenir metalls pesants en forma de minerals que normalment no es dissolen o es dissolen molt lentament. La presència d'àcid provoca una dissolució massiva d'aquests metalls. El més comú i un dels més perillosos és l'Al. Depenent de la composició de les roques també pot provocar la dissolució de Cd i Hg. Aquests metalls afecten les plantes, on s'hi concentren i als animals que mengen aquestes plantes.
3. La presència d'alumini provoca danys a les arrels de les plantes i interfereix en l'absorció de nutrients com el magnesi o potassi.
4. L'acidesa provoca la mort de bacteris descomposadors i limita el reciclatge de nutrients.
5. L'àcid nítric augmenta el consum de nitrogen de les plantes, però limita el consum d'altres nutrients. D'aquesta situació se'n diu sobrefertilització per nitrogen o saturació de nitrogen.
6. L'àcid pot danyar directament les fulles de les plantes, especialment en forma de boira o de núvols baixos, en els que el pH pot arribar a ser fins a deu vegades més àcid que la pluja.
7. La sedimentació de SO₂ i d'òxids de nitrogen limita la capacitat de retenció d'aigua de les plantes.

B. EFECTES SOBRE LLACS I RODALIES

El pH de les aigües naturals es troba entre 6.5 i 8.5. Els llacs més susceptibles a patir danys són els que tenen concentracions baixes d'ions bàsics, com el HCO_3^- que actua com a esmoreïdor dels canvis de pH.

1. Augmenta la concentració de metalls pesants, degut a que l'àcid en provoca la dissolució. L'alumini concretament destrueix les brànquies dels peixos i s'acumula en el seu organisme, a l'igual que la resta de metalls. El consum de peix per altres animals o per l'home esdevé perillós.
2. Conforme el pH s'acosta a 6.0, els crustacis, insectes i algunes espècies de plàncton desapareixen. Cal remarcar que desapareixen espècies de les que s'alimentaven els peixos.
3. Conforme el pH s'acosta a 5.5, comencen a dominar espècies de plàncton diferents i molses diferents. Els peixos no es poden reproduir. Els més joves tenen dificultats per mantenir-se vius. Els peixos no poden absorbir oxigen.
4. Per un pH de 5.0 els peixos desapareixen, els voltants apareixen dominats per molses i algues.
5. Els animals terrestres també resulten afectats, especialment els que tenen com a font de nutrició els animals del llac o del riu (ocells aquàtics). La qualitat de l'habitat es redueix.

C. ALTRES EFECTES

1. Entrada de metalls pesants en les cadenes tròfiques.
2. La visibilitat es pot veure reduïda fins a un 50% en determinades àrees, degut a la presència de partícules de sulfat.
3. Efectes sobre els monuments i materials de construcció.
4. Problemes respiratoris, bronquitis, asma, irritacions a les mucoses, mals de cap.

55.7.4. Solucions

1. Eliminar el SO_2 dels gasos. Es fa servir carbonat de calç, que en escalfar-lo genera CaO i CO_2 . El CaO reacciona amb el SO_2 per donar CaSO_4 que precipita i es dissol en aigua. Tot i així ni s'elimina tot el SO_2 .
2. Ús de convertidors catalítics en els tubs d'escapament dels vehicles, per disminuir l'emissió d'òxids de nitrogen.