

1. Concepto de ácido e base segundo as teorías de Arrhenius e Brønsted-Lowry.
2. Concepto de par ácido-base conxugado.
3. Forza relativa dos ácidos e bases. Grao de ionización.
4. Equilibrio iónico da auga. Concepto de pH . Cálculo do pH dunha disolución.
5. Volumetrías de neutralización ácido base. Indicadores ácido base.
6. Estudo cualitativo da hidrólise. Estudo cualitativo das disolucións reguladoras.

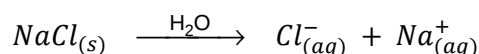
1. CONCEPTO DE ÁCIDO E BASE SEGUNDO AS TEORÍAS DE ARRHENIUS E BRÖNSTED-LOWRY

Neste tema abórdase un dos tipos de equilibrio químico máis estendido en química, o que se produce entre especies iónicas que se xeran durante o proceso de disolución, a través dunha reacción paralela denominada disociación iónica.

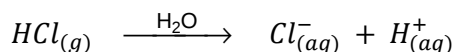
ELECTRÓLITOS, IONIZACIÓN E DISOCIACIÓN.

Así como nos metais o movemento dos electróns orixinan a corrente eléctrica, nas disolucións condutoras é o movemento dos ións o que constitúe a corrente eléctrica. Nunha disolución condutora, encóntranse sempre presentes ións positivos e ións negativos.

Unha disolución condutora pode ser orixinada por dous procesos. Nun deles, os ións encóntranse xa presentes, antes de ocorrer a disolución. A interacción entre a auga e o soluto fai que os ións, que inicialmente estaban “asociados”, se disocien, desmembrando a rede cristalina



Noutro proceso, os ións non están presentes. Na disolución en auga do cloruro de hidróxeno gasoso (o HCl é unha substancia molecular), fórmanse ións hidróxeno, $H_{(aq)}^+$ e ións cloruro $Cl_{(aq)}^-$.



Nun proceso deste tipo ocorre unha ionización.

A pesar de que a ionización sexa un proceso distinto da disociación, utilizarase, por simplicidade, o termo disociación. As substancias que orixinan disolucións condutoras, sexa por disociación ou por ionización, désígnanse por electrólitos, e as disolucións condutoras por disolucións electrolíticas.

Unha disolución electrolítica é un sistema en equilibrio onde ocorren simultaneamente dous procesos: a disociación do electrólito e a reconstrución das moléculas ou da rede cristalina. É usual utilizar o termo electrólito forte para designar os electrólitos que se disocian case totalmente. Outros electrólitos, cando se disolven en auga, orixinan unha pequena fracción de ións, désígnanse por electrólitos débiles.

ÁCIDOS E BASES

Desde antigüidade os ácidos e as bases ou álcalis son coñecidas. Os ácidos usábanse para atacar metais, e as bases na preparación de xabóns, vidro, etc. Actualmente seguen tendo moita importancia para a humanidade. Unha forma de definir operacionalmente ácido e base consiste en indicar as alteracións de cor que as disolucións ácidas ou básicas provocan sobre determinadas substancias, os indicadores.

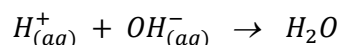
TEORÍA DE ARRHENIUS (1884)

A finais do século pasado, Arrhenius (1859-1927), coñecedor da condutibilidade das disolucións ácidas e das disolucións básicas, propuxo unha teoría que explicaba as propiedades dos ácidos e as bases. A explicación pasaba por admitir a existencia de ións comúns a todos os ácidos e de ións comúns a todas as bases, que serían os responsables das súas propiedades características. As definicións de Arrhenius son as seguintes :

⇒ Ácido é toda substancia que cando se dissolve en auga libera ións hidróxeno H^+ (protóns) á disolución.

- ⇒ Base é toda substancia que cando se dissolve en auga proporciona ións OH^- (ións hidróxido) á disolución.

As substancias que cando se disolven en auga non orixinan nin disolucións ácidas nin básicas designáronse substancias neutras. O proceso de neutralización era facilmente comprensible, os grupos OH^- reaccionan cos ións hidróxeno H^+ formando auga, de acordo coa ecuación:



Pero a teoría de Arrhenius tiña importantes limitacións:

- ⇒ Os conceptos de ácido e base dependen da presenza da auga como disolvente.
- ⇒ Hai substancias que teñen carácter ácido, malia non posuír hidróxeno na súa molécula, como acontece co CO_2 .
- ⇒ Moitas substancias teñen carácter básico sen conter ións hidróxido, como o NH_3 ou o Na_2CO_3
- ⇒ Outra eiva das definicións de Arrhenius é a natureza do ión H^+ en disolución acuosa, xa que debido á súa composición e o seu tamaño non se explicaba como podía existir con algunha liberdade na disolución.

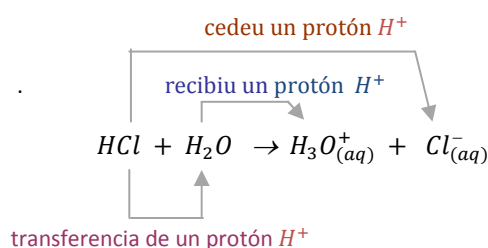
TEORÍA DE BRÖNSTED-LOWRY (1923)

Para superar as dificultades xurdidas coas definicións de Arrhenius, os químicos Thomas Martin Lowry (1874-1936), inglés, e Johannes Nicolaus Brønsted (1879-1947), dinamarqués, propuxeron novas definicións de ácido e base.

- ⇒ Ácido é toda especie química, molecular ou iónica, capaz de proporcionar protóns H^+ a outra especie.
- ⇒ Base é toda especie química molecular ou iónica, capaz de aceptar protóns H^+ de outra especie.

Os conceptos de ácido e base son complementarios. O ácido só actúa como dador de protóns en presenza dalgunha substancia capaz de aceptalos (a base).

Tendo en conta as definicións presentadas, podemos afirmar que nunha disolución acuosa de $HCl_{(g)}$, o auga recibe un protón – comportándose como base – e o HCl cede un protón – comportándose como ácido:

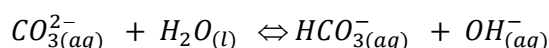


Nas disolucións acuosas, o ión H^+ , non se constitúe nunha especie independente na disolución, resulta captado polas moléculas de auga (hidratación), orixinando o ión hidronio H_3O^+ . Polo tanto, a ecuación de disociación dun ácido é en realidade unha reacción de transferencia de protóns.

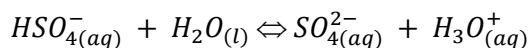
Aínda que para a teoría de Arrhenius os hidróxidos metálicos son bases, a teoría de Lowry-Brønsted non os pode considerar así. Os hidróxidos metálicos só teñen carácter básico, en canto, en disolución son capaces de dissociarse, dando lugar a ións OH^- , que é en realidade a verdadeira base, xa que é a única que toma ións H^+ dun ácido.

As definicións de Lowry-Brønsted permiten superar as dificultades referidas as definicións de Arrhenius :

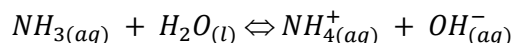
- **Amplía o concepto de ácido e base as substancias iónicas:**
 - O carácter básico da disolución de carbonato sódico en auga explicase, pola reacción do ión carbonato CO_3^{2-} , procedente da disociación da sal, coa auga:



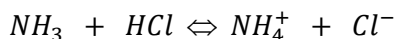
- O ión hidróxeno sulfato pode actuar como dador de protóns:



- Amplía o concepto de base a substancias como o NH_3 que non teñen OH^- na súa composición química:



- Permite xustificar a neutralización entre HCl e NH_3 , sen a presenza da auga.



e ademais, ao introducir o equilibrio, permite realizar cálculos cuantitativos. A neutralización na teoría Lowry-Brönsted, non é máis que a transferencia dun protón dun ácido a unha base.

Substancias anfóteras.

O número e variedade de ácidos de Brönsted é moi grande, algúns deles (HCl , HNO_3 , CH_3COOH) poden doar só un protón e por iso denomínanse ácidos monopróticos, para diferenciarlos de outros ácidos, capaces de doar dous ou máis protóns, que por iso se coñecen como ácidos polipróticos (H_2SO_4 , H_2CO_3 , H_3PO_4).

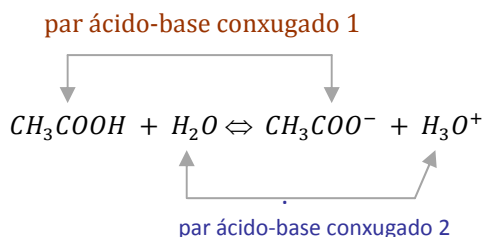
O mesmo que existen ácidos que poden doar máis dun protón, tamén hai bases que poden aceptar máis dun protón, como son os aniós dos ácidos polipróticos como: CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} .

Existen moitas moléculas e ións que se poden comportar en ocasións como ácidos e, noutras como bases, estas especies dise que son substancias anfipróticas ou anfóteras. Un dos mellores exemplos deste tipo de substancias o constitúe a auga, que en presenza do HCl , actúa como base, ao aceptar un protón do ácido, mentres que, se comporta como un ácido, en presenza do amoníaco. A existencia de substancias anfipróticas, serve para ilustrar o carácter relativo que ten o termo ácido e base.

2. CONCEPTO DE PARES ÁCIDO-BASE CONXUGADOS.

As reaccións ácido-base consisten na transferencia dun protón desde un ácido a unha base. Como a transferencia de H^+ é reversible, as formas ácida e básica son intercambiabiles mediante a ganancia ou perda dun H^+ .

A disolución do ácido acético en auga, é unha reacción reversible, as especies químicas CH_3COOH e CH_3COO^- encóntranse emparentadas entre si pola perda ou ganancia dun protón H^+ . O mesmo sucede coas especies H_3O^+ e H_2O .



Un par de especies químicas que se diferencian pola presenza de H^+ coñécese como un par ácido-base conxugado. Representanse sempre co ácido no primeiro lugar (ácido/base). Exemplos:

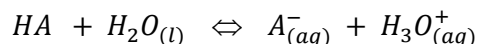


3. FORZA RELATIVA DOS ÁCIDOS E DAS BASES. GRAO DE IONIZACIÓN.

Para establecer unha escala relativa da forza dos ácidos e as bases, comparase o grao de disociación que presentan diante un mesmo disolvente, que se toma como referencia e que no noso caso será o auga.

FORZA DOS ÁCIDOS. CONSTANTE DE ACIDEZ.

A maior parte dos ácidos son débiles. A forza relativa dun ácido, pódese expresar cuantitativamente mediante a súa constante de equilibrio. De acordo coa teoría de Lowry-Brønsted, para un ácido débil, de fórmula xeral HA , a ecuación de disociación pode escribirse do seguinte modo:



no equilibrio, existe unha pequena proporción de produtos e unha elevada concentración de reactivos. Aplicando a lei do equilibrio, temos:

$$K_c = \frac{[A] \cdot [H_3O^+]}{[HA] \cdot [H_2O]}$$

Obsérvase que a concentración da auga $[H_2O]$, é practicamente constante en disolucións acuosas diluídas, polo que se incorpora á constante de equilibrio, definíndose a constante de acidez K_a a través do cociente:

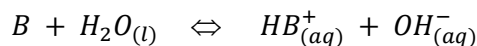
$$K_c \cdot [H_2O] = K_a = \frac{[A] \cdot [H_3O^+]}{[HA]}$$

Os ácidos con constantes de ionización elevadas $K_a \gg 1$ son fortes e se encontran, case na súa totalidade, ionizados. Se $K_a < 1$, o ácido é débil e estará só parcialmente disociado.

Os ácidos polipróticos disóciáanse sempre de forma graduada, existen tantos equilibrios como H^+ disocie. As sucesivas ionizacións están caracterizadas polas correspondentes constantes de ionización: K_{a1} , K_{a2} , etc. As constantes sucesivas van diminuíndo o seu valor: $K_{a1} > K_{a2}$, etc.

FORZA DAS BASES. CONSTANTE DE BASICIDADE

Analogamente pódese expresar a constante de basicidade. Considerando B como a fórmula química dunha base débil, a ecuación de disociación pode escribirse do seguinte modo:



A constante de basicidade, terá a seguinte expresión:

$$K_b = \frac{[HB^+] \cdot [OH^-]}{B}$$

GRAO DE DISOCIACIÓN

Ademais do valor K_a ou K_b , outra forma útil de expresar a forza dun ácido ou base débil é, o seu grao de disociación (α). Defínese grao de disociación, dun ácido ou base débil, como a concentración de ácido/base que se disocia, dividido pola concentración inicial do ácido/base, e multiplicada por 100.

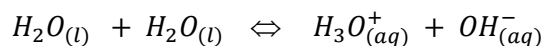
$$\alpha = \frac{[\text{ácido/base disociada}]}{[\text{ácido/base inicial}]} \cdot 100$$

4. EQUILIBRIO IÓNICO DA AUGA. CONCEPTO DE pH.

A conductibilidade eléctrica da auga nunca se anula completamente. Este feito só pode ser debido á presenza de ións. Pero como se pode comprender que as moléculas de auga orixinen, por si só, ións?.

EQUILIBRIO IÓNICO DA AUGA.

A experiencia confirma que, na auga, se encontran sempre presentes pequenas cantidades de ións H_3O^+ e ións OH^- . A presenza destes ións pode ser comprendida se consideramos a auga como un equilibrio entre moléculas de auga e os ións de hidrónio e hidróxido.



Este equilibrio corresponde a unha autoionización da auga, encontrándose fortemente desprazado no sentido das moléculas de auga. A respectiva constante de equilibrio, a 25 °C, presenta un valor moi reducido.

$$K_C = \frac{[H_3O^+]_e \cdot [OH^-]_e}{[H_2O]_e \cdot [H_2O]_e} = 3,2 \cdot 10^{-18}$$

A partir da densidade da auga pura (que á temperatura de 25°C, toma o valor de $1 \frac{g}{cm^3}$), pódese calcular a súa concentración molar.

$$1 \frac{g}{cm^3} \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18 \text{ g}} \cdot \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} = 55,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[H_2O] = 55,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = \text{constante}$$

incluíndo a concentración molar da auga na constante de equilibrio, temos unha nova constante coñecida por, **produto iónico da auga** (K_W), cuxo valor é:

$$K_W = K_C \cdot [H_2O]^2 = 3,2 \cdot 10^{-18} \cdot 55,5^2 = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

Non debe esquecerse que K_W é unha constante de equilibrio e que, polo tanto, só varía coa temperatura. O seu valor a 25 °C é 10^{-14} .

A experiencia demostra que o produto iónico da auga é igual para a auga pura e para as disolucións diluídas e, polo tanto, pode ser utilizado para calcular unha das concentracións $[H_3O^+]$ ou $[OH^-]$, se a outra é coñecida.

CONCEPTO DE pH

A maioría das concentracións de especies en disolución acuosa son potencias negativas de 10. A fin de facilitar o manexo de $[H_3O^+]$, o químico danés Peter Sorensen (1868-1939), en 1909, introduciu o concepto de *pH*, definindo como: *o simétrico do logaritmo de base 10 da concentración de ións $[H_3O^+]$ na disolución.*

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

O termo “p” é un operador aritmético que implica a aplicación de logaritmos negativos ao símbolo da especie que se aplica

$$p = -\log [\text{símbolo}]$$

así:

$$pOH = -\log [OH^-] \text{ así como o } pK = -\log K$$

Unha vez que nunha disolución neutra as concentracións $[H_3O^+]$ e $[OH^-]$ son iguais e que o seu produto—o produto iónico— ten un valor $1,0 \cdot 10^{-14}$ podemos escribir:

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

como

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

$$[H_3O^+] \cdot [OH^-] = x^2 = 1,0 \cdot 10^{-14} \quad \therefore \quad x = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-14}} = 1,0 \cdot 10^{-7}$$

Así, a 25 °C, a concentración de ións hidrónio é $1,0 \cdot 10^{-7}$, á que corresponde o *pH*

$$pH = -\log(1,0 \cdot 10^{-7}) = -(-7) = 7$$

As disolucións neutras (a 25 °C) presentan, polo tanto, un *pH* = 7.

Tomando logaritmos na igualdade, $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$, podemos establecer unha relación entre o pH e o pOH :

$$\log ([H_3O^+] \cdot [OH^-]) = \log (1,0 \cdot 10^{-14})$$

$$\log [H_3O^+] + \log [OH^-] = \log 10^{-14}$$

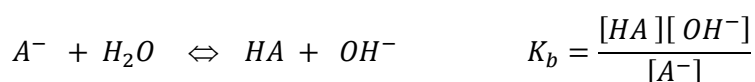
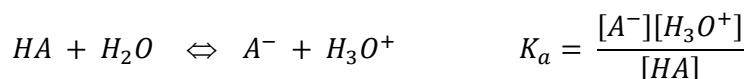
multiplicando por (-1) :

$$(-\log [H_3O^+]) + (-\log [OH^-]) = (-\log 10^{-14})$$

$$pH + pOH = 14$$

RELACIÓN ENTRE AS CONSTANTES DE EQUILIBRIO K_a , K_b e K_w .

Supoñamos as reaccións en auga dun ácido e a súa base conxugada.



Ao multiplicar ambas constantes

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

demonstrándose que:

$$K_w = K_a \cdot K_b$$

Esta é unha importante relación que expresa de xeito cuantitativo que os ácidos e bases conxugadas teñen valores contrapostos. Obviamente, canto maior é o valor dunha constante K_a , menor é a magnitude da súa base conxugada K_b , dado que o seu produto é sempre igual ao valor da constante.

As veces é útil escribir a ecuación $K_w = K_a \cdot K_b$ en forma logarítmica, $pK_a + pK_b = pK_w$ (para a auga pura e disolucións diluídas a 25 °C, $pK_a + pK_b = 14$).

Da forma da expresión do ($pK = -\log K$), dedúcese que o ácido ou a base máis débil, terá maior valor de pK (o valor da K_a para o ácido iódico é, $1,7 \cdot 10^{-1}$, mentres que o valor do $pK_a = -\log 1,7 \cdot 10^{-1} = 0,77$).

Así mesmo, esta relación entre as constantes de disociación dos ácidos e das súas bases conxugadas fai que sexa habitual tabular só as primeiras e calcular as segundas a partir destas.

5. VOLUMETRÍAS DE NEUTRALIZACIÓN ÁCIDO BASE. INDICADORES ÁCIDO BASE

Un dos métodos máis empregados na análise cuantitativa é a análise volumétrica. A análise volumétrica consiste en medir o volume dunha disolución de reactivo, de concentración coñecida, que é necesario para reaccionar, total e rapidamente, cun volume coñecido da disolución da substancia problema.

VOLUMÉTRIAS DE NEUTRALIZACIÓN ÁCIDO-BASE

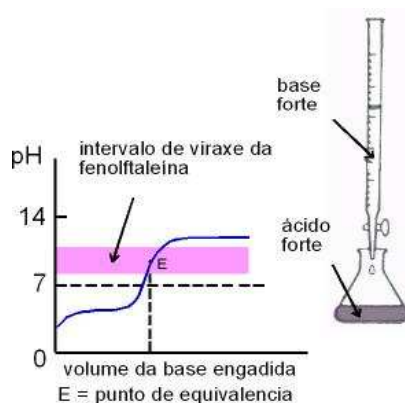
Na análise volumétrica destacan pola súa importancia as valoracións ácido-base. Entendese por valorar, determinar a cantidade de ácido ou base presente nunha disolución, a partir dunha disolución de ácido ou base, de concentración coñecida. Cando o número de moles de H_3O^+/OH^- engadidos iguala ao número de moles de OH^-/H_3O^+ que se tiñan, conséguese o PUNTO DE EQUIVALENCIA e a neutralización fica completa.

É de subliñar que no punto de equivalencia o pH non é necesariamente neutro ($pH = 7$ a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ao terminar a valoración o pH unicamente é igual a 7, se a valoración é dun un ácido forte cunha base forte. En calquera outro caso, o pH no punto de equivalencia é distinto de 7.

Valoración dun ácido forte (HCl), cunha base forte ($NaOH$).

- Inicialmente o pH inicial é baixo, como corresponde a un ácido forte ($pH = -\log[H_3O^+]$).
- Ao ir engadindo disolución de $NaOH$ vaise neutralizando o HCl , pero o pH varía moi pouco.
- Cando a cantidade de ácido que queda na disolución é pequena o pH comeza a cambiar, ata que chega un momento no que unhas poucas gotas da disolución básica fai que os (mL) de base gastado, case alcancen aos (mL) necesarios para acadar o punto de equivalencia, neste momento, ocorre un cambio brusco de pH . O valor do pH no punto de equivalencia é 7,00.

O cálculo do pH en diferentes instantes da valoración permite obter a curva de valoración, que é unha representación gráfica do pH da disolución en función do volume de reactivo engadido.

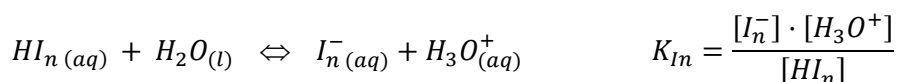


- A partir deste punto, con moi pouca cantidade de base, o pH aumentará bruscamente, ata alcanzar un punto no que a adición de máis disolución da base apenas fai variar o pH .
- Para detectar o punto de equivalencia adóitanse utilizar unhas substancias, os indicadores, que cambian de cor segundo a acidez do medio.

INDICADORES ÁCIDO-BASE:

Os indicadores son substancias de natureza orgánica (ácido débil/base débil), que presentan a propiedade de cambiar de cor, dependendo do carácter ácido ou básico das substancias as que se engaden.

Unha ou dúas gotas do indicador(ácido débil, indicado como, HI_n), engádense a disolución ácida a analizar. Para comprender como funcionan os indicadores, consideremos o seguinte equilibrio:



O equilibrio vese desprazado cara os reactivos, polo que o indicador presentará unha cor. (a do ácido HI_n). A medida que se vai engadindo base, os OH^- reaccionan cos H_3O^+ , co que o equilibrio se despraza cara os produtos. A $[I_n^-]$, irá aumentando e, a de $[HI_n]$ irá diminuindo.

Chegará un momento no que ambas concentracións se igualem. Neste momento, producirase o cambio de cor, PUNTO FINAL (punto no que a concentración da forma ácida e básica do indicador se igualan, $[I_n^-] = [HI_n]$, e o indicador cambia de cor). A partir de aquí prevalece a cor da base, I_n^- .

$$K_{In} = [H_3O^+]$$

Tomando logaritmos

$$-\log K_{In} = -\log [H_3O^+]$$

$$pK_{In} = pH$$

Polo tanto, o pH ao que un indicador cambia de cor, depende do seu pK . Para a fenolftaleína ($pK = 9,40$), ($pH = 9,40$) o indicador encontrase nas dúas formas ácida e básica, en partes iguais, e cabe esperar que cambie de cor a un pH próximo a este valor.

Cando o pH é menor de 9,40, a forma ácida predomina e a disolución é incolora, mentres que, cando o pH é maior de 9,40, a base conxugada é a que domina, conferíndolle a disolución unha cor rosa-violeta.

En realidade o cambio de cor prodúcese ao longo dun certo intervalo de pH que depende da sensibilidade do ollo ao cambio de cor, así pois o cambio de cor apreciase no intervalo $pH = pK \pm 1$ (8,0 a 10,0). Para a elección dun indicador é importante que o seu punto final estea próximo ao punto de equivalencia.

6. ESTUDO CUALITATIVO DA HIDRÓLISE. ESTUDO CUALITATIVO DAS DISOLUCIÓNS REGULADORAS.

Cando un sal se dissolve en auga dáse por suposto que se disocia nos seus ións. As súas disolucións poden ter carácter ácido, básico ou neutro, dependendo das propiedades ácido-base dos catións e aniións constituíntes, disto imos a ocuparnos a continuación.

ESTUDO CUALITATIVO DA HIDRÓLISE

No sentido máis xeral “hidrólise” significa sinxelamente, reacción coa auga. Nesta sección, sen embargo, tómasse o termo hidrólise para describir a capacidade dos ións para reaccionar coa auga e xerar un ácido ou unha base débil.

Tomando en conta a clasificación, atendendo a forza, dos ácido e das bases, as sales pódense clasificar en 4 diferentes clases:

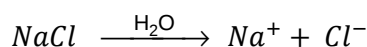
1. Sal procedente de ácido e base forte. Exemplo $NaCl$.
2. Sal procedente de ácido débil e base forte. Exemplo: $NaCH_3COO$.
3. Sal procedente de ácido forte e base débil. Exemplo: NH_4Cl .
4. Sal procedente de ácido débil e base débil. Exemplo: NH_4CH_3COO .

É importante destacar que moitos ións non experimentan hidrólise apreciable en disolución. De feito só hai tres tipos de ións dignos de estudarse:

- Un aniión, que sexa a base conxugada dun ácido débil. $HA + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$
- Un catión, que sexa o ácido conxugado dunha base débil. $B + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HB^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$
- Tanto o catión como o aniión proceden de base e ácido débil, respectivamente.

1. Sal procedente de ácido e base forte $NaCl$. (A-B)

Cando se dissolve en auga o $NaCl$, disociase totalmente

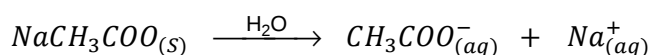


O ión Na^+ non reacciona coa auga, en principio todos os ións metálicos reaccionan coa auga para producir disolucións ácidas. Sen embargo, a interacción da auga cos catións alcalinos e alcalinoterreos pode desprezarse por relativamente pequena.

O ión Cl^- , que é unha base extraordinariamente débil, non experimentan reacción coa auga. As pequenísimas cantidades do ión hidrónio e do ión hidróxido proveñen da autoionización da auga. A $[H_3O^+] = [OH^-]$ e a disolución é neutra. O $pH = 7$.

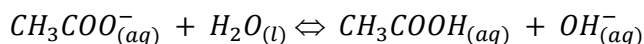
2. Sal procedente de ácido débil e base forte ($NaCH_3COO$). (a-B)

Cando se dissolve en auga o $NaCH_3COO$, disociase totalmente



O ión Na^+ , non reacciona coa auga (ver apartado anterior).

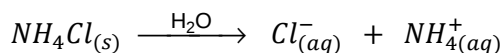
O ión CH_3COO^- é a base conxugada do ácido acético, é unha base débil, e reacciona coa auga nunha certa extensión:



Debido ao aumento da concentración de OH^- a disolución de acetato de sodio debe ser básica, e o seu pH maior que 7. A disolución acuosa de $NaCH_3COO$ contén ións $CH_3COO^-_{(aq)}$, ións $Na^+_{(aq)}$, $CH_3COOH_{(aq)}$ e ións $OH^-_{(aq)}$, cuxa concentración é maior ca de ións $H_3O^+_{(aq)}$.

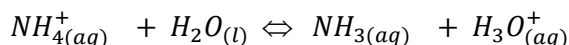
3. Sal procedente de ácido forte e base débil (NH_4Cl). (A-b)

Cando se dissolve en auga o NH_4Cl , disociase totalmente



O ión Cl^- , non reacciona coa auga (ver apartado 1º).

O ión amonio $NH_4^+_{(aq)}$ é o ácido conxugado da base débil NH_3 e idrolízase como segue:

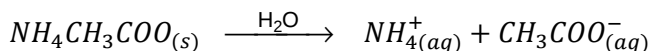


Observase que as disolucións deste tipo serán ácidas debido ao aumento da concentración de $H_3O^+_{(aq)}$, e o pH é, a 25 °C menor de 7.

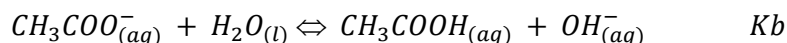
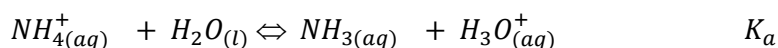
4. Sal procedente de ácido débil e base débil ($NH_4 CH_3COO$). (a-b)

Nos sales derivadas dun ácido débil e unha base débil, hidrolízanse tanto o catión como o aniión. Sen embargo, unha disolución que conteña un sal deste tipo pode ser ácida, básica ou neutra, segundo as forzas relativas do ácido débil e da base débil. Debido á complexidade matemática que presenta, limitáronos a facer predicións cualitativas:

Cando se dissolve en auga o $NH_4 CH_3COOH$, disociase totalmente



preséntanse os seguintes equilibrios.



- $K_b > K_a$. Se a K_b do aniión é maior que a K_a do catión, a disolución debe ser básica porque o aniión hidrolizaráse en maior proporción que o catión. No equilibrio haberá mais ións OH^- que H_3O^+ .
- $K_b < K_a$. Pola contra, se a K_b do aniión é menor que a K_a do catión, a disolución será ácida porque hidrólise do catión será maior que a hidrólise do aniión.
- Se $K_b = K_a$. Se a K_b é aproximadamente K_a igual cá K_b , a disolución será case neutra.

ESTUDO CUALITATIVO DAS DISOLUCIÓNS REGULADORAS OU TAMPÓN.

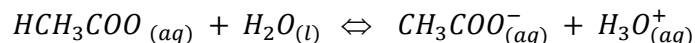
Nas reaccións químicas, procesos industriais e nas reaccións que se producen nos seres vivos, adoita ser útil que o pH se manteña practicamente constante a pesar da adición dunha cantidade considerable de ácidos e bases (a capacidade portadora do osíxeno da sangue pola hemoglobina, depende en moito, do pH dos nosos líquidos corporais).

As disolucións reguladoras ou amortecedores conteñen, en concentracións relativamente elevadas, para que non se consuman, un ácido débil e a súa base conxugada.

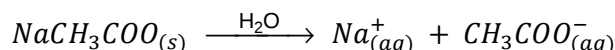
A base conxugada é, normalmente aportada á disolución reguladora, por un sal soluble en disolución, (tamén pode estar formada por unha base débil e o seu ácido conxugado). Exemplos destas disolucións poden ser: CH_3COOH e CH_3COO^- ; ou NH_3 e NH_4^+ .

Descrición da acción reguladora do sistema HCH_3COO / CH_3COO^- .

Se dispoñemos dunha disolución 0,5 M de HCH_3COO en auga, o ácido estará parcialmente dissociado, (ácido débil).



Para preparar a disolución reguladora engadimos CH_3COO^- , disolvendo $NaCH_3COO$ ata que alcance unha concentración de 0,5 M. O sal por ser un electrólito forte estará totalmente dissociada:



A presenza dun ión común CH_3COO^- , proporcionado polo sal dissociado fai que o equilibrio estea moi desprazado cara esquerda. En consecuencia o ácido estará apenas dissociado, e a presenza de ións H_3O^+ na disolución é moi escasa.

O comportamento da disolución reguladora sería así: se engadimos unha pequena cantidade dun ácido, aumenta a $[H_3O^+]$ e, en aplicación do Principio de Le Chatelier, o equilibrio de ionización do ácido acético desprazarase cara a esquerda para diminuíla. A $[H_3O^+]$ apenas varía e, polo tanto, tampouco o fai o pH .

Cando se engade unha pequena cantidade de base, a $[H_3O^+]$ diminúe, e o equilibrio desprazarase cara a dereita para producir ións H_3O^+ , co que o pH tampouco varía.

Supoñamos que queremos preparar unha disolución reguladora dun ácido HA .



a súa constante de acidez é:

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

despexando a $[H_3O^+]$:

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

tomando logaritmos e cambiando de signo:

$$-\log[H_3O^+] = -\left(\log K_a + \log \frac{[HA]}{[A^-]}\right) = -\log K_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$pH = pK_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Observamos que, se a concentración do ácido e da base son iguais, o $pH = pK_a$, mesturando distintas parellas de ácido/base conxugada e axustando a relación [base]/[ácido], pode obterse unha disolución reguladora do pH desexado.