

QUÍMICA ANALÍTICA I

Documento de apoyo (4b): *Reactividad Química. Equilibrio forzado.*

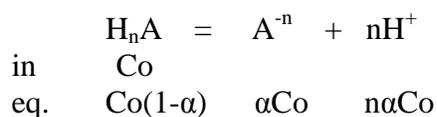
Diagramas Unidimensionales de Predominio de Especies, DUZP.

Dr. Alejandro Baeza. Semestre 2010-II.

Equilibrio forzado ácido-base:

Si se disuelve un donador de protones o ácido, H_nA , de concentración inicial formal igual a 0.1 mol/L:

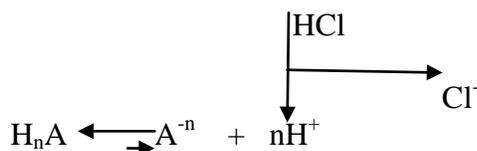
$F_{HA} = C_o = 0.1$ mol/L, establece un *equilibrio químico de disociación libre*:



La fracción disociada dependerá del valor del K_a y de C_o :

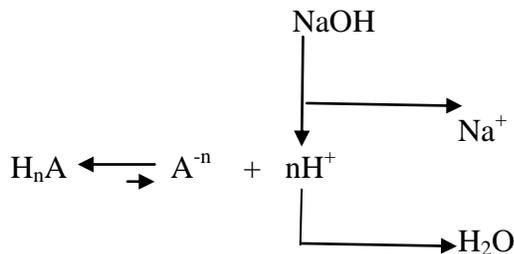
$$K_a = \frac{[A^{-n}][H^+]^n}{[H_nA]} = \frac{(\alpha C_o)(n\alpha C_o)^n}{C_o(1-\alpha)}; \quad \frac{K_a}{C_o^n} = \frac{(n^n)\alpha^{n+1}}{1-\alpha}$$

Si externamente se adicionan H^+ provenientes de un ácido nivelado o “totalmente fuerte”, de acuerdo al principio de Le Chatelier, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda *forzando* la protonación hasta un nuevo estado de equilibrio:



El nuevo estado de equilibrio dependerá de la cantidad adicionada de HCl.

Si ahora externamente se adicionan OH^- provenientes de una base nivelada o “totalmente fuerte”, los protones provenientes de la disociación libre reaccionan con los hidroxilos adicionados para dar H_2O desplazando el equilibrio hacia los productos *forzando* la *desprotonación* hasta un nuevo estado de equilibrio:

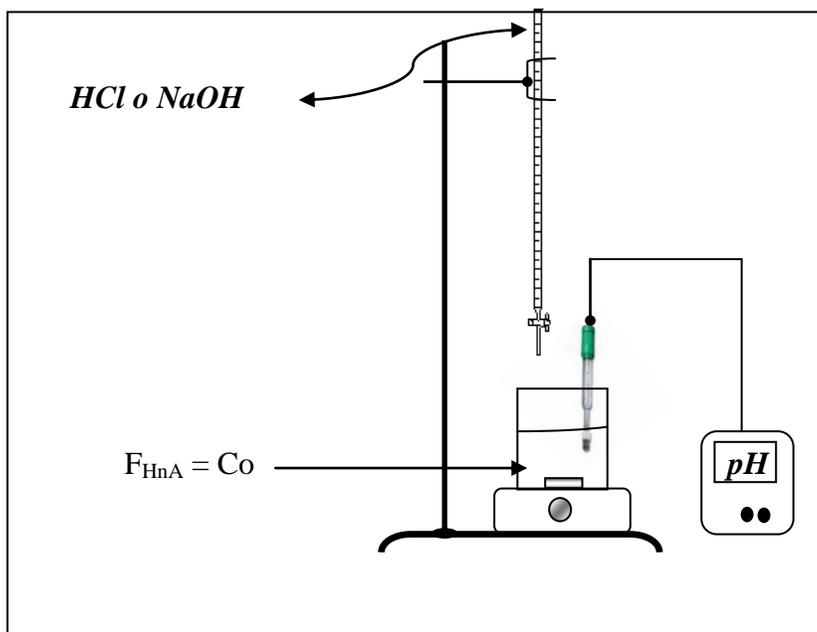


El nuevo estado de equilibrio dependerá de la cantidad adicionada de NaOH.

El cambio del nivel de acidez adicionando un ácido fuerte o una base fuerte puede expresarse en función de la definición de un parámetro adimensional adecuado. En este caso la función $\log(1/x)$ es útil para asociar cambios en el nivel de acidez (*Sørensen*):

$$\text{pH} = -\log a_H \quad \text{para} \quad a_H = \frac{[H^+]}{1 \text{ mol/L}}$$

Ya desde 1903 Cremer demostró que cierto tipo de vidrio borosilicato es sensible selectivamente a la actividad de H^+ , por lo que es conveniente expresar las concentraciones molares efectivas de ácido y base (donador y receptor de H^+) en ***función del pH impuesto en la solución*** al forzar al equilibrio externamente por adición de ácido o base fuertes ***determinando el pH*** con el sensor externo:



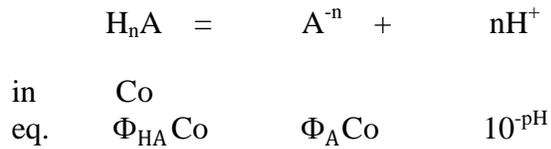
La concentración molar efectiva de donador (ácido) y receptor (base) dependerá del ***pH impuesto*** y puede expresarse como una fracción del total:

$$C_0 = [H_n A] + [A^{-n}];$$

$$\Phi_{HA} = \frac{[H_n A]}{C_0}; \quad \Phi_A = \frac{[A^{-n}]}{C_0};$$

$$1 = \Phi_{HA} + \Phi_A;$$

La tabla de variación de especies a *pH impuesto* queda:



Sustituyendo en la constante de disociación del donador (constante de acidez):

$$K_d = \frac{[\text{A}^{-n}][10^{-\text{pH}}]^n}{[\text{H}_n\text{A}]} = K_a$$

$$K_d = \frac{[\Phi_{\text{A}}\text{Co}][\text{H}^+]^n}{[\Phi_{\text{HA}}\text{Co}]} = K_a$$

en forma adimensional:

$$n\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{\Phi_{\text{A}}}{\Phi_{\text{HA}}}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{n}\text{pKa} + \frac{1}{n}\log \frac{\Phi_{\text{A}}}{\Phi_{\text{HA}}}$$

De la ecuación anterior se pueden deducir las *zonas de predominio de especies en equilibrio forzado a pH impuesto*:

pH << pKa/n :



$$\begin{aligned} \text{Co} &= [\text{H}_n\text{A}] + [\text{A}^{-n}] = (\text{Co}-\varepsilon) + \varepsilon ; \\ \text{Co} &\approx [\text{H}_n\text{A}]; \quad \Phi_{\text{HA}} \approx 1, \Phi_{\text{A}} \approx 0 \end{aligned}$$

pH = pKa/n :



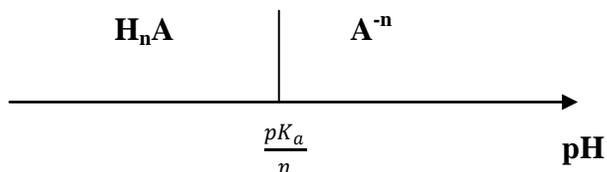
$$\begin{aligned} \text{Co} &= [\text{H}_n\text{A}] + [\text{A}^{-n}] = (\text{Co}/2) + (\text{Co}/2) ; \\ \Phi_{\text{HA}} &= 0.5 = \Phi_{\text{A}} \end{aligned}$$

pH >> pKa/n :



$$\begin{aligned} \text{Co} &= [\text{H}_n\text{A}] + [\text{A}^{-n}] = \varepsilon + (\text{Co}-\varepsilon); \\ \text{Co} &\approx [\text{A}^{-n}]; \quad \Phi_{\text{A}} \approx 1, \Phi_{\text{HA}} \approx 0 \end{aligned}$$

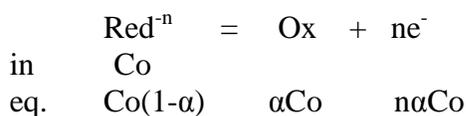
El análisis anterior se puede resumir en un *Diagrama Unidimensional de Predominio de Especies* en función del *pH impuesto, DUZP*:



Equilibrio forzado reductor-oxidante:

Si se disuelve un donador de electrones o reductor, Red^{-n} , de concentración inicial formal igual a 0.1 mol/L:

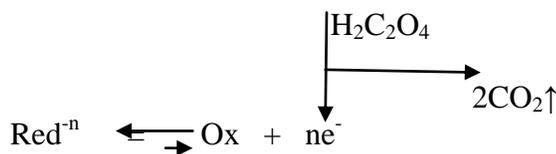
$F_{\text{Red}} = C_o = 0.1$ mol/L, establece un *equilibrio químico de disociación libre*:



La fracción disociada dependerá del valor del K_d y de C_o :

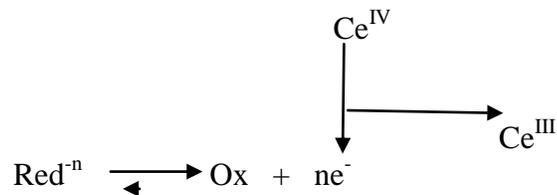
$$K_d = \frac{[\text{Ox}][\text{e}^-]^n}{[\text{Red}^{-n}]} = \frac{(\alpha C_o)(n\alpha C_o)^n}{C_o(1-\alpha)}; \quad \frac{K_d}{C_o^n} = \frac{(n^n)\alpha^{n+1}}{1-\alpha}$$

Si externamente se adicionan e^- provenientes de un reductor fuerte, por ejemplo el ácido oxálico, de acuerdo al principio de *Le Chatelier*, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda *forzando* la reducción hasta un nuevo estado de equilibrio:



El nuevo estado de equilibrio dependerá de la cantidad adicionada de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Si ahora externamente se adiciona un oxidante fuerte, por ejemplo el cerio IV, los electrones provenientes del donador son aceptados por el receptor fuerte desplazando el equilibrio hacia los productos *forzando* la oxidación hasta un nuevo estado de equilibrio:



El nuevo estado de equilibrio dependerá de la cantidad Ce(IV) adicionado.

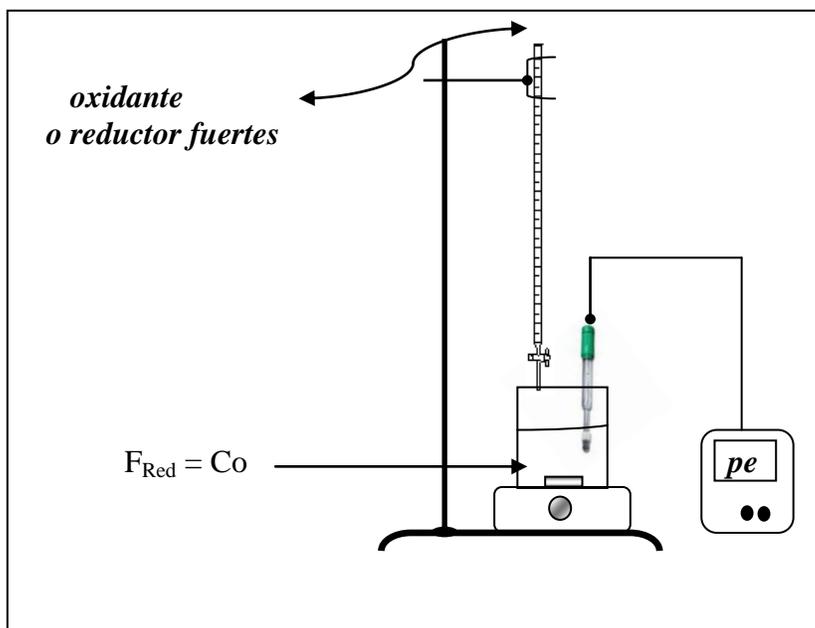
El cambio del nivel redox adicionando un oxidante fuerte o un reductor fuerte, puede expresarse en función de la definición de un parámetro adimensional adecuado. En este caso la función $\log(1/x)$ es útil para asociar cambios en el nivel redox (*Jørgensen*):

$$pe = -\log a_e \quad \text{para} \quad a_e = \frac{[e^-]}{1 \text{ mol/L}}$$

Es posible establecer una relación entre el **pe** y mediciones experimentales de potenciales eléctricos con respecto a un par redox de referencia, el par $2\text{H}^+/\text{H}_2$ $E^\circ = 0\text{V}$, en condiciones estándar:

$$pe = \frac{E}{0.06\text{V}} \quad \text{y} \quad pK_d = \frac{nE^\circ}{0.06\text{V}}$$

De esta manera puede expresarse el estado de equilibrio redox en **función del pe impuesto en la solución** al forzar al equilibrio externamente por adición de un oxidante o un reductor fuertes **determinando el pe** con un sensor externo debidamente calibrado:



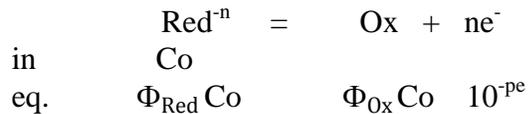
La concentración molar efectiva de donador (reductor) y receptor (oxidante) dependerá del *pe impuesto* y puede expresarse como una fracción del total:

$$C_o = [\text{Red}^{-n}] + [\text{Ox}];$$

$$\Phi_{\text{Red}} = \frac{[\text{Red}^{-n}]}{C_o}; \quad \Phi_{\text{Ox}} = \frac{[\text{Ox}]}{C_o};$$

$$1 = \Phi_{\text{Red}} + \Phi_{\text{Ox}};$$

La tabla de variación de especies a *pe impuesto* queda:



Sustituyendo en la constante de disociación del donador (constante redox):

$$K_d = \frac{[\text{Ox}][10^{-pe}]^n}{[\text{Red}^{-n}]} = K_r$$

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

en forma adimensional:

$$npe = pK_r + \log \frac{\Phi_{\text{Ox}}}{\Phi_{\text{Red}}}$$

$$pe = \frac{1}{n} pK_r + \frac{1}{n} \log \frac{\Phi_{\text{Ox}}}{\Phi_{\text{Red}}}$$

De la ecuación anterior se pueden deducir las *zonas de predominio de especies en equilibrio forzado a pe impuesto*:

pe << pKr/n :



$$C_o = [\text{Red}^{-n}] + [\text{Ox}] = (C_o - \varepsilon) + \varepsilon;$$

$$C_o \approx [\text{Red}^{-n}]; \quad \Phi_{\text{Red}} \approx 1, \quad \Phi_{\text{Ox}} \approx 0$$

$pe = pK_r/n :$



$$Co = [\text{Red}^{-n}] + [\text{Ox}] = (Co/2) + (Co/2) ;$$

$$\Phi_{\text{Red}} = 0.5 = \Phi_{\text{Ox}}$$

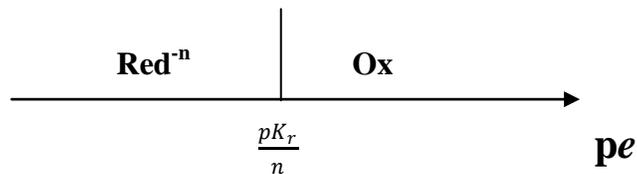
$pe \gg pK_r/n :$



$$Co = [\text{Red}^{-n}] + [\text{Ox}] = \varepsilon + (Co-\varepsilon);$$

$$Co \approx [\text{Ox}] ; \quad \Phi_{\text{Ox}} \approx 1, \Phi_{\text{OxRedx}} \approx 0$$

El análisis anterior se puede resumir en un *Diagrama Unidimensional de Predominio de Especies* en función del *pe impuesto, DUZP*:



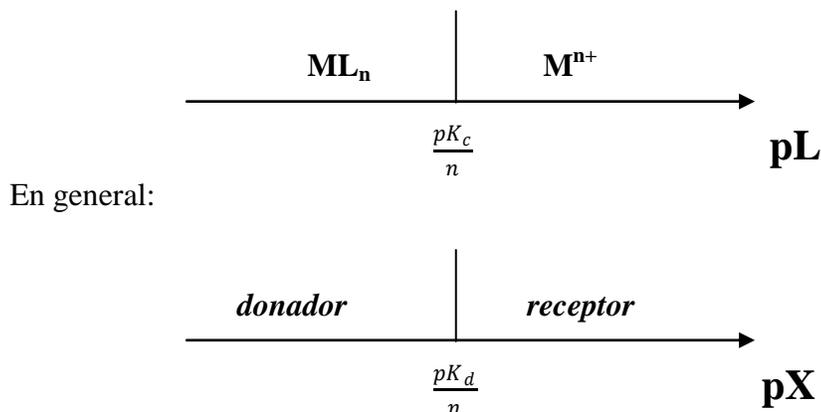
Equilibrio forzado donador-receptor:

En general para cualquier otra partícula intercambiada diferente a H^+ y e^- :



Se cumple de igual manera: $pL = \frac{1}{n}pK_c + \frac{1}{n} \log \frac{\Phi_M}{\Phi_{ML_n}}$

El **DUZP** correspondiente queda:



para $X = \text{H}^+, \text{e}^-, \text{L}, \dots, \text{Y}, \text{Z}$.

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.
 - 7) Rollie J. Myers, “One hundred years of pH”
Journal of Chemical Education **87**[1](2009)30-32
-

EJERCICIOS PROPUESTOS:

Elaborar sendos **DUZP** para los pares donador/receptor abajo mostrados.

ácido-base:	<i>par conjugado donador/receptor</i>	<i>pKd</i>
	CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻	5.0
	HF/F ⁻	3.0
	NH ₄ ⁺ /NH ₃	9.0
	Cr ₂ O ₇ ²⁻ /CrO ₄ ²⁻	14.0
	H ₃ Pir/Pir ³⁻	6.0
	fen-OH/fenO ⁻	10.0
	H ₃ BO ₃ /B(OH) ₄ ⁻	9.0
	NaOH	<i>nivelada</i>
	HClO ₄	<i>nivelado</i>

reductor-oxidante:

<i>par conjugado donador/receptor</i>	<i>E*(ENH)</i>	<i>pKd = $\frac{nE^\circ}{0.06V}$</i>
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 ₄ O ₆ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻	0.09	3.0
MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	1.51	126.0
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	1.33	133.0
H ₂ C ₂ O ₄ /CO ₂ ↑	-0.49	-16.0
CH ₃ COOH/CH ₃ CH ₂ OH	0.04	3.0

complejo-metal:

<i>par conjugado donador/receptor</i>	<i>pKd</i>
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

