

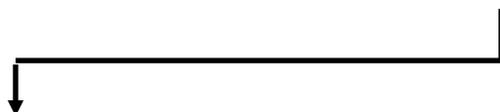
QUÍMICA ANALÍTICA I

Documento de apoyo (4a): *Reactividad Química. $K_{reacción}$. Conceptos.*

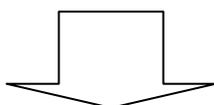
Dr. Alejandro Baeza. Semestre 2010-II.

REACCIÓN QUÍMICA:

Generalización → Predicción → Reproducibilidad → CONTROL



MODELO: *PARES CONJUGADOS/PARTÍCULA INTERCAMBIADA*

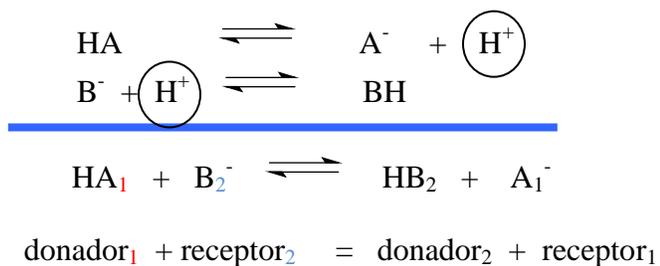


Reacción	<i>donador</i>	<i>receptor</i>	<i>partícula</i>
<i>Acido-base (Bronsted-Lowry)</i>	Acido: H_nA	Base: A^{n-}	H^+
<i>Redox</i>	Reductor: Red^{+n}	Oxidante: Ox	e^-
<i>Complejos Metálicos⁽¹⁾</i>	Complejo: ML_n	Metal: M^{+n}	L^-
<i>Complejos Metálicos⁽²⁾</i>	Complejo: ML_n	Ligante: L^-	M^{n+}

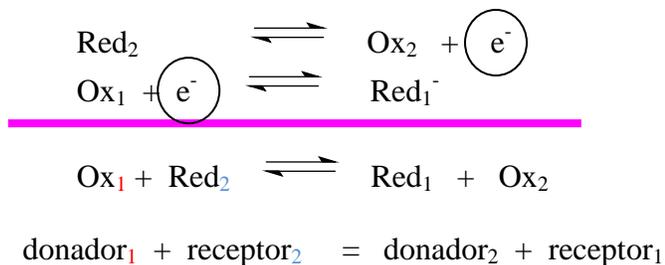
REACCIÓN QUÍMICA

INTERCAMBIO DE PARTICULA ENTRE PARES CONJUGADOS

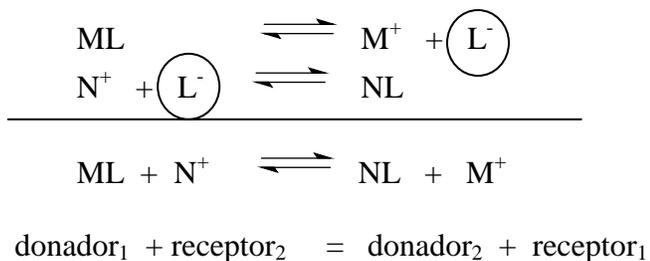
Reacciones ácido-base: $n_1 = n_2$



Reacciones redox: $n_1 = n_2$



Reacciones de complejos metálicos: $n_1 = n_2$



¿Hacia dónde está desplazada preferente la reacción?:

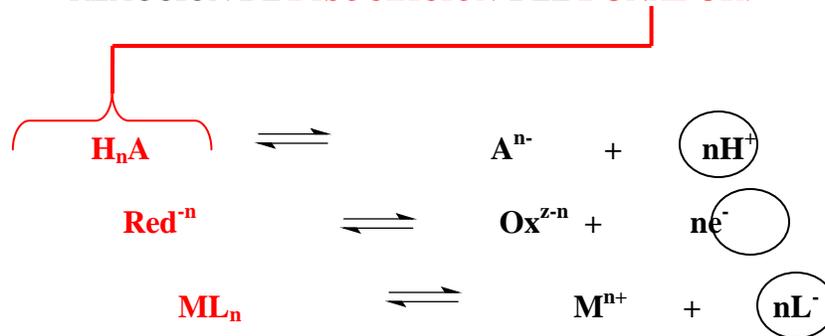
CUANTITATIVIDAD: $q\%$.



PARAMETRO DE FUERZA RELATIVA



REACCION DE **DISOCIACION** DEL **DONADOR**:



CONSTANTE APARENTE DE **DISOCIACION** DEL **DONADOR**:

$$K_d = \frac{[A^{-n}][H^+]^n}{[H_n A]} = K_a$$

$$K_d = \frac{[\text{Ox}^{z-n}][e^-]^n}{[\text{Red}^{-n}]} = K_r$$

$$K_d = \frac{[M^{n+}][L^-]^n}{[ML_n]} = K_c$$



Comparación de fuerza relativa
en condiciones estándar: 25C, 1atm, I=0, $[i] = 1 \text{ mol/L}$:

$$K_d = \frac{[1][H^+]^n}{[1]} = K_a$$

$$K_d = \frac{[1][e^-]^n}{[1]} = K_r$$

$$K_d = \frac{[1][L^-]^n}{[1]} = K_c$$



$$K_d = [H^+]^n = K_a$$

$$K_d = [e^-]^n = K_r$$

$$K_d = [L^-]^n = K_c$$



En forma adimensional:

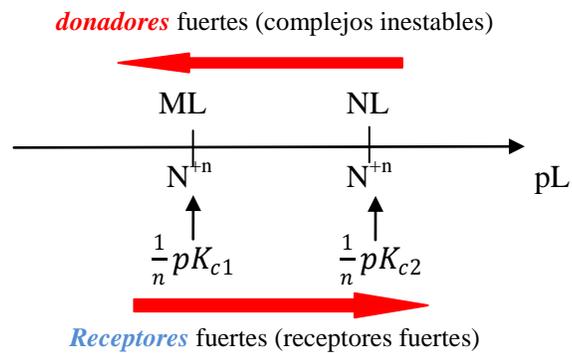
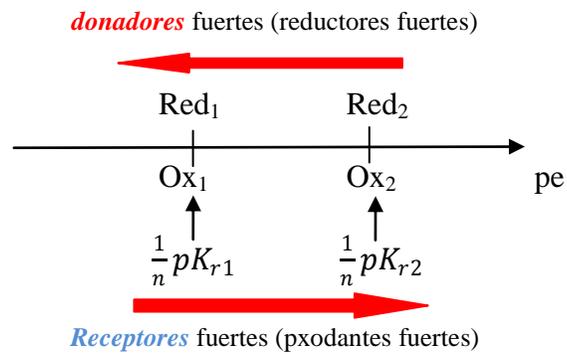
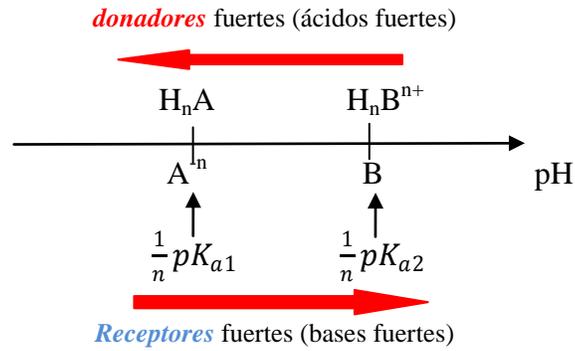
$$pH = \frac{1}{n} pK_a = \frac{1}{n} pK_d$$

$$pe = \frac{1}{n} pK_r = \frac{1}{n} pK_d$$

$$pL = \frac{1}{n} pK_c = \frac{1}{n} pK_d$$



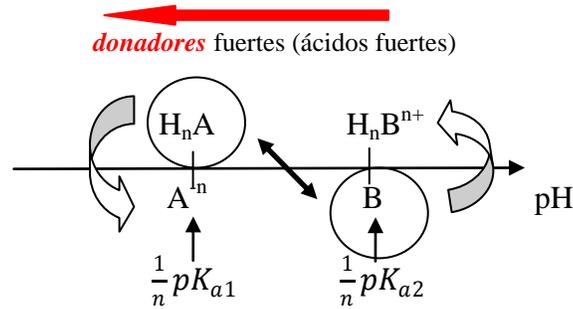
Escalas de *fuerza relativa* de pH, pe, pL:



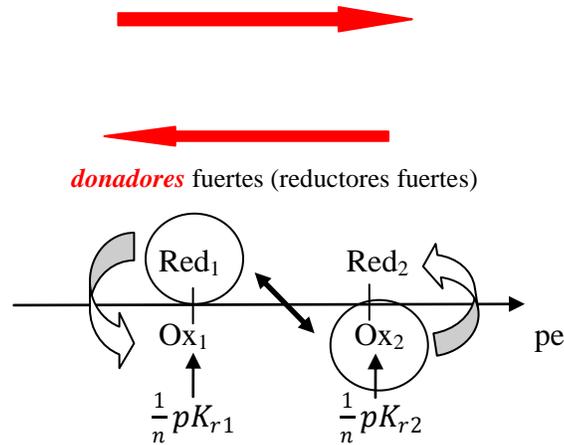
Escalas de **REACTIVIDAD** :
acido-base, reductor-oxidante, complejo-metal, donador-receptor:

REACCIONES CUANTITATIVAS: $q\% \rightarrow 100\%$

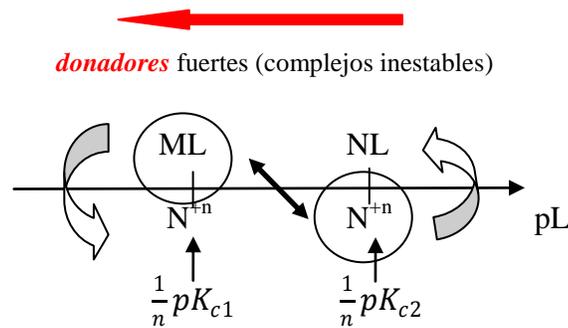
Reacciones operativas:



Receptores fuertes (bases fuertes)



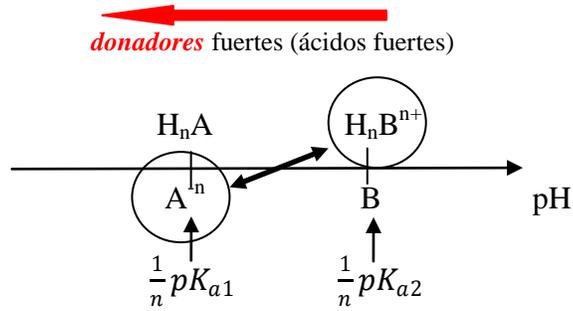
Receptores fuertes (oxidantes fuertes)



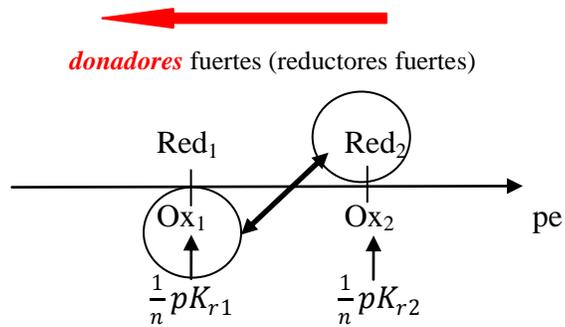
Receptores fuertes (receptores fuertes)

REACCIONES **NO-CUANTITATIVAS**: $q\% \rightarrow 0\%$

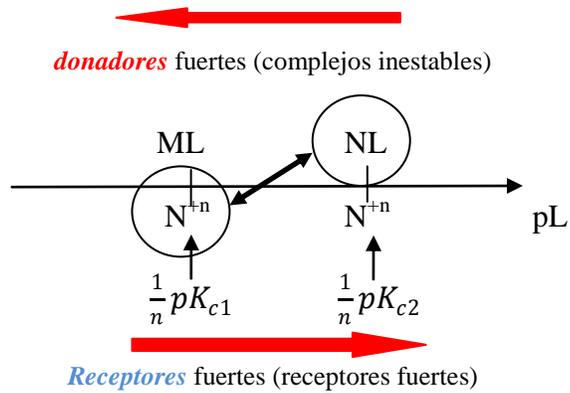
Reacciones operativas:



Receptores fuertes (bases fuertes)

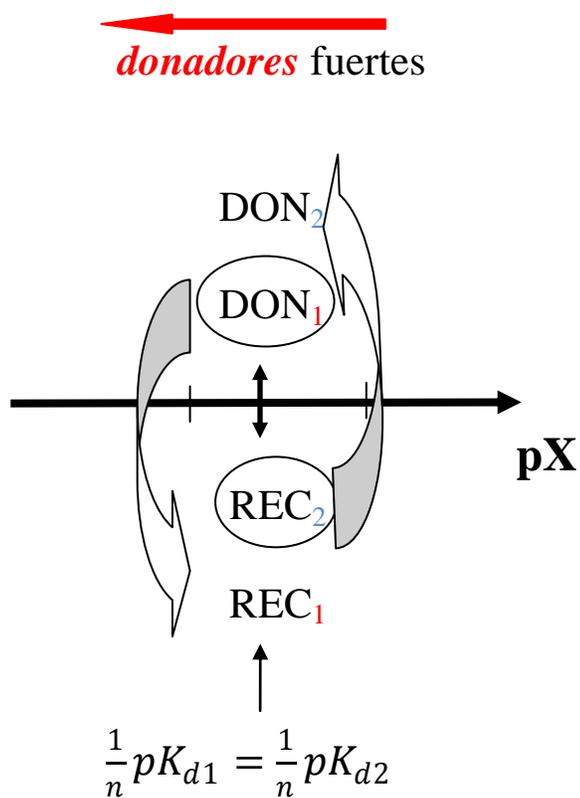


Receptores fuertes (oxidantes fuertes)



REACCIONES CUANTITATIVIDAD MODERADA: $q\% \rightarrow 50\%$

Reacciones operativas:



Receptores fuertes

$X = H^+, e^-, L, \text{etc.}$

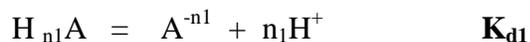
CALCULO DE $K_{reacción}$:

ACIDO-BASE:

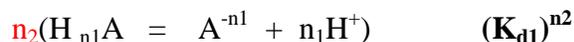
1° Datos de co-logaritmo de sendas constantes de disociación de los donadores de $[H^+]$:



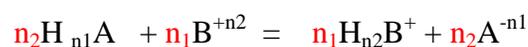
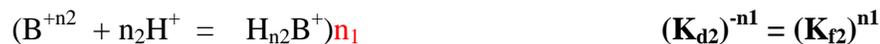
2° Semireacciones del donador de un par y el receptor del otro par:



3° Efectuar un balanceo "ión protón":



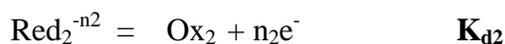
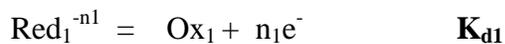
4° Sumar las semireacciones \rightarrow multiplicar sendas K_d :



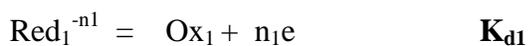
$$K_{reac} = \frac{K_{d1}^{n2}}{K_{d2}^{n1}} = (K_{d1}^{n2})(K_{f2}^{n1})$$

REDUCTOR-OXIDANTE:

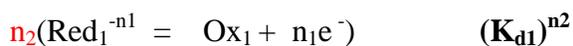
1° Datos de co-logaritmo de sendas constantes de disociación de los donadores de $[e^+]$:



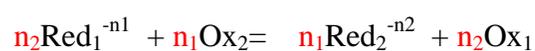
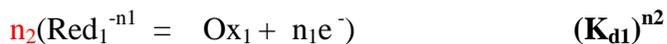
2° Semireacciones del donador de un par y el receptor del otro par:



3° Efectuar un balanceo "ión electrón":



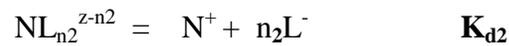
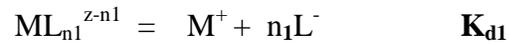
4° Sumar las semireacciones \rightarrow multiplicar sendas K_d :



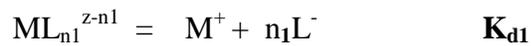
$$K_{reac} = \frac{K_{d1}^{n2}}{K_{d2}^{n1}} = (K_{d1}^{n2})(K_{f2}^{n1})$$

COMPLEJO-METAL:

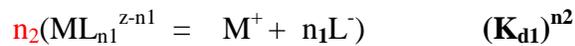
1° Datos de co-logaritmo de sendas constantes de disociación de los donadores de [L]:



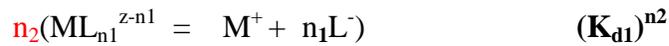
2° Semireacciones del donador de un par y el receptor del otro par:



3° Efectuar un balanceo “ión-molécula”:



4° Sumar las semireacciones → multiplicar sendas K_d :



Cuantitatividad, q% y K_{reacción}:

$$K_{d1} \gg K_{d2} \quad K_{\text{reac}} \gg 1 \quad q\% \rightarrow 100\%$$

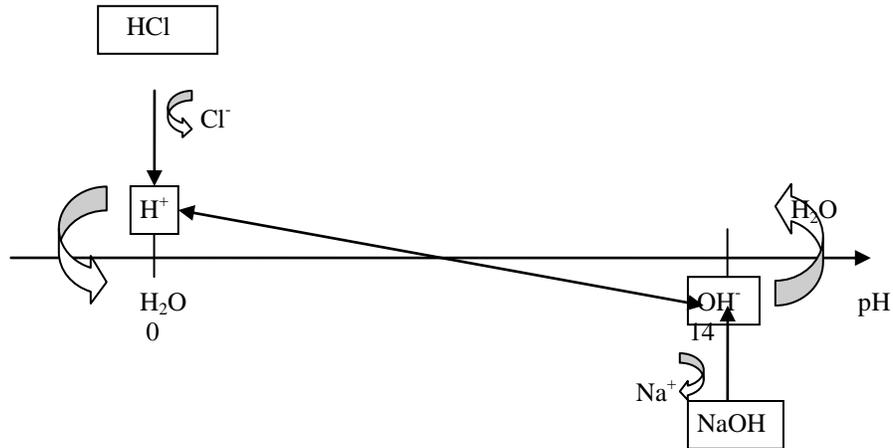
$$K_{d1} \approx K_{d2} \quad K_{\text{reac}} \approx 1 \quad q\% \rightarrow \approx 50\%$$

$$K_{d1} \ll K_{d2} \quad K_{\text{reac}} \ll 1 \quad q\% \rightarrow 0\%$$

EJEMPLOS:

Ejemplo 1. Evolución del pH durante la adición de una base nivelada (es decir totalmente fuerte, por ejemplo el NaOH) a un ácido nivelado (es decir totalmente disociado, por ejemplo el HCl).

a) Predicción de la reacción operativa con una escala de reactividad de pH:

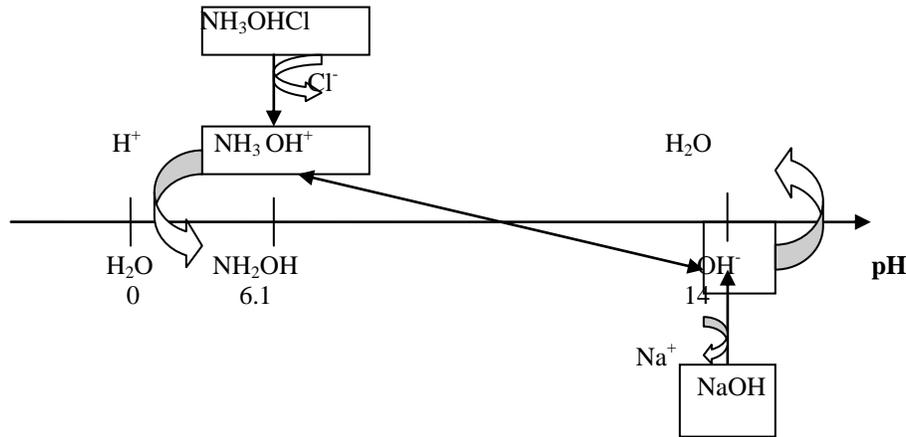


b) Cálculo de la K_{eq} de la reacción operativa aplicando la K_w:

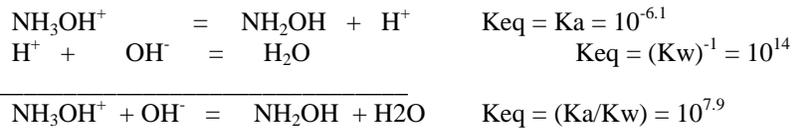


Ejemplo 2. Evolución del pH durante la adición de una base nivelada (es decir totalmente fuerte, por ejemplo el NaOH) a un ácido no-nivelado, es decir parcialmente disociado, por ejemplo el ión hidroxilamonio, NH_3OH^+ , de $\text{pK}_a = 6.1$ que está débilmente disociado, ($\log K_a/C_0$) = -5.1.

a) predicción de la reacción operativa con una escala de reactividad de pH:

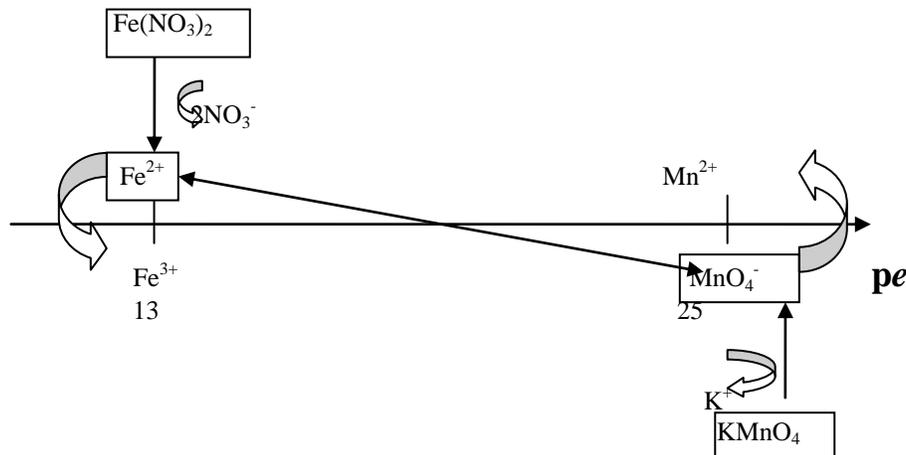


b) Cálculo de la K_{eq} de la reacción operativa aplicando la Ley de Hess:

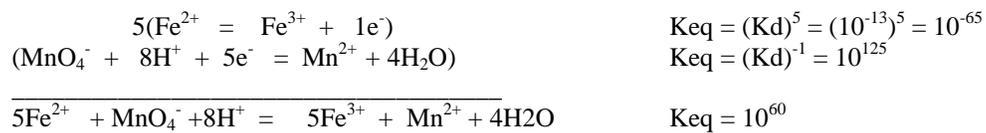


Ejemplo 3 Oxidación de una solución de Fe(II) 0.1N en medio ácido nítrico 1 M por adición de solución de KMnO_4 0.1 N.

a) predicción de la reacción operativa con una escala de reactividad de pe:

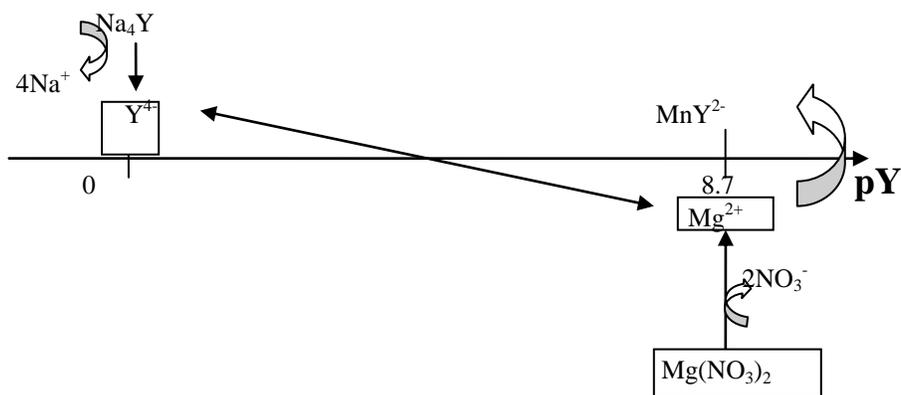


b) Cálculo de la K_{eq} de la reacción operativa aplicando la Ley de Hess:



Ejemplo 4 Adición de sal disódica de EDTA a soluciones de Mg(II) en medio amoniacal concentrado.

a) predicción de la reacción operativa con una escala de reactividad de pY :

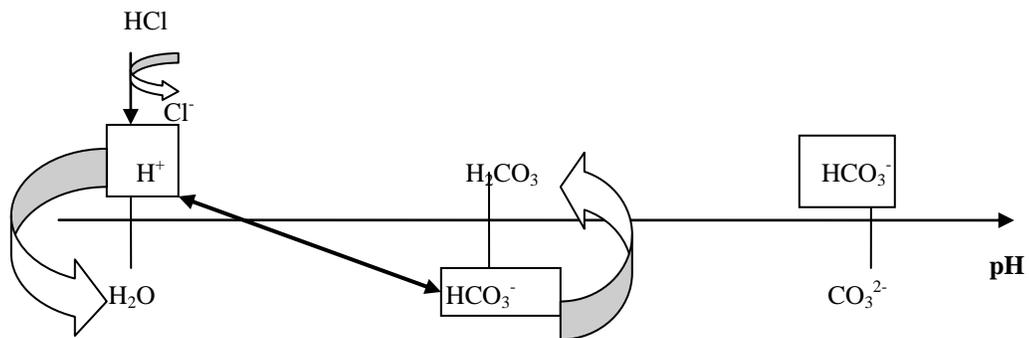
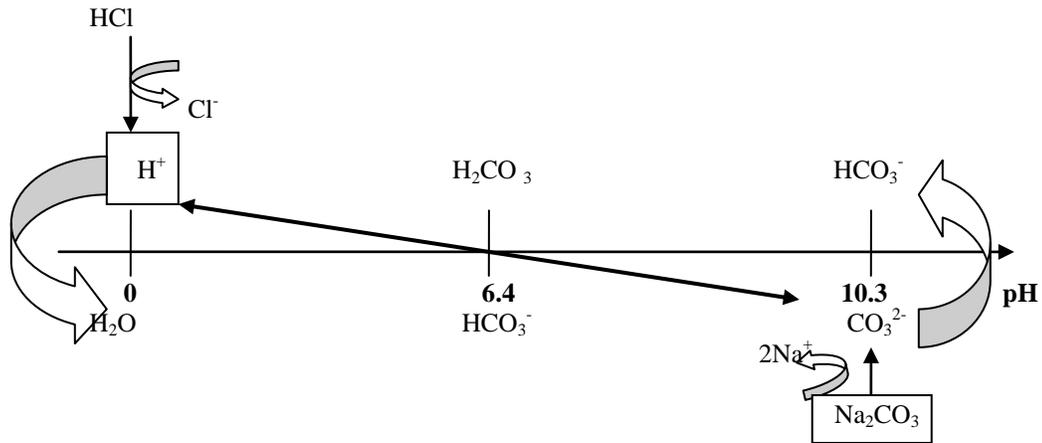


b) Cálculo de la K_{eq} de la reacción operativa aplicando la K_d :

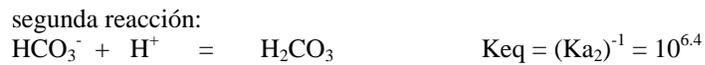


Ejemplo 5 Adición de HCl a una disolución de carbonato de sodio.

- a) Predicción de las reacciones operativas con una escala de reactividad de pH:
El carbonato es una dibase que puede protonarse sucesivamente en dos etapas:



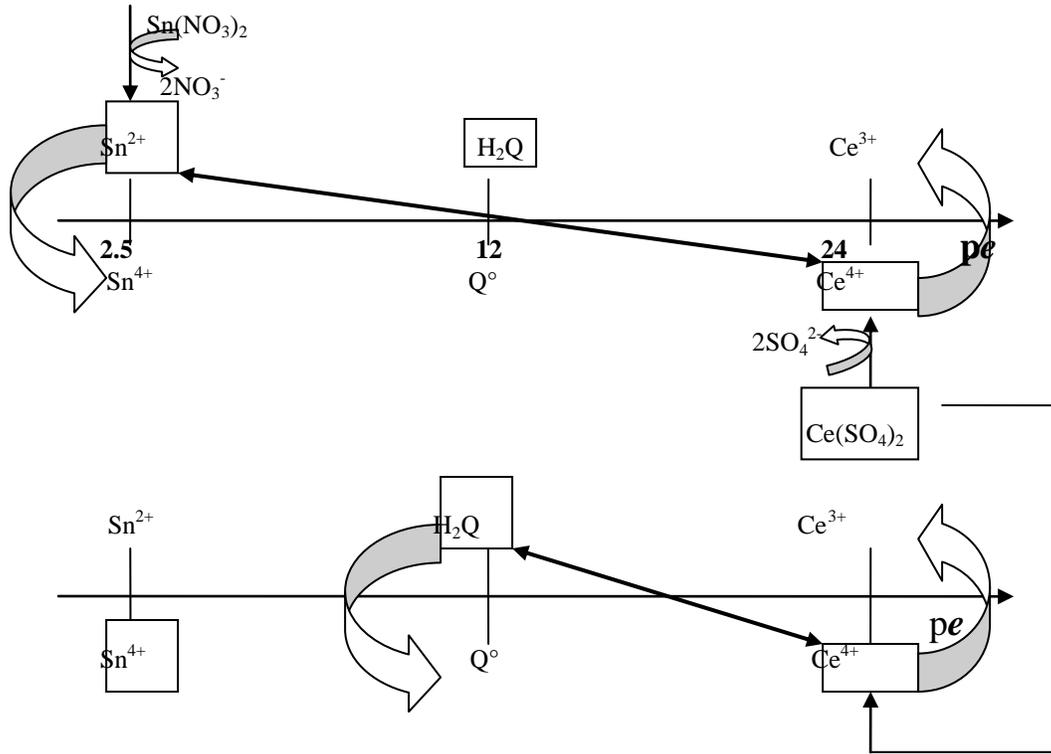
- b) Cálculo de las K_{eq} de las reacciones operativas aplicando los valores de K_a :



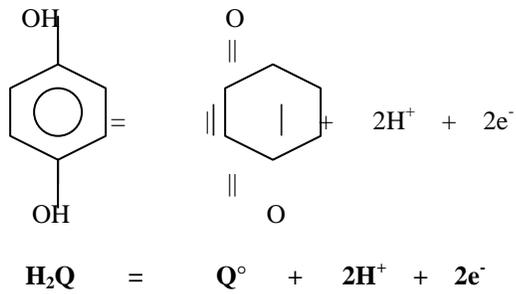
Ejemplo 6. Oxidación de una mezcla de hidroquinona, H₂Q, y Sn(II) con Ce(IV).

a) Predicción de las reacciones operativas con una escala de reactividad de *pe*:

El Ce(IV) es un oxidante fuerte. Cuando se adiciona a una solución que contiene dos reductores ocurren dos reacciones operativas sucesivas, a pH = 0:



Para:



b) Cálculo de las K_{eq} de las reacciones operativas aplicando los valores de K_d :

primera reacción:



segunda reacción:



Bibliografía de apoyo:

- 1) Lars Gunnar Sillén
"Redox Diagrams"
Journal of Chemical Education, December (1952)600-608
- 2) David Davidson and Kenneth Geller
"The Algebra of Simultaneous Equilibria"
Journal of Chemical Education, (1953)238-242
- 3) Werner Stumm and James J. Morgan
"Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters"
"2nd Edition
John Wiley & Sons. 1981.
- 4) Manuel Aguilar Sanjuán
"Introducción a los equilibrios iónicos"
Segunda Edición.
Editorial Reverté.
1999.
- 5) Vernon L. Snoeyink, David Jenkins
"Química del Agua"
Limusa. 2000.
- 6) Alejandro Baeza
"Química Analítica. Expresión Gráfica de las Reacciones Químicas"
S. y G. Editores. 2006.

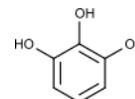
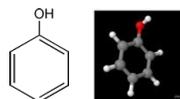
EJERCICIOS PROPUESTOS:

Se mezclan los reactivos indicados.

- a) en una escala de reactividad predecir la reacción operativa.
- b) expresar la reacción operativa balanceada
- c) calcular la K reacción de sendas reacciones
- d) calcular la cuantitatividad de la reacción en condiciones de equivalencia para $C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$.

ACIDO-BASE, (*monosistemas en medio acuoso simple*):

- 1) ácido acético + amoniac
- 2) fluoruro de sodio y nitrato de amonio
- 3) dicromato de potasio y NaOH
- 4) ácido pirogalólico + fenolato de sodio
- 5) fenolato de sodio + ácido perclórico
- 6) borato de sodio + amonio
- 7) amoniac + ácido bórico



REDUCTOR-OXIDANTE (*monosistemas en medio ácido molar*):

- 1) sulfato de Fe(II) + sulfato Ce(IV)
- 2) yoduro de potasio + arseniato de sodio
- 3) permanganato de potasio + ácido oxálico
- 4) dicromato de potasio + etanol
- 5) tiosulfato de sodio + yodo-yodurado

COMPLEJO-METAL (*monosistemas en medio amortiguado*):

- 1) nitrato de calcio y sal sódica de EDTA
- 2) solución 1 + MgY
- 3) nitrato de Cu + 4NH_3
- 4) solución 3 + HNO_3

DATOS:

ácido-base:	<i>par conjugado donador/receptor</i>	<i>pKd</i>
	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$	5.0
	HF/F^-	3.0
	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	9.0
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$	14.0
	$\text{H}_3\text{Pir}/\text{Pir}^{3-}$	6.0
	$\text{fen-OH}/\text{fenO}^-$	10.0
	$\text{H}_3\text{BO}_3/\text{B(OH)}_4^-$	9.0
	NaOH	<i>nivelada</i>
	HClO_4	<i>nivelado</i>

reductor-oxidante:

<i>par conjugado donador/receptor</i>	$E^*(ENH)$	$pKd = \frac{nE^0}{0.06V}$
Fe(III)/Fe(II)	0.77v	13.0
Ce(IV)/Ce(III)	1.44	24.0
As(V)/As(III)	0.56	19.0
I_3^- / I^-	0.54	18.0
$S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$	0.09	3.0
MnO_4^- / Mn^{2+}	1.51	126.0
$Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$	1.33	133.0
$H_2C_2O_4 / CO_2 \uparrow$	-0.49	-16.0
CH_3COOH / CH_3CH_2OH	0.04	3.0

complejo-metal:

<i>par conjugado donador/receptor</i>	pKd
CaY^{2-} / Ca^{2+}	10.6
MgY^{2-} / Mg^{2+}	8.7
$Cu(NH_3)_4^{2+} / Cu^{2+}$	12.0
NH_4^+ / H^+	9.0

