

Equilibrio en disolución

Marina Nieto Suárez
Massimo Lazzari

Departamento de Química Física
Facultade de Química

unidadesdidácticas
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA



Esta obra atópase baixo unha licenza internacional Creative Commons BY-NC-ND 4.0. Calquera forma de reprodución, distribución, comunicación pública ou transformación desta obra non incluída na licenza Creative Commons BY-NC-ND 4.0 só pode ser realizada coa autorización expresa dos titulares, salvo excepción prevista pola lei. Pode acceder Vde. ao texto completo da licenza nesta ligazón: <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.gl>

© Universidade de Santiago de Compostela, 2014

Deseño e maquetación

J. M. Gairí

Edita

Edicións USC

<https://www.usc.gal/publicacions>

DOI

<https://dx.doi.org/10.15304/9788416183487>

MATERIA: Química

TITULACIÓN: Grao en Física

PROGRAMA XERAL DO CURSO

Localización da presente unidade didáctica

Unidade 1. PROPIEDADES DA MATERIA

Introdución a os problemas dos que se ocupa a química: materia e transformacións.

Átomo, elementos químicos. Táboa periódica.

O concepto de Mol e o número de Avogadro.

Compostos químicos: formulación e nomenclatura.

Propiedades periódicas: tamaño, ionización electrónica, afinidade electrónica.

Estrutura atómica: interpretación e representación dos orbitais.

Átomos polieletrónicos: configuración electrónica.

Unidade 2. AS REACCIÓNS QUÍMICAS

Reaccións en disolución, cálculo de concentracións, reactivo limitante.

Reaccións ácido-base, de precipitación, redox.

Axuste de reaccións redox.

Unidade 3. ENLACE QUÍMICO

Estruturas de Lewis. Formas das moléculas. Enerxías de enlace. Hibridación. Teoría de orbitais moleculares.

Líquidos, sólidos e forzas intermoleculares (funcións potencial de interacción).

Unidade 4. FUNDAMENTOS DE EQUILIBRIO QUÍMICO

Constantes de equilibrio químico. Lei de Le Chatelier.

Criterios de espontaneidade (Entropía, Entalpía e Enerxía de Gibbs).

Coefficientes de actividade.

Unidade 5. EQUILIBRIO EN DISOLUCIÓN

Teorías de Arrhenius e Bronsted-Lowry. Escala de pH. Ácidos/bases fortes/débiles. Ións como ácidos/bases. Ácidos e bases de Lewis.

Efectos sobre o equilibrio ácido-base: ión común, disolucións reguladoras, neutralización e curvas de valoración. Constante do produto de solubilidade. Precipitación

Unidade 6. ELECTROQUÍMICA

Potenciais de electrodo, potenciais estándar e potenciais de célula. Ecuación de Nerst. Pilas, baterías e células de combustible. Electrólise. Corrosión.

Unidade 7. QUÍMICA ORGÁNICA E QUÍMICA MACROMOLECULAR

Introdución ós compostos orgánicos e as súas estruturas.

Alcanos, alquenos e alquinos. Hidrocarburos aromáticos. Alcois, fenois e éteres. Aldehidos e cetonas. Ácidos carboxílicos, ésteres, amidas e aminas.

Introdución ao polímeros.

ÍNDICE

PRESENTACIÓN

OS OBXECTIVOS

1. Obxectivos xerais da materia
2. Obxectivos específicos da unidade didáctica

OS PRINCIPIOS METODOLÓXICOS

OS CONTIDOS BÁSICOS

1. Conceptos de Ácidos e Bases. (1ª sesión)
2. Introducción ós ácidos polipróticos. Grado de disociación e hidrólise. Relación da estrutura molecular co carácter ácido-base. (2ª sesión)
3. Factores que afectan ao equilibrio ácido-base: efecto ión-común. Disolucións reguladoras. Cálculo do pH dunha disolución reguladora: ecuación de Henderson-Haselbach. (3ª sesión)
4. Indicadores ácido-base. Reaccións de neutralización e curvas de valoración. Punto de equivalencia. (4ª sesión)
5. Equilibrios de solubilidade. Constante do produto de solubilidade. Precipitación. Factores que afectan ao equilibrio de solubilidade. (5ª sesión)

AVALIACIÓN

ANEXOS

BIBLIOGRAFÍA

PRESENTACIÓN

A materia *Química* do Grao en *Física* forma parte con *Bioloxía* e *Informática para científicos* do módulo de Formación básica de contido transversal e, á par destas, ten unha duración de 6 créditos ECTS. Impártese no segundo cuadrimestre do primeiro curso da titulación, polo que os alumnos dispoñen, na mellor das hipóteses, só dos coñecementos básicos de Química adquiridos no bacharelato (sempre que cursasen a modalidade “ciencia e tecnoloxía”) o só se enfrontaron a ela na introdución a Física e a Química en terceiro, e eventualmente en cuarto, de educación superior obrigatoria. Elixiuse polo tanto un desenvolvemento dos contidos desde os temas máis sinxelos e básicos ata os máis prácticos e máis facilmente relacionables coa vida cotiá.

Despois de estudar na primeira unidade algúns conceptos básicos e terminolóxicos da química e das propiedades da materia, introdúcense as reaccións químicas e o concepto de enlace químico (respectivamente nas unidades no. 2 e 3), para pasar finalmente as últimas catro unidades, que poñen as bases dos alicerces da química como son o equilibrio químico, a electroquímica e a química orgánica e macromolecular.

Esta unidade didáctica dedicada ao equilibrio en disolución está deseñada para ser desenvolvida en 10 sesións presenciais de 55 minutos cada unha. 5 sesións dedicaranse a clases expositivas, nas que se explican os contidos, 4 sesións utilizaranse para resolver exercicios e cuestións e 1 sesión de tutorías para aclarar cuestións puntuais. Tamén se desenvolverá 1 sesión de prácticas de laboratorio de 2 h. O alumno deberá dedicar unhas 16 horas adicionais de traballo persoal, fundamentalmente para a realización de exercicios e problemas adicionais.

OS OBXECTIVOS

1. Obxectivos xerais da materia

Perséguese que o alumnado adquira un nivel de coñecementos teóricos e experimentais básicos en Química, así coma a súa relación ca Física. Trátase de coñecer o impacto da Química na Física e viceversa. Comprender a importancia da aplicación dos coñecementos da Física nesta rama afín de coñecemento e do campo de aplicación na investigación tanto na súa faceta teórica coma experimental.

Tras cursar esta materia o alumnado deberá:

- coñecer e comprender os conceptos básicos da Química, tales coma aspectos fundamentais de termodinámica clásica, de equilibrio químico, de enlace químico e da química orgánica, que serán de gran utilidade para materias de cursos posteriores do grao;
- estar familiarizado cos temas dos que se ocupa a Química, así coma cos métodos desenvolvidos por esta rama da ciencia para dar solución aos problemas aos que se enfronta;
- comprender o papel da Química dentro do panorama científico actual e coñecer a aplicación das leis da Química a casos particulares, así coma a súas limitacións.

2. Obxectivos específicos da unidade didáctica

Ao rematar a unidade didáctica o alumnado debe poder:

- Identificar sustancias ácidas e básicas segundo as teorías científicas que explican o comportamento ácido-base.
- Entender o comportamento ácido-base da auga. Calcular o pH dos diferentes sistemas ácido-base.
- Identificar, preparar e coñecer o funcionamento dunha disolución reguladora.
- Realizar unha valoración ácido-Base e calcular o pH en calquera etapa da valoración. Recoñecer o punto final dunha valoración
- Identificar equilibrios heteroxéneos sólido-líquido e coñecer os conceptos de solubilidade e precipitación
- Relacionar solubilidade e produto de solubilidade.

OS PRINCIPIOS METODOLÓXICOS

Emprégase unha metodoloxía activa que supón a participación directa do alumnado en todo o proceso de ensino-aprendizaxe, coa realización de preguntas, coa realización das actividades habituais e a participación activa na corrección de problemas en clase, coa participación en actividades complementarias.

Os contidos da materia impartiranse nunha serie de clases expositivas, interactivas e de titorías, co apoio do es pazo organizativo da docencia ofrecido polo Campus Virtual:

- as CLASES EXPOSITIVAS impartiranse ao grupo completo e nelas daranse a coñecer ao alumno contidos fundamentais da materia. Ao comezo do tema exporase claramente o programa e os obxectivos principais do mesmo. Ao final do tema farase un breve resumo dos conceptos máis relevantes e proporanse novos obxectivos que permitirán interrelacionar contidos xa estudados cos do resto da materia e outras materias afíns. Durante a exposición de contidos proporanse problemas que exemplifiquen os conceptos desenvolvidos. Para facilitar o seguimento das clases polos alumnos, utilizarase o libro de texto *Química General* (Petrucci e outros, 2011), que ademais dispón dunha axuda en rede moi completa na paxina web da editorial do libro (Pearson Educación). Ademais recoméndase a consulta doutros libros de química xeral (Chang, 2010; Atkins e Jones, 2010; Domínguez Reboiras, 2006);
- as CLASES INTERACTIVAS impartiranse en grupo reducido e distribúense do - xeito seguinte: (i) clases de encerado dedicadas á resolución de problemas e cuestións que clarifiquen os contidos desenvolvidos nas clases expositivas. Ao principio do tema darase ao alumno unha relación de problemas/cuestións co obxectivo de que intente a súa resolución previa ás clases; (ii) prácticas de laboratorio. O profesor entregará aos alumnos un guión ao principio do curso, de forma que os alumnos teñan tempo de preparar os conceptos teóricos e realizar os cálculos necesarios

para levalas a cabo antes de chegar ao laboratorio. Os obxectivos que se perseguen con estas clases prácticas son que o alumno fixe conceptos teóricos aprendidos nas clases expositivas e interactivas, e, ao mesmo tempo, se familiarice co material de laboratorio e cos problemas prácticos que xorden ao planificar e desenvolver un experimento;

- as CLASES DE TITORÍAS impartiranse en grupos moi reducidos. As horas de titorías dedicaranse á resolución de exercicios un pouco máis complexos que os que se fan nas clases interactivas, onde o alumno teña que relacionar diferentes conceptos manexados durante o curso. Preténdese tamén mediante estas titorías facer un seguimento individualizado da aprendizaxe da materia. O alumnado disporá tamén das titorías convencionais para resolver dúbidas que xorden durante o estudo. Estas titorías faranse de forma presencial en horarios indicados polo profesor;
- a AULA VIRTUAL. Para facilitar o seguimento do tema complementáase a formación presencial na clase a través dun conxunto de ferramentas que permitan desenvolver a aprendizaxe a través da rede. De xeito, o alumnado poderá descargar o material docente (presentacións, boletíns, etc.), realizar consultas a través do correo electrónico dedicado e consultar novidades respecto á organización ou desenvolvemento do tema.

OS CONTIDOS BÁSICOS

Nesta unidade trataremos o equilibrio químico en disolución. Abordaremos o equilibrio ácido-base e o equilibrio de solubilidade

Os ácidos e as bases son dúas clases de compostos moi importantes no mundo da química, debido a que están implicados en enormes cantidades de reaccións, procedementos sintéticos e analíticos de laboratorio, na industria así como en organismos vivos.

Antes de coñecer o comportamento a nivel molecular deste tipo de sustancias, recoñecíanse polas súas propiedades características. Esta idea de definir o concepto de ácido e de base indicando como se comporta quimicamente unha sustancia para que poida considerarse como membro de unha u outra familia de compostos foi introducida por Boyle en 1663. Segundo Boyle:

- Os Ácidos teñen un sabor agrio, corroen o metal, cambian a cor do papel de tornasol a vermello e fanse menos ácidos cando se mesturan con bases.
- As Bases teñen un sabor amargo, son esvaradías e xabonosas ao tacto, cambian a cor do papel de tornasol a azul e fanse menos básicas cando se mesturan con ácidos.

Aínda que Boyle e outros trataron de explicar por que os ácidos e as bases tiñan este comportamento, a primeira definición razoable de ácidos e bases non foi proposta ata finais do século XIX (1884), cando Arrhenius propuxo a teoría de ácidos e bases que actualmente sigue vixente con algunhas melloras.

As reaccións de precipitación implican equilibrios entre unha fase sólida e os ións disoltos na disolución saturada. Estas reaccións son moi importantes na industria, na medicina así coma na vida diaria.

Os contidos céntranse principalmente nos conceptos de ácido e base o seu comportamento segundo as diferentes teorías, ácido e bases fortes e débiles, hidrólise, influencia da estrutura molecular no comportamento ácido-base, disolucións reguladoras e valoracións e equilibrios de solubilidade; están repartidos en cinco apartados e cada un deles desenvolverase nunha sesión de clase expositivas como se detalla a continuación. Estes contidos completaranse con catro sesións de clases interactivas e unha sesión de titorías. Nos anexos móstranse exemplos de exercicios que os alumnos teñen que resolver nas clases interactivas así como unha practica que realizaran no laboratorio. A continuación detállase os contidos de cada sesión cun resumo das transparencias utilizadas nas clases expositivas.

1-Conceptos de Ácidos e Bases. (1ª sesión)

Introdúcense os conceptos de ácido e base de Arrhenius de Browsted-Lowry e constante de ionización. Explícanse os conceptos de par ácido-base conxugado e a relación entre as constantes de disociación do par ácido-base conxugado.

Explícase os conceptos de autoionización da auga e pH. Relacionase o concepto de pH ca medida de acidez. Nesta sesión tamén se mostran os conceptos de ácido e base forte e débil e cálculos de pH de electrólitos débiles e fortes. (Figuras 1-3)

Figura 1. Conceptos ácido/base segundo as teorías de Arrhenius e Browsted-Lowry

Teoría de Arrhenius

Arrhenius propuxo que un electrólito forte en disolución acuosa existe só en forma iónica, mentres que un electrólito débil existe parcialmente como ións e como moléculas

Os ácidos proporcionan H^+ en disolución acuosa

Ácidos fortes: $HCl(g) \xrightarrow{H_2O} HCl(aq) \rightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$

Ácidos débiles: $CH_3CO_2H(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$

As bases proporcionan OH^- en disolución acuosa

Bases fortes: $NaOH(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + OH^-(aq)$

Bases débiles: $NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons OH^-(aq) + NH_4^+(aq)$

¿Cómo se xustifica o comportamento como base do NH_3 ?
A teoría de Arrhenius non inclúa as bases que non conteñen OH coma o amoniaco.

A idea fundamental da teoría de Arrhenius é que unha reacción de *neutralización* consiste na combinación de ións de hidróxeno e ións hidróxido para formar auga

$Na^+(aq) + OH^-(aq) + H^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow H_2O(l) + Na^+(aq) + Cl^-(aq)$ $H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O(l)$

5.1. Teorías de Arrhenius e Bronsted-Lowry

Teoría de ácidos e bases de Bronsted-Lowry

- Un ácido é un **dador de protóns**.
- Una base é un **aceptor de protóns**.

ácido base base conxugada ácido conxugado

$CH_3CO_2H + H_2O \rightleftharpoons CH_3CO_2^- + H_3O^+$

$NH_3 + OH^- \rightleftharpoons NH_4^+ + O^{2-}$

base ácido ácido conxugado base conxugada

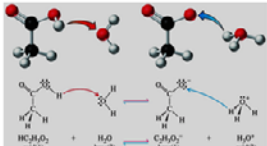
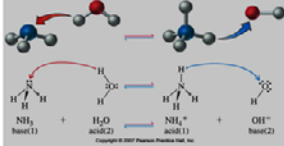



Figura 2. Diapositivas: a) Conceitos de constante de ionização. b) Conceitos de autoionização da água e escala de pH

5.1 Teorias de Arrhenius e Brønsted-Lowry

Constantes de ionização

ácido base base conjugada ácido conjugado

$$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$$

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}][\text{H}_2\text{O}]}$$

base ácido ácido conjugado base conjugada

$$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_a = K_c[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$K_b = K_c[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Ionization Equilibrium		Ionization Constant K	pK
Acid		$K_a =$	$\text{p}K_a =$
Iodic acid	$\text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{IO}_3^-$	$1,6 \times 10^{-1}$	0,80
Chlorous acid	$\text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_2^-$	$1,1 \times 10^{-2}$	1,96
Chloroacetic acid	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_2\text{ClO}_2^-$	$1,4 \times 10^{-3}$	2,85
Nitrous acid	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^-$	$7,2 \times 10^{-4}$	3,14
Hydrofluoric acid	$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$	$6,6 \times 10^{-4}$	3,18
Formic acid	$\text{HCO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CHO}_2^-$	$1,8 \times 10^{-4}$	3,74
Benzoic acid	$\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2^-$	$6,3 \times 10^{-5}$	4,20
Hydroazotic acid	$\text{HN}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{N}_3^-$	$1,9 \times 10^{-5}$	4,72
Acetic acid	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	$1,8 \times 10^{-5}$	4,74
Hypochlorous acid	$\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OCl}^-$	$2,9 \times 10^{-8}$	7,54
Hydrocyanic acid	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$	$6,2 \times 10^{-10}$	9,21
Phenol	$\text{HOC}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	$1,0 \times 10^{-10}$	10,00
Hydrogen peroxide	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}_2^-$	$1,8 \times 10^{-12}$	11,74
Base		$K_b =$	$\text{p}K_b =$
Diethylamine	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ + \text{OH}^-$	$6,9 \times 10^{-4}$	3,16
Ethylamine	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$4,3 \times 10^{-4}$	3,37
Ammonia	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1,8 \times 10^{-5}$	4,74
Hydroxylamine	$\text{HONH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HONH}_3^+ + \text{OH}^-$	$9,1 \times 10^{-9}$	8,04
Pyridine	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+ + \text{OH}^-$	$1,5 \times 10^{-9}$	8,82
Aniline	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$7,4 \times 10^{-10}$	9,13

3

5.2 Autoionização da água Escala de pH

Autoionização da água

base ácido ácido conjugado base conjugada

$$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$$

Produto iónico da água

$$K_w = K_c[\text{H}_2\text{O}][\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14}$$

pH e pOH

• O potencial do ion hidróxeno foi definido em 1909 coma o logaritmo de $[\text{H}^+]$ cambiado de signo.

$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14}$ $-\log K_w = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] - \log[\text{OH}^-] = -\log(1,0 \times 10^{-14})$ $\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14$

$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$

pH e escala de pOH

BÁSICO

NEUTRO

ÁCIDO

$\text{pH} > 7$ Básico
 $\text{pH} = 7$ Neutro
 $\text{pH} < 7$ Ácido

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ 1 10^{-7} 10^{-14}

$[\text{OH}^-]$ 10^{-14} 10^{-7} 1

HCl 1M (pH=0)

Vinagre (pH=2-3,4)

Cerveza (pH=4-4,5)

Orisa (pH=5-7)

Sangre (pH=7-7,5)

Agua del mar (pH=7,4)

Amoniaco uso domestico (pH=11,9)

NaOH 1M (pH=14)

4

Figura 3. Diapositivas: a) Ácidos/bases fuertes e débiles. b) Calculo de pH de acido débil e forte

Ácidos fuertes e bases fuertes

TABLA 17.2
Los ácidos fuertes y bases fuertes más frecuentes

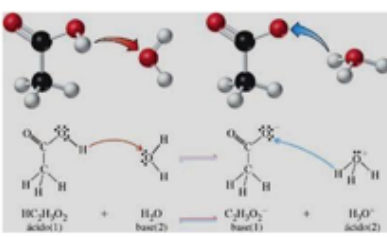
Ácidos	Bases
HCl	LiOH
HBr	NaOH
HI	KOH
HClO ₄	RbOH
HNO ₃	CsOH
H ₂ SO ₄ ^a	Mg(OH) ₂
	Ca(OH) ₂
	Sr(OH) ₂
	Ba(OH) ₂

^a El H₂SO₄ se ioniza en dos etapas diferentes. Es un ácido fuerte sólo en su primera ionización (véase la Sección 17.6).



Ácidos débiles e bases débiles

Ácido acético: HC₂H₃O₂ o CH₃CO₂H



$K_a = \frac{[CH_3CO_2^-][H_3O^+]}{[CH_3CO_2H]} = 1,8 \times 10^{-5}$
 $pK_a = -\log(1,8 \times 10^{-5}) = 4,74$



Ácido láctico CH₃CH(OH)CO₂H



Glicina H₂NCH₂CO₂H



5

Exemplo. ¿Cuál é o pH das seguintes disolucións?

a) HCl 0,1 M

b) CH₃COOH 0,1 M ($K_a = 1,8 \times 10^{-5}$)

a) HCl 0,1 M

HCl + H₂O → H₃O⁺ + Cl⁻

pH = -log [H₃O⁺] = -log (0,1) = 1

b) CH₃COOH 0,1 M ($K_a = 1,8 \times 10^{-5}$)

CH ₃ COOH + H ₂ O	⇌	CH ₃ COO ⁻ + H ₃ O ⁺
0,1 M		
- x M		x M x M
0,1 - x M		x M x M

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{x^2}{0,1 - x} = 1,8 \times 10^{-5}$$

x = 1,34 × 10⁻³ = [H₃O⁺]

pH = -log [H₃O⁺] = -log (1,34 × 10⁻³) = 2,87

Ácidos fuertes e débiles. Ácidos polipróticos

HCl



CH₃CO₂H



Indicador azul de timol

pH < 1.2 < pH < 2.8 < pH

6

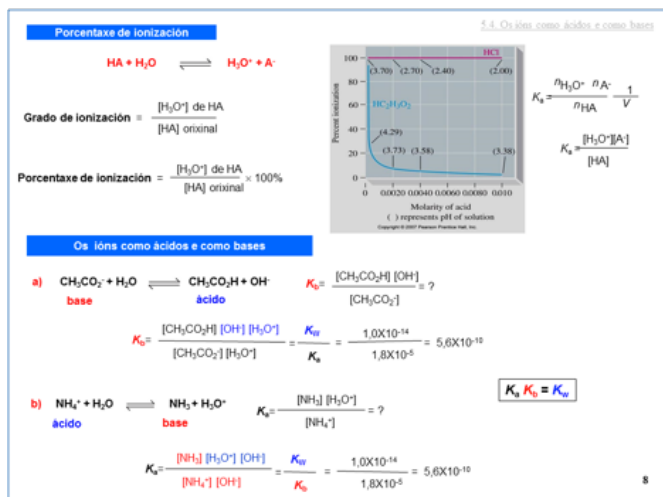


Figura 5. Diapositivas: a) Comportamento dos sales. b) Estrutura molecular e carácter ácido-báse

5.4. Os ións como ácidos e como bases

Hidrólise

- A auga (*hydro*) produce a ruptura (*lise*) dun enlace.

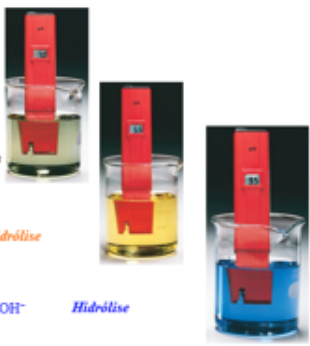
$\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$ *Non hai reacción*
 $\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ *Non hai reacción*
 $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ *Hidrólise*

Comportamento das sales en auga

$\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ $\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$ *Non hai reacción*
 $\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ *Non hai reacción*

$\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ *Hidrólise*

$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{OH}^-$ *Hidrólise*



As sales de ácidos fortes e bases fortes (por exemplo, NaCl), non se hidrolizan. A disolución ten $\text{pH} = 7$

As sales de ácidos fortes e bases débiles (por exemplo, NH_4Cl), hidrolízanse. A disolución ten $\text{pH} < 7$. (O catión actúa como ácido)

As sales de ácidos débiles e bases fortes (por exemplo, $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$), hidrolízanse. A disolución ten $\text{pH} > 7$. (O anión actúa como base)

As sales de ácidos débiles e bases débiles (por exemplo, $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$), hidrolízanse. A disolución será ácida ou básica dependendo dos valores relativos de K_a y K_b dos ións.

9

5.5. Estrutura molecular. Ácidos e bases de Lewis

Estrutura molecular e carácter ácido-base

- ¿Por qué o HCl é un ácido forte mentres que o HF é un ácido débil?
- ¿Por qué o ácido acético ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) é un ácido mais forte que o etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)?
- ¿Existe unha relación entre a forza dos ácidos e a estrutura molecular?

Forza dos ácidos binarios

	HI	HBr	HCl	HF
Longitude de enlace	160.9	> 141.4	> 127.4	> 91.7 pm
Energía de enlace	297	< 368	< 431	< 569 kJ/mol
Forza do ácido	10^9	> 10^8	> 1.3×10^6	>> 6.6×10^{-4}

$$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{F} \cdots \text{H}_2\text{O}] \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}_3\text{O}^+$$

A variación no periodo está marcada da pola polaridad do enlace

	CH_4	NH_3	H_2O	HF
ΔEN	0,4	0,9	1,4	1,9

10

Figura 6. Diapositivas: a) Estrutura molecular de ácidos b) Estrutura molecular das bases e ácido-base de Lewis

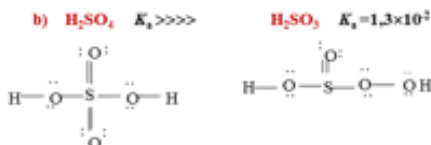
Força dos oxoácidos

5.5 Estrutura molecular Ácidos e bases de Lewis

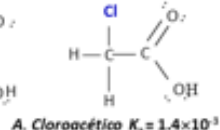
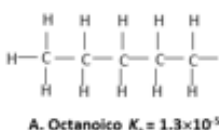
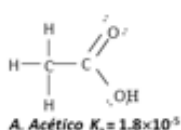
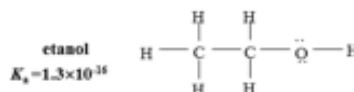
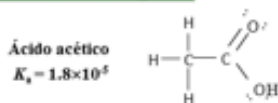
Temos que centrarmos na atracção dos electrões do enlace O-H hacia o átomo central.

Os factores que promovem a captura dos electrões do enlace O-H :

- Alta electronegatividade (EN) do átomo central.
- Vários oxígenos (O) terminais na molécula.



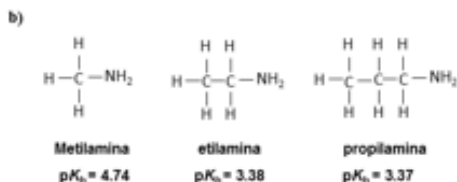
Força dos ácidos orgânicos



11

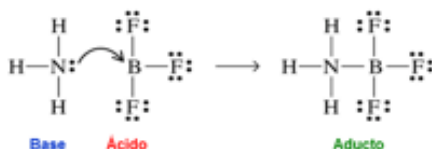
Força das aminas como bases

5.5 Estrutura molecular Ácidos e bases de Lewis



Ácidos e bases de Lewis

- **Ácido de Lewis:**
 - Uma espécie (átomo, ión ou molécula) que é un aceptor de pares de electrões.
- **Base de Lewis:**
 - Uma espécie que é un dador de electrões.



12

3- Factores que afectan ao equilibrio ácido-base: efecto ión-común. Disolucións reguladoras. Cálculo do pH dunha disolución reguladora: ecuación de Henderson-Haselbach. (3ª sesión)

Na terceira sesión enuméranse os factores que afectan o equilibrio ácido-base como é o efecto ión común e estúdanse os distintos sistemas afectados polo ión común. (Figura 7)

Como consecuencia do efecto provocado polo ión común xorden as disolucións reguladoras. Este tipo de disolucións son de especial importancia especialmente na bioquímica e na bioloxía. Explicaremos o concepto de disolución reguladora, o seu funcionamento e a súa importancia. Dentro das disolucións reguladoras explicaremos como se preparan cal e a súa capacidade de regulación e para que se utilizan. (Figuras 8-9)

Figura 7. Diapositivas: a) Efecto ión-común. b) Sistemas influenciados polo efecto ión común

Efecto do ion común nos equilibrios ácido-base

O efecto do ión común describe o efecto provocado nun equilibrio por unha segunda sustancia que pode participar nese equilibrio.

Díse de que os ións añadidos son comúns ao equilibrio.

Exemplo. Considérese unha disolución que é simultaneamente 0,100 M en $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ e 0,100 M en HCl.

$$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$$

0,100 M									
(0,100-x) M		x M		x M					

$$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$$

0,100 M									
---		---		---		---		0,100 M	

$[\text{H}_3\text{O}^+] = (0,100 + x) \text{ M}$ Esencialmente todo é debido ó HCl.

0,1 M HCl 0,1 M $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$

0,1 M HCl + 0,1 M $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$

13

Disoluciones de ácidos débiles e ácidos fortes

Cuando un ácido fuerte proporciona el ion común H_3O^+ , el equilibrio se desplaza para formar más $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$.

Adición de H_3O^+

$$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^- \quad K_a = 1,8 \times 10^{-5}$$

El equilibrio se desplaza para formar más $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$

Disoluciones de bases débiles e bases fortes

Cuando una base fuerte proporciona el ion común OH^- , el equilibrio se desplaza para formar más NH_3 .

Adición de OH^-

$$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \quad K_b = 1,8 \times 10^{-5}$$

El equilibrio se desplaza para formar más NH_3

Disoluciones de ácidos débiles e as suas sales

Cuando una sal proporciona el ación común $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$, el equilibrio se desplaza para formar más $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$.

Adición de $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$

$$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^- \quad K_a = 1,8 \times 10^{-5}$$

El equilibrio se desplaza para formar más $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$

Disoluciones de bases débiles e as suas sales

Cuando una sal proporciona el catión común NH_4^+ , el equilibrio se desplaza para formar más NH_3 .

Adición de NH_4^+

$$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \quad K_b = 1,8 \times 10^{-5}$$

El equilibrio se desplaza para formar más NH_3

Supresión da ionización do ácido débil ou base débil por efecto do ión común

14

Figura 8. Diapositivas: a) Disolución reguladora. b) Funcionamento dunha disolución reguladora

5.6. Efectos sobre o equilibrio

Disolucións reguladoras

- Sistemas de dous compoñentes que cambian o pH moi lixeiramente coa adición de pequenas cantidades dun ácido ou dunha base.
- Os dous compoñentes non deben neutralizarse entre si, pero si deben neutralizar pequenas cantidades de ácidos e de bases.
- Un ácido débil e a súa base conxugada.
- Unha base débil e o seu ácido conxugado.

Consideremos unha disolución de ácido acético, $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$ e ións acetato $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$

$$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$$

a) $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]} = 1,8 \times 10^{-5} \quad -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a = -\log(1,8 \times 10^{-5}) \quad \text{pH} = \text{p}K_a = 4,74$$

b) Añadimos unha pequena cantidade de ácido forte

$$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$$

$[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ ← Diminúe lixeiramente
 $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ ← Aumenta lixeiramente

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad \text{pH} \approx \text{p}K_a$$

15

5.6. Efectos sobre o equilibrio

Cómo funciona unha disolución reguladora

Disolución reguladora despois de la adición del ácido

Disolución reguladora con concentraciones iguales de ácido y base

Disolución reguladora despois de la adición de la base

Adición de ácido

Adición de base

$\text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$

A ecuación de Henderson-Hasselbalch

- Unha variación da expresión da constante de ionización.
- Consideremos un ácido débil hipotético, HA, e a súa sal NaA:

$$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{A}^-]} \quad -\log K_a = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{A}^-]} \quad \text{p}K_a = \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{A}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base conxugada}]}{[\text{ácido}]}$

16

Figura 9. Diapositivas: a) Ecuación de Henderson-Hasselbalch e capacidade reguladora. b) Cálculo do pH dunha disolución reguladora

5.6. Efectos sobre o equilibrio

A ecuación de Henderson-Hasselbalch

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base conxugada}]}{[\text{ácido}]}$$

- Útil unicamente cando podemos utilizar as concentracións *iniciais* do ácido e da sal.
 - Isto conleva limitacións na validez da ecuación.
- As limitacións pódense cumprir por:

$$0,1 < \frac{[A]}{[HA]} < 10$$

$$[A] > 100 \times K_a \text{ y } [HA] > 100 \times K_a$$

Capacidade reguladora e intervalo de regulación

- A capacidade reguladora é a cantidade de ácido ou base que unha disolución pode neutralizar sen que se produza unha variación apreciable do seu pH.
- A máxima capacidade reguladora existe cando a concentración dun ácido débil e a súa base conxugada se manteñen *grandes e aproximadamente iguais entre si*.
- O intervalo de regulación é o intervalo de pH no que unha disolución reguladora neutraliza eficazmente os ácidos e bases engadidos e mantén o pH practicamente constante.
- Practicamente, o intervalo é de 2 unidades de pH con respecto ao $\text{p}K_a$.

17

5.6. Efectos sobre o equilibrio

Exemplo: ¿Cál é o pH dunha disolución reguladora que se prepara dissolvendo 25,5 g de acetato sódico nun volume suficiente de ácido acético 0,550 M para obter 500 mL de disolución? $\text{p}K_a(\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2) = 4,74$

25 g de $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ en 500 mL $\rightarrow 0,622 \text{ M NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$

$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$	
0,550 M	0,622 M
-x M	+x M
(0,550 - x) M	(0,622 + x) M

$K_a = \frac{(0,622+x) \cdot x}{(0,550-x)} = 1,8 \times 10^{-5}$
 $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,6 \times 10^{-5}$
 $\text{pH} = 4,80$

Exemplo: ¿Cantos gramos de sulfato amonio deben disolverse en 0,500 L de amoníaco 0,35 M para obter unha disolución de $\text{pH} = 9$? $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \times 10^{-5}$

$\text{pH} = 9 \rightarrow \text{pOH} = 5 \rightarrow [\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-5}$

a)

$\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	
0,35 M	
(0,35 - 1,0 × 10 ⁻⁵) M	(x + 1,0 × 10 ⁻⁵) M
	1,0 × 10 ⁻⁵ M

$K_b = 1,8 \times 10^{-5} = \frac{(x + 1,0 \times 10^{-5}) \cdot 1,0 \times 10^{-5}}{(0,35 - 1,0 \times 10^{-5}) \text{ M}}$

x = 0,63 M

Masa de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 0,500 \text{ L} \times \frac{0,63 \text{ moles NH}_4^+}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ moles } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{2 \text{ moles NH}_4^+} \times \frac{132,1 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol de } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 21 \text{ g}$

b)

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{ácido conxugada}]}{[\text{base débil}]}$$

$-\log(1,0 \times 10^{-5}) = -\log(1,8 \times 10^{-5}) + \log \frac{[\text{ácido conxugada}]}{[0,35]}$

$$[\text{ácido conxugada}] = 0,632 \text{ M}$$

18

4- Indicadores ácido-base. Reaccións de neutralización e curvas de valoración. Punto de equivalencia. (4ª sesión)

Nesta sesión descríbese o que é un indicador ácido-base e o seu modo de funcionamento. Explícanse as reacción de neutralización e os conceptos de punto de equivalencia, punto final, curva de valoración e axente valorante.

Estúdanse os exemplos principais de valoración como son: Valoración de ácido forte con base forte, valoración de base forte con ácido forte, valoración de ácido débil con base Forte e valoración de base débil con ácido forte. (Figuras 10-11)

Figura 10. Diapositivas: a) Indicadores ácido-base. b) Reacción de neutralización

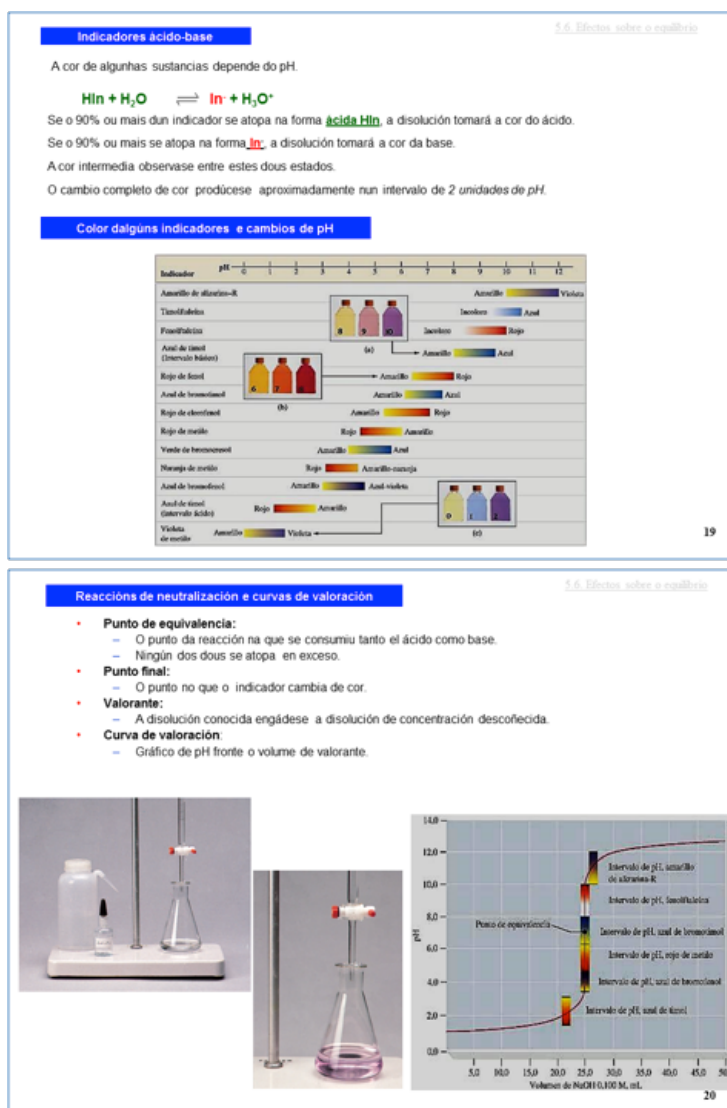
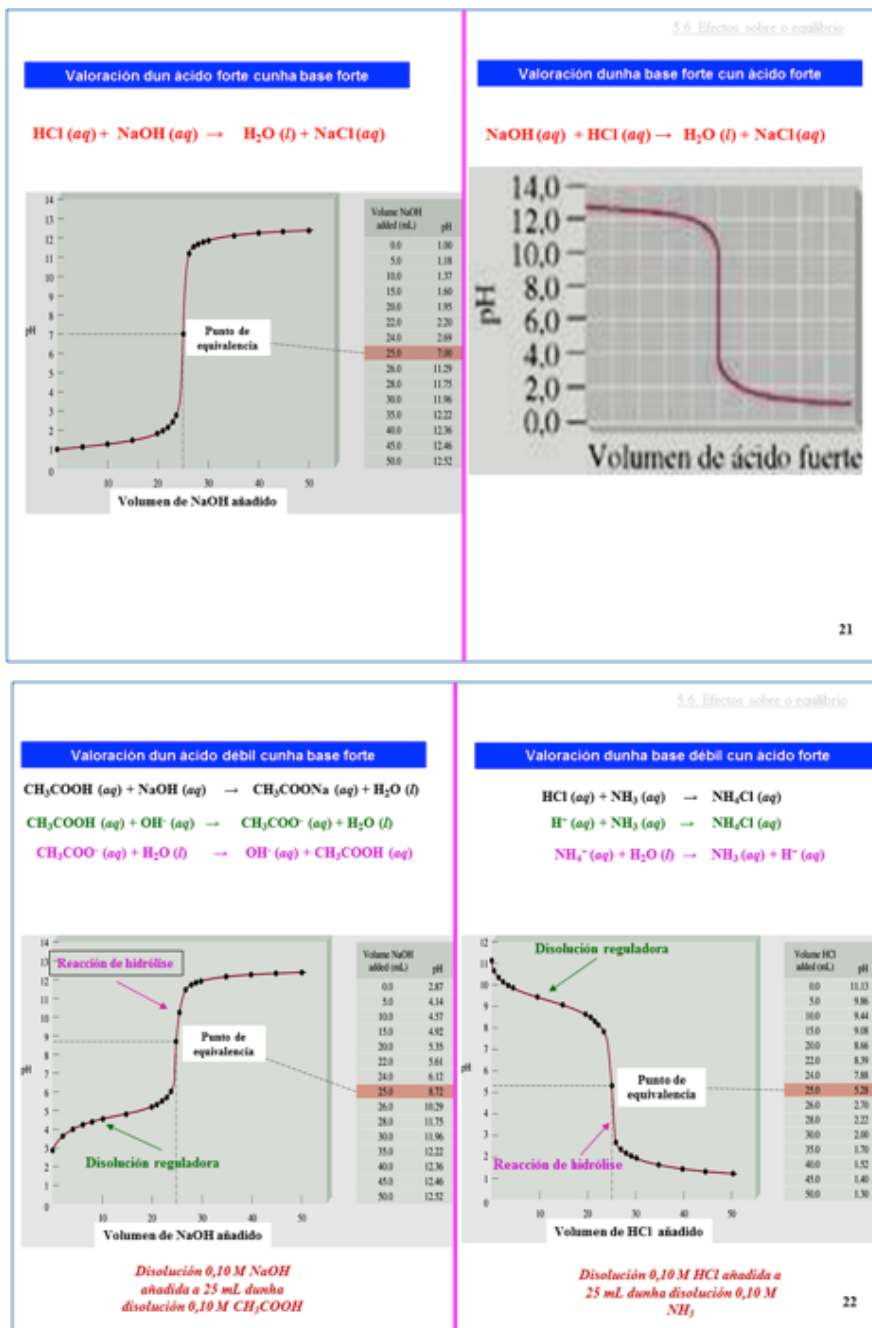


Figura 11. Diapositivas: a) Curvas de valoración electrólitos fuertes b) Curvas de valoración electrólitos débiles con electrólitos fuertes.



5- Equilibrios de solubilidad. Constante do produto de solubilidad. Precipitación. Factores que afectan ao equilibrio de solubilidad. (5ª sesión)

Na ultima sesión desta unidade didáctica explicaremos os equilibrios de solubilidad que non son máis que equilibrios heteroxéneos en disolución, a constante do produto de solubilidad (Ksp) e algunha das limitacións da Ksp. Tamén se explicarán os termos de produto iónico, precipitación, disolución saturada e sobresaturada. Faremos mención a precipitación fraccionada. E xa por último veremos como afecta o pH a un equilibrio de solubilidad. (Figuras 12-14)

Figura 12. Diapositivas: a) Equilibrio de solubilidad b) Limitacións da Ksp

5.7. Constante do produto de solubilidad

Constante do produto de solubilidad, K_{sp}

Disolución saturada é aquela na que o soluto disolto permanece constante co tempo e o sólido está en equilibrio cos ións que o forman
O equilibrio de solubilidad é un equilibrio heteroxéneo

$$\text{CaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \quad K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 9,1 \times 10^{-6} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

Constante do produto de solubilidad

Solubilidad é a concentración de soluto nunha disolución saturada. Cando se expresa en mol/L denomínase **solubilidad molar (s)**

$$\text{PbI}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{I}^{-}(\text{aq})$$

s 2s $K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^{-}]^2 = s \times (2s)^2$

Efecto do ión común nos equilibrios de solubilidad

Adición de I^{-}

$$\text{PbI}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{I}^{-}(\text{aq})$$

O equilibrio desprazase para formar máis $\text{PbI}_2(\text{s})$

A solubilidad dun composto iónico pouco soluble diminúe en presenza dun segundo soluto que proporcione un ión común

23

5.7. Constante do produto de solubilidad

Limitacións do concepto de K_{sp}

K_{sp} limitase aos solutos pouco solubles.
Para os **solutos máis solubles** debemos utilizar as **actividades** dos ións.
As actividades (concentracións efectivas) fanse máis pequenas que as concentracións medidas.

a.) O efecto salino (o efecto de outros ións):
As interaccións iónicas son importantes incluso cando un ión aparentemente non participa no equilibrio.
Os ións non comúns tenden a **aumentar** a solubilidad.
O efecto de ións non comúns non é tan acusado como o efecto ión común

b.) Disociación incompleta
A suposición de que todos os ións en disolución están completamente disociados non é válida.
Prodúcese a formación de pares iónicos.
— Algunhas "moléculas" do soluto están presentes na disolución.
— Probablemente será maior cando as cargas dos ións aumentan.

A solubilidad do soluto será maior ca esperada a partir do valor de K_{sp}

P.e. $K_{sp}(\text{CaSO}_4) = 2,3 \times 10^{-4}$ considerando a solubilidad en g/100 mL. Segundo as tablas de solubilidades $K_{sp} = 9,1 \times 10^{-6}$
As actividades teñen en conta a formación de pares iónicos e deben ser utilizadas.

24

Figura 13. Diapositivas: a) Criterios de precipitación b) Precipitación fraccionada

5.7. Precipitación

Criterios para a precipitación e precipitación total

Q_{sp} denomínase xeralmente *produto iónico*

A precipitación ocorre si $Q_{sp} > K_{sp}$. A disolución está sobresaturada

A disolución está saturada si $Q_{sp} = K_{sp}$

A precipitación non pode ocorrer si $Q_{sp} < K_{sp}$. Temos unha disolución non saturada

Exemplo: Mezclamos $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ e $\text{KI}(\text{aq})$ para obter unha disolución con $[\text{Ag}^+] = 0,010 \text{ M}$ e $[\text{I}^-] = 0,015 \text{ M}$.
 ¿A disolución será saturada, sobresaturada ou non saturada?

$$\text{AgI}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq}) \quad K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 8,5 \times 10^{-17}$$

$$Q = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = (0,010)(0,015) = 1,5 \times 10^{-4} > K_{sp} \quad \text{PRECIPITA (disolución sobresaturada)}$$

Precipitación completa: Considerase que a precipitación é completa cando precipita un 99,9 % ou mais dun determinado ion quedando menos do 0,1 % do ion en disolución

25

5.8. Precipitación

Precipitación fraccionada

- Unha técnica na que dous ou mais ións en disolución, todos eles capaces de precipitar cun reactivo común, sepáranse mediante ese reactivo: un ion precipita mentres o outro ou outros permanecen en disolución.
- Para que a separación sexa factible, teñen que existir diferencias significativas nas solubilidades dos dous compostos.

Exemplo: Adiciónase lentamente AgNO_3 sobre unha disolución de $[\text{Br}^-]$ y $[\text{CrO}_4^{2-}] = 0,010 \text{ M}$. ¿Qué ión precipita primeiro? ¿Cál é a concentración do primeiro ión cando comeza a precipitación do segundo?

26

Figura 14. Diapositivas: a) Influencia do pH sobre o equilibrio de solubilidade

Solubilidade e pH

5.8. Precipitación

a) Cando o anión da sal é unha base (OH⁻)

$$\text{Mg(OH)}_2 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{OH}^{-} (\text{aq}) \quad K_{\text{sp}} = 1,8 \times 10^{-11}$$

$$\text{H}_3\text{O}^{+} (\text{aq}) + \text{OH}^{-} (\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \quad 1/K_{\text{w}}$$

b) Cando o anión da sal é a base conxugada duun ácido débil (base forte).

$$\text{CaC}_2\text{O}_4 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} (\text{aq}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} (\text{aq}) \quad K_{\text{sp}} = 4,0 \times 10^{-9}$$

$$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^{+} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^{-} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \quad 1/K_{\text{a}}$$

Exemplo: Mg(OH)₂: leite de magnesia, é un antiácido. Os ións hidróxido da leite de magnesia reaccionan cos ións hidronio do ácido do estómago

$$\text{Mg(OH)}_2 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{OH}^{-} (\text{aq}) \quad K_{\text{sp}} = 1,8 \times 10^{-11}$$

$$\text{OH}^{-} (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^{+} (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} (\text{aq}) \quad K = 1/K_{\text{w}} = 1,0 \times 10^{14}$$

$$2\text{OH}^{-} (\text{aq}) + 2\text{H}_3\text{O}^{+} (\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} (\text{aq})$$

$$\text{Mg(OH)}_2 (\text{s}) + \text{H}_3\text{O}^{+} (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{OH}^{-} (\text{aq}) \quad K' = (1/K_{\text{w}})^2 = 1,0 \times 10^{28}$$

$$K = K_{\text{sp}}(1/K_{\text{w}})^2 = (1,8 \times 10^{-11})(1,0 \times 10^{14}) = 1,8 \times 10^{17}$$

pH do medio inflúe no equilibrio de solubilidade de Mg(OH)₂
É moi soluble en disolucións ácidas

27

5.8. Precipitación

Exemplo: ¿Precipitará o hidróxido de magnesio nunha disolución 0,010 M en cloruro de magnesio e 0,10 M en amoníaco? $K_{\text{a}}(\text{NH}_4^+) = 1,8 \times 10^{-5}$; $K_{\text{sp}}(\text{Mg(OH)}_2) = 1,8 \times 10^{-11}$

¿Que valor de [NH₄⁺] deberá manter a disolución anterior para impedir a precipitación do hidróxido de magnesio?

$$\text{NH}_3 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ (\text{aq}) + \text{OH}^{-} (\text{aq}) \quad K_{\text{b}} = \frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^{-}]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x^2}{0,10 - x}$$

$x = [\text{OH}^{-}] = 1,3 \times 10^{-3}$

$[\text{Mg}^{2+}] = [\text{Cl}_2\text{Mg}] = 0,010 \text{ M}$

$$\text{Mg(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{OH}^{-} (\text{aq}) \quad Q_{\text{sp}} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^{-}]^2 = 0,010 (1,3 \times 10^{-3})^2 = 1,7 \times 10^{-6}$$

$Q_{\text{sp}} > K_{\text{sp}} \rightarrow \text{Precipita}$

O valor máximo de Q_{sp} do hidróxido de magnesio antes de empezar a precipitar é 1,8 × 10⁻¹¹ (K_{sp})

$$1,8 \times 10^{-11} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^{-}]^2 = 0,01 [\text{OH}^{-}]^2 \quad [\text{OH}^{-}] = 4,2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{NH}_3 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ (\text{aq}) + \text{OH}^{-} (\text{aq})$$

$$K_{\text{b}} = \frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^{-}]}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{NH}_4^+] (4,2 \times 10^{-5})}{0,10} = 1,8 \times 10^{-5} \quad [\text{NH}_4^+] = 0,043 \text{ M}$$

Para impedir a precipitación a [NH₄⁺] debe ser 0,043 M ou maior

28

AVALIACIÓN

A avaliación desta unidade didáctica realizarase dentro dunha metodoloxía xeral de avaliación da materia. O sistema de avaliación baséase na formación continua do alumno. Valorarase o traballo diario do alumno e para isto farase un seguimento do mesmo. As dimensións avaliadas dentro dos temas de cada unidade didáctica expóñense a continuación:

- asistencia ás clases expositivas, interactivas, tutorías e prácticas;
- participación activa nas clases interactivas de encerado (resolución dos problemas propostos nos boletíns, discusión dos resultados, etc...);
- a exposición e discusión dos temas propostos para as clases de tutorías;
- realizar os test que se propoñan.

O cómputo destas actividades de avaliación continua na cualificación final será do 40% (nota AC), dentro da que se contemplarán a avaliación das actividades desenvoltas nesta UD. Ademais os alumnos realizarán un exame (ben ordinario, realizado a finais de maio, ou ben extraordinario, realizado en xullo) que computará o 60% restante da cualificación final (nota EX) e que contará con preguntas específicas desta UD.

Establécese unha puntuación mínima neste exame dun 3 sobre 10 para poder realizar a media coa nota da avaliación continua. A cualificación do alumno non será inferior a do exame final, nin a obtida ponderada coa avaliación, polo tanto a nota final será a máis alta de:

- nota EX;
- $0,6 \times \text{nota EX} + 0,4 \times \text{nota AC}$.

ANEXOS

Anexo 1. Problemas de cálculo de pH, valoracións e equilibrios de solubilidade, que serán resoltos polos alumnos en clase interactivas.

- 1) ¿Un vinagre contén o 5,7%, en masa de ácido acético, CH_3COOH . ¿Que masa de vinagre debe diluírse en auga para obter 0,750 L dunha disolución con $\text{pH} = 4,52$? $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$.
- 2) ¿Cantos mL dunha disolución de KOH(aq) ao 15% en masa ($d = 1,14 \text{ g/mL}$) son necesarios para obter 25L dunha disolución de $\text{pH} = 11,55$.
- 3) Calcular o pH resultante cando:
 - a) Se mesturan 50,00 mL de HI(aq) 0,0155 M con 75,00 mL de KOH(aq) 0,0106 M
 - b) Se mesturan 25,00 mL dunha disolución de $\text{HNO}_3\text{(aq)}$ con $\text{pH} = 2,12$; con 25,00 mL dunha disolución de KOH(aq) con $\text{pH} = 12,65$.
- 4) Calcule $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{HS}^-]$ y $[\text{S}^{2-}]$ para as seguintes disolucións de $\text{H}_2\text{S(aq)}$:
 - a) 0,075 M H_2S ,
 - b) 0,0050 M H_2S
 - c) $1,0 \cdot 10^{-5}$ M H_2S .

$$K_{a1} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ y } K_{a2} = 1,0 \times 10^{-19}$$

5) Calcular o pH resultante das seguintes disolucións:

- Tómanse 25 mL dunha disolución de HClO 0,356 M ($pK_a = 7,538$) e 50 mL dunha disolución de NaOH 0,178 M sendo o volumen final de 100mL.
- Sobre 250 mL dunha disolución de NH_3 0,246 M ($K_b = 1,8 \times 10^{-5}$) añádense 5,45 mL dunha disolución de HCl comercial con unha riqueza do 35% e densidade 1,175 g/mL. A mezcla levase a un volumen total de 500 mL

6)

- Unha mostra de 25mL de C_6H_5COOH 0,0100M ($K_a = 6,3 \times 10^{-5}$) valorase con $Ba(OH)_2$ 0,0100M, calcular (1) pH inicial; (2) pH cando a neutralización se complete ata un 50%; (3) pH cando a neutralización se complete ao 100%. (4) pH despois de engadir 15 mL de $Ba(OH)_2$.
- Para a valoración de 50,00 mL de NH_3 0,106M con HCl 0,225 M, calcular (1) pH inicial; (2) pH cando se neutralizou o 25%; (3) pH cando se neutralizou o 50%; (4) pH cando se neutralizou o 100%. $K_b (NH_3) = 1,8 \times 10^{-5}$

7) Dissolvemos $Mg(OH)_2$ en auga ata obter unha disolución saturada.

- ¿Cal é o pH da disolución saturada?
- Separamos o sólido mediante filtración e tomamos 100 mL de la disolución resultante, valoramos con trioxonitrato de hidrógeno 0,01 M ¿Que volume de ácido nítrico gastariamos para neutralizar todo o hidróxido disolto?
- Indicar se o pH no punto de equivalencia será ácido, básico ou neutro. ¿por que?
- Calcular a solubilidade molar do hidróxido de magnesio en (1) $MgCl_2$ 0,0862 M y (2) KOH (aq) 0,0355 M. $K_{sp} (Mg(OH)_2) = 1,8 \times 10^{-11}$

8) ¿Ocorrerá precipitación nos seguintes casos?

- Engádese 0,10 mg de NaCl a 1,0 L de $AgNO_3$ (aq) 0,10 M.
- Engádese unha gota (0,05 mL) de bromuro de potasio 0,10 M a 250 mL dunha disolución saturada de cloruro de prata
- Engádese gota (0,05 mL) de NaOH(aq) 0,0150 M a 3,0 L dunha disolución que contén 2,0 mg de Mg^{2+} por litro

$$K_{sp} (AgCl) = 1,8 \times 10^{-10}; K_{sp} (AgBr) = 5 \times 10^{-13}; K_{sp} (Mg(OH)_2) = 1,8 \times 10^{-11}$$

9) Unha disolución é 0,010 M en CrO_4^{2-} e en SO_4^{2-} , simultaneamente. A esta disolución engádesse lentamente Bis(trioxonitrato) de plomo 0,5 M

- ¿Cal é o primeiro anión que precipita na disolución?
- ¿Cal é o valor de $[\text{Pb}^{2+}]$ no momento que comeza a precipitar o segundo anión?
- ¿Sepáranse os dous aniones de forma efectiva por esta precipitación fraccionada?

$$K_{sp}(\text{PbCrO}_4) = 2,8 \times 10^{-13}; K_{sp}(\text{PbSO}_4) = 1,6 \times 10^{-8}$$

10) Para o equilibrio $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{OH}^-(\text{aq})$ $K_{sp} = 1,3 \times 10^{-33}$

- ¿Cal é o pH mínimo ao que precipita o $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ nunha disolución que é 0,075 M en Al^{3+} ?
- Unha disolución ten $[\text{Al}^{3+}] = 0,075 \text{ M}$ y $[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = 1,00 \text{ M}$. ¿Cal é a máxima cantidade de $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ que se pode engadir a 250,0 mL desta disolución antes de que comece a precipitación do $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$. $K_a(\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2) = 1,8 \times 10^{-5}$

Anexo 2. Práctica de laboratorio.

VOLUMETRÍA. VALORACIÓN ÁCIDO-BASE

Obxectivos específicos

- Preparar dilucións.
- Utilización de material volumétrico.
- Valoración de disolucións.
- Utilización de indicadores químicos.
- Determinación da concentración de disolucións de ácidos e bases.

Introdución

A análise volumétrica ou volumetría consiste na determinación da concentración dunha sustancia mediante unha valoración, que é o cálculo do volume necesario dunha sustancia de concentración coñecida (disolución patrón) que reaccionará completamente coa sustancia a analizar.

A valoración baséase no feito de que o punto final da mesma coincide co punto de equivalencia na que o número de moles do reactivo coincide co número de moles da sustancia problema (segundo a estequiometría da reacción).

Material e reactivos

- Disolución de hidróxido sódico de concentración coñecida 0,1 M.
- Vinagre comercial.
- Fenolftaleína.
- Matraz aforados de 100 mL.
- Bureta de 50 mL con soporte, pinzas e nocos Pipetas graduadas.

- Vasos de precipitados de 250 mL Matrices erlenmeier de 250 mL.
- Sistema de aspiración de líquidos Guantes.
- Rotuladores Frasco lavador Botella 100 mL.

Procedemento experimental

Os vinagres conteñen ácidos fixos e volátiles (acético, tartárico, láctico, cítrico, etc) e outros compostos (sulfatos, cloruros, dióxido de xofre, colorantes artificiais, etc). A normativa vixente establece que os vinagres deben conter como mínimo unha proporción de ácidos equivalente a un 5 % (masa/volume) de ácido acético.

Tomar a botella dun vinagre comercial e observar so seu grado de transparencia. En caso de detecta turbidez, filtrar a mostra. Colle 10 ml de vinagre coa pipeta, introducílos nun matraz aforado de 100 ml e enrasar con auga destilada.

Transvasar 20 ml, cunha pipeta, da disolución do matraz aforado a un erlenmeier de 250 ml, engadir uns 50 ml de auga destilada y valorar. Utilizar como reactivo valorante a disolución de NaOH de concentración coñecida. Como indicador do punto de equivalencia utilizar a fenolftaleína. Realizar polo menos tres valoracións.

Calcular a acidez total do vinagre comercial expresada en gramos de acético por 100 ml de mostra

Tendo en conta que a reacción de neutralización que ten lugar entre o ácido do vinagre e a NaOH é a seguinte:

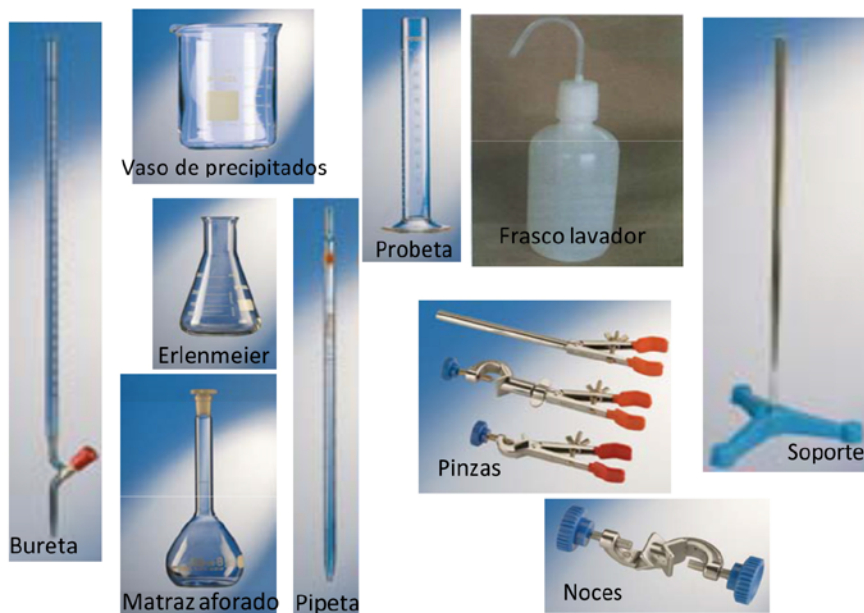


a) Completa a seguinte táboa de resultados:

	1ª valoración	2ª valoración	3ª valoración
Volume NaOH consumido/mL			
[vinagre]/M (disolución diluída)			
Valor medio de [vinagre]/M			
[vinagre]/M (comercial)			
Acidez do vinagre (g ácido acético / 100mL)			

b) Predicir se o pH no punto de equivalencia será ácido, básico ou neutro. Razoar a resposta.

Material:



BIBLIOGRAFÍA

ATKINS, P. W.eL. JONES, (2010): *Principios de Química*, Editorial Médica Panamericana, 5ª Edición.

CHANG R. (2010): *Química*, McGraw Hill, 10ª Edición.

DOMÍNGUEZ REBOIRAS, M. A. (2006): *Química: La ciencia básica*, Thomson Editores.

PETRUCCI, R. H.,F. G. HERRING,J. D. MADURAE C. BISSONNETTE (2011): *Química General*, Pearson Educación, 10ª Edición.

Recursos para estudiantes na internet (*MasteringChemistry*, na páxina de Pearson Educación)¹:

<http://www.pearsonmylabandmastering.com/global/>

¹ *MasteringChemistry* é unha ferramenta de aprendizaxe interactiva e *online* que ofrece contidos e modalidades de estudo personalizado. Axuda aos alumnos no seu proceso de aprendizaxe, guiándoos paso a paso na resolución dos exercicios, e ofrecendo recursos extra para a súa consulta.



Unha colección orientada a editar materiais docentes de calidade e pensada para apoiar o traballo do profesorado e do alumnado de todas as materias e titulacións da universidade

unidadesdidácticas
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA