

Tema 5. REACCIÓNS ÁCIDO-BASE

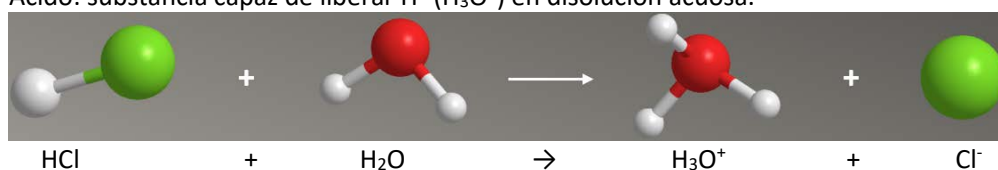
Teorías ácido-base

Alguns dos procesos máis importantes dos sistemas químicos e biolóxicos son reaccións ácido-base. A capacidade dun entorno acuático para sustentar a vida dos peixes ou a velocidade das reaccións son exemplos de procesos que dependen de maneira crítica do carácter ácido ou básico das disolucións. Os ácidos e bases pódense recoñecer por algunhas propiedades sinxelas: os ácidos teñen sabor agrio como o presente no limón ou ácido acético no vinagre; as bases, sen embargo, teñen sabor amargo e tacto esbaroso (os xabóns conteñen bases).

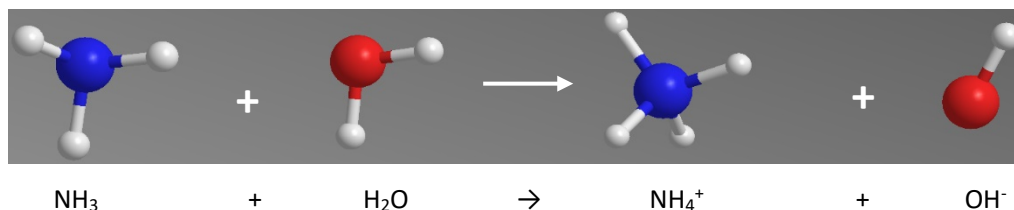
Dende 1884, con Arrhenius, coñécense diferentes teorías para definir ácidos e bases: teoría de Arrhenius, de Brönsted-Lowry e concepto de Lewis.

Arrhenius

Ácido: substancia capaz de liberar H^+ (H_3O^+) en disolución acuosa.



Base: substancia capaz de liberar OH^- en disolución acuosa.



Brönsted-Lowry

Ácido: substancia capaz de liberar H^+

Base: substancia capaz de captar H^+

Esta teoría pon de manifesto o carácter relativo de ácido de ácido e base. Un ácido vaise comportar como tal ata que se enfrente a outra substancia máis ácido que el.

Lewis

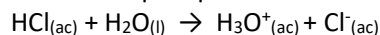
Ácido: substancia capaz de captar pares electrónicos.

Base: substancia capaz de ceder pares electrónicos.

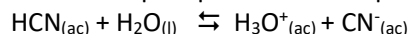
Forza relativa de ácidos e bases: Relación entre estrutura e acidez

Os ácidos e as bases clasifícanse como fortes ou débiles.

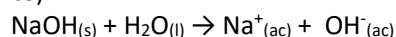
Ácido forte: aquel que se ioniza completamente en disolución acuosa (electrolito forte).



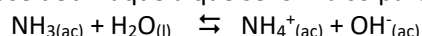
Ácido débil: aquel que se ioniza só parcialmente en disolución acuosa (electrólito débil).



Base forte: aquela que está completamente disociada en disolución acuosa (electrólito forte).



Base débil: aquela que se ioniza só parcialmente en disolución acuosa (electrólito débil).



Pares conxugados de ácidos e bases: Os ácidos máis fortes teñen as bases conxugadas máis débiles mentres que as bases máis fortes teñen os ácidos conxugados máis débiles (ver Figura 5.1).

	ÁCIDO	BASE	
Forte	HCl	Cl ⁻	Insignificante
	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	
	HNO ₃	NO ₃ ⁻	
Débil	H ₃ O ⁺	H ₂ O	Débil
	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	
	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	
	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	
	HF	F ⁻	
	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	
	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	
	H ₂ S	HS ⁻	
	HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	
	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	
Insignificante	NH ₄ ⁺	NH ₃	Forte
	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	
	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	
	H ₂ O	OH ⁻	
	HS ⁻	S ²⁻	
	OH ⁻	O ²⁻	

Figura 5.1. Forzas relativas de pares conxugados ácido-base.

A forza dun ácido do tipo H-X depende de dous factores:

- Polaridade do enlace (maior polaridade do enlace, maior forza do ácido)
- Forza do enlace (canto máis grande sexa o átomo X, máis débil será o enlace e maior a forza do ácido).

Na Figura 5.2 amósase o efecto destas propiedades nalgúns ácidos.

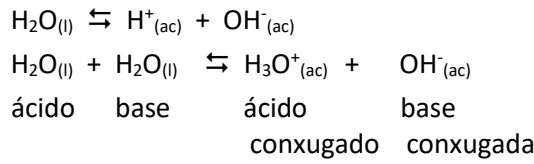
Para os oxoácidos o carácter ácido aumenta a medida que a electronegatividade do heteroátomo enlazado ao osíxeno aumenta, e tamén a medida que se incrementa o número de átomos de osíxeno.

	Gp 16	Gp 17
	H ₂ O	HF
	H ₂ S	HCl
	H ₂ Se	HBr
	H ₂ Te	HI

Figura 5.2. Efecto da electronegatividade e da forza do enlace nos ácidos.

Autoprotólise da auga:
Concepto de pH

A auga é un disolvente único. Unha das súas propiedades especiais é a súa capacidade para actuar como un ácido ou como unha base. É un electrólito moi débil e, polo tanto, un mal condutor da electricidade, pero experimenta ionización:



A constante para este equilibrio ten un valor pequeno $K_c = [\text{H}^+][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}]$

$[\text{H}_2\text{O}] = \text{constante}$; $K_c[\text{H}_2\text{O}] = K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$

K_w : constante do produto iónico da auga

A 25 °C; $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$

$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ disolución neutra

$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ disolución ácida

$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ disolución básica

pH : unha maneira de medir a acidez

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

Disolución neutra: $[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$ $\text{pH} = 7$

Disolución ácida: $[\text{H}^+] > 1 \times 10^{-7} \text{ M}$ $\text{pH} < 7$

Disolución básica: $[\text{H}^+] < 1 \times 10^{-7} \text{ M}$ $\text{pH} > 7$

Tamén se pode definir o pOH: $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$

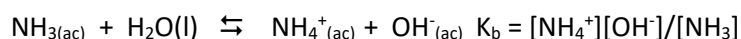
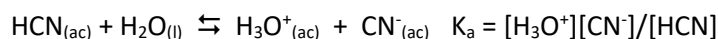
Polo tanto, $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

No laboratorio o pH dunha disolución pódese medir con papel de pH ou cun potenciómetro.

Na seguinte táboa amósanse, a modo de exemplo, valores de pH dalgúns fluídos comúns:

MOSTRA	pH	MOSTRA	pH
Xugo gástrico (HCl)	1-2	Leite	6,5
Xugo de limón	2,4	Sangue	7,35-7,45
Vinagre	3	Bágoas	7,4
Auga pura	7	Leite de magnesia	10,6
Saliva	6,4-6,9	Limpador doméstico con amoníaco	11,5

As constantes de equilibrio para a disociación parcial dos ácidos e das bases débiles en disolución acuosa denomínanse K_a e K_b , respectivamente. O valor destas constantes indica a forza do ácido ou da base:

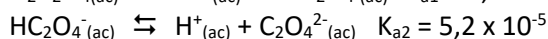
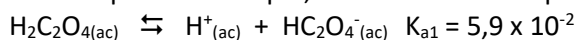


A porcentaxe de ionización ou disociación dun ácido ou dunha base pode ser empregada como unha medida da forza ácida ou básica:

Reaccións de neutralización

% ionización = [ácido ou base ionizados no equilibrio]/[ácido ou base inicial] x 100

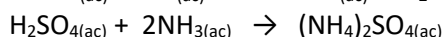
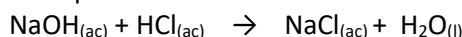
Os ácidos polipróticos son aqueles que conteñen dous ou máis hidróxenos ácidos por molécula, a súa ionización vai por etapas, cunha constante de equilibrio para cada etapa. Por exemplo, o ácido oxálico é diprótico:



A constante de equilibrio do ácido vaise facendo menor en cada etapa sucesiva: $K_{a1} > K_{a2}$

Unha das propiedades químicas dos ácidos e das bases é que se neutralizan uns a outros. A reacción ácido-base denominada reacción de neutralización dá como resultado a formación dun sal e auga.

Exemplos:



Os sales son electrólitos fortes que se disocian por completo para formar ións en auga.

Disolucións de sales: Hidrólise

A hidrólise dun sal describe a reacción dun catión ou dun aniión do sal, ou de ambos, coa auga. Polo xeral a hidrólise dun sal determina o pH da disolución. Para predicir se un determinado sal dun ácido será ácido, básico ou neutro, hai que ter en conta tres factores:

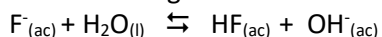
- 1) o efecto do catión sobre o pH da auga.
- 2) o efecto do aniión sobre o pH da auga.
- 3) combinar ambos os dous factores para decidir o comportamento do sal.

1. Catiións: ácidos débiles ou ións espectadores?

Algúns catións compórtanse como ácidos débiles en disolucións acuosas: $\text{NH}_4^+_{(\text{ac})}$
Os catións de metais alcalinos (Li^+ , Na^+ , K^+ , ...) e dos alcalinotérreos máis pesados (Ca^{2+} , Sr^{2+}) son espectadores.

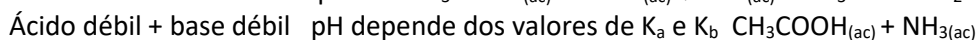
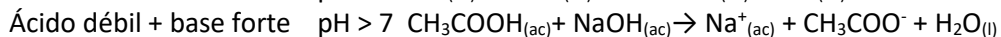
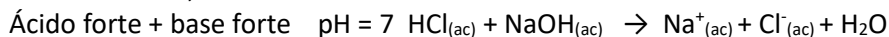
2. Aniións: bases débiles ou ións espectadores?

Os aniións que son bases conxugadas de ácidos débiles compórtanse como bases débiles en auga:



Os aniións que proceden de ácidos fortes (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ...) son ións espectadores.

3. Sales: ácidos, básicos ou neutros?



Disolucións reguladoras

En moitos sistemas, sobre todo biolóxicos, apréciase que non hai un cambio de pH importante cando adicionamos ácidos ou bases. Por exemplo: o sangue (pH 7,4) ou a auga do mar (pH 8,0). Isto é fundamental para mantemento da vida nos medios. Para manter o pH emprégase unha disolución reguladora, que é unha disolución de: 1) un ácido débil e un sal derivado dese ácido, ou 2) unha base débil e un sal derivado desa base.

Exemplos: 1) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$; 2) $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$

Á hora de empregar unha disolución reguladora hai que considerar dous aspectos:

Volumetría ácido-base e indicadores

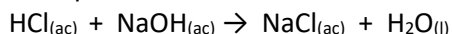
- O pH que regula, xa que non calquera disolución reguladora vai servir para regular calquera pH
- A capacidade de regulación, que dependerá da concentración da disolución.

O pH dunha disolución reguladora pódese calcular por medio da ecuación de Herderson-Hasselbach para unha disolución reguladora formada por un ácido débil e por un sal deste ácido, esta ecuación ten a forma:

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]}$$

Nunha valoración ácido-base, tamén denominada volumetría ou titulación, unha disolución de concentración coñecida engadida a outra disolución de concentración descoñecida ata que a reacción química entre as dúas disolucións se completa.

Exemplo dunha valoración ácido forte-base forte:



Punto de equivalencia: punto no cal a reacción se completa. Para determinalo pódese medir o pH ou engadir unhas pingas dunha substancia denominada indicador.

Indicador ácido-base: substancia que cambia de cor no punto de equivalencia. É un ácido débil (HIn) onde o ácido débil e a súa base conxugada teñen diferentes cores:



Exemplos: fenolftaleína (incolora a pH ácido –HIn- e rosa a pH básico –In-), azul de bromotromol (amarela e azul).