



Universidad  
de Navarra

# Grado en Química (Plan 2009)

# Química General II Parte I

## Tema 1. Equilibrios ácido-base

- Electrolitos. Actividad y coeficiente de actividad
- Fuerza iónica. Ley límite de Debye-Hückel
- Concepto y escala de pH en disolventes no acuosos.
- Diagramas logarítmicos de concentración-pH.
- Disoluciones reguladoras.
- Capacidad reguladora.
- Efecto regulador en sistemas biológicos.
- Efecto de la constante dieléctrica del disolvente sobre el equilibrio.
- Equilibrios ácido-base en acético glacial y en disolventes apróticos.

**Electrolito:** sustancia que, en disolución, conduce la corriente eléctrica gracias a su disociación -mediante un proceso reversible- en iones libres positivos (cationes) y negativos (aniones).

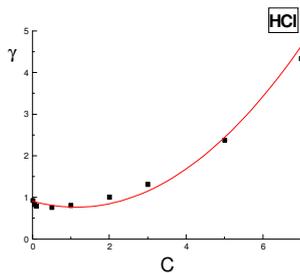
Electrolito

**Fuerte:** aquél que en disolución 0,1 M se encuentra casi totalmente disociado  $\alpha > 0,5$

**Débil:** aquél que en esa concentración apenas sufre disociación.  $\alpha < 0,5$

$$a = \gamma \cdot c$$

a: actividad  
c: concentración analítica  
 $\gamma$ : coeficiente de actividad



1. Los **electrolitos fuertes** están **totalmente disociados** en disolución acuosa a cualquier concentración.
2. Los **iones** se comportan como **cargas puntuales** creando un campo eléctrico de simetría radial. El movimiento del ión estará interferido por los iones vecinos y se crea una atmósfera iónica con carga contraria a la del ión.
3. Las **interacciones** entre los iones son puramente **electrostáticas**.
4. El **coeficiente dieléctrico del medio** es elevado, y puede considerarse **constante** (independiente de la concentración).
5. La **actividad** está relacionada con la **concentración analítica** a través del **coeficiente de actividad**, el cual se calcula en función de la fuerza iónica por medio de la fórmula:

$$-\log \gamma_i = A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{\mu}$$

Electrolitos monovalentes:  $\mu < 0,05$

Electrolitos divalentes:  $\mu < 0,01$

Electrolitos trivalentes:  $\mu < 0,005$



$$a_{z+,z-}^{n+m} = a_{z+}^m \cdot a_{z-}^n$$

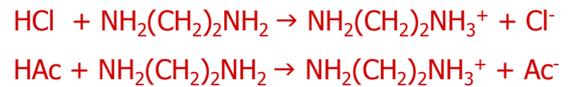
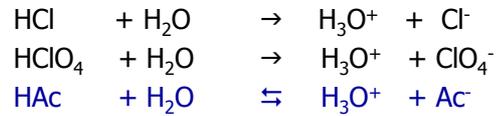
$$\gamma_{\pm}^{m+n} = \gamma_+^m \cdot \gamma_-^n$$

$$-\log \gamma_{\pm} = z_+ \cdot z_- \cdot A \cdot \sqrt{\mu}$$



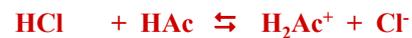
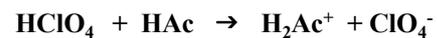
Fenómeno por el cual diversos ácidos, como -por ejemplo- **HCl**, **HClO<sub>4</sub>** y **HNO<sub>3</sub>**, tienen la misma fuerza en el **H<sub>2</sub>O**, o el **HAc** y el **HCl** son ácidos fuertes en **etilendiamina**.

El H<sub>2</sub>O es un disolvente NIVELADOR del HCl y HClO<sub>4</sub>, pero es NO-NIVELADOR (Diferenciador) del HCl y HAc.



Para que un disolvente ejerza efecto **nivelador** sobre los ácidos debe tener una **gran apetencia** por los H<sup>+</sup> (ser **base fuerte** o un **ácido conjugado débil**)

Para que un disolvente tenga efecto **nivelador** sobre las bases ha de mostrar **poca apetencia** por los H<sup>+</sup> (ser **base muy débil**).



- (1)  $K_w = 10^{-14} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$
- (2)  $c_a = [\text{A}^-]$
- (3)  $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$  Sustituyendo (1) y (2) en (3):

$$(4) \quad [\text{H}^+] = c_a + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{OH}^-] = c_b + \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

La ecuación (4):  $[\text{H}^+] = c_a + \frac{K_w}{[\text{H}^]}$  es una curva, que puede ser aproximada a 2 rectas:

1.  $c_a \gg K_w/[\text{H}^+]$ :

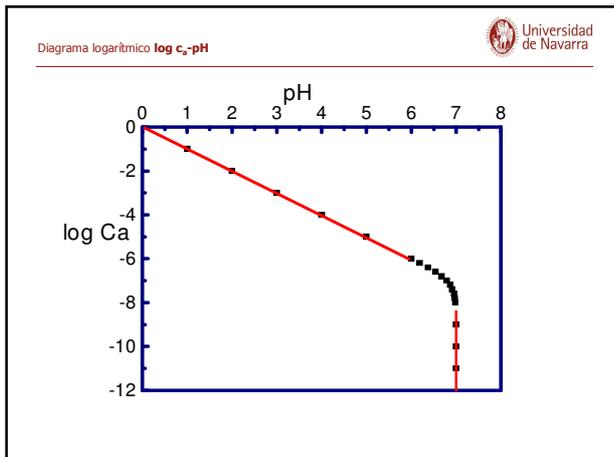
$$[\text{H}^+] = c_a; \quad \log[\text{H}^+] = \log c_a; \quad \text{pH} = -\log c_a; \quad \log c_a = -\text{pH}$$

Recta de pendiente -1

2.  $c_a \ll K_w/[\text{H}^+]$ :

$$[\text{H}^+]^2 = K_w; \quad \log[\text{H}^+] = \log 10^{-7} \text{ M}; \quad \text{pH} = 7$$

Recta vertical que pasa por el punto **pH 7**



Cálculo del pH de un ácido (o base) débil

(1)  $K_a = \frac{[A^-] \cdot [H^+]}{[HA]}$       (2)  $K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$

(3)  $C_a = [HA] + [A^-]$       (4)  $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$

Despejando [HA] en (1) y sustituyendo en (3):

$$[HA] = \frac{[A^-] \cdot [H^+]}{K_a}; \quad C_a = \frac{[A^-] \cdot [H^+]}{K_a} + [A^-] = [A^-] \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right)$$

Despejando [A<sup>-</sup>]:

$$[A^-] = \frac{C_a}{1 + \frac{[H^+]}{K_a}} = \frac{C_a \cdot K_a}{K_a + [H^+]}$$

$$[H^+] = \frac{C_a \cdot K_a}{K_a + [H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

Universidad de Navarra

Cálculo del pH de un ácido (o base) débil. Casos particulares

**A) El ácido es extremadamente débil o está muy diluido: la concentración de protones que suministra es despreciable frente a los del disolvente.**

$$[H^+] = [A^-] + [OH^-]$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} \Rightarrow \text{pH} = 7$$

**B) La acidez suministrada por el agua es muy inferior a la proporcionada por el ácido**

$$[H^+] = [A^-] + [OH^-]$$

$$[H^+] = \frac{C_a \cdot K_a}{K_a + [H^+]}$$

Universidad de Navarra

Cálculo del pH de un ácido (o base) débil. Casos particulares

**B.1) Reacción muy desplazada**

$$C_a = [HA] + [A^-] \quad K_a \gg [H^+] \quad [H^+] = \frac{C_a \cdot K_a}{K_a} = C_a \Rightarrow \text{pH} = -\log C_a$$

**B.2) Reacción poco desplazada**

$$C_a = [HA] + [A^-] \quad K_a \ll [H^+] \quad [H^+] = \frac{C_a \cdot K_a}{[H^+]} \quad [H^+] = \sqrt{C_a \cdot K_a}$$

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

Ácidos débiles y no muy diluidos

**B.3) Ácido parcialmente disociado y [HA]=[A<sup>-</sup>]**  
No caben simplificaciones

$$[H^+] = \frac{C_a \cdot K_a}{K_a + [H^+]}$$

Universidad de Navarra

Grado de disociación

$$\alpha = \frac{[A^-]_{\text{eq}}}{[HA]_{\text{inicial}}} = \frac{\frac{C_a \cdot K_a}{K_a + [H^+]}}{C_a} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]}$$

Universidad de Navarra

Efecto de la dilución y de la constante. Gráfico de Flood

**a) Predominancia del H<sub>2</sub>O:**

$$[H^+] = 10^{-7}; \quad \text{pH} = 7$$

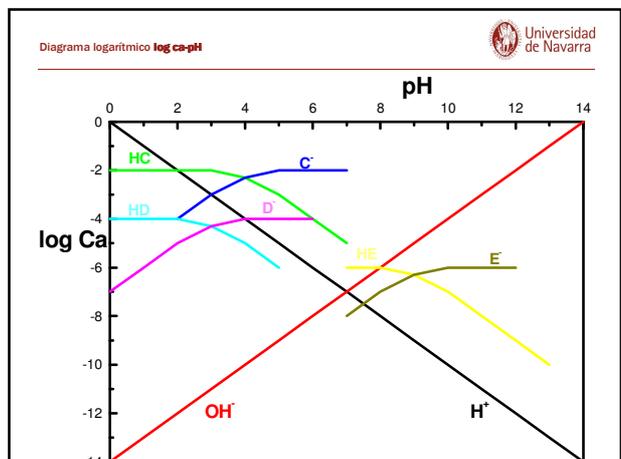
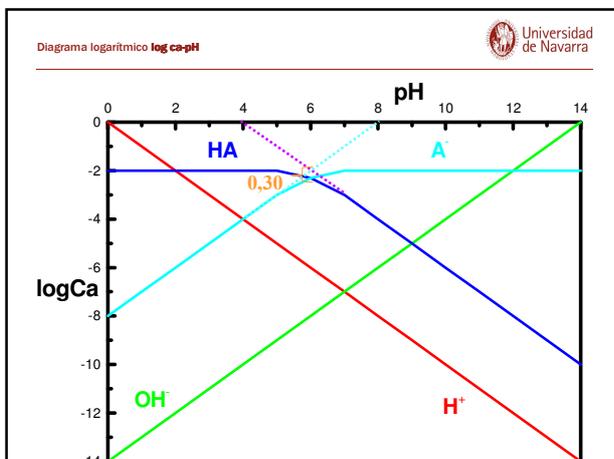
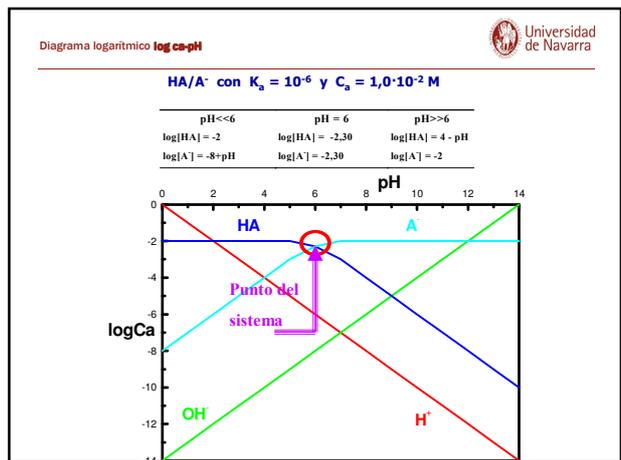
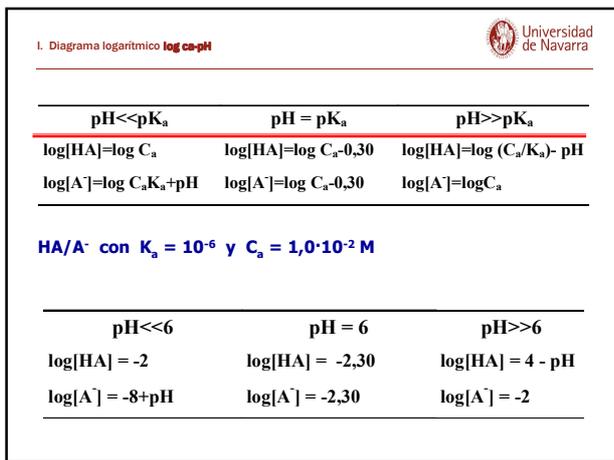
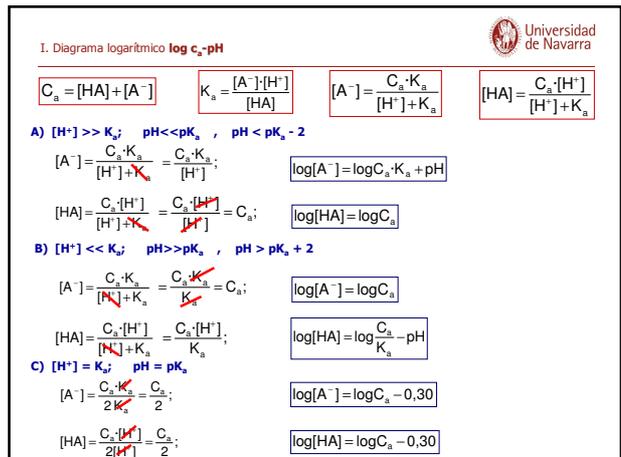
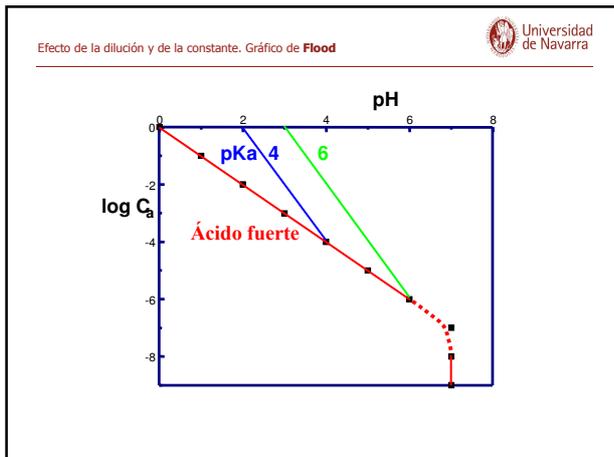
**b) Disociación total; H<sub>2</sub>O despreciable:**

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

**c) Disociación parcial; H<sub>2</sub>O despreciable:**

$$[H^+]^2 = K_a \cdot C_a; \quad \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log C_a$$

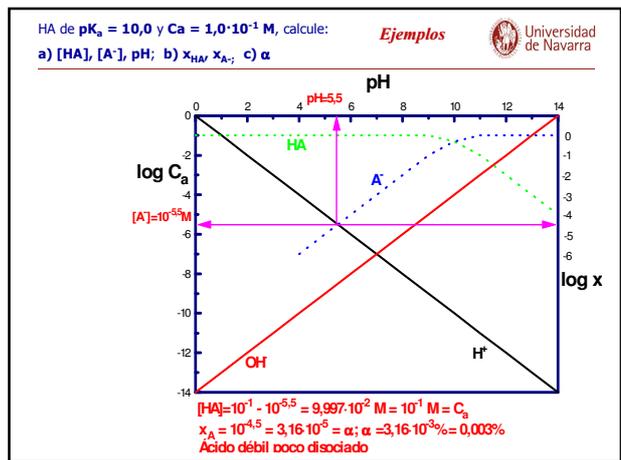
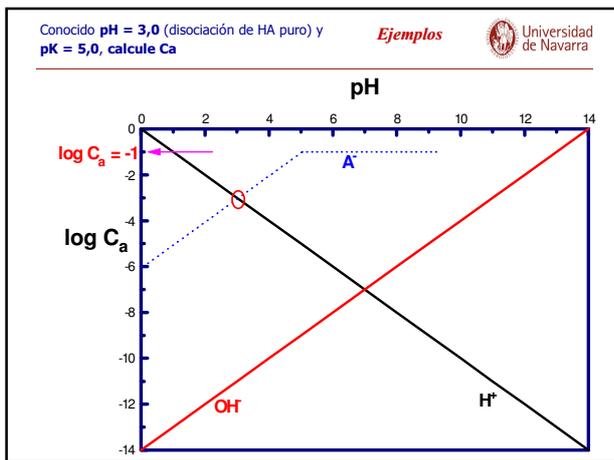
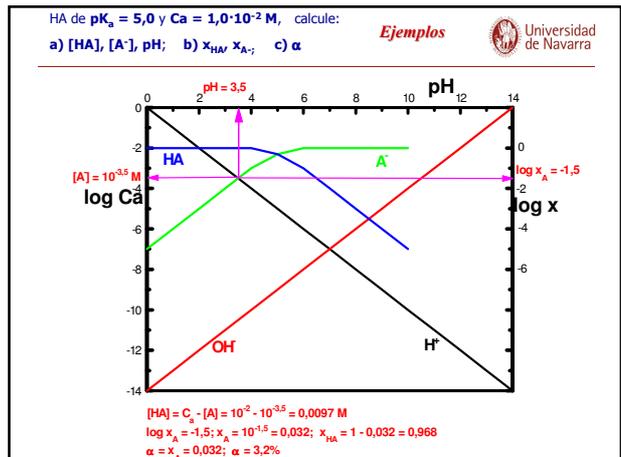
Universidad de Navarra



Grado de disociación y fracción molar. Universidad de Navarra

$$\alpha = \frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{inicial}} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]}$$

$$x_{HA} = \frac{n_{HA}}{n_{HA} + n_{A^-}} = \frac{[HA]_{eq}}{[HA]_{eq} + [A^-]_{eq}} = \frac{[HA]_{eq}}{C_a}$$

$$x_{A^-} = \frac{n_{A^-}}{n_{HA} + n_{A^-}} = \frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq} + [A^-]_{eq}} = \frac{[A^-]_{eq}}{C_a} = \alpha_{HA}$$


Hidrólisis de una sal de ácido débil y base fuerte Universidad de Navarra

1)  $K_h = \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]}$ ; 3) b.m.  $[sal] = [Ac^-] + [HAc] = [Na^+]$ ;  
 2)  $K_w = [H^+][OH^-]$ ; 4) b.c.  $[Na^+] + [H^+] = [Ac^-] + [OH^-]$

$[Na^+] = [sal]$ ; sustituyendo en 4):  
 $[sal] + [H^+] = [Ac^-] + [OH^-]$ ; pero también:  $[sal] = [Ac^-] + [HAc]$ , por tanto:  
 $[Ac^-] + [HAc] + [H^+] = [Ac^-] + [OH^-]$ , y simplificando:  
 $[HAc] + [H^+] = [OH^-]$  (\*)

Despejando  $[Ac^-]$  en 1) y sustituyendo en 3):  
 $[Ac^-] = \frac{[HAc][OH^-]}{K_h}$ ;  $[sal] = \frac{[HAc][OH^-]}{K_h} + [HAc] = [HAc] \left( 1 + \frac{[OH^-]}{K_h} \right)$

de donde:  
 $[HAc] = \frac{[sal] \cdot K_h}{K_h + [OH^-]}$ , y sustituyendo en (\*):  $[OH^-] = \frac{[sal] \cdot K_h}{K_h + [OH^-]} + \frac{K_w}{[OH^-]}$

Hidrólisis de una sal de ácido débil y base fuerte Universidad de Navarra

$[OH^-] = \frac{[sal] \cdot K_h}{K_h + [OH^-]} + \frac{K_w}{[OH^-]}$  Si despreciamos el  $H_2O$ , y la hidrólisis no es muy grande ( $K_h \ll [OH^-]$ ):  
 $[OH^-] = \frac{[sal] \cdot K_h}{[OH^-]}$ ;  $[OH^-] = \sqrt{[sal] \cdot K_h} = \sqrt{[sal] \cdot \frac{K_w}{K_a}}$

Hidrólisis de una sal de ácido fuerte y base débil

1)  $K_h = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}$ ; 2)  $K_w = [H^+][OH^-]$   
 3) b.m.  $[sal] = [NH_3] + [NH_4^+] = [Cl^-]$ ; 4) b.c.  $[NH_4^+] + [H^+] = [Cl^-] + [OH^-]$

$[H^+] = \frac{[sal] \cdot K_h}{K_h + [H^+]}$

Si despreciamos el  $H_2O$ , y la hidrólisis no es muy grande ( $K_h \ll [H^+]$ ):  
 $[H^+] = \frac{[sal] \cdot K_h}{[H^+]}$ ;  $[H^+] = \sqrt{[sal] \cdot K_h} = \sqrt{[sal] \cdot \frac{K_w}{K_b}}$





## Tema 2. Equilibrios de formación de complejos



- Reacciones de formación de complejos y tipos de complejos de interés analítico.
- Constantes sucesivas y globales de formación.
- Reacciones parásitas.
- Constantes condicionales.
- Reacciones de desplazamiento y enmascaramiento.



**Complejo:** átomo o ión central (ácido), normalmente metálico, rodeado por un grupo de iones o moléculas (ligandos, básicos) unidos a él por enlaces coordinados.

**Enlace covalente coordinado (semipolar o dativo):** compartición de un par electrónico que procede, íntegramente, de un sólo átomo de los que se enlazan.

**Número de coordinación:** nº de enlaces (pares electrónicos) que pueden incidir sobre el ión central.

Las propiedades de los iones metálicos quedan atenuadas, apareciendo las características típicas de la nueva especie: **el complejo**.

### Complejos de utilidad analítica



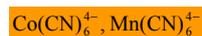
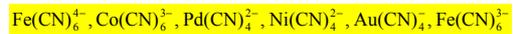
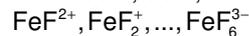
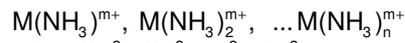
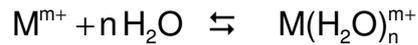
Atendiendo a la **naturaleza del ligando**, los complejos se pueden clasificar en:

- **Monodentados**
- **Polidentados**

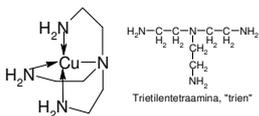
**Ligandos monodentados:** son aquellos que participan en la formación de compuestos de coordinación con un enlace por molécula de ligando:  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $F^-$ ,  $CN^-$  (un sólo átomo donador).

**Ligandos polidentados:** son los que participan en la formación de compuestos de coordinación con 2 ó más enlaces con el ión metálico por molécula de ligando. Pueden ser bidentados, tridentados, tetradentados, etc.

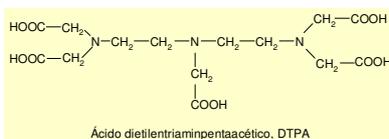
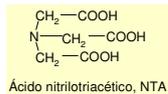
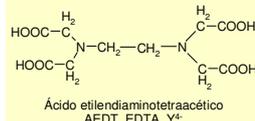
### Complejos con ligandos monodentados



### Complejos con ligandos polidentados: **Quelatos**



Trietilentetraamina, "trien"



### Labilidad de los complejos



Independientemente de la estabilidad de los complejos, que viene dada por su correspondiente constante, un complejo se dice **LÁBIL** si intercambia los ligandos **rápidamente**; se dice **INERTE** si intercambia los ligandos con **lentitud**.

#### Constantes sucesivas de formación



y, en general:



En muchos casos:  $K_{ML} > K_{ML_2} > K_{ML_n}$


 Universidad de Navarra

Constantes globales de formación

$$M + 2L \rightleftharpoons ML_2 \quad \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$

$$K_{ML_1} \cdot K_{ML_2} = \frac{[ML]}{[M][L]} \cdot \frac{[ML_2]}{[ML][L]} = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} = \beta_2$$

$$\beta_n = K_{ML} \cdot K_{ML_2} \cdot \dots \cdot K_{ML_n}$$

Especies en disolución

$$C_M^{Total} = [M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + \dots + [ML_n]$$

$$C_L^{Total} = [L] + [ML] + 2[ML_2] + 3[ML_3] + \dots + n[ML_n]$$

$$f_i = \frac{[i]}{C_M^{Total}}$$


 Universidad de Navarra

Especies en disolución

$$f_M = \frac{[M]}{[M] + [ML] + \dots + [ML_n]} = \frac{[M]}{[M] + \beta_1[M][L] + \dots + \beta_n[M][L]^n} = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \dots + \beta_n[L]^n}$$

$$f_{ML} = \frac{[ML]}{[M] + [ML] + \dots + [ML_n]} = \frac{\beta_1[M][L]}{[M] + \beta_1[M][L] + \dots + \beta_n[M][L]^n} = \frac{\beta_1[L]}{1 + \beta_1[L] + \dots + \beta_n[L]^n}$$

$$f_{ML_n} = \frac{[ML_n]}{[M] + [ML] + \dots + [ML_n]} = \frac{\beta_n[M][L]^n}{[M] + \beta_1[M][L] + \dots + \beta_n[M][L]^n} = \frac{\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \dots + \beta_n[L]^n}$$

$$f = f_M + f_{ML} + f_{ML_2} + \dots + f_{ML_n} = \varphi(L)$$


 Universidad de Navarra

Efecto de la concentración de L

$C_{Zn}^T = 10^{-3} M$ ;  $[NH_3]_{eq} = 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4} M$ ; ¿ $f_x$ ?

$$Zn^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)^{2+}; K_1 = 10^{2.2}$$

$$Zn(NH_3)^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_2^{2+}; K_2 = 10^{2.3}$$

$$Zn(NH_3)_2^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_3^{2+}; K_3 = 10^{2.4}$$

$$Zn(NH_3)_3^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{2+}; K_4 = 10^{2.0}$$

$$\beta_1 = K_1 = 10^{2.2}; \beta_2 = K_1 \cdot K_2 = 10^{4.5};$$

$$\beta_3 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 10^{6.9}; \beta_4 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 10^{8.9}$$


 Universidad de Navarra

Efecto de la concentración de L

Para  $[NH_3] = 10^{-1} M$ :

$$f_{Zn} = \frac{1}{1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2 + \beta_3[NH_3]^3 + \beta_4[NH_3]^4} = \frac{1}{D} = 0,001 \cdot 10^{-2} M$$

$$f_{Zn(NH_3)_2^{2+}} = \frac{\beta_1[NH_3]}{D} = 0,018 \cdot 10^{-2}$$

$$f_{Zn(NH_3)_3^{2+}} = \frac{\beta_2[NH_3]^2}{D} = 0,36 \cdot 10^{-2}$$

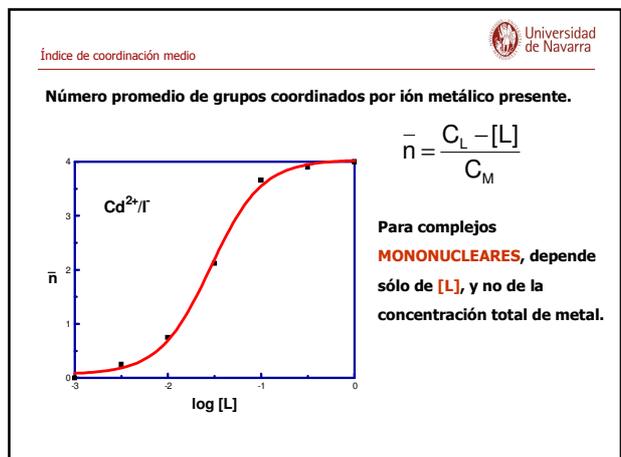
$$f_{Zn(NH_3)_4^{2+}} = \frac{\beta_3[NH_3]^3}{D} = 9,01 \cdot 10^{-2}$$

$$f_{Zn(NH_3)_2^{2+}} = \frac{\beta_4[NH_3]^4}{D} = 90,1 \cdot 10^{-2}$$

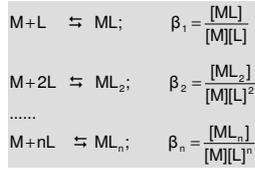

 Universidad de Navarra

Efecto de la concentración de L

	Zn	ZnL	ZnL <sub>2</sub>	ZnL <sub>3</sub>	ZnL <sub>4</sub>
$[NH_3]$	$f_0$	$f_1$	$f_2$	$f_3$	$f_4$
$10^{-1}$	0,001	0,018	0,36	9,01	90,1
$10^{-2}$	4,6	7,3	14,6	36,7	36,7
$10^{-3}$	83,3	13,2	2,6	0,6	0,06
$10^{-4}$	98,03	1,55	0,031	0,00079	0,0000079



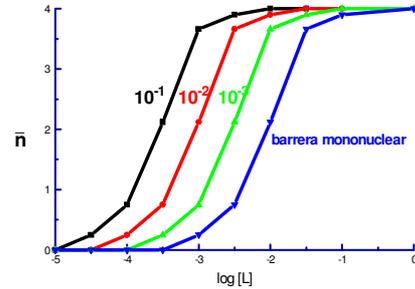
Índice de coordinación medio: efecto de [L]



$$\bar{n} = \frac{[ML] + 2[ML_2] + \dots + n[ML_n]}{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]} = \frac{\beta_1[M][L] + 2\beta_2[M][L]^2 + \dots + n\beta_n[M][L]^n}{[M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \dots + \beta_n[M][L]^n}$$

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + \dots + n\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n}$$

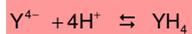
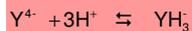
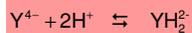
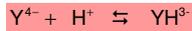
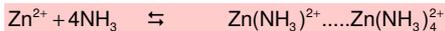
Complejos polinucleares



Constantes condicionales



Reacciones secundarias, laterales o parásitas:



Constantes condicionales



$$K_{ML} = \frac{[ML]}{[M][L]}; \quad K'_{ML} = K_{ML} = \frac{[ML]}{[M']_L}$$

[M']: suma de las concentraciones de todas las especies formadas en las que M no se ha combinado con L.

$$[Zn] = [Zn^{2+}] + [Zn(NH_3)^{2+}] + \dots + [Zn(OH)^+]$$

[L']: suma de las concentraciones del ligando en todas sus formas excepto aquellas en las que se ha combinado con M.

$$K'; \quad K_{ML}; \quad K_{ML'}$$

Coefficientes de Schwarzenbach

$$\alpha_M = \frac{[M']}{[M]}; \quad \alpha_L = \frac{[L']}{[L]}$$

$$\alpha \geq 1$$

$\alpha = 1$ : ausencia de reacciones secundarias



$$K'_{ML} = \frac{[ML]}{[M']_L[L']} = \frac{[ML]}{\alpha_M[M]\alpha_L[L]} = \frac{K_{ML}}{\alpha_M\alpha_L}$$



$$K'_{M_mL_n} = \frac{K_{M_mL_n}}{\alpha_M^m \alpha_L^n}$$

Coefficientes de Schwarzenbach

En presencia de un ligando interferente A que compite con L:

$$\alpha_{M(A)} = \frac{[M']}{[M]} = \frac{[M] + [MA] + [MA_2] + \dots + [MA_n]}{[M]} = \frac{[M] + \beta_1[M][A] + \beta_2[M][A]^2 + \dots + \beta_n[M][A]^n}{[M]} = 1 + \beta_1[A] + \beta_2[A]^2 + \dots + \beta_n[A]^n$$

En presencia de un catión interferente B que compite con M:

$$\alpha_{L(B)} = \frac{[L']}{[L]} = \frac{[L] + [BL] + [B_2L] + \dots + [B_nL]}{[L]} = 1 + \beta_1[B] + \beta_2[B]^2 + \dots + \beta_n[B]^n$$

Equilibrios concurrentes 

**A) Fuerza iónica**

$$K_{ML}^{\circ} = \frac{[ML]}{[M][L]} \cdot \frac{\gamma_{ML}}{\gamma_M \gamma_L} = K_{ML} \cdot \frac{\gamma_{ML}}{\gamma_M \gamma_L}$$

$$K_{ML} = K_{ML}^{\circ} \cdot \frac{\gamma_M \gamma_L}{\gamma_{ML}} = K_{ML}^{\circ} \cdot \gamma_{\pm}^2$$

Un aumento de  $\mu$ , implica una disminución de  $\gamma_{\pm}^2$  y, por tanto,  $K_{ML}$  también decrece.

Equilibrios concurrentes 

**B) Efecto del pH**

$$L + H^+ \rightleftharpoons HL^+$$

$$K_f = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$K_a = \frac{[H^+][L]}{[HL^+]}$$

La reacción de disociación del complejo es:  $ML + H^+ \rightleftharpoons M + HL^+$

Suponiendo que  $C_M = C_L$ :  $C_M = [M] + [ML]$   
 $C_L = [L] + [ML] + [HL^+]$

En el equilibrio:  $[M] + [ML] = [L] + [ML] + [HL^+]$   
 $[M] = [L] + [HL^+]$   
 $[M] = [L] + \frac{[L][H^+]}{K_a} = [L] \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right) = \frac{[ML]}{K_f [M]} \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right)$

Si asumimos que el complejo es bastante perfecto, podemos considerar que  $[ML] \approx C_M$ :

$$[M]^2 = \frac{C_M}{K_f} \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right) \Rightarrow [M] = \sqrt{\frac{C_M}{K_f} \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right)}$$

Equilibrios concurrentes 

En general, para un complejo  $ML_n$ :

$$[M^{n+}] = n \sqrt[n]{\frac{C_M}{K_f \cdot n^n} \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right)^n}$$

Y para un complejo  $M_nL_n$ :

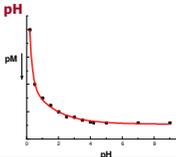
$$[M^{n+}] = n \sqrt[n]{\frac{C_M}{K_f \cdot n^n} \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right)^n}$$

**Simplificaciones relevantes**

**A) Si  $pH > pK_a + 1$ ,  $[H^+]/K_a < 0,1$ :**  $[M] = \sqrt{\frac{C_M}{K_f}}$   
**La disociación del complejo resulta independiente del pH**

**B) Si  $pH < pK_a - 1$ ,  $[H^+]/K_a > 10$ :**  $[M] = \sqrt{\frac{C_M [H^+]}{K_f K_a}}$

Ej.:  $Fe^{3+} + L \rightleftharpoons FeL^{3+}$   $K_f = 10^{5,5}$   
 $L + H^+ \rightleftharpoons HL^+$   $K_a = 10^{-3,2}$



Equilibrios concurrentes 

**C) Dilución**

$$ML \rightleftharpoons M + L \quad K_d = \frac{C_0 \alpha^2}{1 - \alpha}; \quad \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{K_d}{C_0}$$

Co(1 -  $\alpha$ )      Co $\alpha$       Co $\alpha$

**Si se diluye lo suficiente, puede destruirse el complejo en su totalidad.**

$K_d/C_0$	$\alpha$ (%)
$\leq 10^0$	$\leq 0,1$ (Complejo estable)
$10^1$	1
$10^2$	10
0,5	50
10	91
$10^2$	99
$\geq 10^3$	$\geq 99,9$ (Complejo destruido)

Ejemplo: Estudio de la variación de la disociación de los complejos del  $Hg^{2+}$  con  $SCN^-$  

$$Hg(SCN)_3^{2-} \rightleftharpoons Hg(SCN)_3 + SCN^-; \quad K_{d1} = \frac{C_0 \alpha_1^2}{1 - \alpha_1} = 10^{-0,6}$$

$$Hg(SCN)_3 \rightleftharpoons Hg(SCN)_2 + SCN^-; \quad K_{d2} = \frac{C_0 \alpha_2^2}{1 - \alpha_2} = 10^{-1,7}$$

$$Hg(SCN)_2 \rightleftharpoons Hg(SCN) + SCN^-; \quad K_{d3} = \frac{C_0 \alpha_3^2}{1 - \alpha_3} = 10^{-9}$$

$$Hg(SCN) \rightleftharpoons Hg^{2+} + SCN^-; \quad K_{d4} = \frac{C_0 \alpha_4^2}{1 - \alpha_4} = 10^{-10}$$

$C_0$ (M)	$K_d/C_0$	$\alpha_i$	$K_d/C_0$	$\alpha_i$	$K_d/C_0$	$\alpha_i$	$K_d/C_0$	$\alpha_i$
$10^{-1}$	$10^{0,4}$	76,6	$10^{-0,7}$	35	$10^{-8}$	0	$10^{-9}$	0
$10^{-3}$	$10^{2,4}$	99,6	$10^{1,3}$	95	$10^{-6}$	0	$10^{-7}$	0
$10^{-5}$	$10^{4,4}$	100	$10^{3,3}$	99,9	$10^{-4}$	0,9	$10^{-5}$	0,3

La dilución fuerza la desaparición sucesiva de  $Hg(SCN)_4^{2-}$  y  $Hg(SCN)_3$ ; el  $Hg(SCN)^+$ , mucho más estable, resiste más a la dilución.

Reacciones de desplazamiento 

**Donador**  $\rightleftharpoons$  **Aceptor + P**  
 Complejo      Cation      Ligando

$$Fe(SCN)^{2+} + Hg^{2+} \rightleftharpoons Hg(SCN)^+ + Fe^{3+}$$

$D_1$        $A_2$        $D_2$        $A_1$

$$K_{d,Fe(SCN)^{2+}} = \frac{[SCN^-][Fe^{3+}]}{[Fe(SCN)^{2+}]}; \quad K_{d,Hg(SCN)^+} = \frac{[SCN^-][Hg^{2+}]}{[Hg(SCN)^+]}$$

$$K = \frac{[Hg(SCN)^+][Fe^{3+}]}{[Fe(SCN)^{2+}][Hg^{2+}]} = \frac{K_{d,Fe(SCN)^{2+}}}{K_{d,Hg(SCN)^+}} = \frac{K_{d1}}{K_{d2}}$$

$$K = \frac{10^{-2,1}}{10^{-10}} = 10^{7,9}$$

Reacciones de desplazamiento: predicción de las reacciones

Universidad de Navarra

	DONADOR	ACEPTOR	pK <sub>d</sub>
DONADORES FUERTES	LiY <sup>3-</sup>	Li <sup>+</sup>	2,8
	AgY <sup>3-</sup>	Ag <sup>+</sup>	7,3
	BaY <sup>2-</sup>	Ba <sup>2+</sup>	7,8
Estabilidad	SrY <sup>2-</sup>	Sr <sup>2+</sup>	8,6
	MgY <sup>2-</sup>	Mg <sup>2+</sup>	8,7
	CaY <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	10,7
	CdY <sup>2-</sup>	Cd <sup>2+</sup>	16,5
	PbY <sup>2-</sup>	Pb <sup>2+</sup>	18,0
ACEPTORES FUERTES	CuY <sup>2-</sup>	Cu <sup>2+</sup>	18,8
	FeY <sup>-</sup>	Fe <sup>3+</sup>	25,1

K<sub>d</sub> ↑  
K<sub>f</sub> ↓

Reacciones de desplazamiento: predicción de las reacciones

Universidad de Navarra

$$MY \rightleftharpoons M + Y^{4-}$$

$$K_d = \frac{[M][Y^{4-}]}{[MY]}; \quad pY^{4-} = pK_d + \log \frac{[M]}{[MY]}$$

$K = \frac{K_{d1}}{K_{d2}} \Rightarrow pK = pK_{d1} - pK_{d2}$

$$CaY^{2-} + Fe^{3+} \rightleftharpoons Ca^{2+} + FeY^{-}; \quad K = \frac{[Ca^{2+}][FeY^{-}]}{[Fe^{3+}][CaY^{2-}]} = \frac{K_{dCaY^{2-}}}{K_{dFeY^{-}}}$$

$$K = \frac{10^{-10,7}}{10^{-25,1}} = 10^{14,4}; \quad pK = pK_{dCaY^{2-}} - pK_{dFeY^{-}} = -14,4$$

Cálculo de [L]

Universidad de Navarra

**En un equilibrio único:  $ML \rightleftharpoons M + L$**

$$K_d = \frac{[M][L]}{[ML]} = \left\{ \text{si el complejo es perfecto: } [ML] \equiv C_a \right\} = \frac{[L]^2}{C_a}$$

$$L = \sqrt{K_d \cdot C_a}$$

**En una reguladora de Y<sup>4-</sup>:  $CaY^{2-}/Ca^{2+}$**

$$pL = pK_d + \log \frac{[M]}{[ML]}$$

**En reacciones de desplazamiento:**

$$Fe(SCN)^{2+} + Hg^{2+} \rightleftharpoons Hg(SCN)^+ + Fe^{3+}$$

<sub>D<sub>1</sub></sub>      <sub>A<sub>2</sub></sub>                      <sub>D<sub>2</sub></sub>      <sub>A<sub>1</sub></sub>

$$pL = pSCN^- = \frac{1}{2} pK_{d1} + \frac{1}{2} pK_{d2}$$

- Aplicaciones analíticas
- Universidad de Navarra
- a) Complejos característicos aptos para reacciones analíticas**
- **Identificaciones**
    - Con ligandos monodentados
    - Con ligandos polidentados
  - **Determinaciones**
    - Con ligandos monodentados
    - Con ligandos polidentados
  - **Separaciones**
  - **Complexonas**
- b) Reacciones de enmascaramiento y desenmascaramiento**
- c) Variación de la capacidad reactiva de algunos iones**
- **Modificación de la fuerza de los ácidos débiles**
  - **Modificación de los potenciales red-ox de los sistemas**

Aplicaciones analíticas: identificaciones

Universidad de Navarra

**A) Con ligandos monodentados:**

**Fe(SCN)<sup>2+</sup> Rojo intenso; Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> Azul intenso**

**B) Con ligandos polidentados:**

$H_3C-C(=NOH)-C(=NOH)-H_3C$   
 Dimetilgloxima

Aplicaciones analíticas: determinaciones

Universidad de Navarra

- **Con ligandos monodentados:**  
Ag(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> : Cianometría
- **Con ligandos polidentados:**  
Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> con AEDT : Quelatometría

Aplicaciones analíticas: separaciones

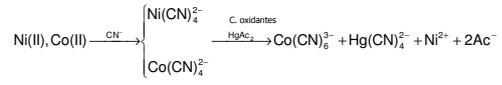
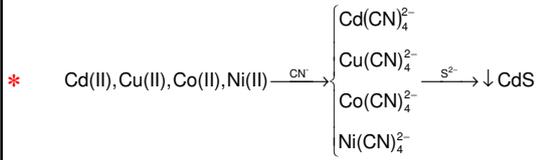
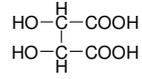
\*  $\downarrow BiI_3 \xrightarrow{\text{exceso}} BiI_4^- \xrightarrow{\text{alcaloide } HB^+} BiI_4^- BH^+$   
 negro                      amarillo                      rojo-naranja

$Fe^{3+} + 6F^- \rightleftharpoons FeF_6^{3-}$

\*  $Ag^+, Hg_2^{2+} \xrightarrow{NH_3} Ag(NH_3)_2^+$

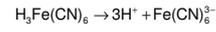
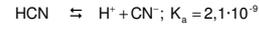
\* **Ni(II)-DMG: rojo rosado**

**Fe(II)-DMG: rojo: interfiere. Se enmascara con ácido tartárico**



Aplicaciones analíticas: variación de la reactividad

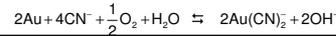
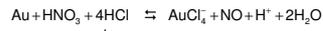
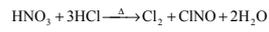
\* **Modificación de la fuerza de los ácidos:**



\* **Modificación de potenciales red-ox**  $E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$

**Disolución de metales nobles**

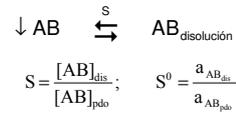
$$E = E^0 + \frac{0,059}{3} \log \frac{[\text{Au}^{3+}]}{[\text{Au}]} = +1,4 \text{ V}$$



**Tema 3. Equilibrios heterogéneos: precipitación**

- Solubilidad y producto de solubilidad.
- Precipitación fraccionada.
- Influencia de las reacciones ácido-base y de formación de complejos sobre la precipitación.
- Solubilización de precipitados.
- Precipitaciones inducidas.

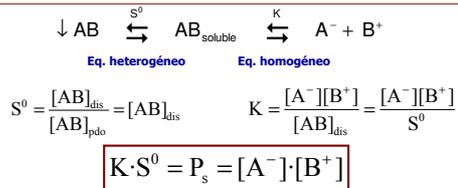
Solubilidad



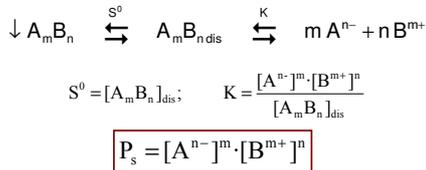
- A) El equilibrio es independiente de la cantidad de sólido presente en contacto con la disolución.**  
**B)  $[AB]_{\text{dis}}$  es constante:  $[AB]_{\text{dis}} = S^0$**

- 1.  $[AB]_{\text{dis}} < S^0$ :** tenderá a **disolverse** más  $AB_{\text{pdo}}$ .  
La disolución **no** estaba **saturada**.
- 2.  $[AB]_{\text{dis}} > S^0$ :** tenderá a **precipitar** parte de  $AB_{\text{dis}}$ .  
La disolución estaba **sobresaturada**.
- 3.  $[AB]_{\text{dis}} = S^0$ :** situación de equilibrio.  
La disolución está **saturada**.  **$[AB]_{\text{dis}} = \text{SOLUBILIDAD}$**

Solubilidad y Producto de solubilidad



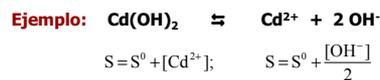
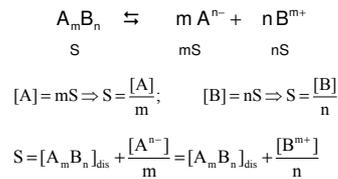
Para una estequiometría general



Solubilidad aparente

**Solubilidad aparente es la suma de la parte de sustancia que está disuelta ( e indisiociada) más la que está en forma iónica.**

$$S = [AB]_{\text{dis}} + [A^-] = [AB]_{\text{dis}} + [B^+]$$



Solubilidad aparente

$$S = [A_m B_n]_{\text{dis}} + \frac{[A^{n-}]}{m} = [A_m B_n]_{\text{dis}} + \frac{[B^{m+}]}{n}$$

- A) Para un electrolito indisiociado:  $S = S^0$**   
**B) Electrolito fuerte:  $K > S^0$**

$$S = [A_m B_n]_{\text{ionizado}} = \frac{[A^{n-}]}{m} = \frac{[B^{m+}]}{n}$$

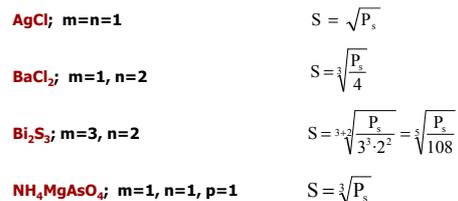
$$[A^{n-}] = m \cdot S; \quad [B^{m+}] = n \cdot S$$

Relación entre  $P_s$  y  $S$  en agua pura

$$A_m B_n; \quad P_s = [A^{n-}]^m \cdot [B^{m+}]^n$$

$$P_s = (m \cdot S)^m \cdot (n \cdot S)^n = m^m \cdot n^n \cdot S^{(m+n)}; \quad S = \sqrt[m+n]{\frac{P_s}{m^m \cdot n^n}}$$

Ejemplos:



The molar solubility depends on the stoichiometry of the salt.  
A 1:1 salt is less soluble than a nonsymmetric salt with the same  $K_{sp}$ .

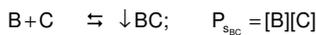
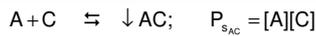
Table 10.3

Solubility Product Constants of Selected Slightly Soluble Salts

Salt	$K_{sp}$	Solubility, s (mol/L)
PbSO <sub>4</sub>	$1.6 \times 10^{-8}$	$1.3 \times 10^{-4}$
AgCl	$1.0 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-5}$
AgBr	$4 \times 10^{-13}$	$6 \times 10^{-7}$
AgI	$1 \times 10^{-16}$	$1 \times 10^{-8}$
Al(OH) <sub>3</sub>	$2 \times 10^{-32}$	$5 \times 10^{-9}$
Fe(OH) <sub>3</sub>	$4 \times 10^{-38}$	$2 \times 10^{-10}$
Ag <sub>2</sub> S	$2 \times 10^{-49}$	$4 \times 10^{-17}$
HgS	$4 \times 10^{-53}$	$6 \times 10^{-27}$

©Gary Christian, Analytical Chemistry, 6th Ed. (Wiley)

- 1) Para que una disolución iónica precipite es necesario que el producto de las concentraciones de los iones formados en su disociación iónica elevados a sus respectivos coeficientes sea mayor que el producto de solubilidad:  $P_i > P_s$
- 2) Una sustancia poco soluble se disolverá siempre que dicho producto sea inferior al  $P_s$ :  $P_i < P_s$
- 3) Si ese producto es igual al  $P_s$  tendremos una disolución saturada de esa sustancia:  $P_i = P_s$



Al añadir **C** sobre una disolución que contiene **A** y **B**, precipitará antes aquél que necesite menor **[C]** para que el producto iónico supere el  $P_s$ .

$$[C]_{AC} = \frac{P_{sAC}}{[A]}; \quad [C]_{BC} = \frac{P_{sBC}}{[B]}$$

$$\text{Si } [C] < [C'] : \frac{P_{sAC}}{[A]} < \frac{P_{sBC}}{[B]} \Rightarrow \frac{P_{sAC}}{P_{sBC}} < \frac{[A]}{[B]}$$

$$\text{Si } [C] = [C'] : \frac{P_{sAC}}{[A]} = \frac{P_{sBC}}{[B]} \Rightarrow \frac{P_{sAC}}{P_{sBC}} = \frac{[A]}{[B]}$$

Si a una disolución 0,1 M en Cl<sup>-</sup> y en CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> le añadimos Ag<sup>+</sup>, ¿habrá precipitación fraccionada?  $P_{sAgCl} = 10^{-10}$ ;  $P_{sAg_2CrO_4} = 10^{-11,4}$

**Convenio:** Una especie está totalmente precipitada cuando su concentración en disolución es el 0,1% de la inicial, es decir:

$$[A]_{\text{final}} = [A]_{\text{inicial}} \cdot 10^{-3}$$

El reactivo precipitante necesario para comenzar las precipitaciones respectivas es:

$$[Ag^+]_{AgCl} = \frac{P_{sAgCl}}{[Cl^-]} = \frac{10^{-10}}{10^{-1}} = 10^{-9} \text{ M} \quad [Ag^+]_{Ag_2CrO_4} = \sqrt{\frac{P_{sAg_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{10^{-11,4}}{10^{-1}}} = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

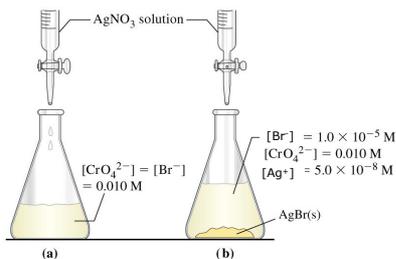
$$[Ag^+]_{AgCl(\text{final})} = \frac{10^{-10}}{[10^{-4}]} = 10^{-6} \text{ M} \quad \text{Cuando } [Ag^+] \text{ añadida llegue a } 10^{-6} \text{ M, habrá desaparecido cuantitativamente el Cl}^- \text{ de la disolución y todo el CrO}_4^{2-} \text{ permanecerá disuelto, pues precisa de una } [Ag^+] = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ M para empezar a precipitar.}$$

Por tanto el Cl<sup>-</sup> precipita antes y, además, su precipitación habrá terminado cuando aún no haya comenzado a precipitar nada de CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ⇒ **Precipitación fraccionada.**

$$[Ag^+]_{Ag_2CrO_4} = \sqrt{\frac{10^{-11,4}}{10^{-2}}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[Ag^+]_{AgBr} = \frac{10^{-12,3}}{10^{-2}} = 5,0 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

$$[Ag^+]_{AgBr} = \frac{10^{-12,3}}{10^{-2} \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$



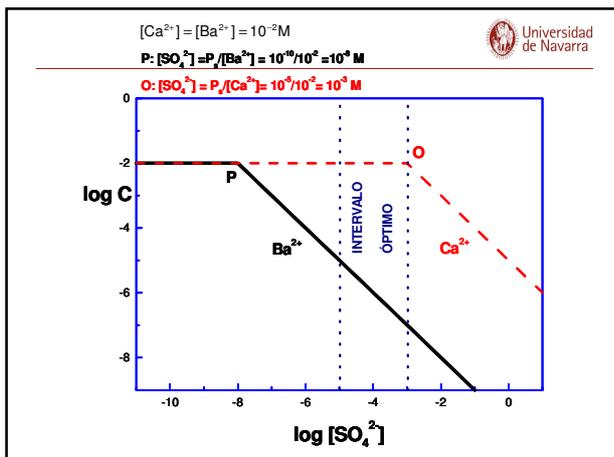
Si a una disolución 10<sup>-3</sup> M en Cl<sup>-</sup> y en CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> le añadimos Ag<sup>+</sup>, ¿habrá precipitación fraccionada?  $P_{sAgCl} = 10^{-10}$ ;  $P_{sAg_2CrO_4} = 10^{-11,4}$

$$[Ag^+]_{AgCl} = \frac{P_{sAgCl}}{[Cl^-]} = \frac{10^{-10}}{10^{-3}} = 10^{-7} \text{ M}$$

$$[Ag^+]_{Ag_2CrO_4} = \sqrt{\frac{P_{sAg_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{10^{-11,4}}{10^{-3}}} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[Ag^+]_{AgCl(\text{final})} = \frac{10^{-10}}{[10^{-6}]} = 10^{-4} \text{ M}$$

En esta situación **no se logra la precipitación fraccionada** del Cl<sup>-</sup>, pues antes de rebajar su concentración al 0,1% de su valor inicial ha comenzado a precipitar el cromato.



Universidad de Navarra

Precipitación simultánea

Cuando varios iones comienzan a precipitar simultáneamente con un ión común, puede determinarse la **proporción** en que dichos iones se encuentran en disolución.

$$mA + nB \rightarrow \downarrow A_m B_n; \quad P_{S1}$$

$$xA + yC \rightarrow \downarrow A_x C_y; \quad P_{S2}$$

$$P_{S1} = [A]^m [B]^n \Rightarrow [A] = \left( \frac{P_{S1}}{[B]^n} \right)^{\frac{1}{m}}$$

$$P_{S2} = [A]^x [C]^y \Rightarrow [A] = \left( \frac{P_{S2}}{[C]^y} \right)^{\frac{1}{x}}$$

$$\left. \begin{aligned} [B]^n &= \left( \frac{P_{S1}}{[A]^m} \right)^{\frac{1}{m}} \\ [C]^y &= \left( \frac{P_{S2}}{[A]^x} \right)^{\frac{1}{x}} \end{aligned} \right\} \frac{[B]^n}{[C]^y} = \frac{(P_{S1})^{\frac{1}{m}}}{(P_{S2})^{\frac{1}{x}}}$$

Universidad de Navarra

Solubilidad de los precipitados

**1) Temperatura**

La disolución de una sustancia suele ser un proceso endotérmico.

Ejemplo:  $P_s$  AgCl

10°C:	$3,7 \cdot 10^{-11}$
20°C:	$1,6 \cdot 10^{-10}$
50°C:	$1,3 \cdot 10^{-9}$

Aplicación: solubilización de halogenuros:  $PbCl_2$

**2) Naturaleza del disolvente**

Una disminución de la constante dieléctrica suele provocar una solubilidad menor.

% EtOH	$\epsilon$	S (g L <sup>-1</sup> )
0	80	2,084
3,9	78	1,314
10,0	73	0,970
13,6	71	0,436

Universidad de Navarra

Solubilidad de los precipitados

**3) Factores cristaloquímicos o morfológicos**

**Tamaño de partícula:** a menor tamaño de partícula mayor solubilidad.

**Grado de hidratación:** la solubilidad es mayor en los compuestos hidratados.

**Envejecimiento:** la solubilidad disminuye con el tiempo.

Universidad de Navarra

Solubilidad de los precipitados

**4) Presencia de electrolitos**

**Electrolito inerte:** la solubilidad aumenta con la concentración y la carga del electrolito inerte.

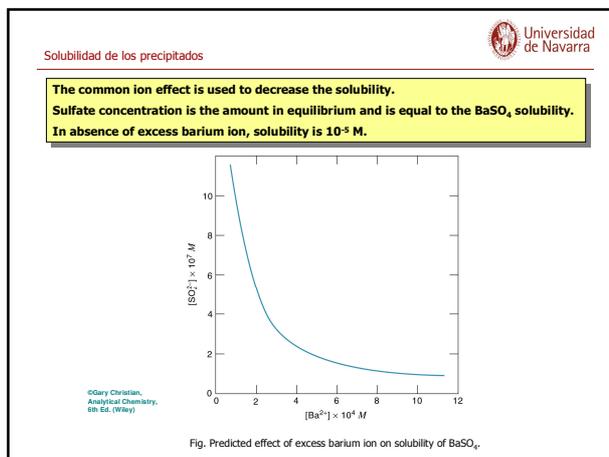
**Electrolito no inerte** (efecto del ión común):

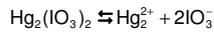
$$P_s = [A^{n-}]^m [B^{m+}]^n; \quad [A^{n-}] = \sqrt[n]{\frac{P_s}{[B^{m+}]^n}}; \quad [B^{m+}] = \sqrt[m]{\frac{P_s}{[A^{n-}]^m}}$$

Si añadimos un ligero exceso de  $A^{n-}$ :

$$S = \frac{[B^{m+}]}{n} = \frac{\sqrt[n]{P_s} \cdot 1}{n \sqrt[n]{[A^{n-}]^m}}$$

Si añadimos un ligero exceso de  $B^{m+}$ :

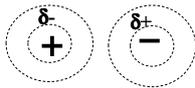
$$S = \frac{[A^{n-}]}{m} = \frac{\sqrt[m]{P_s} \cdot 1}{m \sqrt[m]{[B^{m+}]^n}}$$




$$P_s = 1,3 \cdot 10^{-18} = [\text{Hg}_2^{2+}] \cdot [\text{IO}_3^-]^2 = (x)(2x)^2$$

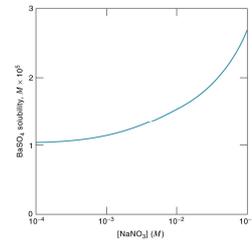
$$x = [\text{Hg}_2^{2+}] = 6,9 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

La adición de  $\text{KNO}_3$  0,05 M sobre una disolución saturada de  $\text{Hg}_2(\text{IO}_3)_2$ , provoca la disolución de más sal hasta alcanzar un valor de  $[\text{Hg}_2^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-6}$  M.



$$P_s = P_s^0 / \gamma_{\text{Ag}^+} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$$

Solubility increases with increasing ionic strength as activity coefficients decrease.



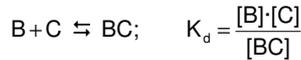
Predicted effect of increased ionic strength on solubility of  $\text{BaSO}_4$ . Solubility at zero ionic strength is  $1,0 \times 10^{-5}$  M.

### 5) Otras reacciones simultáneas



$$P_s = [\text{A}^-][\text{B}^+]; \quad S = [\text{A}^-] = \frac{P_s}{[\text{B}^+]}$$

Si, **simultáneamente**, tiene lugar la reacción:



Se disolverá más AB, para que siga cumpliéndose el  $P_s$ .



$$S' = [\text{A}] = [\text{B}] + [\text{BC}]$$

$$S' = [\text{B}] + \frac{[\text{B}][\text{C}]}{K_d} = [\text{B}] \left( 1 + \frac{[\text{C}]}{K_d} \right) = [\text{B}] (1 + [\text{C}] \cdot K_f)$$

- a)  $S'$  aumenta con la  $[\text{C}]$   
 b)  $S'$  aumenta al disminuir  $K_d$  o al aumentar  $K_f$ , es decir, cuanto mayor sea la tendencia a producirse la reacción secundaria.

$$P_s = [\text{A}][\text{B}] = S' \cdot \frac{S'}{1 + [\text{C}] \cdot K_f}; \quad S' = \sqrt{P_s (1 + [\text{C}] \cdot K_f)}$$

$$(1 + [\text{C}] \cdot K_f) = \alpha_f \text{ Coeficiente de la reacción parásita}$$

Luego:  $S = \sqrt{P_s \cdot \alpha_B} = \sqrt{P_s}$  (por definición,  $P_s' = [\text{A}][\text{B}']$ )

Si tanto A como B experimentan reacción secundaria:  $S' = \sqrt{P_s'} = \sqrt{P_s \cdot \alpha_A \cdot \alpha_B}$

Para un compuesto  $\text{A}_m\text{B}_n$ ,

$$S = m^{1/n} \sqrt{\frac{P_s}{m^m \cdot n^n}}; \quad P_s = [\text{A}^-]^m \cdot [\text{B}^{m+}]^n$$

Si A y B experimentan reacciones secundarias:

$$P_s' = [\text{A}^-]^m \cdot [\text{B}^{m+}]^n; \quad \alpha_A = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{A}^-]}; \quad \alpha_B = \frac{[\text{B}^{m+}]}{[\text{B}^{m+}]}$$

$$P_s' = [\text{A}^-]^m \cdot \alpha_A^m \cdot [\text{B}^{m+}]^n \cdot \alpha_B^n = P_s \cdot \alpha_A^m \cdot \alpha_B^n$$

$$S' = m^{1/n} \sqrt{\frac{P_s'}{m^m \cdot n^n}} = m^{1/n} \sqrt{\frac{P_s \cdot \alpha_A^m \cdot \alpha_B^n}{m^m \cdot n^n}}$$

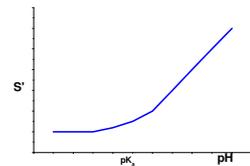


$$S' = [\text{HA}] + [\text{A}^-] = [\text{HA}] + \frac{[\text{HA}] \cdot K_a}{[\text{H}^+]} = [\text{HA}] \cdot \left( 1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]} \right)$$

$S^0 = \text{cte.}$

A)  $\text{pH} \ll \text{pKa} \Rightarrow S' = S^0 = \text{cte.}$

B)  $\text{pH} \gg \text{pKa} \Rightarrow S' = S^0 \cdot \frac{K_a}{[\text{H}^+]}$



Reacción secundaria: la sustancia poco soluble es una base débil


 Universidad de Navarra

$\downarrow \text{BOH} \rightleftharpoons \text{BOH}_{\text{dis}} \rightleftharpoons \text{B}^+ + \text{OH}^-$ 
 $K_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}$

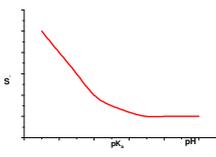
$S' = [\text{BOH}] + [\text{B}^+] = [\text{BOH}] + \frac{[\text{BOH}] \cdot K_b}{[\text{OH}^-]} = [\text{BOH}] \left( 1 + \frac{K_b}{[\text{OH}^-]} \right)$

$S' = [\text{BOH}] \cdot \left( 1 + \frac{K_b \cdot [\text{H}^+]}{K_w} \right) = [\text{BOH}] \cdot \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right)$

$S^0 = \text{cte.}$

**A)  $\text{pH} \ll \text{pKa} \Rightarrow S' = S^0 \cdot \frac{[\text{H}^+]}{K_a}$**

**B)  $\text{pH} \gg \text{pKa} \Rightarrow S' = S^0 = \text{cte.}$**



Reacción secundaria: la sustancia poco soluble es un anfótero


 Universidad de Navarra

$\downarrow \text{MOH} \rightleftharpoons \text{MOH}_{\text{dis}} \rightleftharpoons \text{MO}^- + \text{H}^+ \text{ como ácido}$ 
 $K_1 = \frac{[\text{MO}^-][\text{H}^+]}{[\text{MOH}]}$

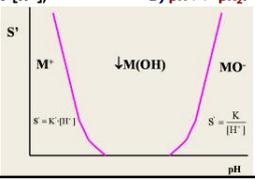
$\downarrow \text{MOH} \rightleftharpoons \text{MOH}_{\text{dis}} \rightleftharpoons \text{M}^+ + \text{OH}^- \text{ como base}$ 
 $K_2 = \frac{[\text{M}^+][\text{OH}^-]}{[\text{MOH}]}$

$S' = [\text{MOH}] + [\text{MO}^-] + [\text{M}^+] = [\text{MOH}] + \frac{[\text{MOH}]K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{[\text{MOH}]K_2}{[\text{OH}^-]}$

$S' = [\text{MOH}] + \frac{[\text{MOH}]K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{[\text{MOH}]K_2[\text{H}^+]}{K_w}$ 
 $S' = \frac{[\text{MOH}]K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{[\text{MOH}]K_2[\text{H}^+]}{K_w}$ 
 $S' = \frac{K}{[\text{H}^+]} + K[\text{H}^+]$

**A)  $\text{pH} \ll \text{pK}_1$ :  $S' \approx K' [\text{H}^+]$**

**B)  $\text{pH} \gg \text{pK}_2$ :  $S' \approx K / [\text{H}^+]$**



Ejemplo:  $[\text{Al}^{3+}] = 10^{-2} \text{ M}$


 Universidad de Navarra

$\downarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_{3, \text{dis}} \rightleftharpoons \text{AlO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+ \text{ ácido}$ 
 $K_1 = \frac{[\text{AlO}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{Al}(\text{OH})_3]}$

$\downarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_{3, \text{dis}} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^- \text{ base}$ 
 $K_2 = \frac{[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3}{[\text{Al}(\text{OH})_3]}$

$S' = [\text{Al}(\text{OH})_3] + [\text{AlO}_2^-] + [\text{Al}^{3+}] = [\text{Al}(\text{OH})_3] + \frac{[\text{Al}(\text{OH})_3]K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{[\text{Al}(\text{OH})_3]K_2}{[\text{OH}^-]^3}$

$[\text{AlO}_2^-][\text{H}^+] = K_1[\text{Al}(\text{OH})_3] = 10^{-12}$ ;
 $[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = K_2[\text{Al}(\text{OH})_3] = 10^{-32}$

$S' = \frac{10^{-12}}{[\text{H}^+]} + \frac{10^{-32}}{[\text{OH}^-]^3} \approx \frac{10^{-12}}{[\text{H}^+]} + \frac{10^{-32}}{[\text{OH}^-]^3}$

$S' = \frac{10^{-12}}{[\text{H}^+]} + \frac{10^{-32}}{[\text{OH}^-]^3}$


 Universidad de Navarra

$S' = \frac{10^{-12}}{[\text{H}^+]} + \frac{10^{-32}}{[\text{OH}^-]^3}$

**Simplificaciones:**

**1)  $\frac{10^{-12}}{[\text{H}^+]} \ll \frac{10^{-32}}{[\text{OH}^-]^3}$** , lo que ocurre si  $[\text{H}^+] \gg 10^{-12}$ , entonces  $S' = \frac{10^{-32}}{[\text{OH}^-]^3}$ , es decir, depende de la  $[\text{Al}^{3+}]$ :  $S' = [\text{Al}^{3+}] = \frac{10^{-32}}{[\text{OH}^-]^3}$

Ej.:  $[\text{H}^+] = 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-10} \text{ M}$ ; sustituyendo:

$\left. \begin{aligned} \frac{10^{-12}}{[\text{H}^+]} &= \frac{10^{-12}}{10^{-4}} = 10^{-8} \\ \frac{10^{-32}}{[\text{OH}^-]^3} &= \frac{10^{-32}}{(10^{-10})^3} = 10^{-2} \end{aligned} \right\} 10^{-8} \ll 10^{-2}, y: S' = [\text{Al}^{3+}] = \frac{10^{-32}}{[\text{OH}^-]^3} = 10^{-2} \text{ M}$

**A pH=4, todo el  $\text{Al}(\text{OH})_3$  está como  $\text{Al}^{3+}$ .**


 Universidad de Navarra

$S' = \frac{10^{-12}}{[\text{H}^+]} + \frac{10^{-32}}{[\text{OH}^-]^3}$

**2)  $\frac{10^{-12}}{[\text{H}^+]} \gg \frac{10^{-32}}{[\text{OH}^-]^3}$** , entonces  $S' = \frac{10^{-12}}{[\text{H}^+]}$ , es decir, depende de la  $[\text{AlO}_2^-]$ :  $S' = [\text{AlO}_2^-] = \frac{10^{-12}}{[\text{H}^+]}$

Ej.:  $[\text{H}^+] = 10^{-10} \text{ M} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ M}$ ; sustituyendo:

$\left. \begin{aligned} \frac{10^{-12}}{[\text{H}^+]} &= \frac{10^{-12}}{10^{-10}} = 10^{-2} \\ \frac{10^{-32}}{[\text{OH}^-]^3} &= \frac{10^{-32}}{(10^{-4})^3} = 10^{-20} \end{aligned} \right\} 10^{-20} \ll 10^{-2}, y: S' = [\text{AlO}_2^-] = \frac{10^{-12}}{[\text{H}^+]} = 10^{-2} \text{ M}$

**A pH=10, todo el  $\text{Al}(\text{OH})_3$  está como  $\text{AlO}_2^-$ .**


 Universidad de Navarra

Solubilización de precipitados

Precipitación:  $P_i > P_s$

Incremento del  $P_s$

- Adición de iones inertes
- Aumento de la  $T^{\circ}$

Solubilización:  $P_i < P_s$

Descenso de las concentraciones iónicas

- Ácido-base
- Complejación
- Red-ox
- Formación de compuestos más insolubles

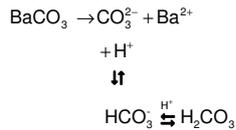
### A) Reacciones ácido-base

#### 1) Formación de ácido débil:

Todos los compuestos cuyo anión sea básico se disolverán en ácidos fuertes por disminuir la concentración del anión por formación del ácido débil correspondiente, aumentando así la  $S'$  y el  $P_s'$ .

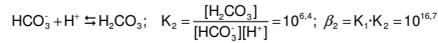
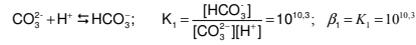
Ej.:  $\text{BaCO}_3$ ,  $P_s \approx 10^{-9}$  se disuelve en ácidos

$\text{BaSO}_4$ ,  $P_s \approx 10^{-10}$  no se disuelve en ácidos



Ej.: Calcule el  $P_s'$  del  $\text{CaCO}_3$  a  $\text{pH} = 2$  y a  $\text{pH} = 10$ ;  $P_{s\text{CaCO}_3} = 10^{-8}$

Las reacciones secundarias son:



$$P_s' = [\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] \cdot \alpha_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot [\text{Ca}^{2+}] = P_s \cdot \alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = (S')^2$$

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = 1 + \beta_1[\text{H}^+] + \beta_2[\text{H}^+]^2$$

$$\text{pH}=2 \quad \alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = 1 + 10^{10.3} \cdot 10^{-2} + 10^{16.7} \cdot 10^{-4} = 1 + 10^{8.3} + 10^{12.7} \approx 10^{12.7}$$

$$P_s' = 10^{-8} \cdot 10^{12.7} = 10^{4.7}$$

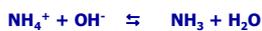
$$\text{pH}=10 \quad \alpha_{\text{CO}_3^{2-}} \approx 3$$

$$P_s' = 10^{-8} \cdot 3 = 3 \cdot 10^{-8}$$

### A) Reacciones ácido-base

#### 2) Formación de base débil:

Algunos hidróxidos se disuelven en las sales amónicas originadas por la formación de la correspondiente base débil poco disociada:



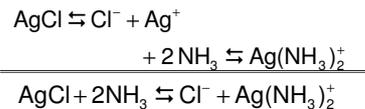
Ej.: Disolución de  $\text{Mg}^{2+}$  que precipita por adición de  $\text{OH}^-$ :



Se disolverá en medio amoniacal.

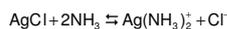
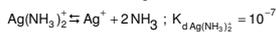
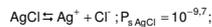
$$P_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

### B) Formación de complejos poco disociados



La disolución dependerá del valor relativo de la constante de estabilidad del ión complejo respecto del correspondiente  $P_s$ .

Ej.: Calcule la  $[\text{NH}_3]$  necesaria para conseguir una  $[\text{AgCl}]_{\text{dis}} = 10^{-2} \text{ M}$



$$P_s' = [\text{Cl}^-][\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-][\text{Ag}^+] \alpha_{\text{Ag}} = P_s \cdot \alpha_{\text{Ag}}; \quad P_s' = (S')^2$$

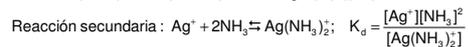
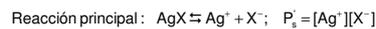
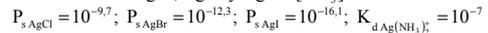
$$\alpha_{\text{Ag}} = \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]} = \frac{[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+]} = 1 + \frac{[\text{NH}_3]^2}{K_{d\text{Ag}(\text{NH}_3)_2}}$$

$$P_s' = (S')^2 = P_s \left( 1 + \frac{[\text{NH}_3]^2}{K_d} \right); \quad (S')^2 = 10^{-9.7} \left( 1 + \frac{[\text{NH}_3]^2}{10^{-7}} \right) \approx 10^{-9.7} \frac{[\text{NH}_3]^2}{10^{-7}}$$

$$(10^{-2})^2 = 10^{-4} = 10^{-9.7} \frac{[\text{NH}_3]^2}{10^{-7}} \Rightarrow [\text{NH}_3] = 10^{-1.3} = 0.22 \text{ M (que será la concentración de } \text{NH}_3 \text{ libre)}$$

$$[\text{NH}_3]_{\text{total}} = 0.22 + 2 \cdot 10^{-2} = 0.24 \text{ M}$$

Ej.: Calcule la  $S'$  del  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$  y  $\text{AgI}$  en  $[\text{NH}_3] = 10 \text{ M}$ .



$$\alpha_{\text{Ag}} = \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]} = \frac{[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+]} = 1 + \frac{[\text{NH}_3]^2}{K_d} = 1 + \frac{10^2}{10^{-7}} = 10^9$$

$$S'_{\text{AgCl}} = \sqrt{P_{s\text{AgCl}} \alpha_{\text{Ag}}} = \sqrt{10^{-9.7} \cdot 10^9} = 10^{-0.35} = 4.5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$$

$$S'_{\text{AgBr}} = \sqrt{P_{s\text{AgBr}} \alpha_{\text{Ag}}} = \sqrt{10^{-12.3} \cdot 10^9} = 10^{-1.65} = 2.2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

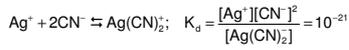
$$S'_{\text{AgI}} = \sqrt{P_{s\text{AgI}} \alpha_{\text{Ag}}} = \sqrt{10^{-16.1} \cdot 10^9} = 10^{-3.55} = 2.8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Efecto de la **estabilidad del complejo formado**

Cuanto más perfecto sea el complejo formado, tanto más fácilmente se disolverá el precipitado.

AgI ( $P_s = 10^{-16.1}$ ):  $S' = 2,8 \cdot 10^{-4}$  M en  $[\text{NH}_3] = 10$  M

**Se recurre a un complejo más perfecto ( $K_d$  menor)**



**Para  $[\text{CN}^-] = 10$  M:**

$$P_{s, \text{AgI}} = [\text{I}^-][\text{Ag}^+] = P_s \alpha_{\text{Ag}} = (S')^2; S' = \sqrt{P_s \alpha_{\text{Ag}}}$$

$$\alpha_{\text{Ag}} = \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]} = \frac{[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+]} = 1 + \frac{[\text{CN}^-]^2}{K_d} = 1 + \frac{10^2}{10^{-21}} = 10^{23}$$

$$S' = \sqrt{10^{-16.1} \cdot 10^{23}} = 10^{3.45} \text{ M} \Rightarrow \text{solubilidad grande}$$

Solubilización de precipitados

**C) Proceso de oxidación-reducción**

El  $\downarrow\text{CuS}$  no se disuelve en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o en  $\text{HCl}$  diluidos, debido a su bajo  $P_s$ .

Pero se disuelve en  $\text{HNO}_3$  gracias al poder oxidante de este ácido.



Es frecuente solubilizar los sulfuros por una acción conjunta de **cambio en el número de oxidación** y la **formación de un complejo**.



Solubilización de precipitados

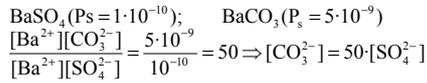
**D) Formación de compuestos más insolubles**



$$P_{s, \text{AgI}} = 1,5 \cdot 10^{-16}; P_{s, \text{Ag}_2\text{S}} = 1,6 \cdot 10^{-49}$$

Este fenómeno se utiliza para liberar el anión de sales de Ag difícilmente solubles, para su posterior identificación (p. ej.:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  y  $\text{SCN}^-$ ).

También se puede conseguir una extensiva transferencia de un compuesto a otro más soluble, si se adiciona cantidad suficiente de reactivo.



Aplicación en disgregaciones básicas

Precipitaciones inducidas

La precipitación inducida consiste en el arrastre de precipitados, o la aparición insólita de los mismos, en medios que -teóricamente- son disolventes de los mismos.

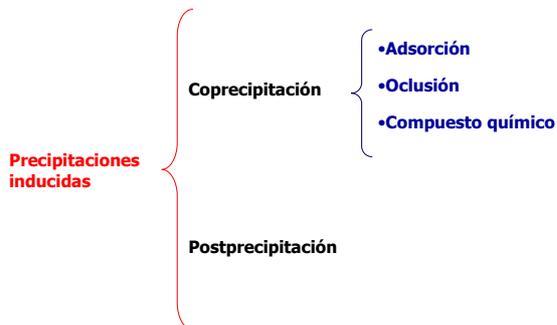
**1) Co-precipitación:** la impurificación del precipitado tiene lugar durante su formación.

$\downarrow\text{BaSO}_4$  arrastra siempre  $\downarrow\text{CaSO}_4$

**2) Post-precipitación:** el precipitado sufre una impurificación con posterioridad a su formación.

El  $\text{Zn}^{2+}$  es capaz de precipitar  $\text{ZnS}$  sobre el  $\text{HgS}$

Precipitaciones inducidas





Electrodo Normal de Hidrógeno (E.N.H.)

$$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$$

$$(\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/2\text{H}_2)$$

Por convenio,  $E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,000\text{V}$   
a cualquier temperatura.

Todos los potenciales estándar de los distintos semisistemas están medidos frente a este electrodo (ánodo).

Universidad de Navarra

Ecuaación de Nernst

En 1889 *Nernst* formuló una expresión que relaciona el potencial de una semicelda con las concentraciones de las especies que contiene.

Para el caso general:  $a\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons b\text{Red}$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a}$$

Para T = 298 K:

$$E = E^0 - \frac{8,314 \cdot 298 \cdot 2,303}{n \cdot 96.485} \log \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a}$$

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a} = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

Universidad de Navarra

Potencial Estándar y Potencial Formal

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

El **potencial estándar, E<sup>0</sup>**, es el potencial del electrodo cuando todos los reactivos y productos que aparecen en una semi-reacción tienen actividad unidad.

El **potencial formal, E<sup>0'</sup>**, es el potencial estándar para unas condiciones experimentales determinadas y definidas.

$$E^0_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1,61\text{V};$$

$$E^0'_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1,28\text{V en HCl1M}$$

Universidad de Navarra

Electrodos de referencia

$$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}^0 \quad \text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-; P_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$E = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^0]} = E^0 + 0,059 \log \frac{P_s}{[\text{Cl}^-]}$$

**E = f([Cl<sup>-</sup>])**

[KCl]	E / V
Saturado	0,199
3,5 M	0,205
1,0 M	0,222

Universidad de Navarra

Electrodos de segunda especie

$$\text{Ag} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}^0; E^0 = 0,792\text{V}$$

$$\text{AgCl}_{(s)} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(s)} + \text{Cl}^-; E^0 = 0,222\text{V}$$

$$\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-; P_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$E = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^0]} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} + 0,059 \log \frac{P_s}{[\text{Cl}^-]} =$$

$$= E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} + 0,059 \log P_s + 0,059 \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]} =$$

$$= E^0_{\text{AgCl}/\text{Ag}^0} + 0,059 \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]} = 0,222 + 0,059 \text{pCl}$$

Universidad de Navarra

Electrodo de referencia de calomelanos

**Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2sat., KCl//**

$$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} \quad \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- + \text{Hg}_2^{2+}; P_s = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2$$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \log [\text{Hg}_2^{2+}] = E^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{P_s}{[\text{Cl}^-]^2}$$

**E = f([Cl<sup>-</sup>])**

[KCl]	E/V
Saturado	0,244
4,0 M	0,246
3,5 M	0,250
1,0 M	0,280
0,1 M	0,336

Universidad de Navarra

**Para una reacción completa:**  $2\text{Fe}^{3+} + 3\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_3^-$

$E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$

$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}; E^0 = +0,771\text{V}$   
 $\text{I}_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-; E^0 = +0,535\text{V}$

$$E_{\text{celda}} = \left( E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2} \right) - \left( E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{I}^-]^3}{[\text{I}_3^-]} \right)$$

$$E_{\text{celda}} = \underbrace{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0}_{E_{\text{celda}}^0} - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{I}_3^-]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{I}^-]^3} = E_{\text{celda}}^0 - \frac{0,059}{n} \log K$$

**En el equilibrio:  $E_{\text{celda}} = 0 \Rightarrow E_{\text{celda}}^0 = \frac{0,059}{n} \log K = \frac{RT}{nF} \ln K$**

$\Delta G^0 = -RT \ln K \Rightarrow E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K$   
 $\Delta G^0 = -nFE^0 \Rightarrow E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K$

$$\log K = \frac{n}{0,059} (E_c^0 - E_a^0)$$

Universidad de Navarra

**Ej.: calcule la constante de equilibrio para la reacción**

$$\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$$

$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}; E_1^0 = 1,510\text{V}$   
 $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}; E_2^0 = 0,771\text{V}$

**En el equilibrio:  $E_1 = E_2$**

$$E_1^0 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = E_2^0 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5}$$

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5 [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8 [\text{Fe}^{2+}]^5} = \frac{0,059}{5} \log K$$

$$\log K = \frac{5}{0,059} (E_1^0 - E_2^0) = \frac{5}{0,059} (1,510 - 0,771) = 62,7$$

$$K = 10^{62,7} = 5 \cdot 10^{62}$$

**Disponer de una tabla de potenciales normales es tener una tabla de K**

Universidad de Navarra

Efecto del pH sobre el potencial

**A) Tanto los iones  $\text{H}^+$  como  $\text{OH}^-$  intervienen directamente en múltiples semirreacciones, cuyo potencial puede verse afectado por las variaciones del pH de la disolución.**

**Ej.: As(V)/As(III)**  $\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{AsO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{AsO}_4^{3-}][\text{H}^+]^2}{[\text{AsO}_3^{3-}]} = E^0 + 0,059 \log [\text{H}^+] + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{AsO}_3^{3-}]}$$

$$E = E^0 - 0,059 \text{pH} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{AsO}_3^{3-}]} = E^{\text{pH}} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{AsO}_3^{3-}]}$$

Universidad de Navarra

Efecto del pH sobre el potencial

**B) Alguna de las especies del par redox puede sufrir una reacción secundaria de protonación, lo que influye indirectamente en el valor del potencial redox.**

**Ox + n e- ⇌ Red**  $K_a = \frac{[\text{Red}][\text{H}^+]}{[\text{HRed}^+]}$

**Red + H+ ⇌ HRed+**

**Reacción global: Ox + ne- + H+ ⇌ HRed+**  
**(o bien: Ox + ne- + H2O ⇌ HRed+ + OH-)**

$$C_{\text{T Red}} = [\text{Red}] + [\text{HRed}^+] = [\text{Red}] + \frac{[\text{Red}][\text{H}^+]}{K_a} = [\text{Red}] \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right)$$

$$[\text{Red}] = \frac{C_{\text{T Red}}}{\left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right)}$$

Que ahora podemos sustituir en la ecuación de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Universidad de Navarra

Efecto del pH sobre el potencial

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}] \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right)}{C_{\text{T Red}}} = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right) + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{C_{\text{T Red}}}$$

$$E^{\text{pH}} = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right)$$

**Situaciones extremas:**

**a)  $[\text{H}^+] \ll K_a; \text{pH} \gg \text{p}K_a; [\text{H}^+]/K_a \ll 1$**   
 $E^{\text{pH}} = E^0; \text{ el pH no modifica el potencial (predominio de Red)}$

**b)  $[\text{H}^+] \gg K_a; \text{pH} \ll \text{p}K_a; [\text{H}^+]/K_a \gg 1$**   
 $E^{\text{pH}} = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{H}^+]}{K_a}$  **El potencial aumenta con  $[\text{H}^+]$**

Universidad de Navarra

**Ejemplo: Estudio del sistema S<sup>2-</sup>/S**

**S + 2 e- ⇌ S<sup>2-</sup> E = E<sup>0</sup> - 0,03 log [S<sup>2-</sup>]**

$\text{S}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HS}^-; K_2 = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HS}^-]} = 10^{-13}$  **Al aumentar  $[\text{H}^+]$ , el sistema se volverá más oxidante.**

$\text{HS}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}; K_1 = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 10^{-7}$

$$C_{\text{T}} = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] = [\text{S}^{2-}] + \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} = [\text{S}^{2-}] \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} \right)$$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{C_{\text{T}}}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2}} \Rightarrow E = E^0 - 0,03 \log \frac{C_{\text{T}}}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2}}$$

$$E = E^0 + 0,03 \log \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} \right) - 0,03 \log C_{\text{T}} \Rightarrow E^{\text{pH}} = E^0 + 0,03 \log \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} \right)$$

 Universidad de Navarra

$$E^o = E^o + 0,03 \log \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} \right)$$

**Ejemplo: cálculo del E en una disolución de  $[S^{2-}]_T = 1 \text{ M}$**

a) Si  $[H^+] \ll K_2$ ;  $pH \gg pK_2$ :  $\frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} \ll 1$ ; Ej.:  $\frac{10^{-14}}{10^{-13}} + \frac{10^{-28}}{10^{-20}} < 1$

$E^o = E^o$  y la especie predominante es el  $S^{2-}$ .

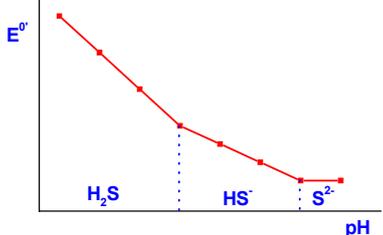
b) Si  $10^{-7} > [H^+] > 10^{-13}$ ;  $7 < pH < 13$ :  $\frac{[H^+]}{K_2} > \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2}$  y  $\frac{[H^+]}{K_2} > 1$   
 $\frac{10^{-8}}{10^{-13}} > \frac{10^{-16}}{10^{-20}}$  y  $\frac{10^{-8}}{10^{-13}} > 1$

$E^o = E^o + 0,03 \log ([H^+]/K_2) = E^o - 0,03 \log K_2 - 0,03 \text{ pH}$ , y la especie predominante es el  $HS^-$ .

 Universidad de Navarra

c) Si  $[H^+] > K_2$ ;  $pH < 7$ :  $\frac{[H^+]}{K_2} < \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2}$ ; Ej.:  $pH = 6$ :  $\frac{10^{-6}}{10^{-13}} < \frac{10^{-12}}{10^{-20}}$

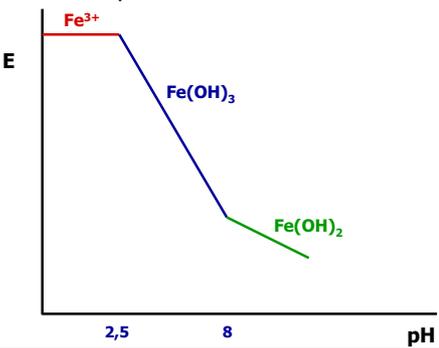
$E^o = E^o + 0,03 \log \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} \Rightarrow E^o = E^o - 0,03 \log K_1 K_2 - 0,06 \text{ pH}$ , siendo la especie predominante el  $H_2S$ .



 Universidad de Navarra

Efecto del pH sobre el potencial

En ocasiones el pH influye porque modifica el potencial por precipitación de alguna de las formas del par redox.



 Universidad de Navarra

Efecto de las reacciones de complejación

La presencia de complejantes en el medio de reacción hace variar el potencial de una semirreacción como consecuencia de la disminución de la concentración de una o varias de las especies iónicas.

$$E = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ ;  $E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771 \text{ V}$

En medio HCl 1M:  $E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,700 \text{ V}$

$FeCl_4^- + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} + Cl^-$

 Universidad de Navarra

Dismutación

El fenómeno de la dismutación, desproporcionamiento o auto oxidación-reducción, consiste en la autotransformación de un ión en un estado de oxidación intermedio para originar, a sus expensas, dos estados de oxidación: uno más oxidado y otro más reducido.

$Cu^+ \left\{ \begin{array}{l} Cu^0 \\ Cu^{2+} \end{array} \right.$       $HNO_2 \left\{ \begin{array}{l} HNO_3 \\ NO \end{array} \right.$       $ClO^- \left\{ \begin{array}{l} Cl^- \\ ClO_3^- \end{array} \right.$

Condición de dismutación:  $E_{\text{ión dismutable}} > E_{\text{forma oxidada}} > E_{\text{forma reducida}}$

$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu^0$ ;  $E^o = 0,521 \text{ V}$   
 $Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$ ;  $E^o = 0,153 \text{ V}$

$2 Cu^+ \rightleftharpoons Cu^0 + Cu^{2+}$

$E = -0,521 - 0,153 = -0,368 \text{ V}$

 Universidad de Navarra

Oxidantes y reductores más utilizados

<p><b>OXIDANTES</b></p> <p><b>Halógenos</b></p> <p><b>HNO<sub>3</sub></b></p> <p><b>HNO<sub>3</sub> + 3 HCl</b> (Cl<sub>2</sub> + ClNO + 2 H<sub>2</sub>O)</p> <p><b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> (O<sub>2</sub><sup>2-</sup> + 2e = 2O<sup>2-</sup>)</p> <p><b>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, I<sub>2</sub></b></p>	<p><b>REDUCTORES</b></p> <p><b>M(Al, Zn, Fe)</b></p> <p><b>Aleación Devarda</b> (50%Cu, 4,5%Al, 5%Zn)</p> <p><b>SnCl<sub>2</sub></b></p> <p><b>As<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b></p> <p><b>Fe<sup>2+</sup>, Ti<sup>3+</sup>, Cr<sup>2+</sup>, V<sup>2+</sup></b></p>
--	--

**Tema 5. Equilibrios de reparto y de intercambio iónico**

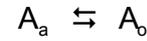


- Ley de reparto.
- Extracciones sucesivas.
- Rendimiento de la extracción.
- Naturaleza de los cambiadores iónicos.
- Equilibrio de intercambio y factores que le afectan.

Ley de Reparto



Un soluto A se reparte entre dos **fases inmiscibles entre sí** (fase acuosa y orgánica), en función de su solubilidad en ambas fases:



La proporción de actividades, o concentraciones, del soluto en ambas fases es una constante que recibe el nombre de **coeficiente de distribución o de reparto**.

$$K_D^0 = \frac{a_{A_o}}{a_{A_a}}; \quad K_D = \frac{[A]_o}{[A]_a}; \quad K_D^0 = K_D \frac{\gamma_{A_o}}{\gamma_{A_a}}$$



• La aplicación de la ley de distribución exige que se haya establecido el **equilibrio dinámico entre las fases:**

‣ el tiempo de equilibración es un factor importante.

• La transferencia del soluto depende de :

- ✓ la superficie de la interfase
- ✓ la velocidad de difusión del soluto hasta homogeneizar su concentración

‣ Ambas se ven favorecidas por la agitación.

•  $K_D$  es constante (para cada T y  $\mu$ ), pero la extensión de la extracción depende de :

- valor relativo de los volúmenes de las fases inmiscibles
- número de veces que se realiza la extracción con porciones frescas de fase extractiva.

$C_0$ : concentración inicial de soluto en fase acuosa

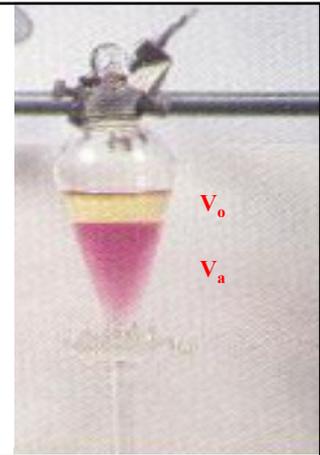
$V_a$ : volumen de fase acuosa

$V_o$ : volumen de fase orgánica

En el equilibrio:

$C_1$ : concentración de soluto en fase acuosa

$C_1'$ : concentración de soluto en fase orgánica



Volúmenes relativos de las fases



$$K_D = \frac{C_1'}{C_1} \quad \text{Balance de materia:} \quad C_0 \cdot V_a = C_1 \cdot V_a + C_1' \cdot V_o$$

$$C_0 \cdot V_a = C_1 \cdot V_a + K_D \cdot C_1 \cdot V_o = C_1 (V_a + K_D \cdot V_o) \Rightarrow C_1 = C_0 \frac{V_a}{V_a + K_D \cdot V_o}$$

Dividiendo numerador y denominador por  $V_a$ :

$$C_1 = C_0 \frac{1}{1 + K_D \cdot \frac{V_o}{V_a}} = C_0 \frac{1}{1 + K_D \cdot r}; \quad r = \frac{V_o}{V_a}$$

La extracción se favorecerá ( $C_1$  pequeña) cuando:

‣  $K_D$  sea grande

‣ r sea elevado

Extracciones sucesivas



Extracciones sucesivas de soluto presente en un volumen  $V_a$  de fase acuosa con n porciones de volumen  $V_o$  de fase orgánica.

$C_0$ : concentración inicial de soluto en fase acuosa

$C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$ : concentraciones en la fase acuosa después de 1, 2, 3, ..., n extracciones.

$C_1', C_2', C_3', \dots, C_n'$ : concentraciones en la fase orgánica tras las extracciones sucesivas.

Después de la primera extracción sabemos que se cumple:

$$C_1 = C_0 \frac{1}{1 + K_D \cdot r} \quad \text{Cuando se ha separado la primera fase orgánica (con una concentración } C_1), \text{ y se equilibra con una nueva porción de } V_o \text{ fresco:}$$

$$C_1 \cdot V_a = C_2 \cdot V_a + C_2' \cdot V_o = \left\{ K_D = \frac{C_2'}{C_2} \right\} = C_2 (V_a + K_D \cdot V_o), \text{ de donde:}$$

$$C_2 = C_1 \frac{1}{1 + K_D \cdot r}, \text{ y sustituyendo } C_1 \text{ por su valor:} \quad C_2 = C_0 \left( \frac{1}{1 + K_D \cdot r} \right)^2$$

$$C_n = C_0 \left( \frac{1}{1 + K_D \cdot r} \right)^n = C_0 (1 + K_D \cdot r)^{-n}$$

Extracción de I<sub>2</sub> con HCCl<sub>3</sub>

a) I<sub>2</sub>; b) n=1; V<sub>o</sub>=40 mL; c) n=2; V<sub>o</sub> = 20 mL; d) n=4; V<sub>o</sub> = 10 mL.  
**Fases acuosas:**  
a) I<sub>2</sub>; b) n=1; V<sub>o</sub>=40 mL; c) n=2; V<sub>o</sub> = 20 mL; d) n=4; V<sub>o</sub> = 10 mL

Ejemplo

Se extraen 100 mL de una disolución 0,2 M de un compuesto AB a) con 100 mL de cloroformo; b) con 2 porciones de 50 mL de cloroformo; c) con 5 porciones de 20 mL de cloroformo. Calcule el factor de recuperación en cada caso. DATO: K<sub>D</sub> AB = 10

$$C_n = C_\phi \left( \frac{1}{1 + K_D \cdot r} \right)^n; \quad R_{\%} = \frac{C_\phi - C_n}{C_\phi} \cdot 100$$

a) C<sub>1</sub> = 0,2  $\left( \frac{1}{1 + 10 \cdot 1} \right)$  = 0,018 M; R<sub>%</sub> =  $\frac{0,2 - 0,018}{0,2} \cdot 100 = 91\%$   
b) C<sub>2</sub> = 0,2  $\left( \frac{1}{1 + 10 \cdot 0,5} \right)^2$  = 0,005 M; R<sub>%</sub> =  $\frac{0,2 - 0,005}{0,2} \cdot 100 = 97,5\%$   
c) C<sub>5</sub> = 0,2  $\left( \frac{1}{1 + 10 \cdot 0,2} \right)^5$  = 0,0008 M; R<sub>%</sub> =  $\frac{0,2 - 0,0008}{0,2} \cdot 100 = 99,6\%$

Si en a) el V<sub>o</sub> fuese de 50 mL: r = 0,5  $\Rightarrow$  C<sub>1</sub> = 0,033 M; R = 83,5%

Rendimiento de la extracción

Fracción (tanto por uno) o porcentaje (tanto por ciento) de la cantidad total de soluto extraída en la fase orgánica, Q, en relación con la cantidad total de soluto puesta en juego, Q', que está inicialmente en la fase acuosa.

$$R_A = \frac{Q_A}{Q'_A} (\cdot 100) \quad R = \frac{\text{mmol fase orgánica}}{\text{mmol iniciales}} = \frac{C'_1 V_o}{C_\phi V_a} = \frac{C'_1 V_o}{C_1 V_a + C'_1 V_o}$$

$$R = \frac{\text{mmol separados de la fase acuosa}}{\text{mmol iniciales}} = \frac{C_\phi V_a - C_1 V_a}{C_\phi V_a} = 1 - \frac{C_1}{C_\phi}$$

$$R = 1 - \frac{1}{1 + K_D \cdot r} = \frac{K_D \cdot r}{1 + K_D \cdot r} \xrightarrow{n} R = \frac{C_\phi - C_n}{C_\phi} = 1 - \left( \frac{1}{1 + K_D \cdot r} \right)^n$$

$$R = 1 - (1 + K_D \cdot r)^{-n}$$

Cuando se realiza una sola operación de extracción, y los volúmenes de ambas fases son iguales, n = r = 1:

$$R_{\%} = \frac{K_D}{1 + K_D} \cdot 100 \quad K_D = \frac{R_{\%}}{100 - R_{\%}}$$

1) K<sub>D</sub> < 1  $\Rightarrow$  R < 50%;    2) K<sub>D</sub> > 1  $\Rightarrow$  R > 50%  
3) R = 99,9%  $\Rightarrow$  K<sub>D</sub>  $\geq$  10<sup>3</sup>;    4) R = 0,1%  $\Rightarrow$  K<sub>D</sub>  $\leq$  10<sup>-3</sup>

Relación de Distribución

Para que se cumpla la **ley de distribución**, es preciso que el soluto se encuentre en la **misma forma química** en ambas fases.

Para las situaciones donde esta condición no se cumple, por estar el soluto formando especies moleculares, iónicas, complejos, etc., se define la **relación de distribución o coeficiente de reparto condicional**.

$$D = \frac{\sum [A]_o}{\sum [A]_a}$$

Influencia del pH en la extracción

$$M^{n+} + n (HR)_o \xrightleftharpoons{K_{ext}^H} (MR_n)_o + n H^+$$

$$K_{ext}^H = \frac{[MR_n]_o [H^+]_a^n}{[M^{n+}]_a [HR]_o^n}$$

$$K_{ext}^H = \frac{[MR_n]_o [H^+]_a^n}{[M^{n+}]_a [HR]_o^n}$$

**1) Equilibrio de reparto del reactivo**

$$D = \frac{\sum [HR]_o}{\sum [HR]_a}$$

- Suponiendo que no hay reacciones secundarias del reactivo en fase orgánica:  $\Sigma [HR]_o = [HR]_o$
- Si en fase acuosa solo tiene lugar la disociación del reactivo:  $\Sigma [HR]_a = [HR]_a + [R^-]_a$

$$D = \frac{[HR]_o}{[HR]_a + [R^-]_a} = \frac{K_{D_{HR}} \cdot [HR]_a}{[HR]_a + \frac{[HR]_a \cdot K_a}{[H^+]}} = \frac{K_{D_{HR}} \cdot [HR]_a}{[HR]_a \left(1 + \frac{K_a}{[H^+]}\right)} = \frac{K_{D_{HR}}}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}}$$

• El reparto del reactivo vendrá regulado exclusivamente por el pH

➔ Una extracción efectiva requiere que  $pH > pK_a$

**3) Reparto del quelato entre las fases**

$$D_{MR_n} = \frac{\sum [MR_n]_o}{\sum [M]_a} = \frac{[MR_n]_o}{[MR_n]_a + [M^{n+}]_a} \approx \frac{[MR_n]_o}{[M^{n+}]_a}$$

$$K_{D_{MR_n}} = \frac{[MR_n]_o}{[MR_n]_a}$$

$$\beta_n = \frac{[MR_n]_a}{[M^{n+}]_a \cdot [R^-]_a^n}$$

$$K_{a_{HR}} = \frac{[R^-]_a [H^+]_a}{[HR]_a}$$

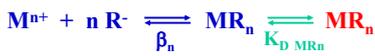
$$D_{MR_n} = \frac{K_{D_{MR_n}} \cdot [MR_n]_a}{[M^{n+}]_a} = K_{D_{MR_n}} \cdot \beta_n \cdot [R^-]_a^n$$

$$D_{MR_n} = K_{D_{MR_n}} \cdot \beta_n \cdot \left( K_{a_{HR}} \frac{[HR]_a}{[H^+]_a} \right)^n = K_{D_{MR_n}} \cdot \beta_n \cdot \left( K_{a_{HR}} \frac{[HR]_o}{K_{D_{HR}} [H^+]_a} \right)^n =$$

$$= K_{D_{MR_n}} \cdot \beta_n \cdot \left( \frac{K_{a_{HR}}}{K_{D_{HR}}} \right)^n \cdot \frac{[HR]_o^n}{[H^+]_a^n} \Rightarrow K_{ext}^H = K_{D_{MR_n}} \cdot \beta_n \cdot \left( \frac{K_{a_{HR}}}{K_{D_{HR}}} \right)^n$$

$$K_{ext}^H = \frac{[MR_n]_o [H^+]_a^n}{[M^{n+}]_a [HR]_o^n} = D_{MR_n} \cdot \frac{[H^+]_a^n}{[HR]_o^n} \Rightarrow D_{MR_n} = K_{ext}^H \cdot \frac{[HR]_o^n}{[H^+]_a^n}$$

**2) Formación del quelato**



$$K_{ext} = \frac{K_{D_{MR_n}} \cdot [MR_n]_a}{[M^{n+}]_a [R^-]_a^n} = K_{D_{MR_n}} \cdot \beta_n$$

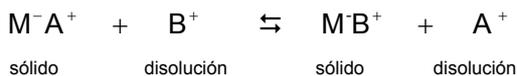
$$K_{ext}^H = K_{D_{MR_n}} \cdot \beta_n \cdot \left( \frac{K_{a_{HR}}}{K_{D_{HR}}} \right)^n \quad K_{ext}^H = K_{ext} \cdot \left( \frac{K_{a_{HR}}}{K_{D_{HR}}} \right)^n$$

Aplicaciones analíticas

- Separación de componentes de una disolución
  - eliminación de interferentes
  - preconcentración del analito
- Obtención de patrones de alto grado de pureza

Intercambio Iónico

1854: Way y Thomson observaron que cierto tipo de suelos podían cambiar los iones  $Ca^{2+}$  por iones  $NH_4^+$ , cuando se hacía pasar  $(NH_4)_2SO_4$  a través de una columna de tierra.



- Intercambio de cantidades equivalentes de iones.
- Ciertos iones eran mucho más intercambiables que otros.
- Los responsables del cambio eran aluminosilicatos, que actuaban de soporte físico.
- La T no afectaba apreciablemente al proceso.

Cambiador iónico

“sólido poroso que tiene la propiedad de fijar los iones contenidos en una disolución que baña sus poros, intercambiándolos por iones del mismo signo que pertenecen a la estructura del sólido cambiador”



- $H^+$ ,  $Na^+$  : contraiones
- $SO_3^-$  : grupo funcional
- $Cl^-$  : co-ión

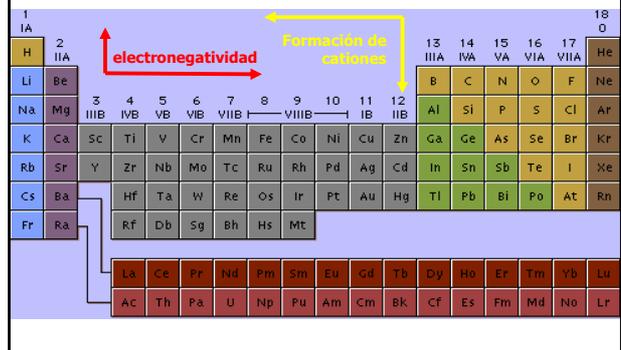


**Tema 6. Propiedades periódicas de los elementos**



- Cationes, aniones y sistema periódico de los elementos.
- Estabilidad de cationes, aniones y oxoaniones.
- El color en Química Analítica: grupos cromóforos y auxocromos.
- Sensibilidad y selectividad de las reacciones analíticas.

Cationes y sistema periódico



Elementos no formadores de cationes

Elementos formadores de aniones sencillos

III A	IV A	V A	VI A	VII A
B	C	N	O	F
	Si	P	S	Cl
		Se	Br	
		Te	I	

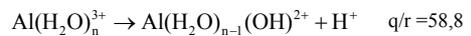
VI A	VII A
	F
S	Cl
Se	Br
Te	I

Estabilidad de los cationes

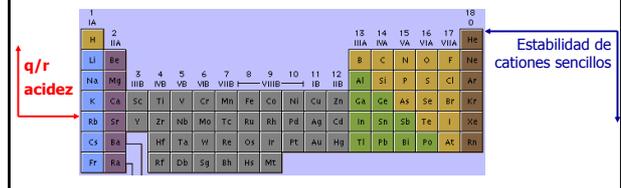


La fuerza con la que un catión retiene las moléculas del agua solvatada depende de:

- tamaño del ión
  - valor de la carga positiva
- } Carga positiva/radio; q/r



Los cationes son siempre ácidos o neutros



Cationes del tercer período



Catión	q/r	Carácter	Estabilidad	Fuerza del ácido o de la base
Na <sup>+</sup>	10,3	Neutro	Muy estable	NaOH, base fuerte
Mg <sup>2+</sup>	30,3	Poco ácido	Estable	Mg(OH) <sub>2</sub> , base débil
Al <sup>3+</sup>	58,8	Ácido	Sólo estable en medio ácido	Al(OH) <sub>3</sub> , anfótero
Si <sup>4+</sup>	95,2	Muy ácido	No existe	H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , ácido débil
P <sup>5+</sup>	143	Muy ácido	No existe	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , moderadamente fuerte
S <sup>6+</sup>	200	Muy ácido	No existe	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ácido fuerte
Cl <sup>7+</sup>	206	Muy ácido	No existe	HClO <sub>4</sub> , ácido muy fuerte

Elementos formadores de hidróxidos anfóteros



- Be, Al, Ti(IV), Cr(III), Zn
- Sn(II), Sn(IV)
- Sb(III), Sb(V)
- Pb(II), Pb(IV)

Cationes de los alcalinotérreos

IIA	Catión	q/r	Carácter	Estabilidad	Fuerza de la base
Be	Be <sup>2+</sup>	57,2	Ácido	Estable en medio ácido	Be(OH) <sub>2</sub> , anfótero
Mg	Mg <sup>2+</sup>	30,3	Poco ácido	Estable	Mg(OH) <sub>2</sub> , débil
Ca	Ca <sup>2+</sup>	20,2	Neutro	Estable	Ca(OH) <sub>2</sub> , relativamente fuerte
Sr	Sr <sup>2+</sup>	17,9	Neutro	Estable	Sr(OH) <sub>2</sub> , fuerte
Ba	Ba <sup>2+</sup>	15,0	Neutro	Estable	Ba(OH) <sub>2</sub> , fuerte
Ra	Ra <sup>2+</sup>	14,0	Neutro	Estable	Ra(OH) <sub>2</sub> , fuerte

↓ r      ↑ q/r      ↓ Estabilidad

Valores próximos de **q/r** implican un comportamiento analítico semejante en disolución acuosa:

**Be<sup>2+</sup> (57,2) y Al<sup>3+</sup> (58,8)**

Cuando un elemento puede actuar con distintos grados de oxidación, los cationes que origina son tanto más estables en disolución acuosa cuanto menor es el grado de oxidación del elemento:

**Cr<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cr<sup>6+</sup>**

Estado de oxidación del Manganeso

Nº oxidación	q/r	Especie iónica	Carácter	Estabilidad
II	25	Mn <sup>2+</sup>	Poco ácido	Estable
III	45,5	Mn <sup>3+</sup>	Ácido	Inestable
IV	66,5	No existe	Muy ácido	-----
VI	---	MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Muy ácido	Estable en medio alcalino
VII	152	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Muy ácido	Estable en cualquier medio

Aniones elementales

Debido a su volumen, sólo los aniones muy cargados y no excesivamente grandes ejercerán su acción atractiva sobre los dipolos del agua.

S<sup>2-</sup> (r=0,184 nm): S<sup>2-</sup> + H<sub>2</sub>O → HS<sup>-</sup> + OH<sup>-</sup>  
HS<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O → H<sub>2</sub>S + OH<sup>-</sup>

↓  
Anión básico

Cl<sup>-</sup> (r=0,181 nm): estable a todo pH

↓  
Anión neutro

Los aniones son siempre básicos o neutros

Estabilidad aniones sencillos

III A	IV A	V A	VIA	VII A
B	C	N	O	F
Al	Si	P	S	Cl
Ga	Ge	As	Se	Br
In	Sn	Sb	Te	I
Tl	Pb	Bi	Po	At

Aumenta q/r ↑  
Basicidad aniones ↓

	q/r	Estabilidad
F <sup>-</sup>	7,5	Estable; débilmente básico
O <sup>2-</sup>	14,3	Base fuerte
N <sup>3-</sup>	17,6	Base muy fuerte. No existe libre
C <sup>4-</sup>		Base extremadamente fuerte. CH <sub>4</sub> típicamente covalente
	q/r	Estabilidad
O <sup>2-</sup>	14,3	Base fuerte
S <sup>2-</sup>	10,9	Básico. Estable en medio alcalino
Se <sup>2-</sup>	10,1	Poco básico
Te <sup>2-</sup>	9,0	Poco básico. Más estable

Un elemento formará **oxoaniones más estables** cuanto más fuertemente retenga al O<sup>2-</sup> (base), o sea, cuanto **mayor sea su q/r** (mayor carácter ácido posea).

↑ Estabilidad oxoaniones

Cuando un elemento pueda formar diversos oxoaniones, serán más estables los correspondientes a un mayor grado de oxidación:

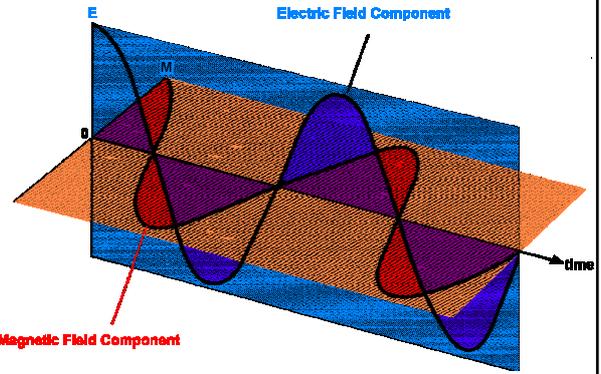
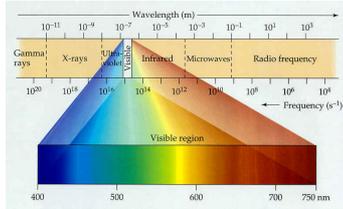
→ ClO<sup>-</sup>, ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>

Para un elemento determinado, los **cationes** serán tanto **más estables** cuanto **menor** sea su estado de **oxidación**, en tanto que la **estabilidad** de sus **aniones** se **incrementa** con el grado de oxidación.

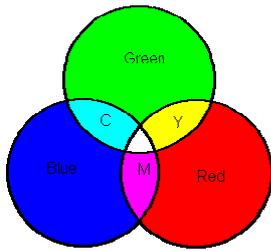
"En el fenómeno cromático se superponen componentes físicos, fisiológicos y psíquicos".



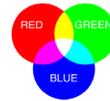
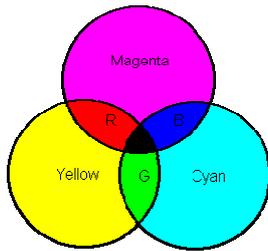
El color es la energía electromagnética comprendida entre 400 y 700nm.



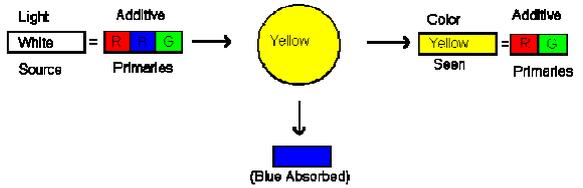
Additive Primaries



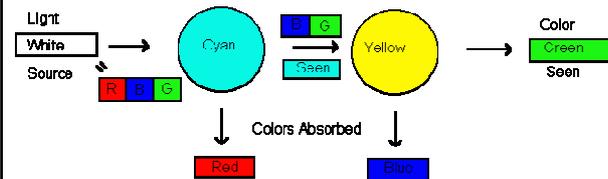
Subtractive Primaries



Subtraction or Absorption of Light



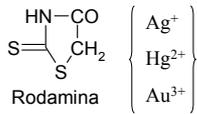
Two Filters -



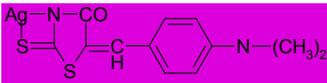
El espectro visible

$\lambda$ absorbida	Color de la luz absorbida	Color visible
400-420	Violeta	Verde amarillento
420-450	Violeta-azulado	Amarillo
450-490	Azul	Naranja
490-510	Azul-verdoso	Rojo
510-545	Verde	Púrpura
545-580	Verde-amarillento	Violeta
580-630	Naranja	Azul
630-720	Rojo	Azul-verdoso





**Precipitados blanco-amarillentos**



**Expresa la cantidad o concentración mínima que se puede identificar con una determinada reacción analítica.**

**Límite de identificación:** cantidad mínima de sustancia que puede reconocerse en un ensayo.

**Concentración límite:** mínima concentración de especie a la que un ensayo resulta positivo, D.

**Dilución límite:** dilución por encima de la cual un ensayo deja de ser positivo. Es el valor inverso de la concentración límite: 1/D

La reacción de identificación del Cu(II) con cuprón ( $\alpha$ -benzoinoxima,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{OH})-\text{C}(\text{NOH})-\text{C}_6\text{H}_5$ ) posee un límite de identificación de 0,12  $\mu\text{g}$  cuando el ensayo se lleva a cabo en papel de filtro (0,03 mL). Calcule la sensibilidad expresada como D, pD, ppm y %. Indíquese también el límite de dilución.

$$\frac{0,12 \mu\text{g}}{0,03 \text{ mL}} \cdot \frac{1 \text{ g}}{10^6 \mu\text{g}} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ g mL}^{-1} = D \quad \text{pD} = -\log(4 \cdot 10^{-6}) = 5,398 \approx 5,4$$

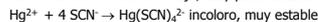
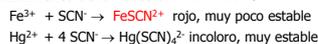
$$\frac{0,12 \mu\text{g}}{0,03 \text{ mL}} = 4 \text{ p.p.m.} \quad 4 \cdot 10^{-6} \frac{\text{g}}{\text{mL}} \cdot \frac{100}{100} = 4 \cdot 10^{-4} \% = 0,0004\%$$

$$\text{Límite de dilución: } \frac{1}{D} = \frac{1}{4 \cdot 10^{-6} \text{ g mL}^{-1}} = 250.000 \text{ mL g}^{-1}$$

	D (g/mL)	pD	ppm	%
muy sensibles	$< 10^{-5}$	$> 5$	$< 10$	$< 0,001$
sensibles	$10^{-4} - 10^{-5}$	4 - 5	10 - 100	0,001 - 0,01
poco sensibles	$> 10^{-4}$	$< 4$	$> 100$	$> 0,01$

No siempre las reacciones más sensibles son las mejores: búsqueda de compromiso entre la sensibilidad y el fin analítico perseguido.

### 1. Desplazamiento de la reacción: $\text{A} + \text{R} \rightarrow \text{P}$

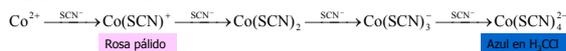


### 2. Influencia del color

### 3. Influencia de la técnica empleada

Papel de filtro > tubo de ensayo > placa de gotas

### 4. Influencia de la extracción.



Rosa pálido

Azul en  $\text{H}_2\text{CCl}_2$

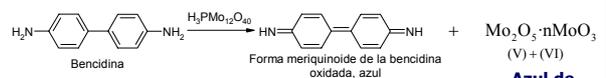
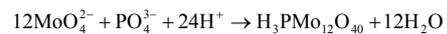
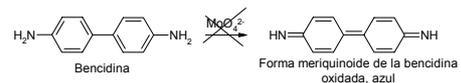
- Desplazamiento del equilibrio
- Concentración de la especie:  $V_0 < V_a$
- Cambio y aumento del color
- Separación

### 5. Influencia de sustancias extrañas

Interferentes o consumidores de reactivo.

$\text{Fe}^{3+}$  con  $\text{SCN}^-$ .  $\text{Hg}^{2+}$  consume reactivo.

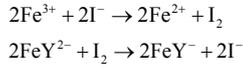
Fenómeno por el cual un reactivo que normalmente no actúa sobre un determinado analito, pasa a hacerlo en determinadas condiciones experimentales.



$\text{Mo}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MoO}_3$   
(V) + (VI)  
**Azul de molibdeno**

**\* Modificación del poder oxidante o reductor**

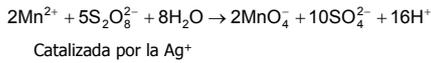
Fe<sup>2+</sup>: aumenta su poder reductor en presencia de complejantes del Fe<sup>3+</sup> (fluoruros, tartratos, AEDT,...).



**\* Reacciones catalíticas**

Mejora en la cinética de la reacción.

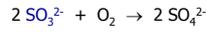
El catalizador no experimenta un cambio permanente.



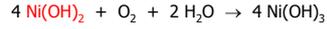
**\* Reacciones inducidas**

El inductor experimenta un cambio permanente.

Reacción inductora



Reacción inducida



Actor: O<sub>2</sub>

Inductor: SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

Aceptor: Ni(OH)<sub>2</sub>

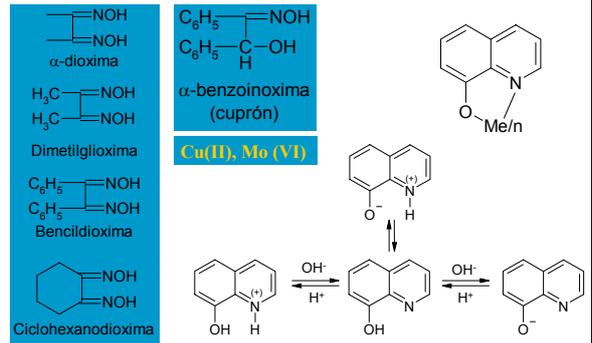
**\* Reacciones sensibilizadas**

Espectrofotometría de absorción: A ~ ε · C

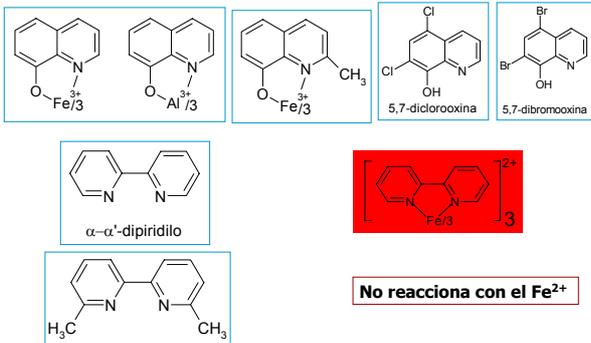


Ejemplo: H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, amarillo, ε = 600  
+ V(V), amarillo naranja, ε = 2.500

**\* Grupos selectivos**



**\* Modificación de la porción no selectiva**



**\* Modificación de la solubilidad**

