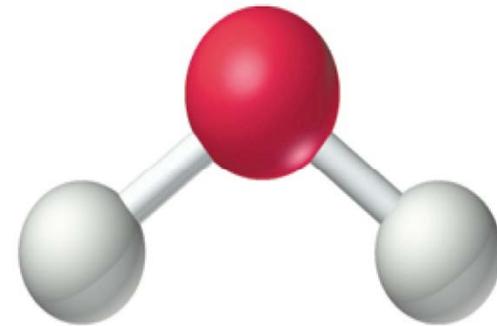
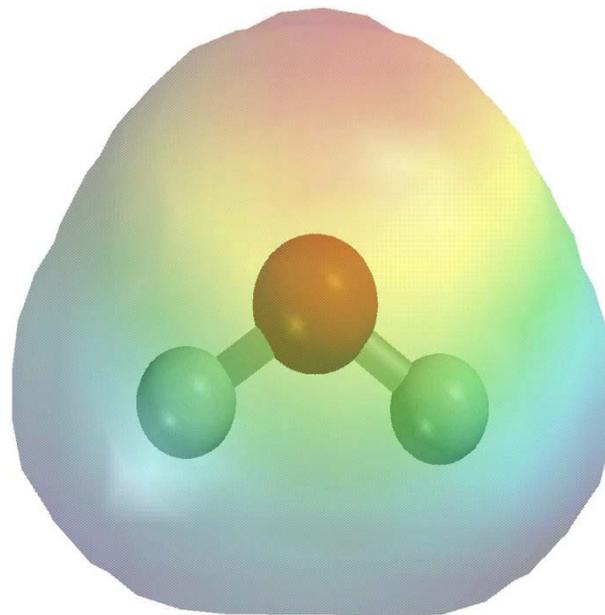
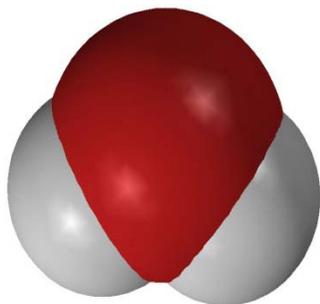




Tema 2. El medio hídrico. El agua

Molécula de agua





Contenidos

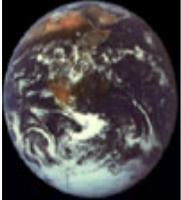
- El agua
- Estructura molecular
- Propiedades físicas
- Propiedades como disolvente
- Propiedades químicas
- Carácter ácido-base
- Oxidación reducción



Introducción

- La vida existe en la Tierra gracias a la abundancia de agua en estado líquido.
- Otros planetas tienen agua en forma de vapor como en Venus o en forma de hielo.
- Estudios recientes en Marte revelan la presencia en tiempos anteriores de líquidos fluyendo, probablemente agua.
- La naturaleza química del agua y su comportamiento permite la existencia de sistemas vivos.
- Su capacidad como disolvente le hace ser el medio ideal para el desarrollo y actividad de las células



| | Planeta | Distancia al Sol | Temperatura en la superficie | Estado físico del agua |
|---|---------|---------------------|------------------------------|------------------------|
|  | Venus | 110 millones de Km. | 500 °C de media | Vapor de agua |
|  | Tierra | 150 millones de Km. | 18 °C de media | En los tres estados |
|  | Marte | 230 millones de Km. | - 50 °C de media | Hielo |



Algunas características

- Cubre el 72% de la superficie terrestre
- Alto porcentaje de la materia viva
 - Medusa 98%
 - Embriones humanos >95%
 - Recién nacido 70%
 - Hombre adulto 60%
 - Árboles 50%
- Componente de fluidos corporales
- Fuente de oxígeno en la fotodescomposición atmosférica

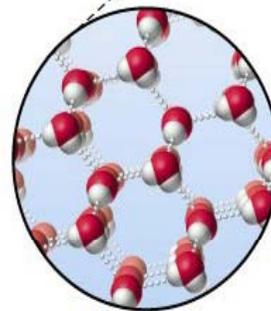


Y en la fotosíntesis de las plantas verdes

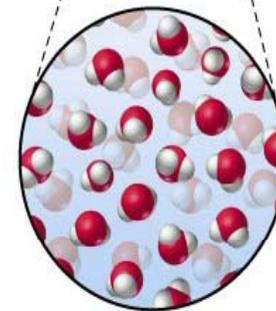
- Única sustancia química en nuestro planeta que se presenta en los tres estados: sólido, líquido, gas

Estados

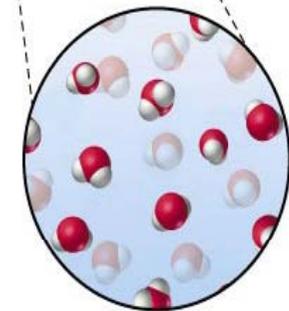
El agua puede existir en la Tierra en cualquiera de los tres estados



(a)



(b)



(c)

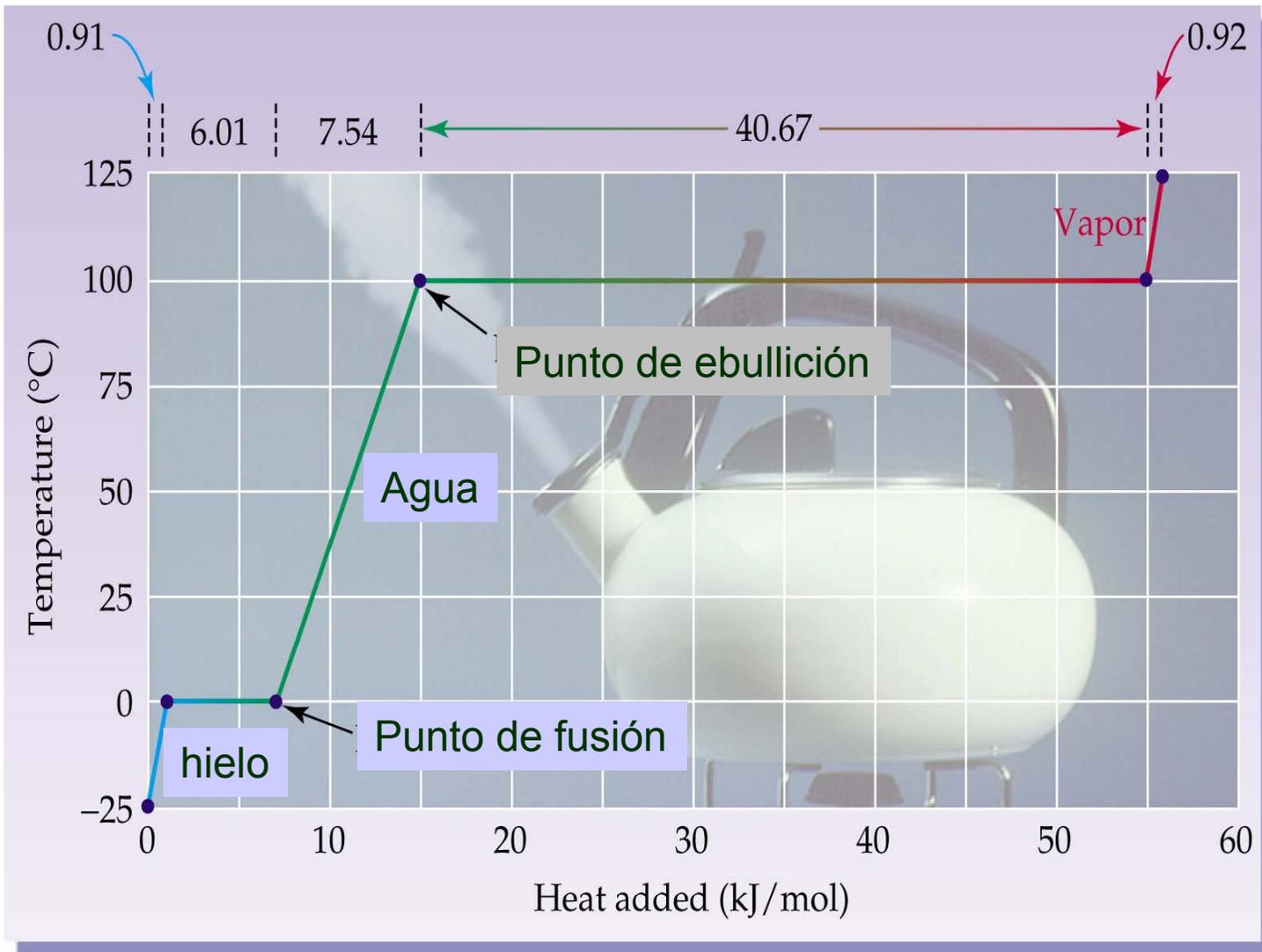
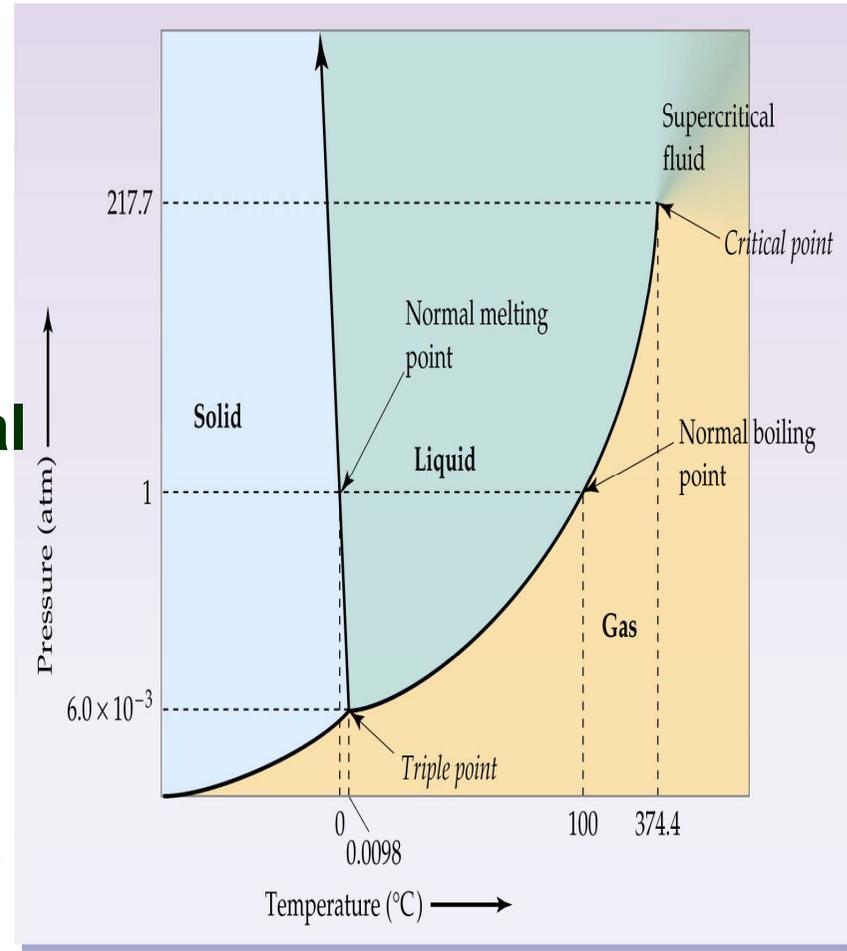
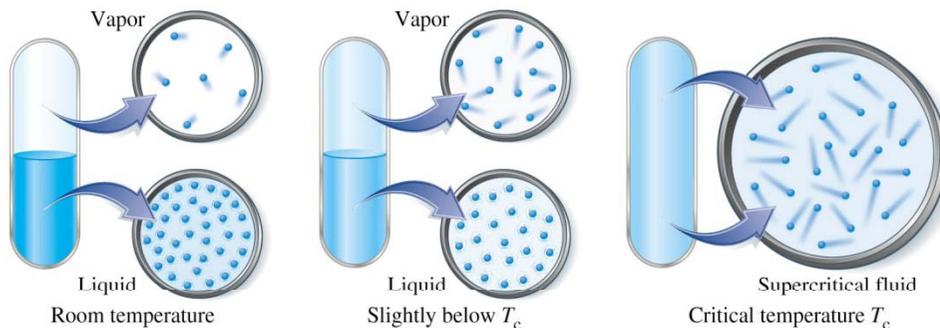


Diagrama de fases

- **Punto Triple:** Punto (T^a y presión) donde las tres fases están en equilibrio.
- **Punto crítico:** Punto (T^a y presión crítica) sobre el cual la fase líquida y gaseosa una sustancia son indistinguibles.



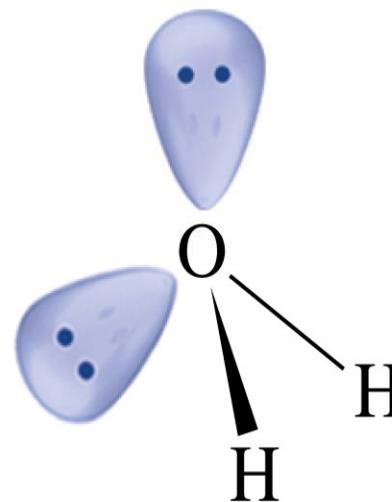
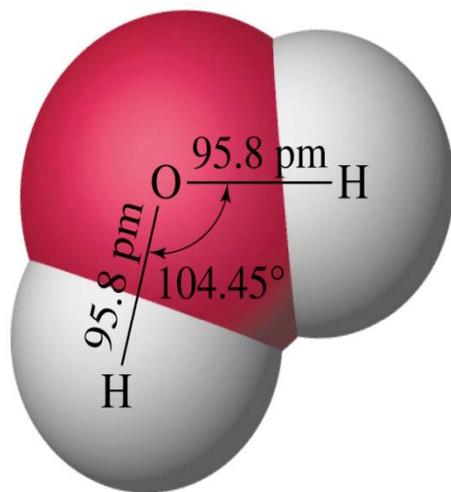


Estructura y propiedades del agua

- Estructura del agua y sus consecuencias
- Propiedades físico-químicas con trascendencia medioambiental
 - Alta capacidad calorífica
 - Alto calor latente de fusión y ebullición
 - Alta conductividad térmica
 - Temperaturas de fusión y ebullición altas
 - Variación anómala de la densidad
 - Alta tensión superficial
 - Gran capacidad como disolvente

Estructura molecular

- Hibridación sp^3 del átomo de oxígeno
- Dos pares de electrones no enlazantes





Propiedades del agua

■ Físicas

■ Químicas

- Polaridad de enlace y moléculas
- Fuerzas intermoleculares
- Puentes de hidrógeno
- Propiedades físicas del agua con trascendencia medioambiental
- El agua como disolvente
- Procesos en medio acuoso
 - Reacciones de precipitación
 - Reacciones ácido-base
 - Reacciones redox

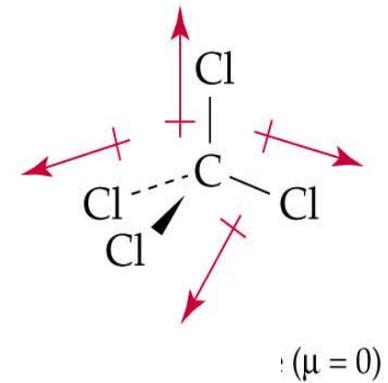
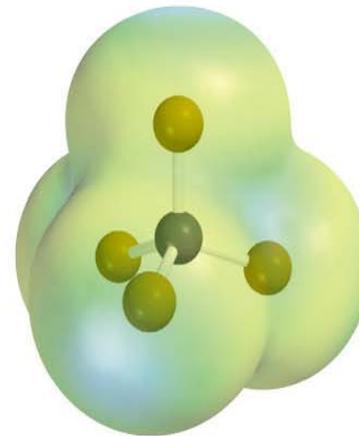
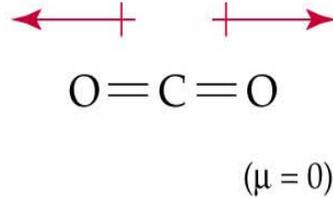
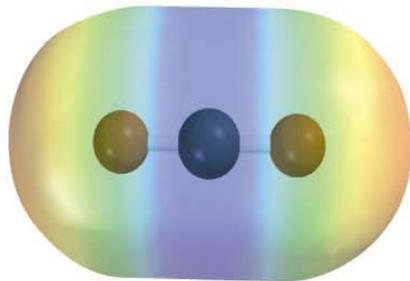
Electronegatividad

| 1 | 2 | | | | | | | | | | | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | |
|-----------|-----------|------------------------|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| H 2.1 | | | | | | | | | | | | | B 2.0 | C 2.5 | N 3.0 | O 3.5 | F 4.0 |
| Li 1.0 | Be 1.5 | | | | | | | | | | | | Al 1.5 | Si 1.8 | P 2.1 | S 2.5 | Cl 3.0 |
| Na 0.9 | Mg 1.2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | | | | | | |
| K 0.8 | Ca 1.0 | Sc 1.3 | Ti 1.5 | V 1.6 | Cr 1.6 | Mn 1.5 | Fe 1.8 | Co 1.8 | Ni 1.8 | Cu 1.9 | Zn 1.6 | Ga 1.6 | Ge 1.8 | As 2.0 | Se 2.4 | Br 2.8 | |
| Rb 0.8 | Sr 1.0 | Y 1.2 | Zr 1.4 | Nb 1.6 | Mo 1.8 | Tc 1.9 | Ru 2.2 | Rh 2.2 | Pd 2.2 | Ag 1.9 | Cd 1.7 | In 1.7 | Sn 1.8 | Sb 1.9 | Te 2.1 | I 2.5 | |
| Cs 0.8 | Ba 0.9 | La* 1.1 | Hf 1.3 | Ta 1.5 | W 2.4 | Re 1.9 | Os 2.2 | Ir 2.2 | Pt 2.2 | Au 2.4 | Hg 1.9 | Tl 1.8 | Pb 1.8 | Bi 1.9 | Po 2.0 | At 2.2 | |
| Fr 0.7 | Ra 0.9 | Ac [†] 1.1 | * Lanthanides: 1.1–1.3 † Actinides: 1.3–1.5 | | | | | | | | | | | | | | |

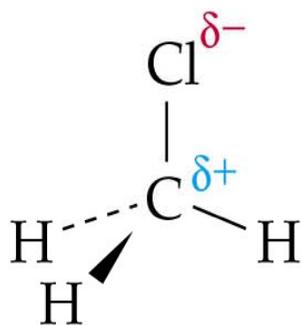
Momento dipolar

$$\vec{\mu} = Q \vec{x} r$$

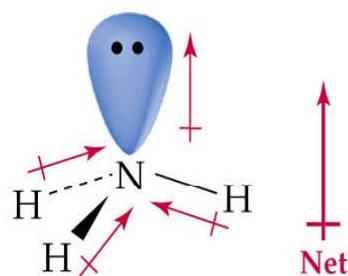
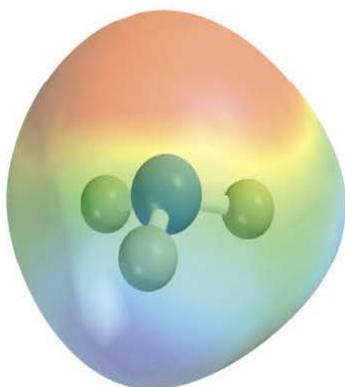
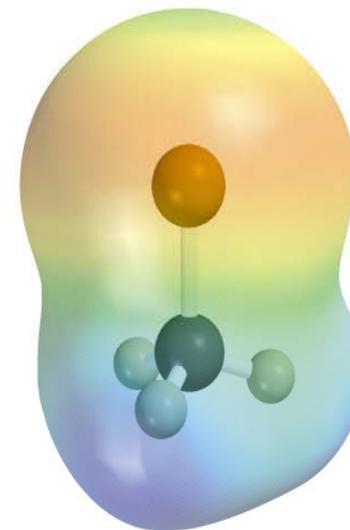
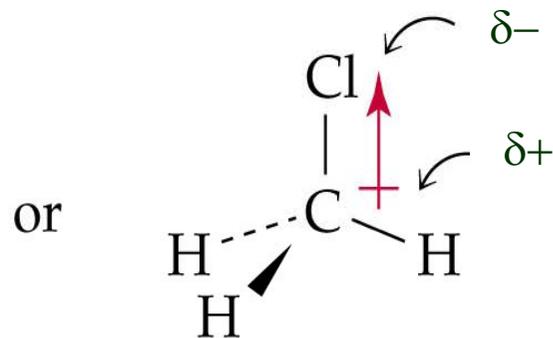
- Polaridad de enlace
- Polaridad de moléculas



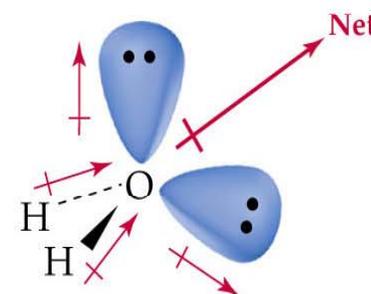
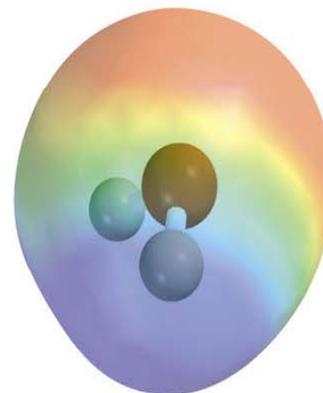
Momento dipolar



Clorometano,
CH₃Cl

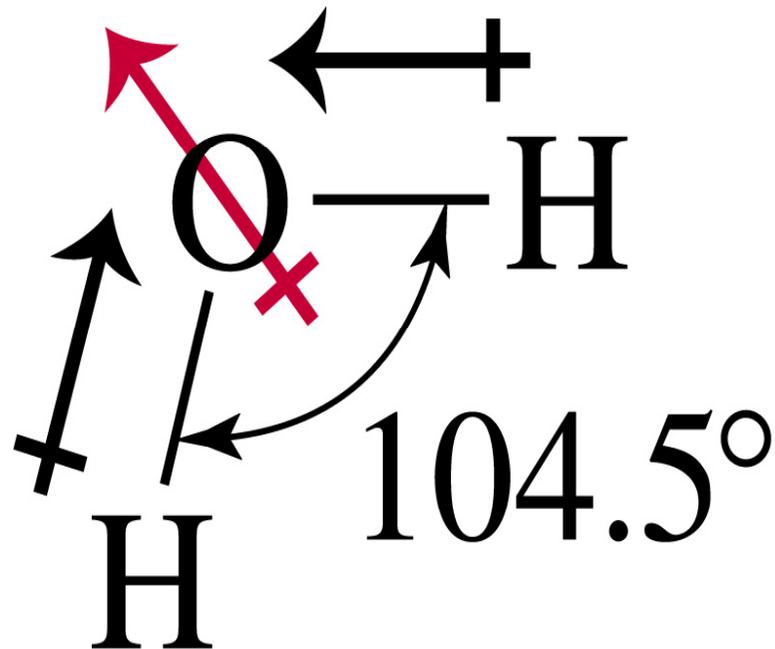


..... ($\mu = 1.47 \text{ D}$)

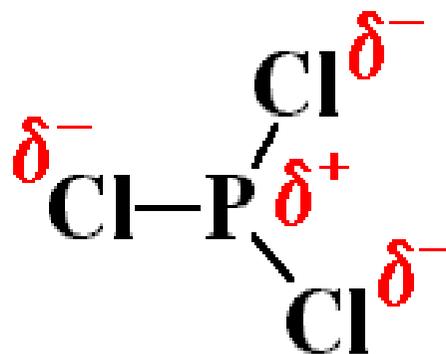
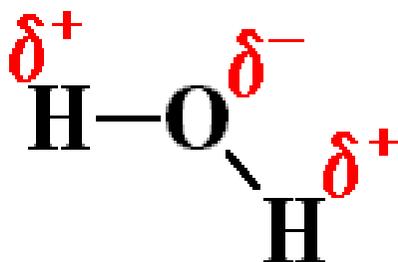
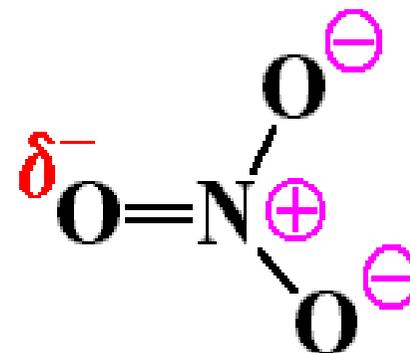
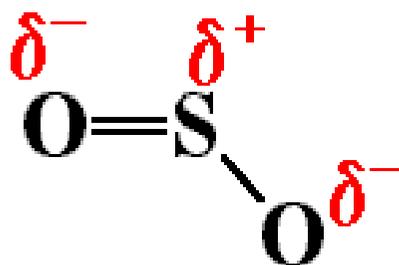
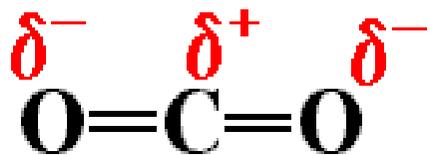


..... ($\mu = 1.85 \text{ D}$)

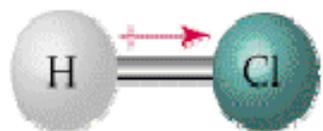
Agua



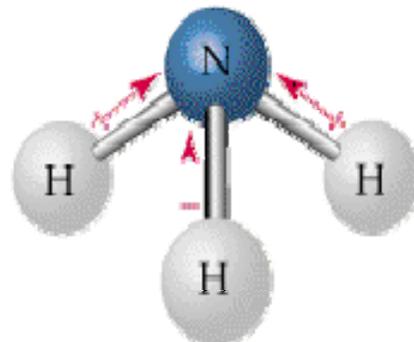
Otras moléculas



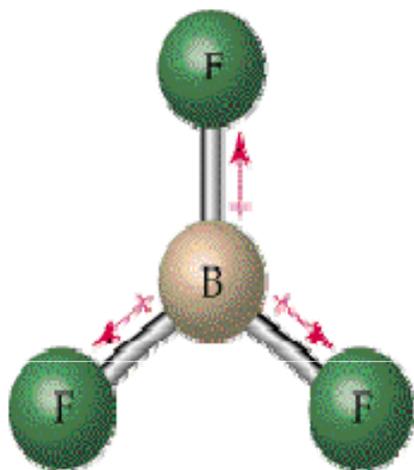
Dipolos permanentes



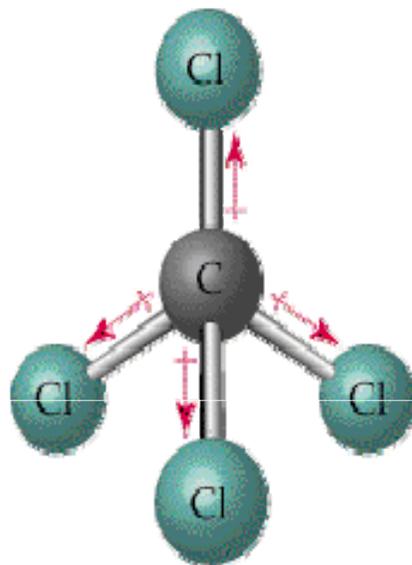
Polar



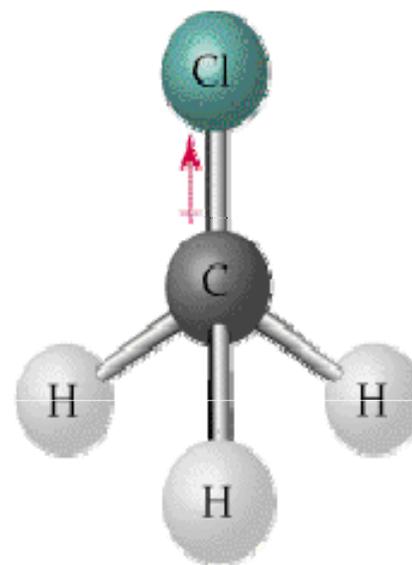
Polar



Nonpolar



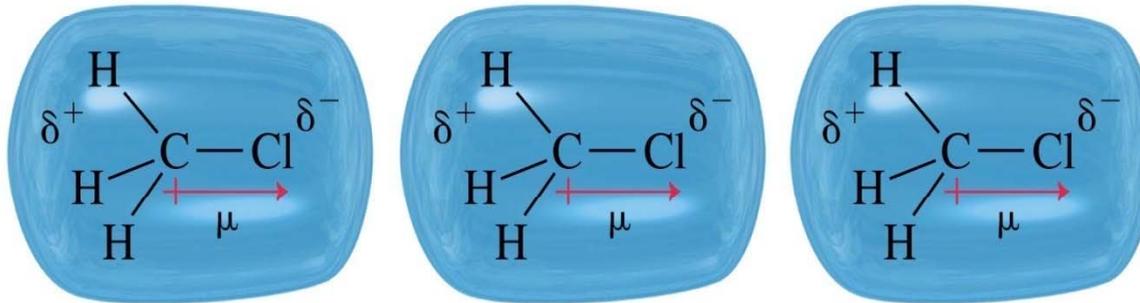
Nonpolar



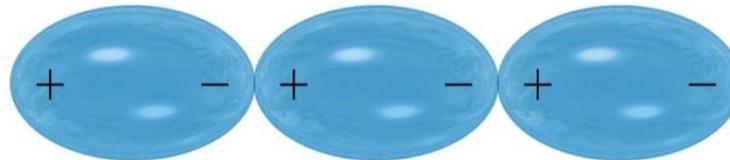
Polar

Orientación de los dipolos

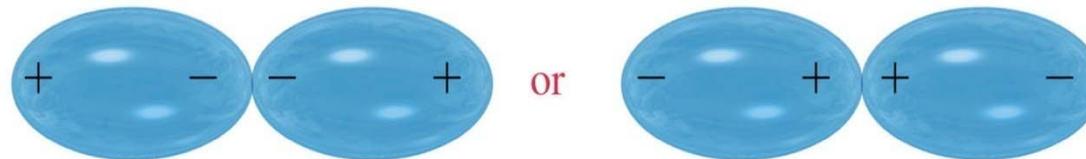
attraction (common)



symbolized by



repulsion (uncommon)

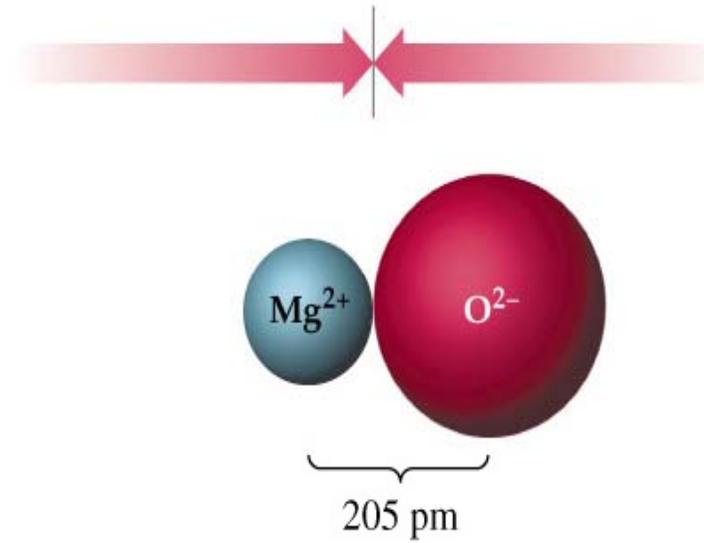
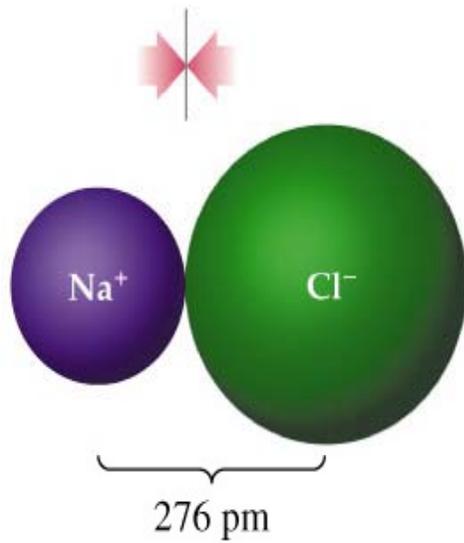




Fuerzas intermoleculares

- Todas estas interacciones serán de naturaleza electrostática
- Interacciones ion-ion
- Interacciones ion-dipolo
- Interacciones atractivas entre las moléculas neutras
 - Interacciones dipolo-dipolo
 - Interacciones de dispersión de London
 - Interacciones de puente de hidrógeno
- Típicamente las interacciones dipolo-dipolo y de dispersión se agrupan y se les conoce como fuerzas de van der Waals.
- En algunas ocasiones, las interacciones de puente de hidrógeno también se incluyen en este grupo, pero normalmente por su importancia se estudian por separado

Fuerzas ion-ion

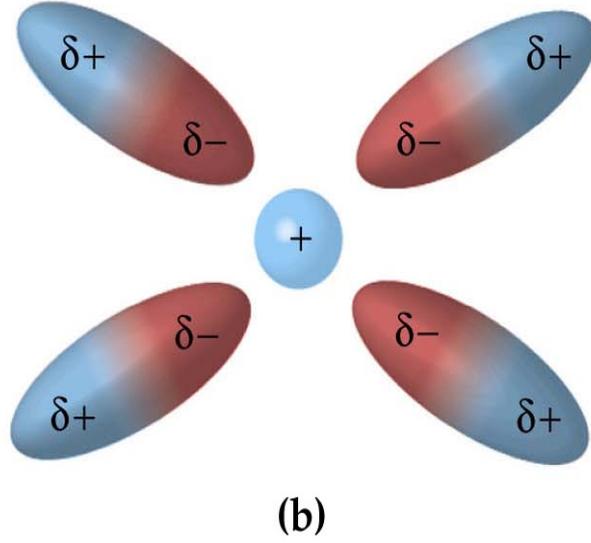
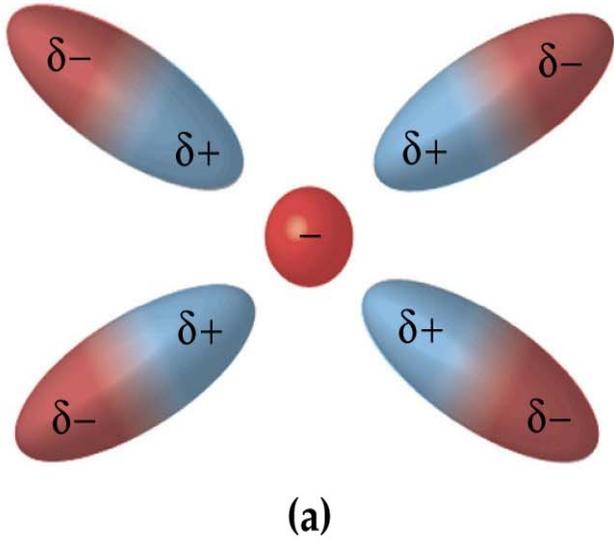




Ion-dipolo

- Se trata de una interacción entre un **ion cargado** y una **molécula polar** (es decir un **dipolo**)
- Los cationes se verán atraídos por el lado negativo de un dipolo
- Los aniones se verán atraídos por el lado positivo de un dipolo
- La magnitud de la energía de esta interacción depende de la carga del ion (Q), el momento dipolo de la molécula (μ) y la distancia del centro del ion al punto medio del dipolo (d)
- Este tipo de interacciones tienen gran importancia al estudiar el comportamiento de las disoluciones de sustancias iónicas en disolventes polares (por ejemplo sal en agua)

Fuerzas ion-dipolo



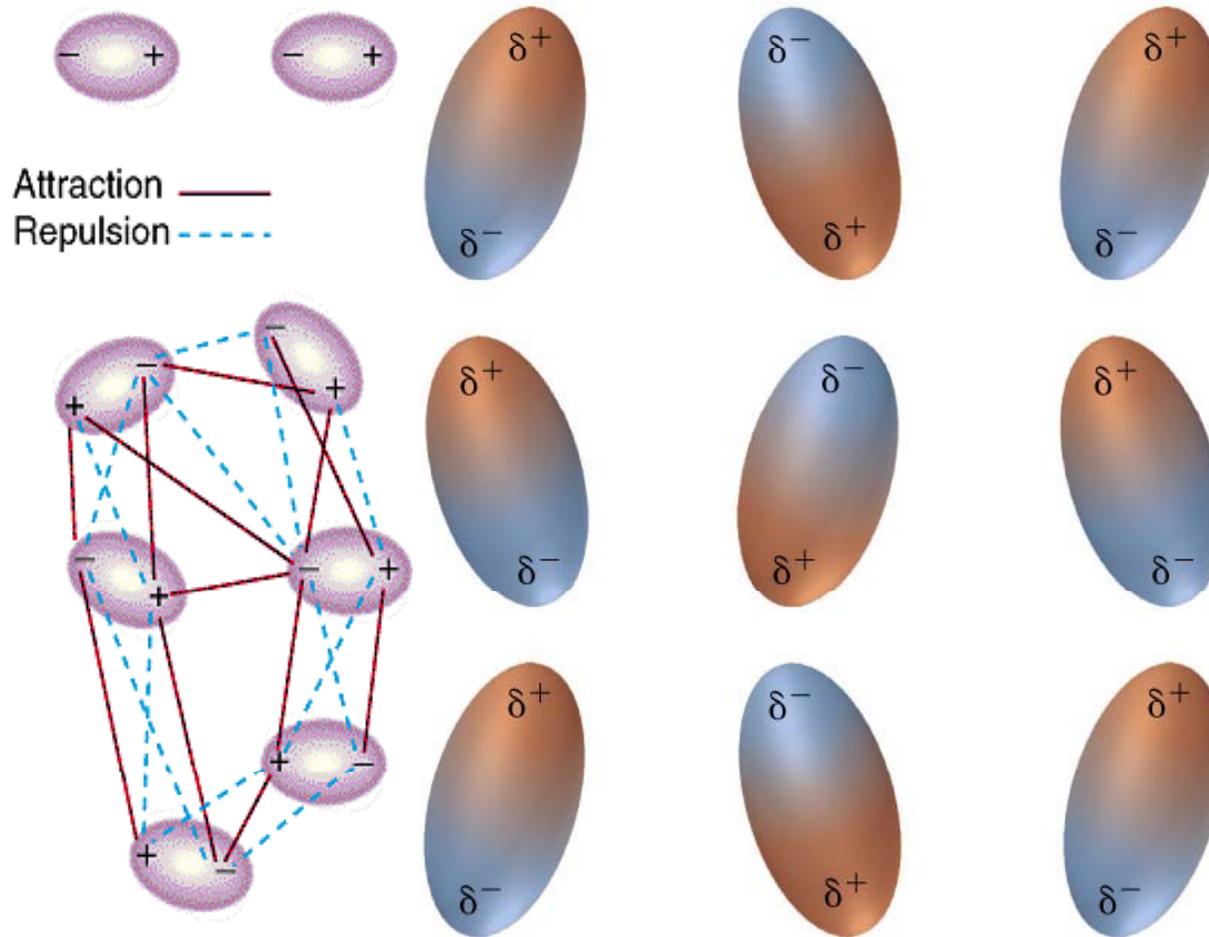


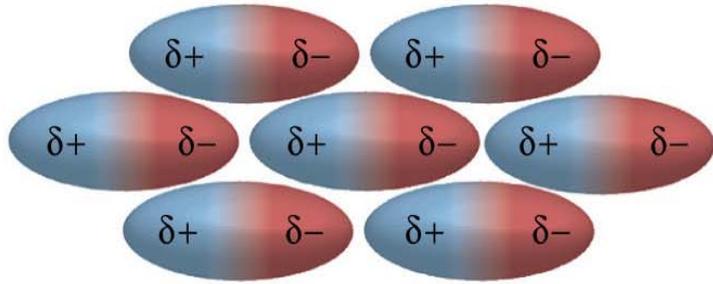
Fuerzas dipolo - dipolo

- **Ocurren cuando los átomos de una molécula tienen diferencias de electronegatividad, se polarizan, produciendo un dipolo**
- **Cuando dos dipolos se aproximan, se atraen.**
- **Estas interacciones se presentan entre las moléculas neutras polares**
- **Las moléculas polares se atraen entre sí cuando la carga parcial positiva de una molécula está cerca de la carga parcial negativa de otra**
- **Las moléculas polares deben de estar cerca unas de otras para que la fuerza atractiva de la interacción sea significativa**
- **Las interacciones dipolo-dipolo son mucho menores que las interacciones ion-dipolo**
- **Las fuerzas dipolo-dipolo crecen al incrementarse la polaridad de una molécula**

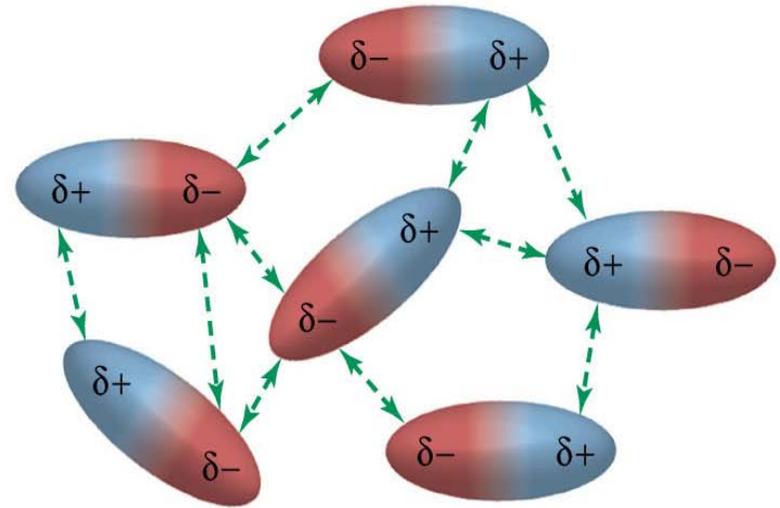


Dipolo-dipolo

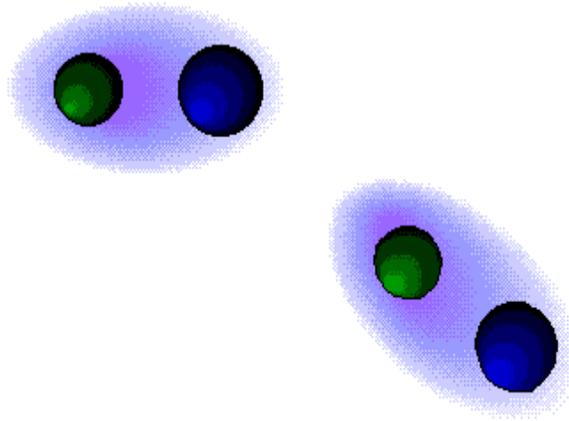




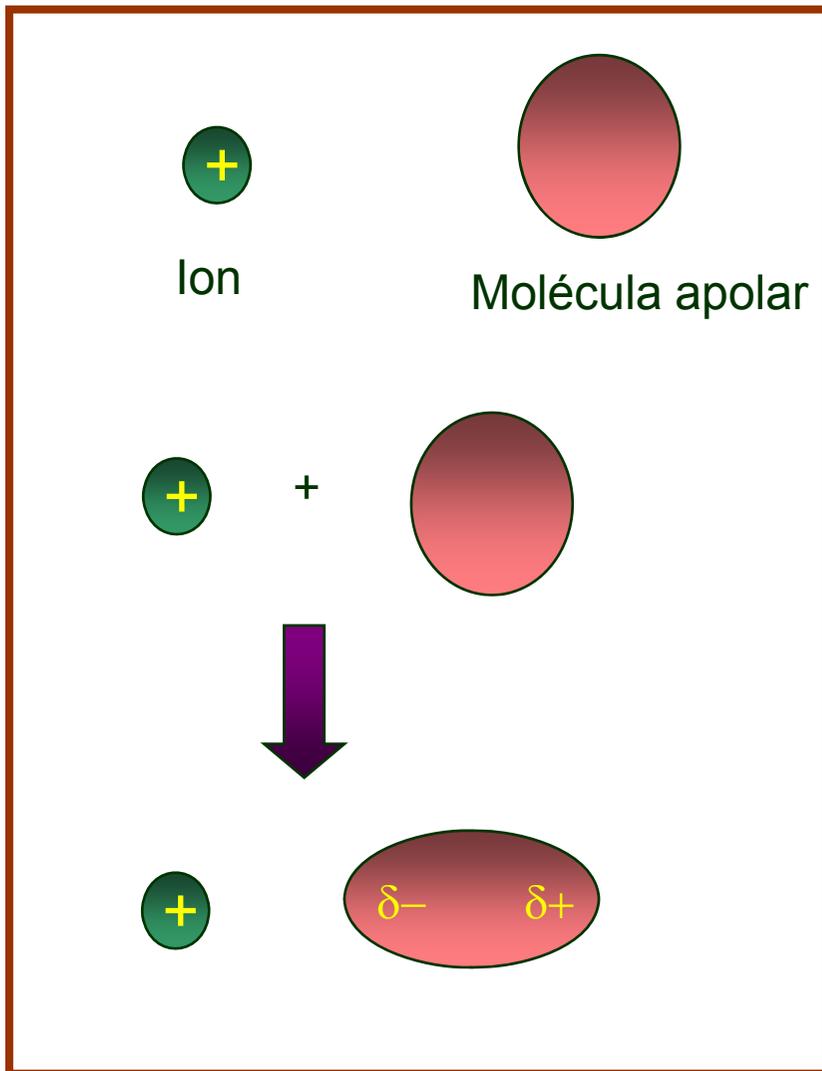
(a)



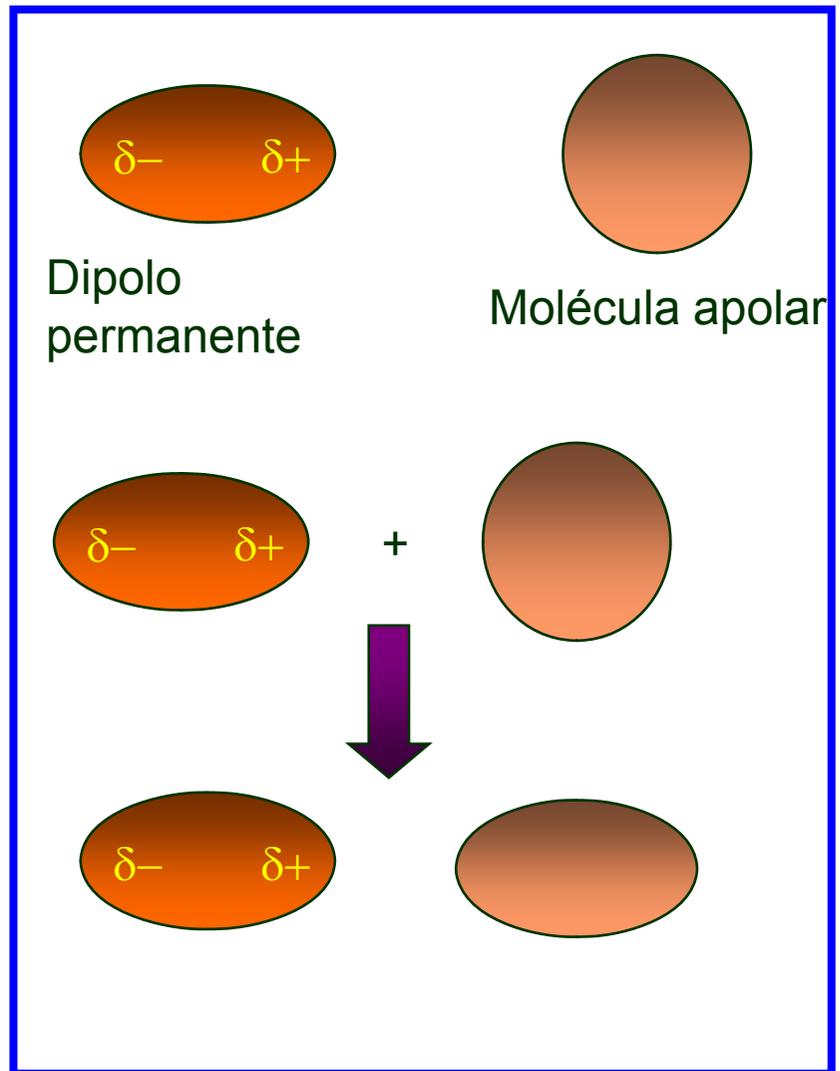
(b)



Íon-Dipolo inducido



Dipolo-dipolo inducido





Fuerzas de dispersión de London

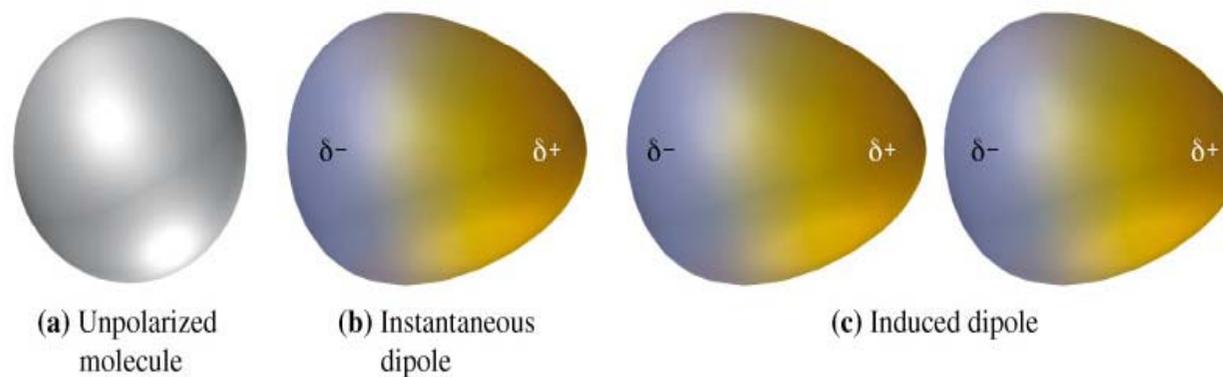
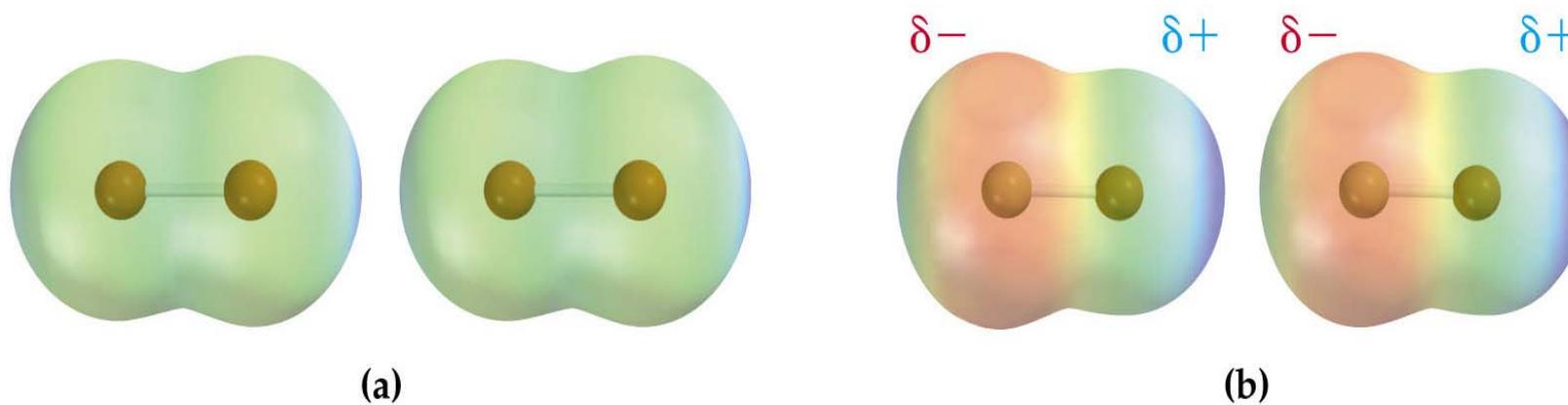
- **No parece que las moléculas apolares tengan ninguna base física para tener interacciones atractivas.**
- Sin embargo, los gases de las moléculas no-polares pueden licuarse, y esto indica que si la energía cinética se reduce, existe algún tipo de interacciones atractivas que predominan.
- Fritz London (1930) sugiere que el movimiento de los electrones en un átomo o una molécula no polar puede dar como resultado un dipolo transiente (**transiente** quiere decir que tiene tiempos de vida muy cortos)
- Puede ocurrir que la distribución de los electrones alrededor del núcleo de cada átomo **en un instante dado, no sea completamente simétrica.**



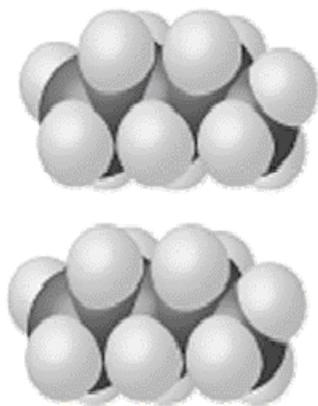
Fuerzas de dispersión de London

- Un átomo vecino que se encuentre cerca de este átomo, se verá influido por este dipolo, los electrones de este átomo se alejarán de la región negativa del dipolo
- *Es decir, debido a la repulsión electrónica, un dipolo temporal puede inducir un dipolo similar en un átomo vecino, si este está lo suficientemente cercano*
- Esto, causará que los átomos vecinos se sientan atraídos unos a los otros
- A este fenómeno se le conoce con el nombre de interacciones de dispersión de London (o simplemente fuerzas de dispersión)
- Estas interacciones son significativas únicamente cuando los átomos o moléculas que lo presentan están muy cerca unas de otras

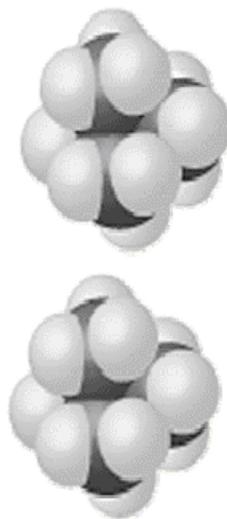
Fuerzas de London



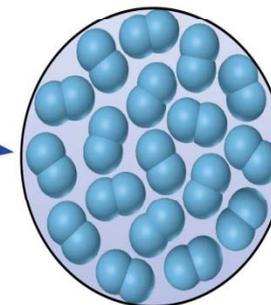
Dispersión



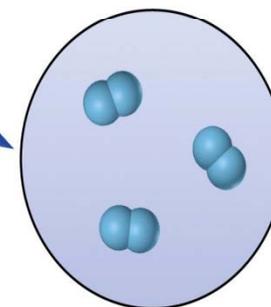
n-Pentane
(bp = 309.4 K)



Neopentane
(bp = 282.7 K)



(a)



(b)

Dependencia con la distancia

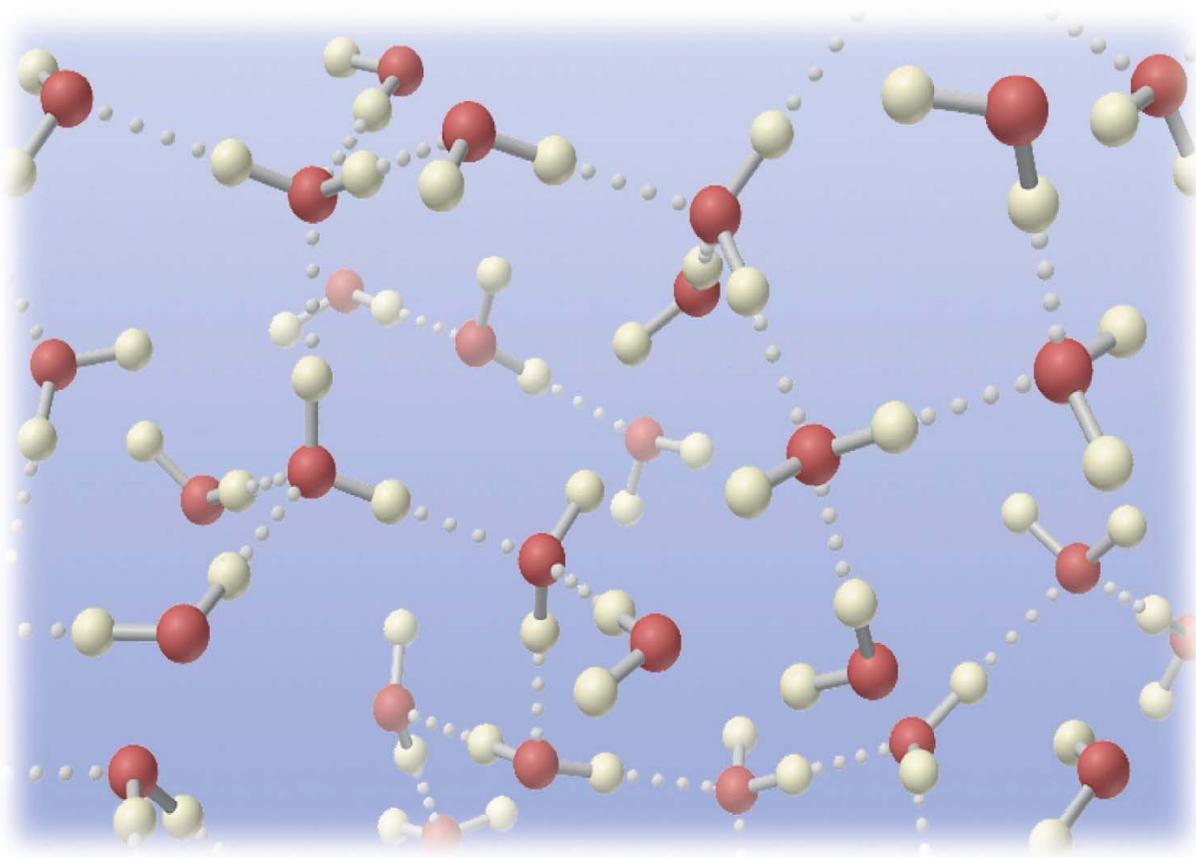
| Tipo de interacción | Ejemplo | Dependencia de la energía con la distancia |
|----------------------------|---|--|
| Ión-ión | -NH_3^+ -OOC- | $1/r$ |
| Ión dipolo | Cl^- H_2O | $1/r^2$ |
| Dipolo-dipolo | H_2O , CH_3OH | $1/r^3$ |
| Ión-dipolo inducido | | $1/r^4$ |
| Dipolo-dipolo inducido | H_2O , CH_4 | $1/r^5$ |
| Dispersión | Líquidos moleculares | $1/r^6$ |
| Repulsión de van der Waals | Repulsión entre orbitales cuando hay acercamiento | $1/r^{12}$ |
| Enlaces de hidrógeno | R-OH , X-H | Longitud fija, direccionales |

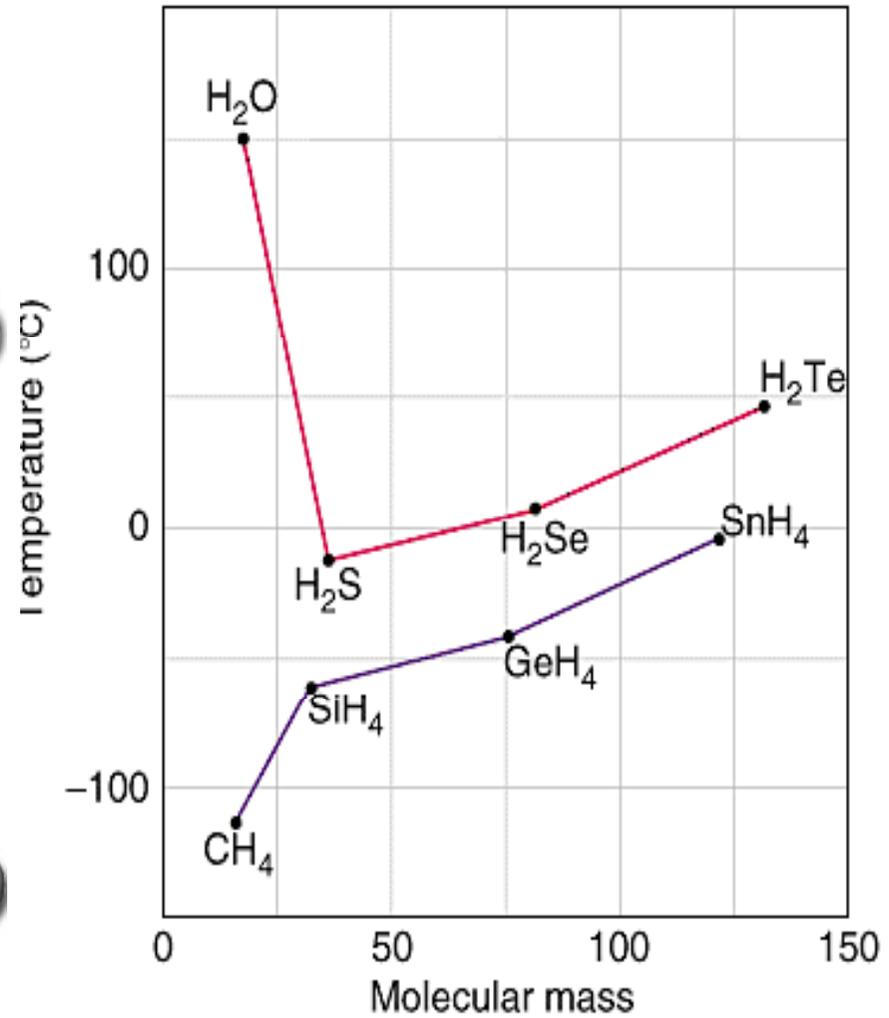
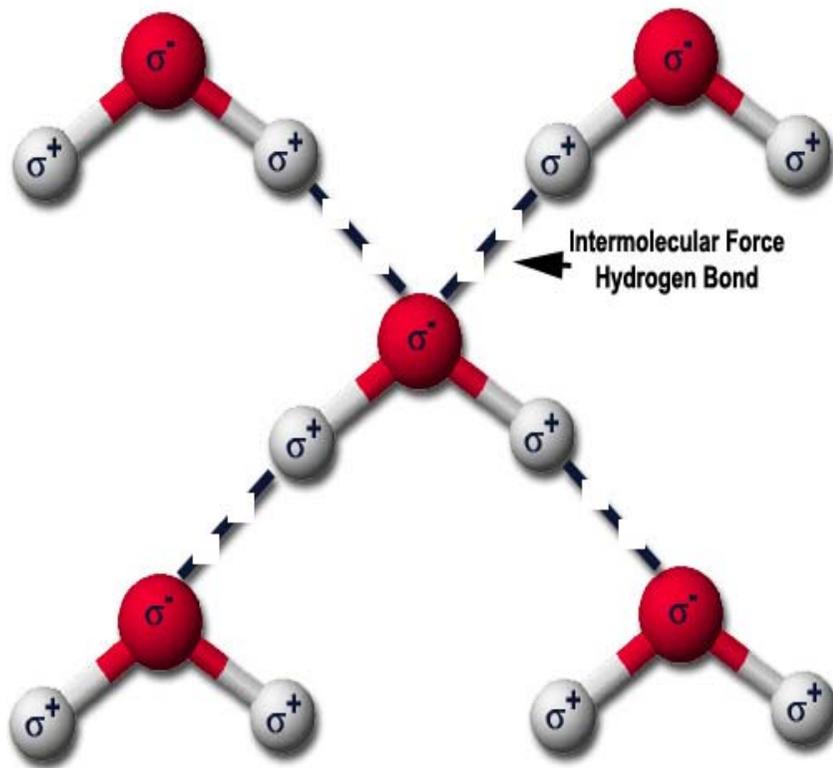


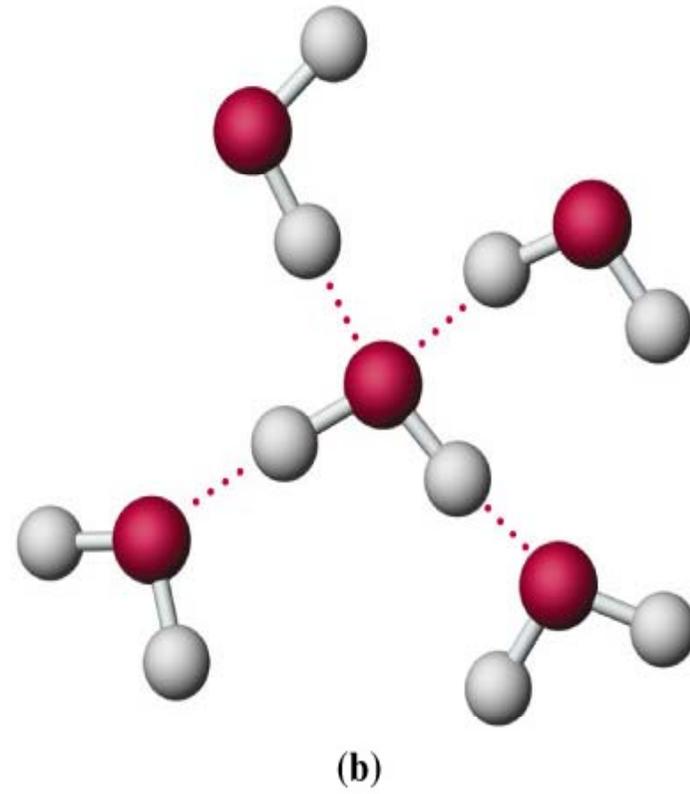
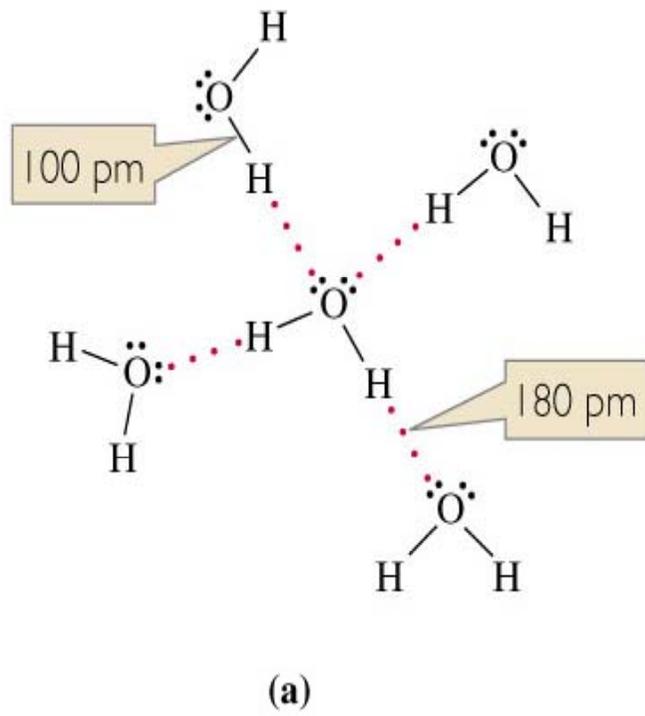
Puentes de hidrógeno

- Tipo especial de fuerzas dipolo-dipolo
- Requiere un compuesto con un elemento electronegativo unido a hidrógeno
- Son direccionales
- Responsable de elevados puntos de fusión y ebullición de compuestos como el agua o de su tensión superficial

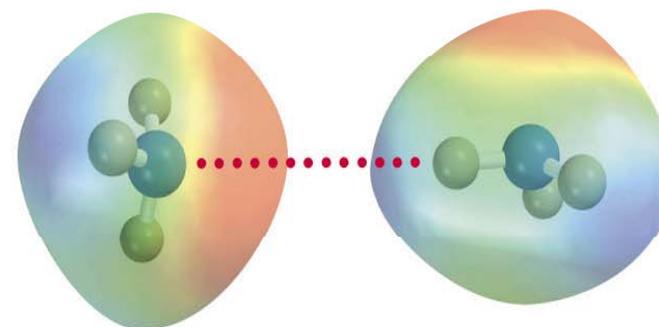
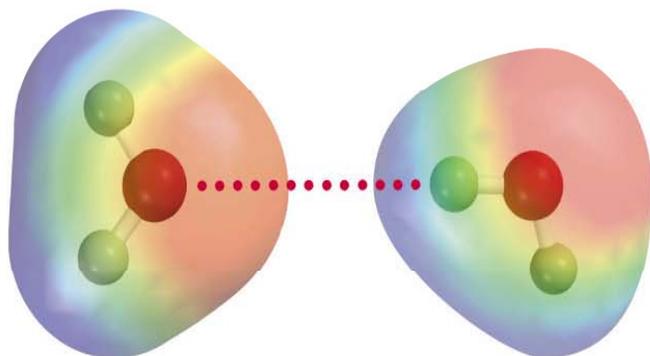
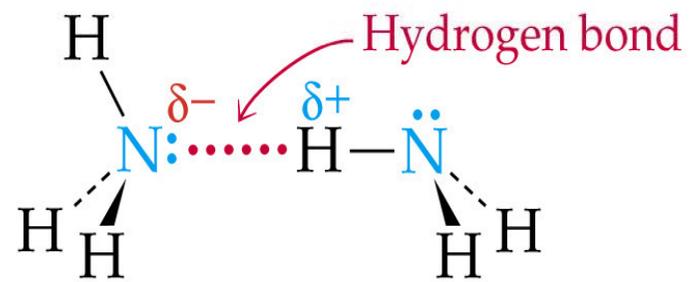
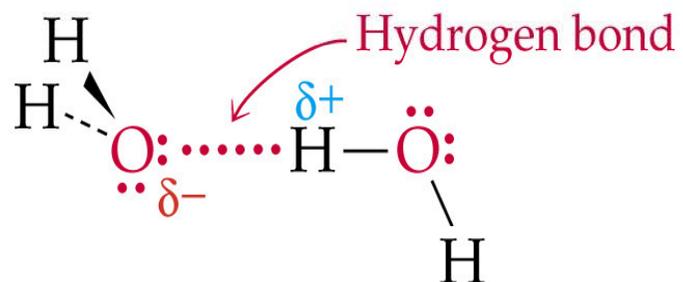
Puentes de hidrógeno en el agua



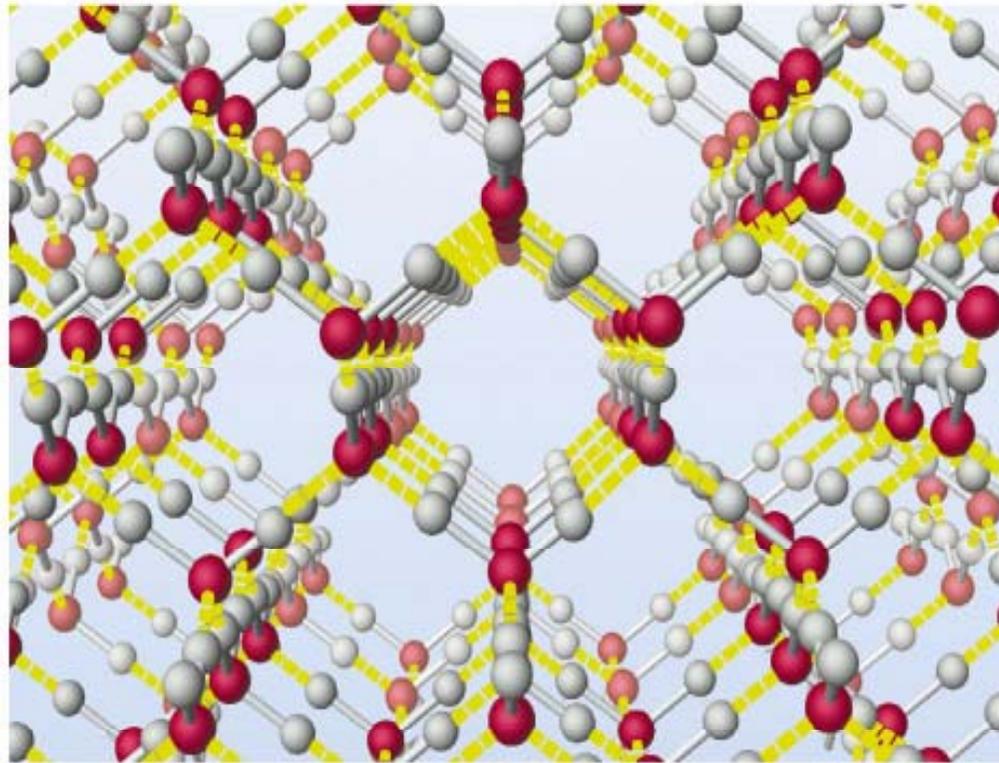




Puentes de hidrógeno



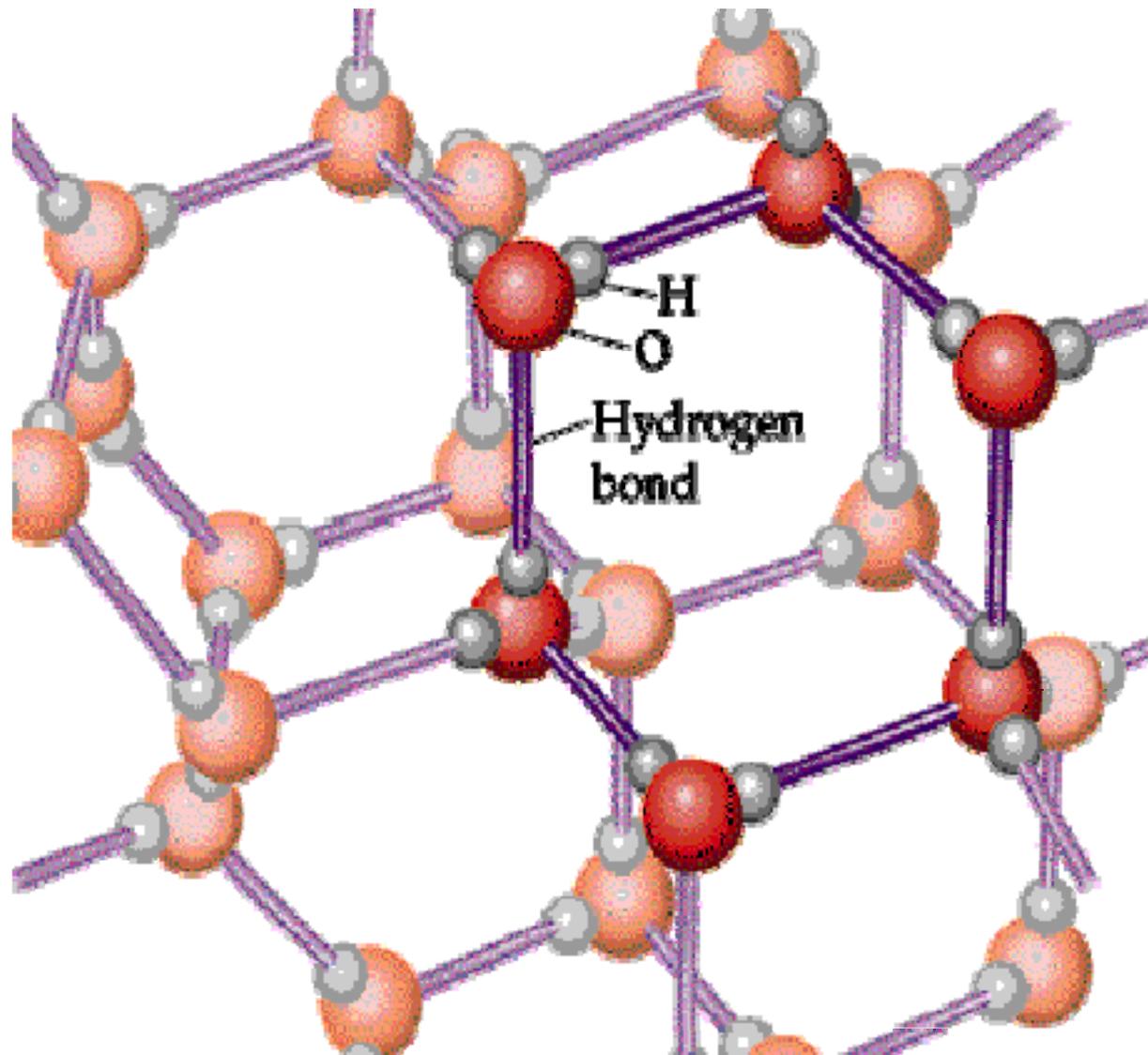
Puentes de hidrógeno en el hielo



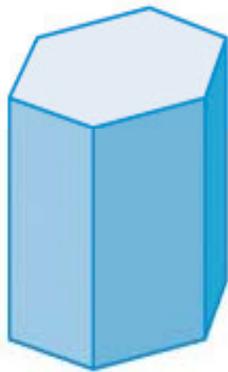
(a)



(b)

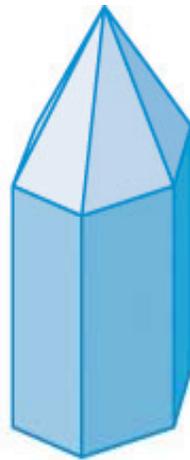


Tipos de cristales de hielo



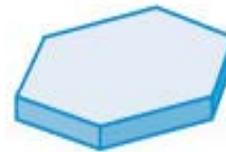
Column

-5° to -10° C
-25° to -50° C



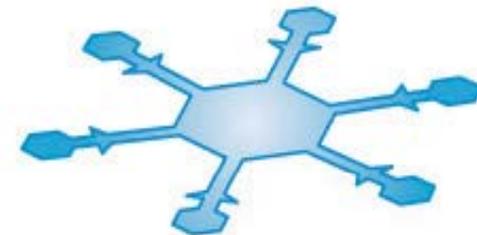
Needle

-5° to -10° C



Hexagonal plate

0° to -5° C
-10° to -12° C
-16° to -25° C

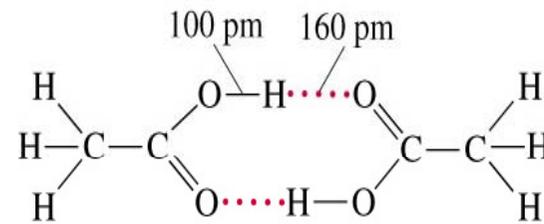
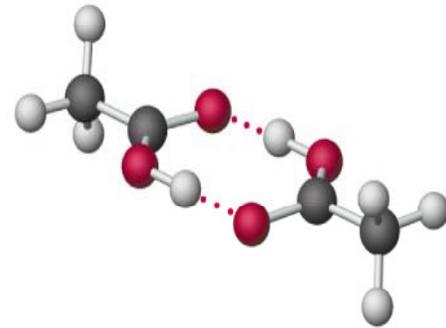


Dendrite

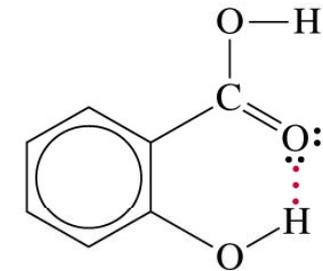
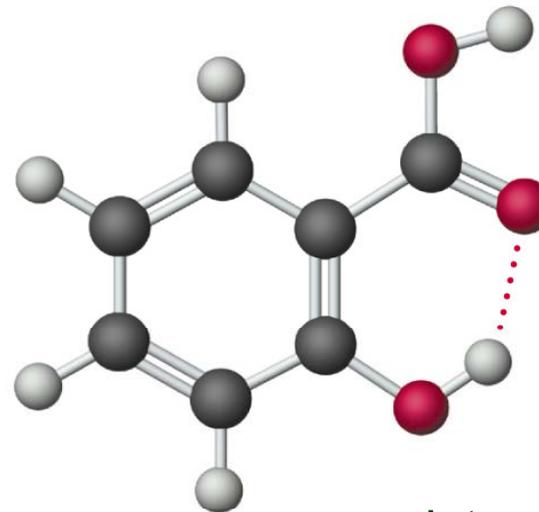
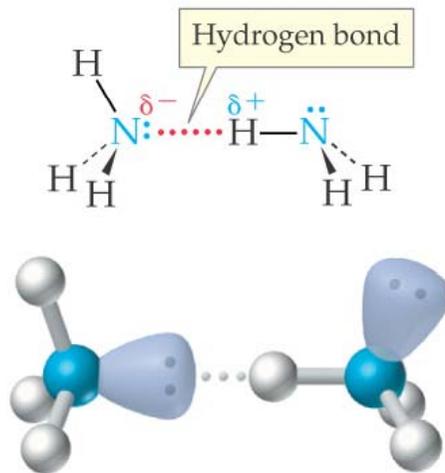
-12° to -16° C

© 2003 Brooks/Cole Publishing
a division of Thomson Learning, Inc.

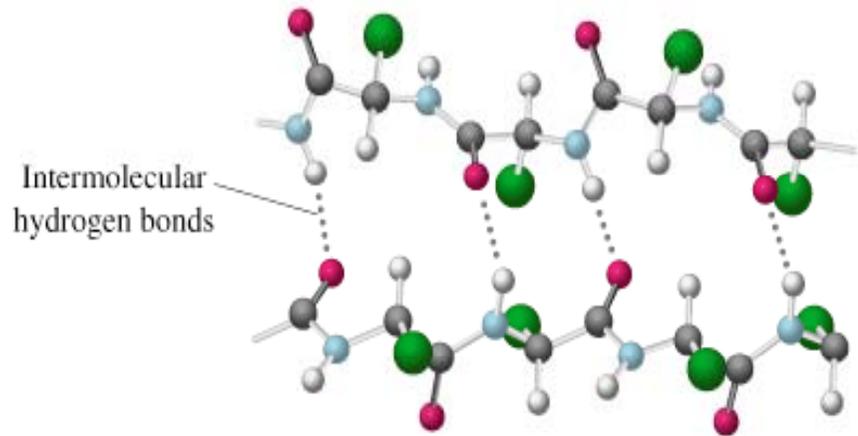
Puentes de hidrógeno en otras moléculas



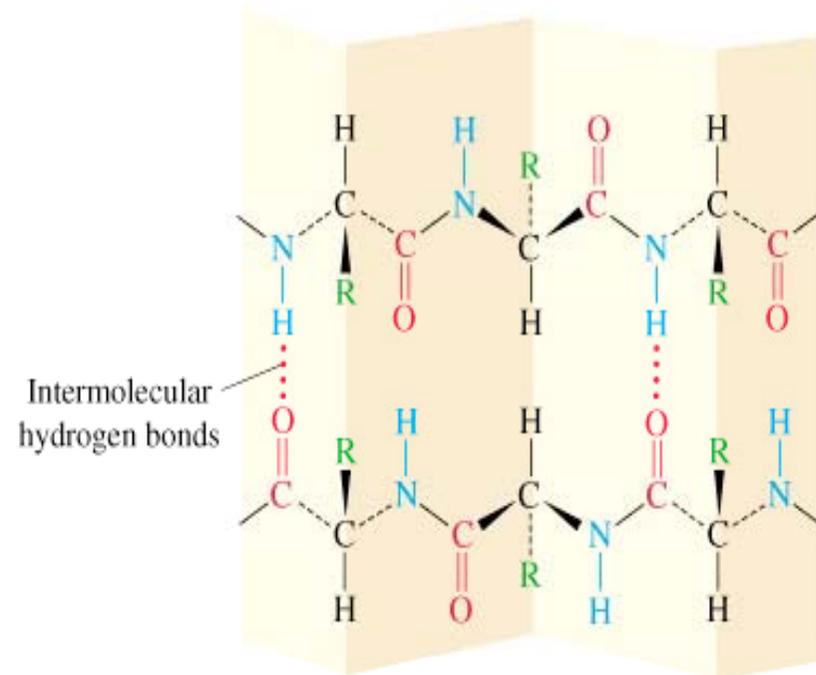
Intermoleculares

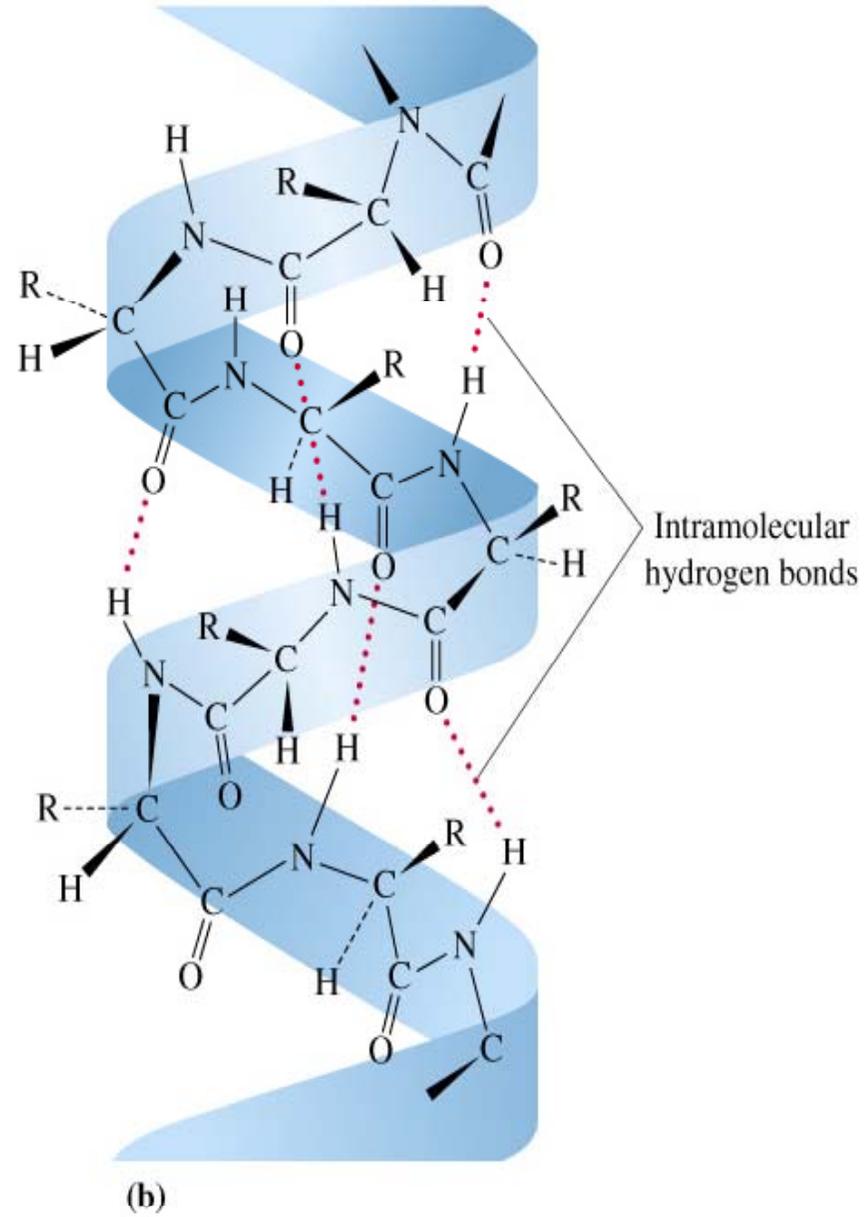
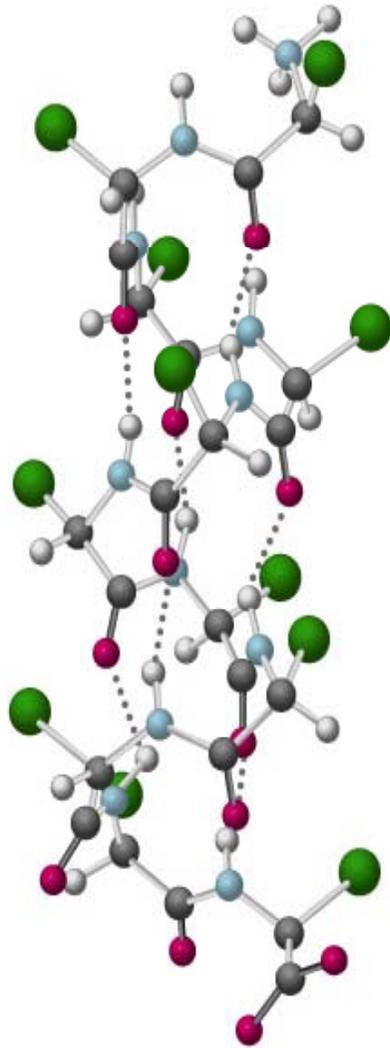


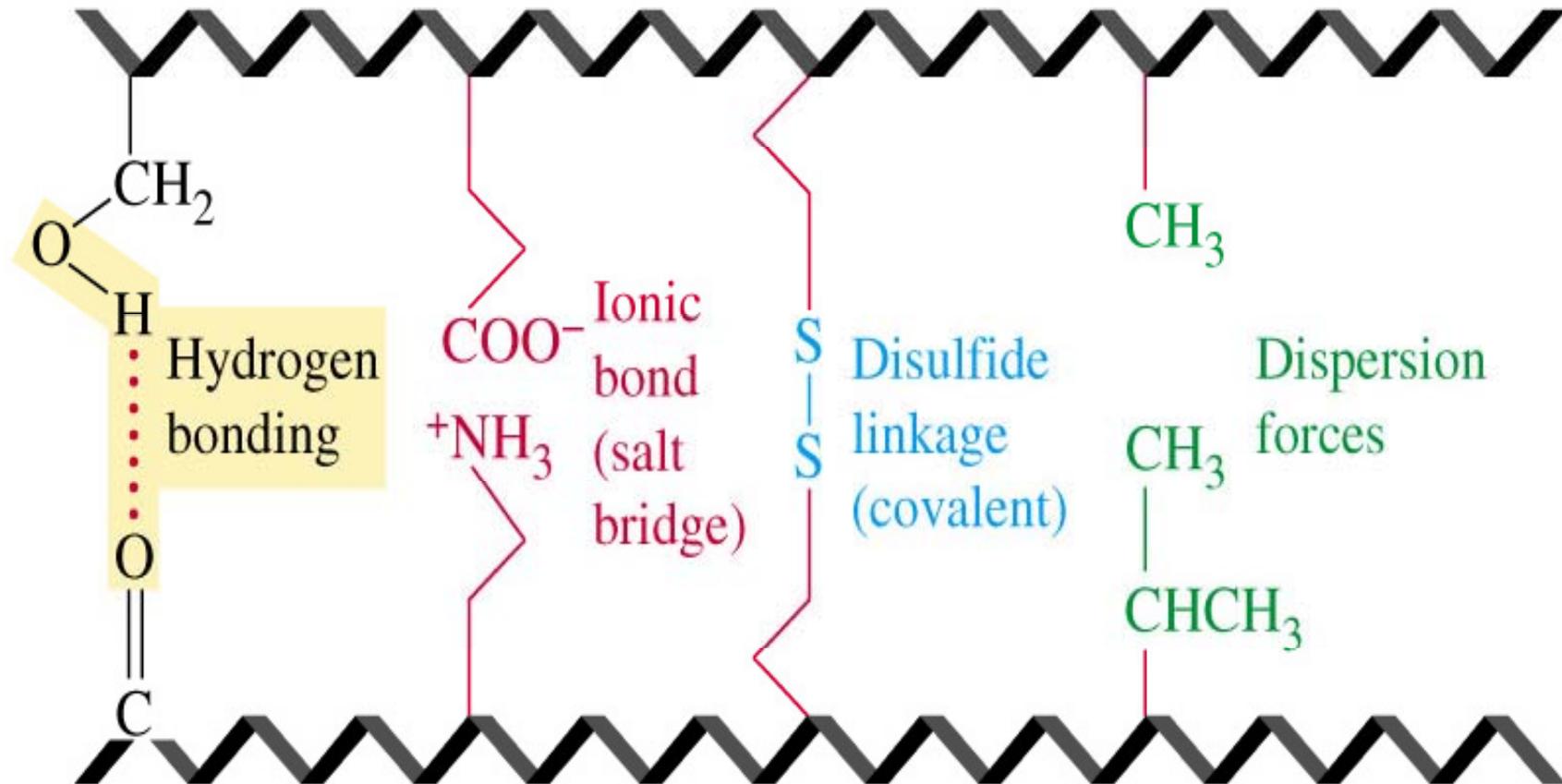
Intramoleculares



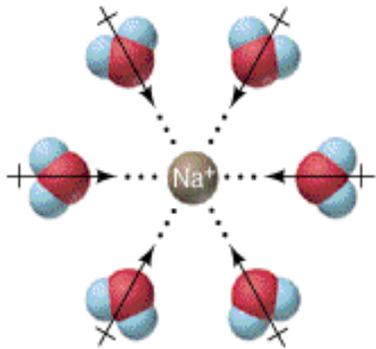
(a)



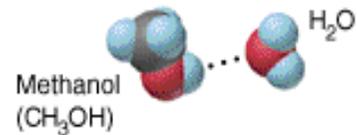




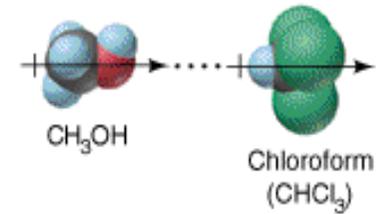
Ejemplos de fuerzas intermoleculares



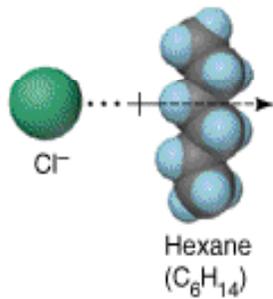
Ion-dipole



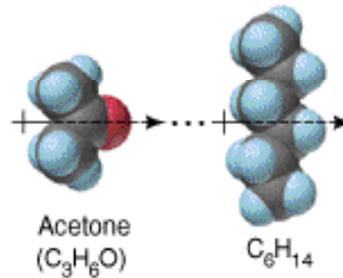
H bond



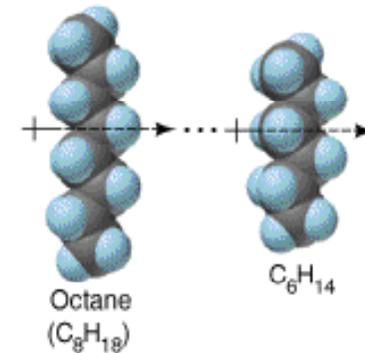
Dipole-dipole



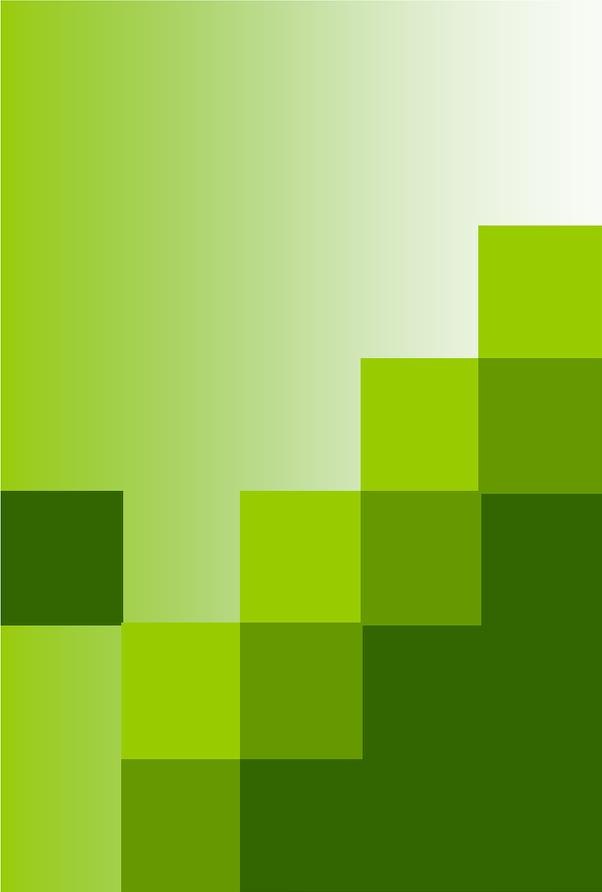
Ion-induced dipole



Dipole-induced dipole



Dispersion



Propiedades del agua con trascendencia medioambiental

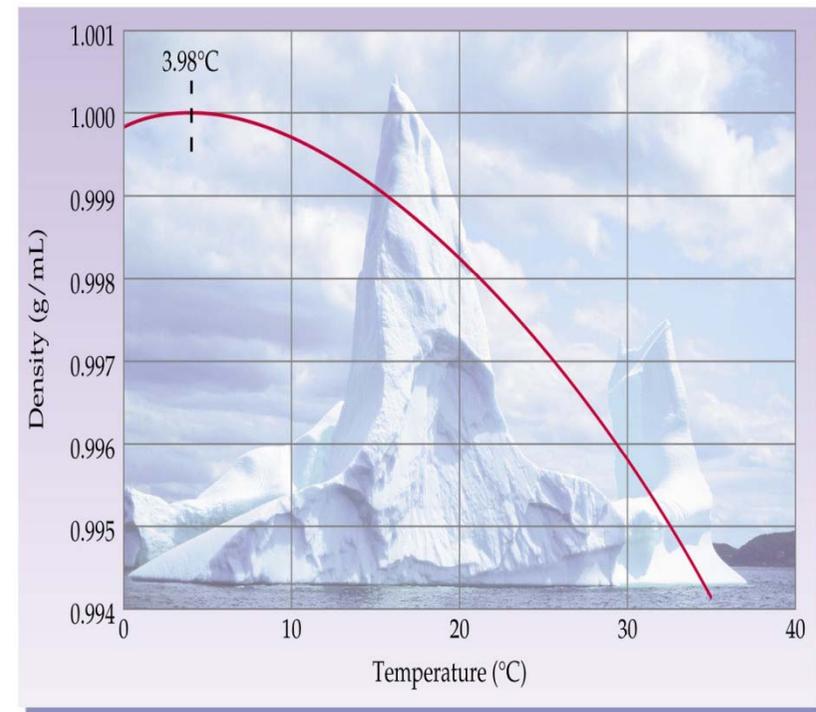


| Propiedad | Comparación con otras sustancias | Consecuencias medioambientales |
|--------------------------------------|---|--|
| Densidad | Máxima densidad a 4°C, no en el punto de congelación, se expande después de fundir | En lagos evita la congelación y causa la estratificación estacional |
| Puntos de fusión y ebullición | Anormalmente alta | Permite que exista como líquido en la superficie terrestre |
| Capacidad calorífica | La mayor con excepción del amoníaco | Modera las temperaturas previendo las extremas |
| Calor de evaporación | Una de las mayores conocidas | Participa en los procesos de transferencia de energía en la atmósfera y los océanos, modera las temperaturas extremas |
| Tensión superficial | Muy alta | Regula la formación de gotas, nubes y lluvia |
| Propiedades como disolvente | Excelente disolvente para sales iónicas y moléculas polares | Importante en el transporte de sustancias disueltas a través de los ciclos hidrológicos y en sistemas biológicos |
| Absorción de radiación | Zona Infrarroja y ultravioleta, menos en el visible | Control de la actividad biológica (fotosíntesis), temperatura de la atmósfera y reservas de agua |

Densidad

- Magnitud referida a la cantidad de masa contenida en un determinado volumen

$$\text{Densidad} = \frac{\text{Masa}}{\text{Volumen}}$$



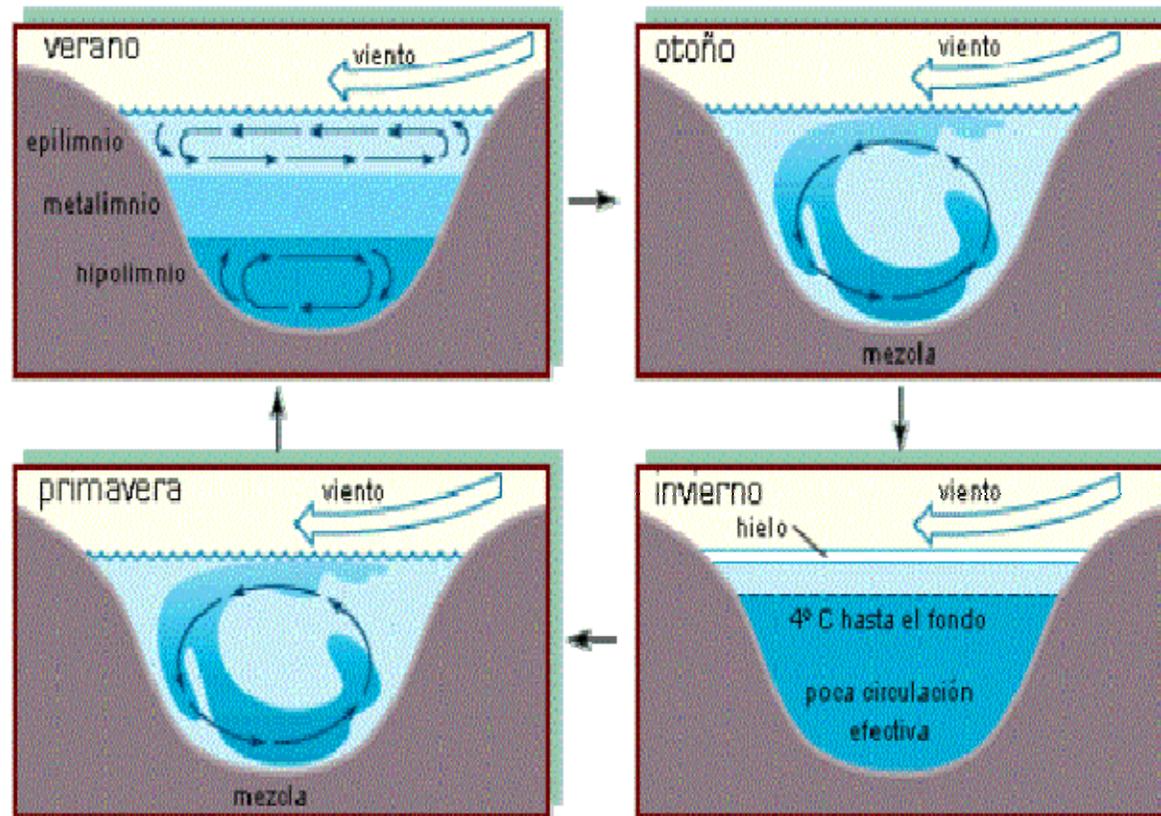


Consecuencias: Estratificación térmica en lagos

- Diferencias de densidad debido al gradiente térmico
- Capa superficial : Temperatura relativamente alta.
 - Epilimnio
- Capa de transición :
 - Mesolimnio o termoclina $\Delta T/\Delta Z = 0,75^{\circ}\text{C}$
- Capa inferior : Temperatura relativamente baja.
 - Hipolimnio

- Hipolimnio y Epilimnio están totalmente separados por diferencias de densidades

Estratificación térmica





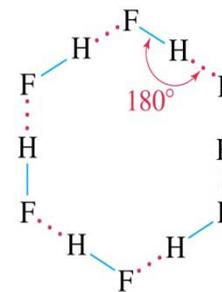
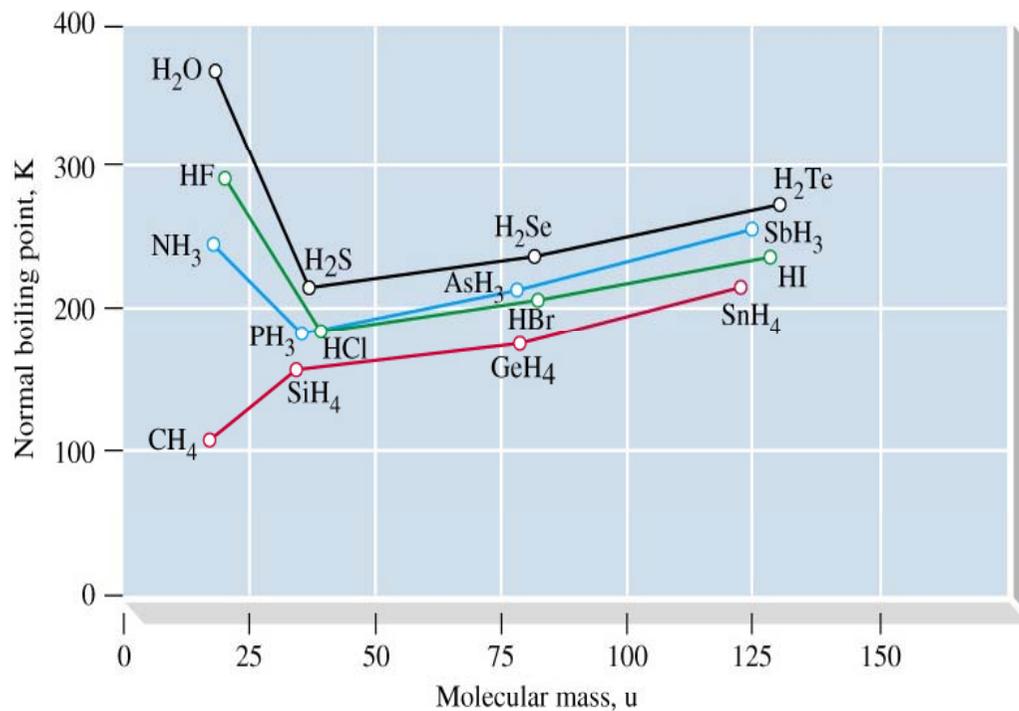
Consecuencias de los puentes de hidrógeno en el agua

■ Valores elevados

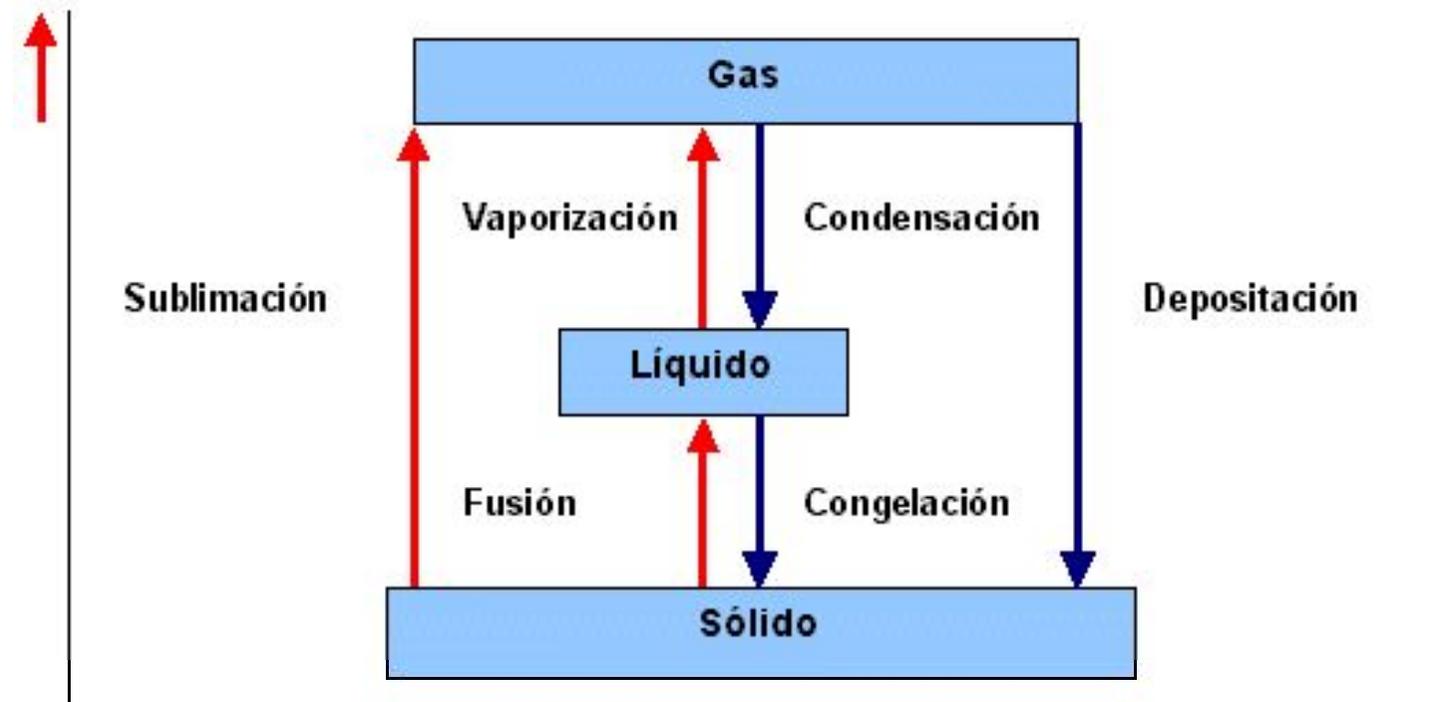
- Puntos de fusión y ebullición
- Energía en Cambios de estado
- Capacidad calorífica
- Calor de vaporización
- Tensión superficial

Puntos de fusión y ebullición

■ Anormalmente altos



Cambios de fase





Cambios energéticos que acompañan a los cambios de fase

- **Sublimación** : $\Delta H_{\text{sub}} > 0$ (endotérmico).
- **Vaporización** : $\Delta H_{\text{vap}} > 0$ (endotérmico).
- **Fusión** : $\Delta H_{\text{fus}} > 0$ (endotérmico).
- **Deposición** : $\Delta H_{\text{dep}} < 0$ (exotérmico).
- **Condensación** : $\Delta H_{\text{con}} < 0$ (exotérmico).
- **Solidificación** : $\Delta H_{\text{fre}} < 0$ (exotérmico).



Los mantos acuíferos tienen efecto estabilizador del clima actuando como reguladores térmicos



Capacidad calorífica

- Energía necesaria para aumentar 1 °C su temperatura

$$C = c \cdot m \quad \frac{\Delta Q}{\Delta T} \approx c \cdot m$$

- El agua posee una capacidad calorífica muy elevada, es necesaria una gran cantidad de calor para elevar su temperatura 1.0 °K.
- Para los sistemas biológicos esto es muy importante pues la temperatura celular se modifica muy poco como respuesta al metabolismo.
- De la misma forma, los organismos acuáticos, si el agua no poseyera esa cualidad, se verían muy afectados o no existirían

Calor de vaporización

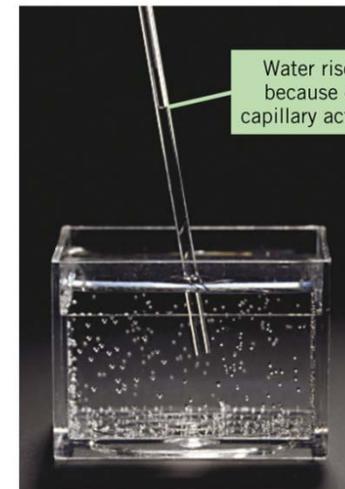
- Calor requerido para convertir una sustancia del estado líquido al gaseoso sin cambio de temperatura.
- El agua tiene un elevado calor de vaporización, al igual que otros líquidos capaces de hacer puentes de Hidrógeno como el etanol o el ácido acético, pero a diferencia de otros líquidos como el hexano que no los hacen

| Compuesto | Calor de vaporización KJ mol ⁻¹ |
|-----------------------|---|
| H₂O | 40.7 a 273 K |
| Ácido acético | 41.7 a 391 K |
| Etanol | 40.5 a 351 K |
| Hexano | 31.9 a 341 K |

Tensión superficial



- La superficie de un líquido tiende a comportarse como si fuera una delgada película elástica
- Unidades : $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}=\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$



Tensión superficial





Propiedades como disolvente

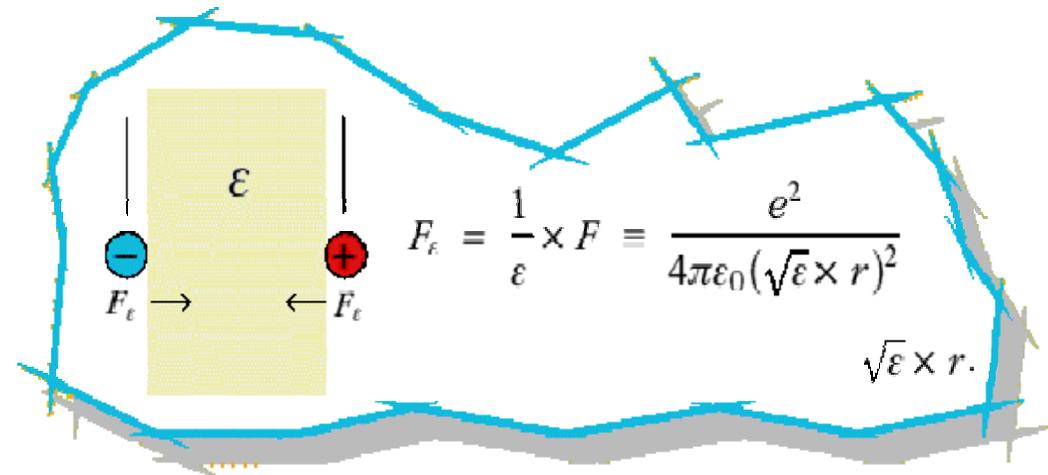
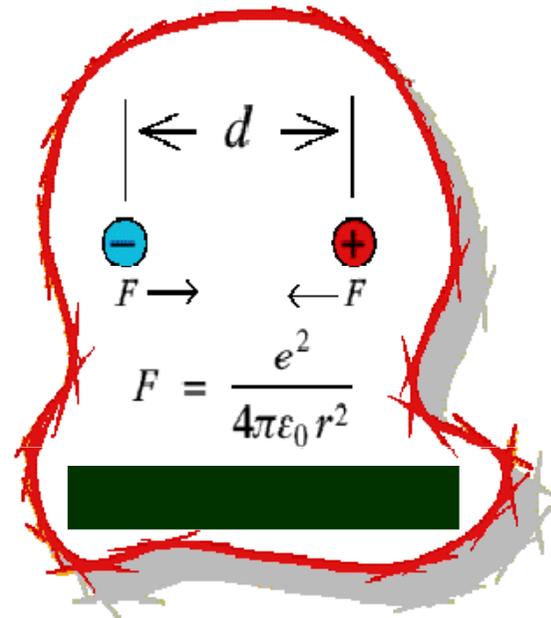
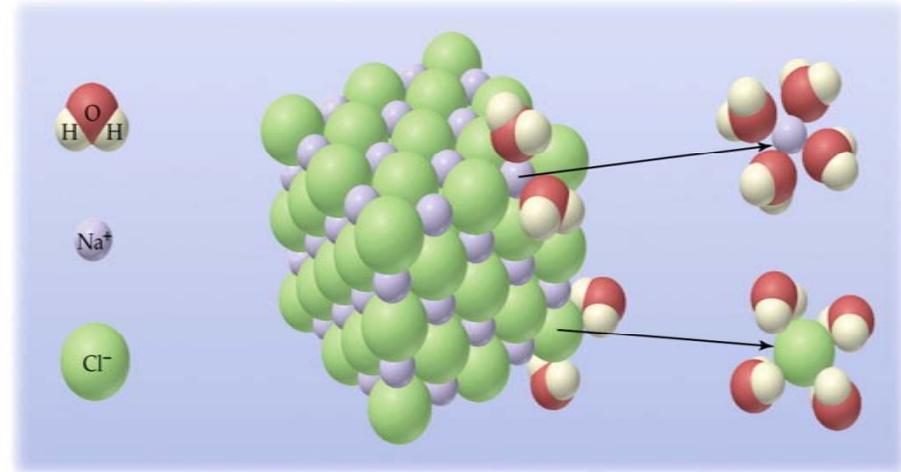
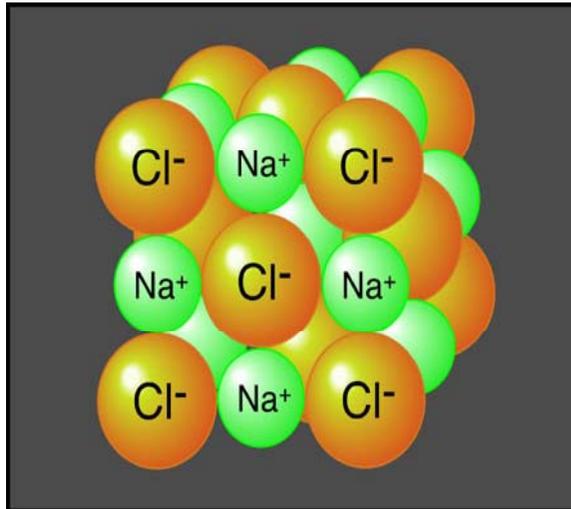
- Constante dieléctrica del agua
- Disolución de sólidos
- Unidades de concentración
- Disolución de gases
- Sales insolubles. Producto de solubilidad

Constante dieléctrica del agua

| Compuesto | Constante dielectrica |
|-----------|-----------------------|
| Agua | 78.5 |
| Aire | 2,5 |
| Etanol | 24 |
| Metanol | 32,6 |

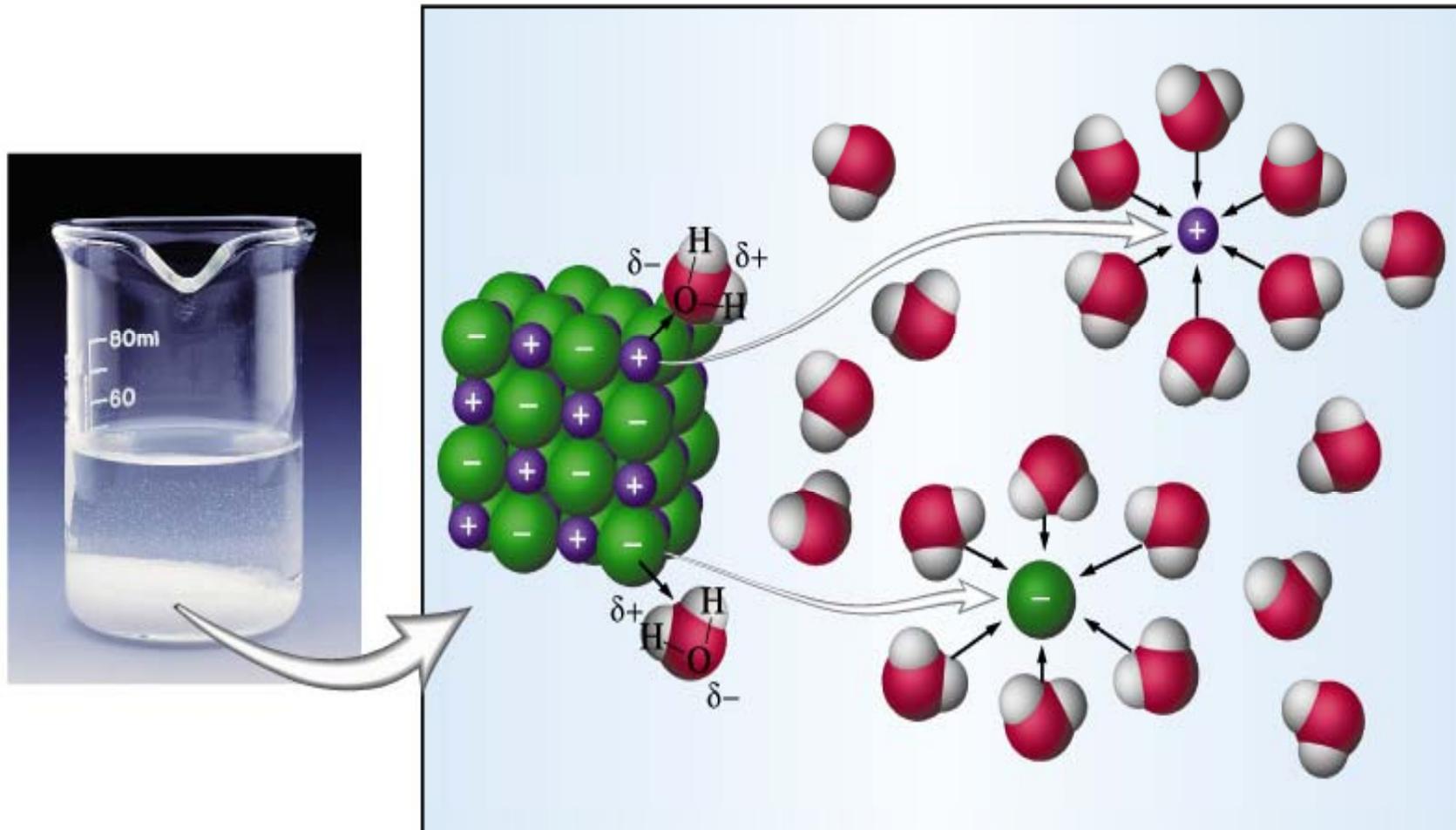
$$F = \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{qq'}{r^2}$$

El agua como disolvente

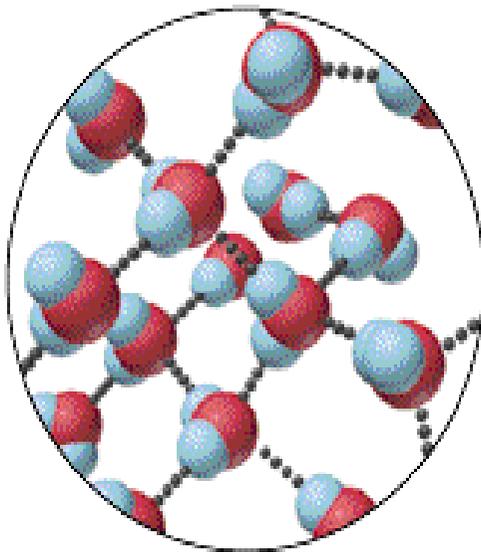


$$F = \frac{k q_1 q_2}{r^2}$$

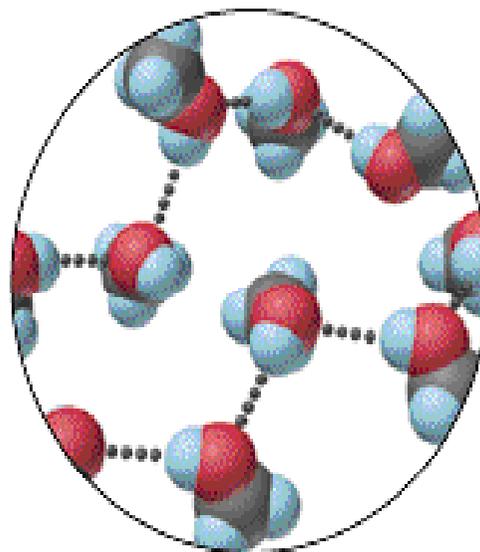
Disolución de compuestos iónicos



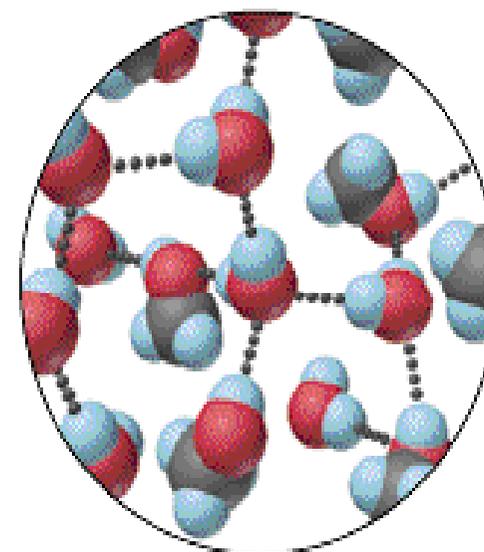
Disolución de compuestos polares



Water

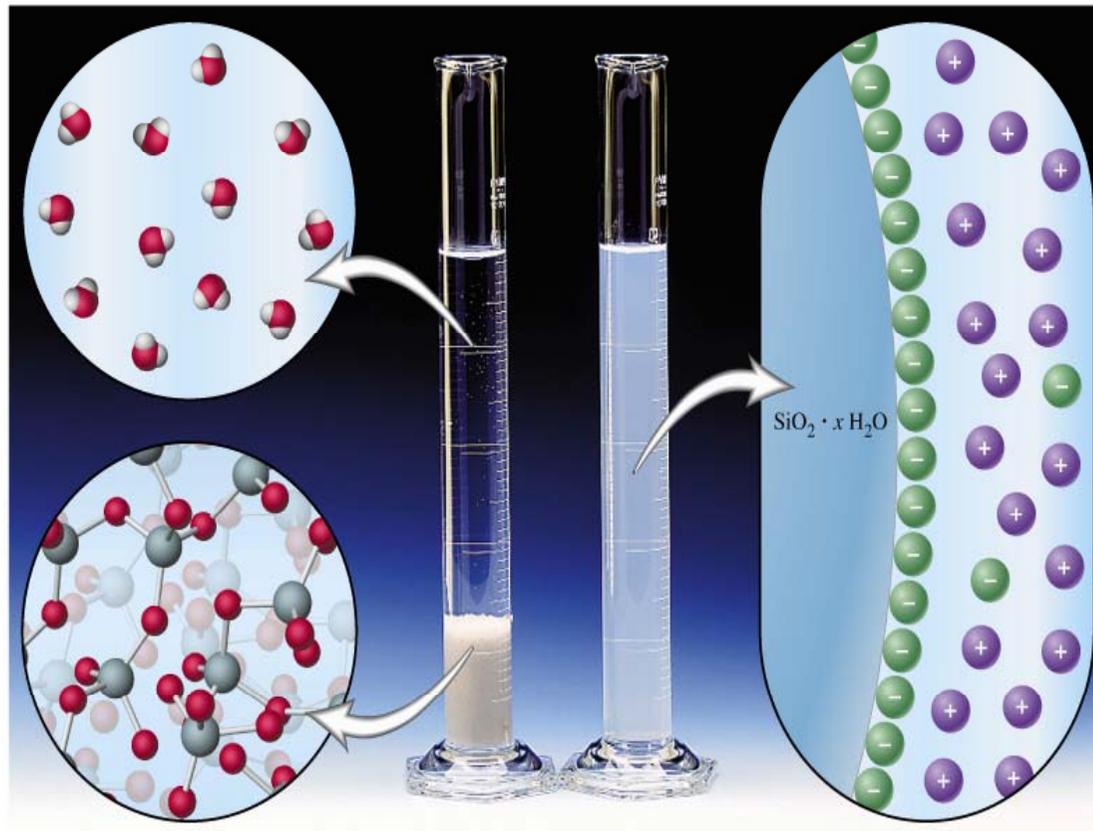


Methanol



A solution of water
and methanol

Disoluciones y coloides



Coloides o dispersiones coloidales

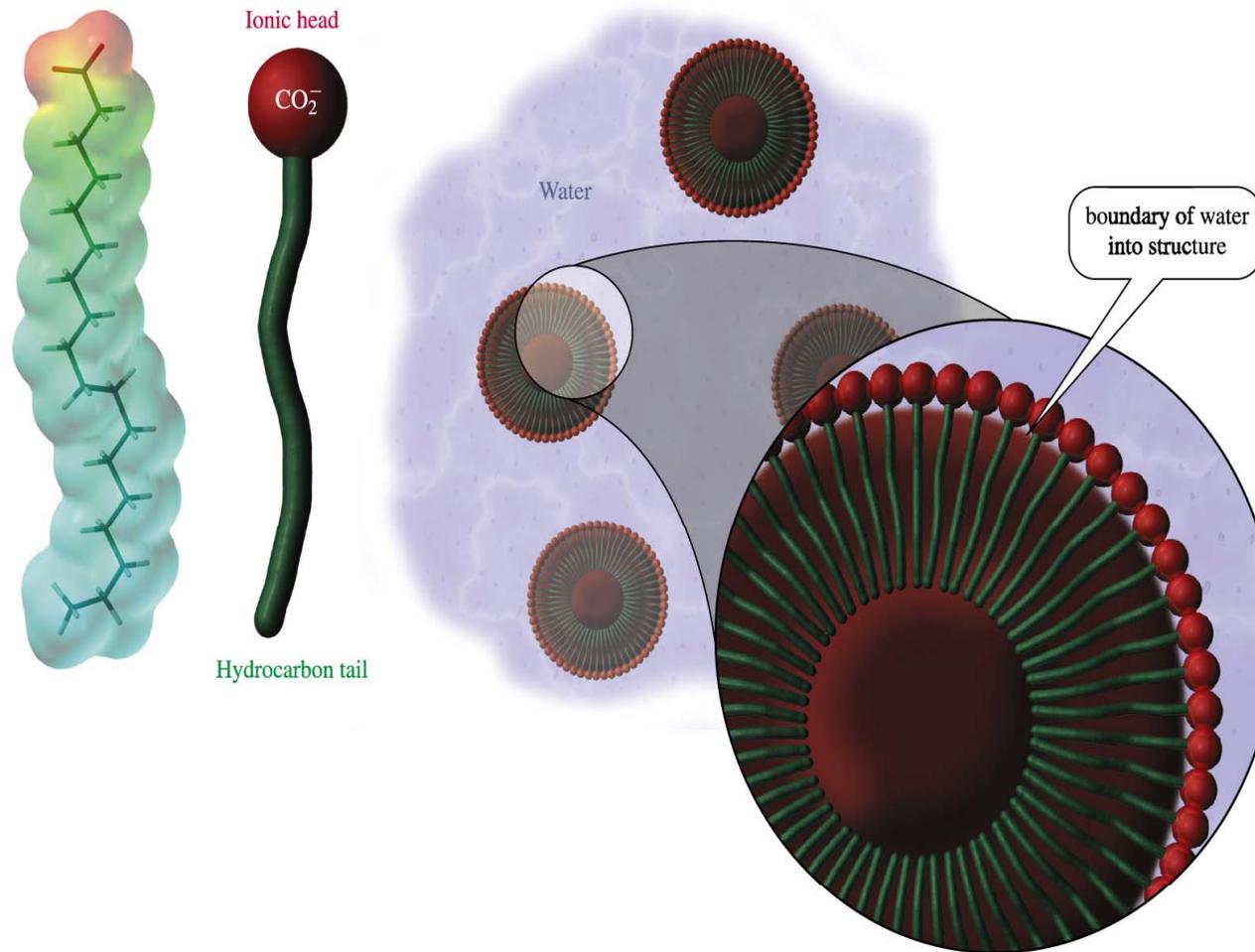
- Fase dispersa : las llamadas micelas.
- Fase dispersante : en las que están dispersas las partículas coloidales.

| Medio de dispersión | Fase dispersa | Nombre | Ejemplos |
|---------------------|--------------------------|--|--|
| Gas | Líquido Sólido | Aerosol líquido Aerosol sólido | Niebla, nubes, polvo, humo. |
| Líquido | Gas Líquido Sólido | Espuma Emulsión | Espumas (de jabón, cerveza, etc.) Nata batida. Leche, mahonesa. Pinturas, tinta china, goma arábica, jaleas |
| Sólido | Gas Líquido Sólido | Espuma sólida Emulsión sólida Sol sólido | Piedra pómez. Mantequilla, queso. Algunas aleaciones, piedras preciosas coloreadas |

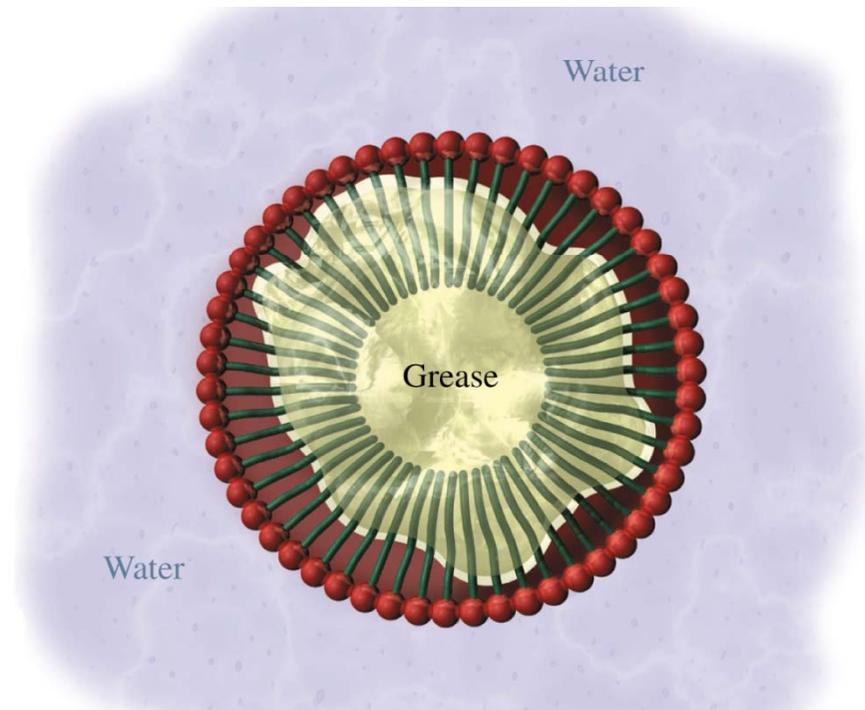
Floculación



Detergentes

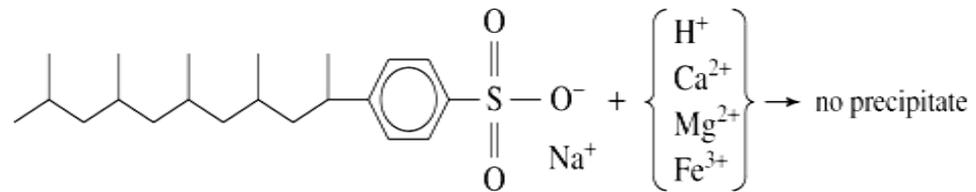
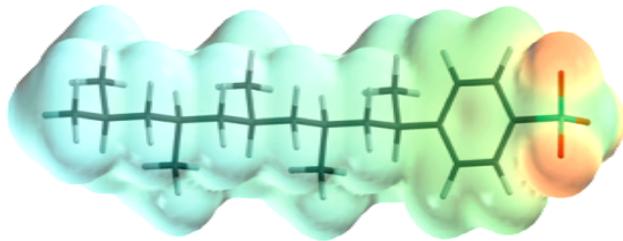


Emulsión de grasas

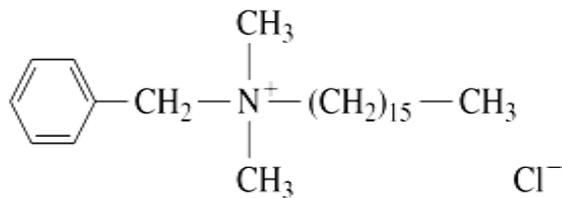


Detergentes sintéticos

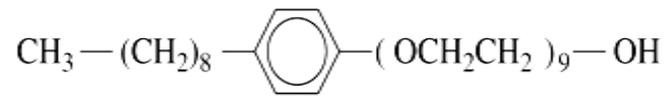
An alkylbenzenesulfonate detergent



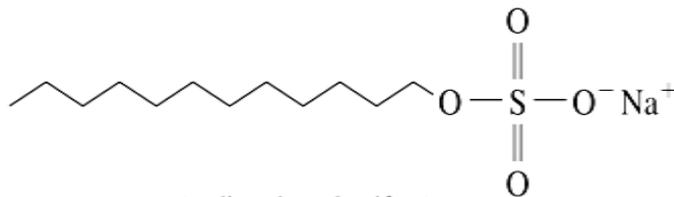
Examples of other types of detergents



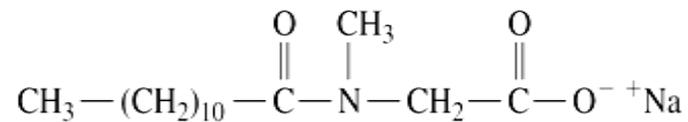
benzylcetyldimethylammonium chloride
(benzalkonium chloride)



Nonoxynol[®], Ortho Pharmaceuticals



(sodium lauryl sulfate)
sodium dodecyl sulfate



N-lauroyl-N-methylglycine, sodium salt
Gardol[®], Colgate-Palmolive Co.



Disoluciones

- En química, una disolución (del latín *disolutio*) es una mezcla homogénea, a nivel molecular de una o más especies químicas que no reaccionan entre sí; cuyos componentes se encuentran en proporción que varía entre ciertos límites.
 - Unidades de concentración

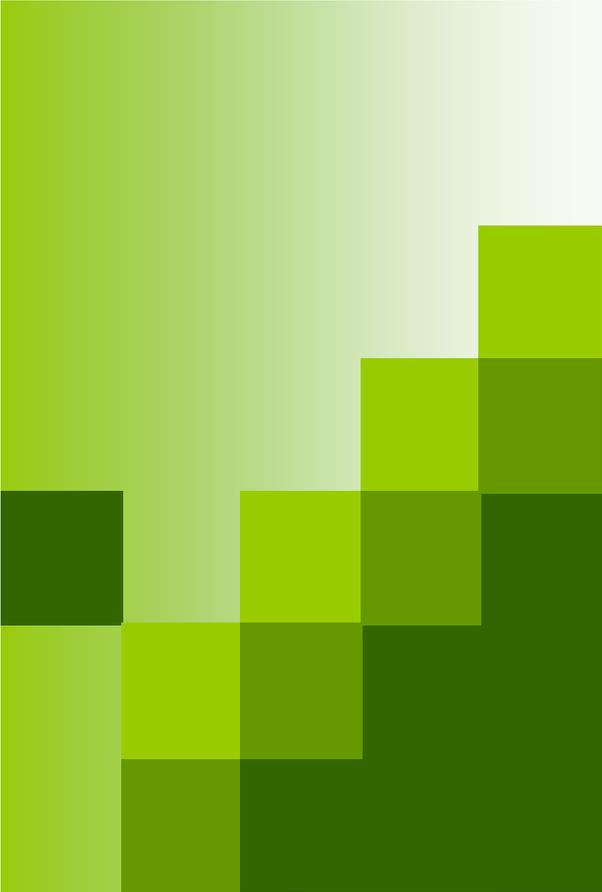
Unidades de concentración

| | |
|--------------------|---|
| ■ Fracción molar | $X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + \dots}$ |
| ■ % en masa (peso) | $\% \text{ en masa} = \frac{\text{Masa de soluto}}{\text{Masa de solución}} \times 100$ |
| ■ Molaridad | $M = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{Litros de disolución}}$ |
| ■ Molalidad | $m = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{Kg de disolvente}}$ |
| ■ Normalidad | $N = \frac{\text{equivalentes de soluto}}{\text{Litros de disolución}}$ |



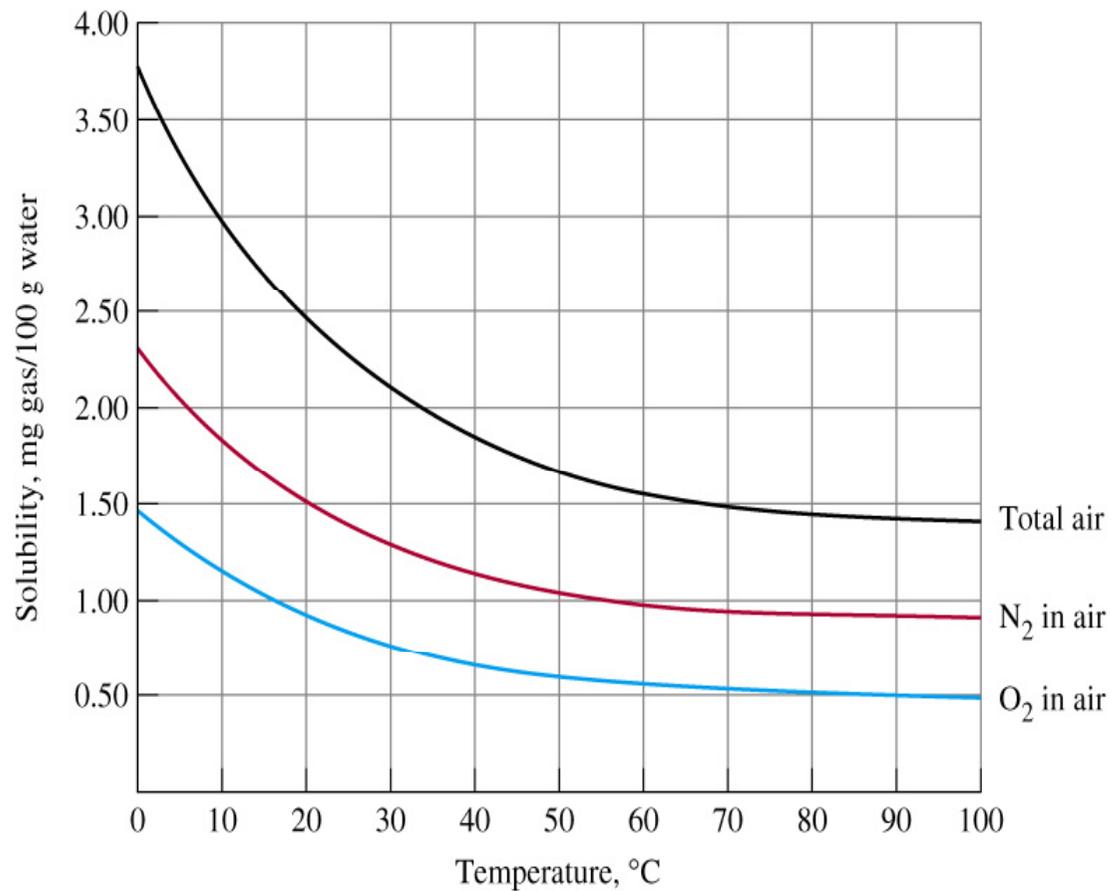
Unidades de concentración

| | | |
|--------------------------------|----------|---|
| partes por Mil | = | g/1000 ml =g/L |
| ppm (partes por Millón) | = | 10^{-3} g/1000 ml = mg/L |
| ppb (partes por Billón) | = | 10^{-6} g/1000 ml = μg/L |

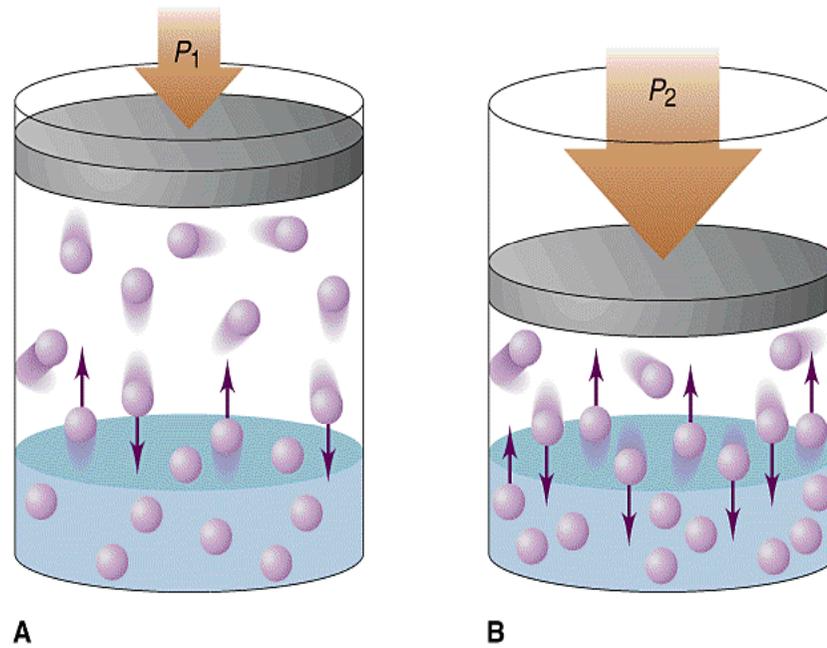


Solubilidad en agua

Solubilidad de gases en agua



Ley de Henry



$$C_g = kP_g$$

Figure 4. Henry's Law Solubility Curve for SO_2 - H_2O

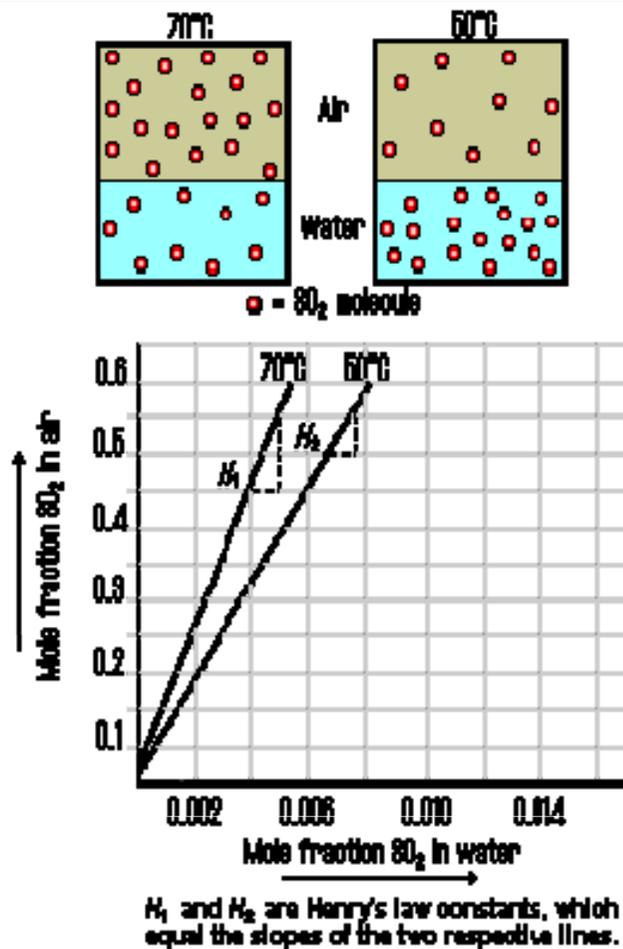
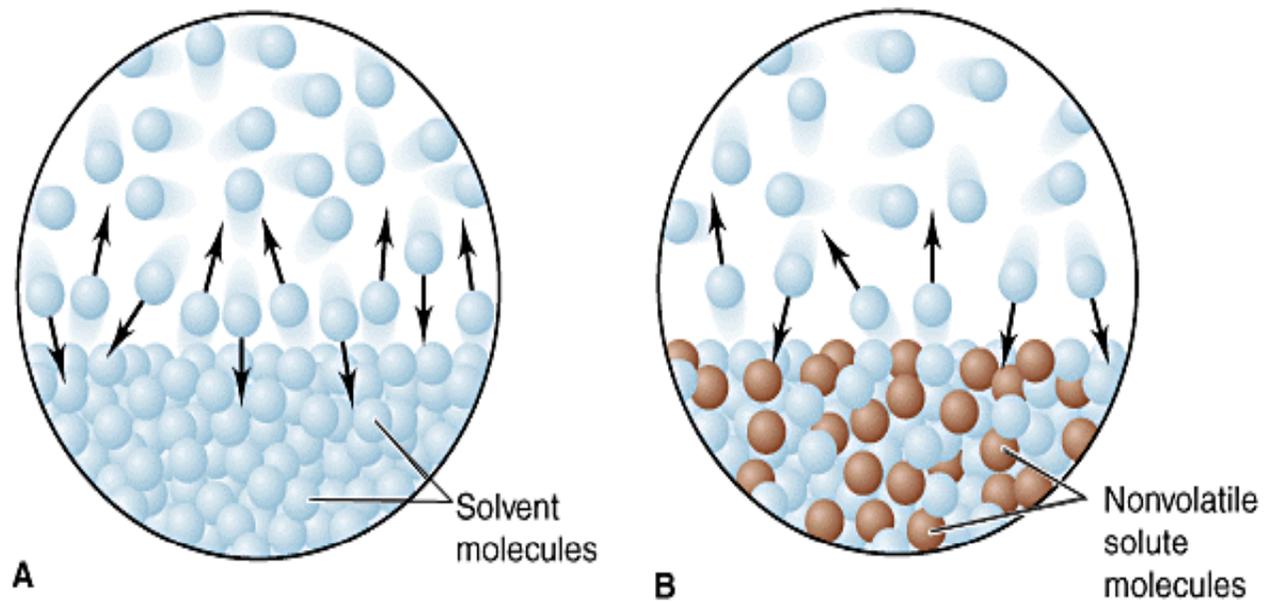


Table 1. Henry's Law Constants for Common Gases in Water

| Gas | Henry's Law Constants, $H \times 10^5$ atm/mole fraction | |
|----------------------|---|--------|
| | (20°C) | (30°C) |
| N_2 | 80.4 | 92.4 |
| CO | 53.6 | 62.0 |
| O_2 | 40.1 | 47.5 |
| NO | 28.4 | 31.0 |
| CO_2 | 1.42 | 1.88 |
| H_2S | 0.483 | 0.809 |
| SO_2 | 0.014 | 0.016 |

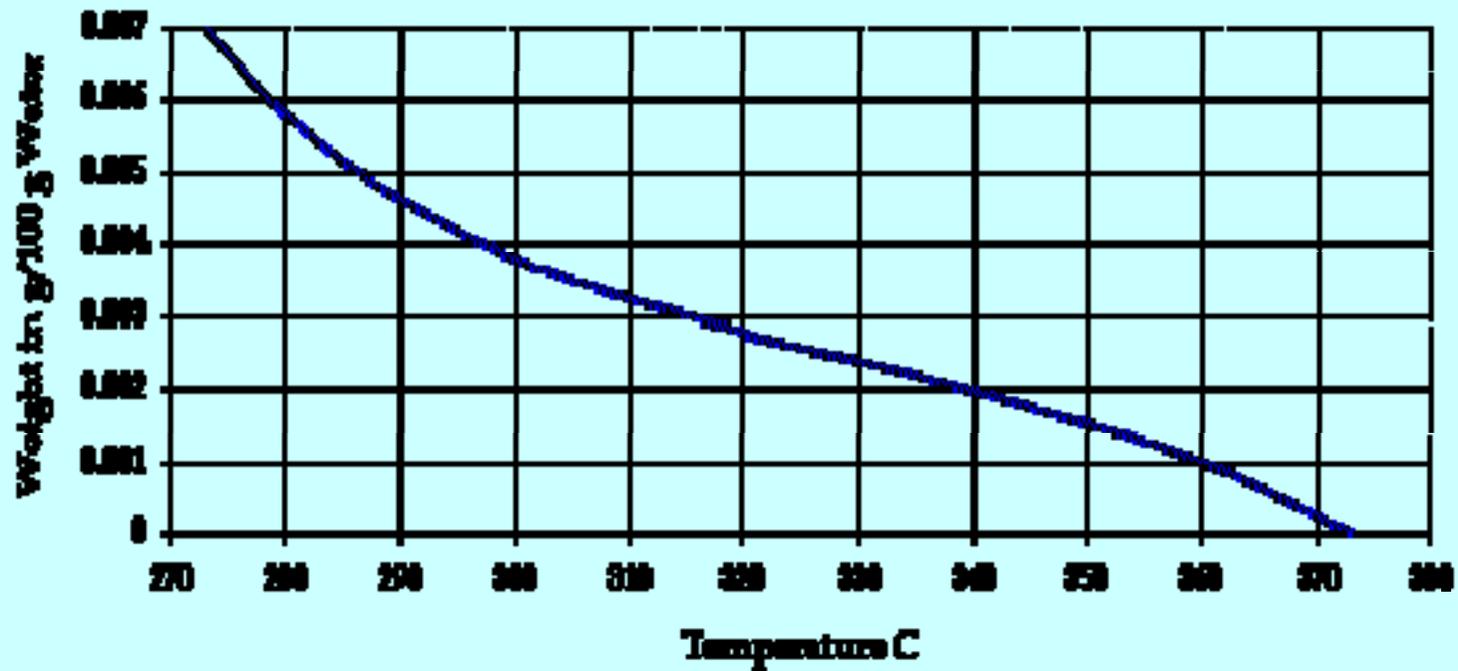
Ley de Raoult

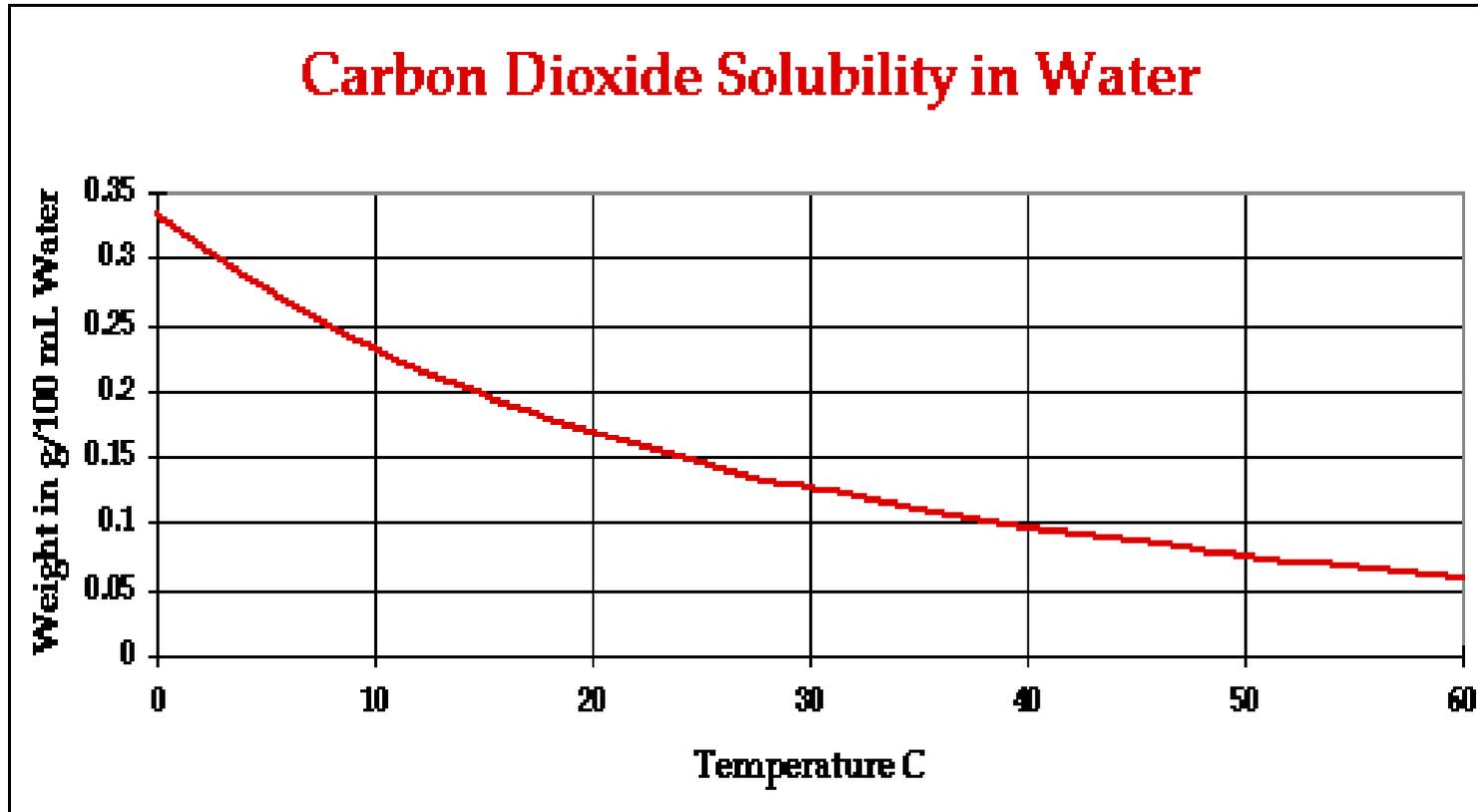


$$P_A = X_A P_A^\circ$$



Oxygen in Water

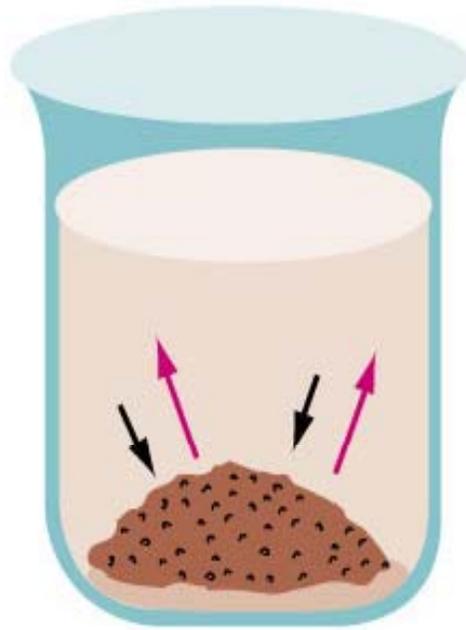




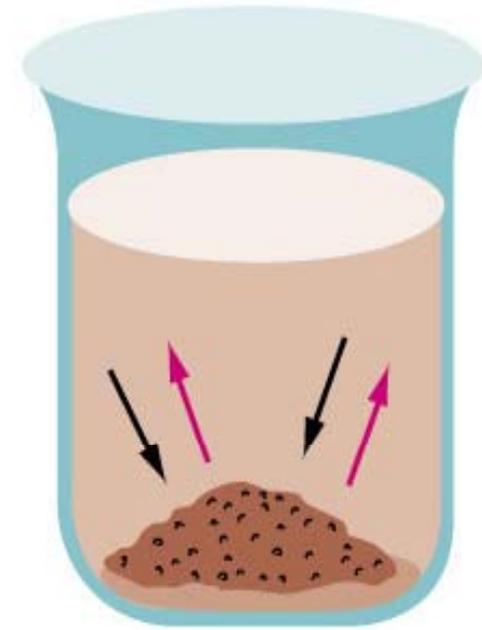
Solubilidad de sales



(a)



(b)



(c)

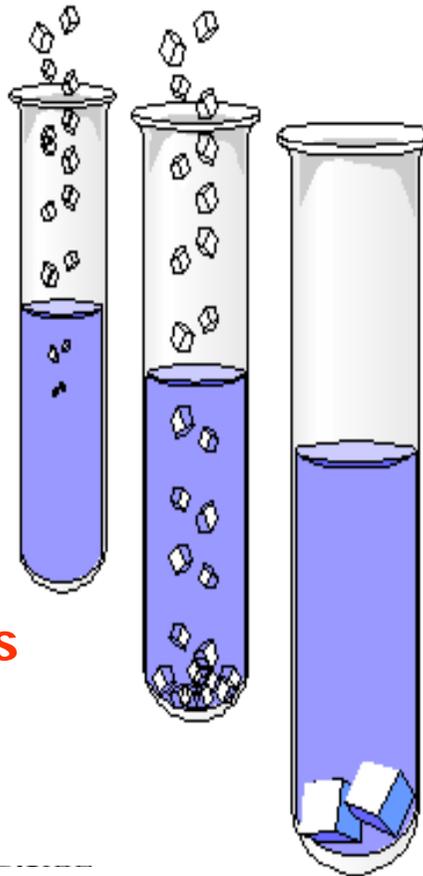
Disoluciones saturadas

**Disoluciones
insaturadas**

**Admiten
más soluto**

**Disoluciones
saturadas**

**No admiten
más soluto**



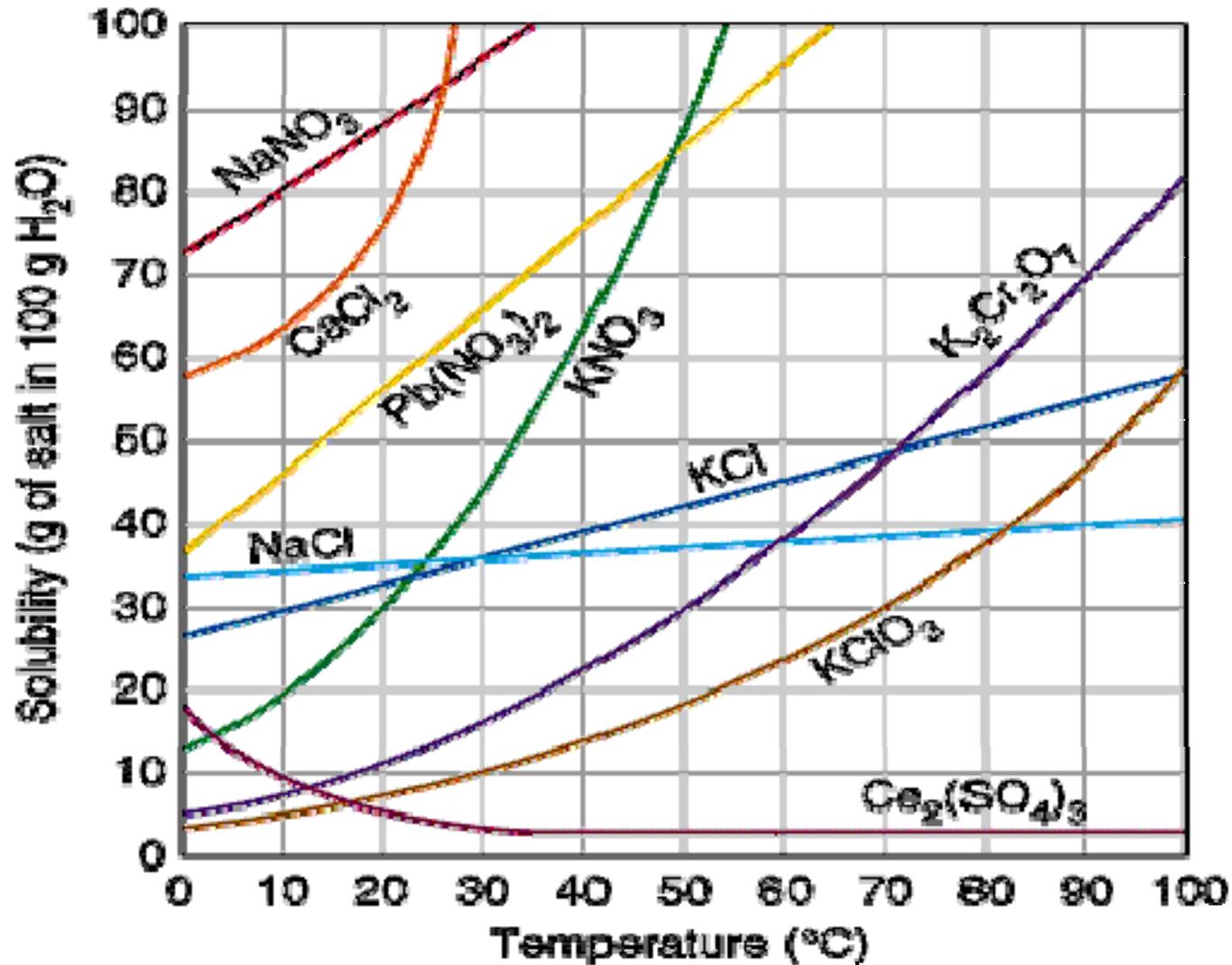
**Disoluciones
supersaturadas**

**Si se añade
cristales estos
crecen**

Disolución supersaturada



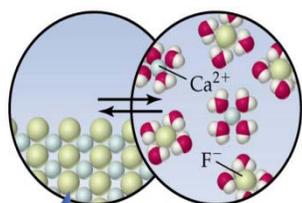
Solubilidad de algunas sales en agua



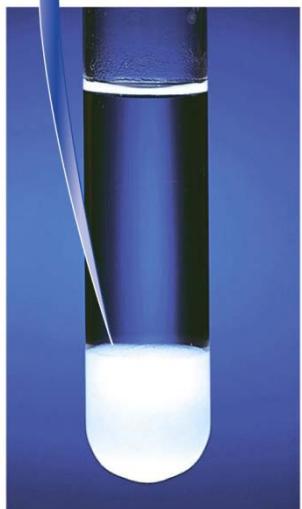
Producto de solubilidad



$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{++}][\text{F}^-]^2$$



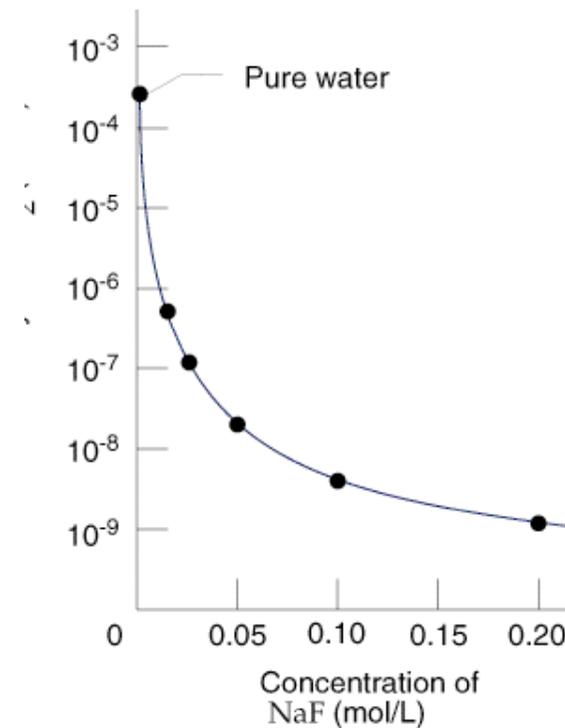
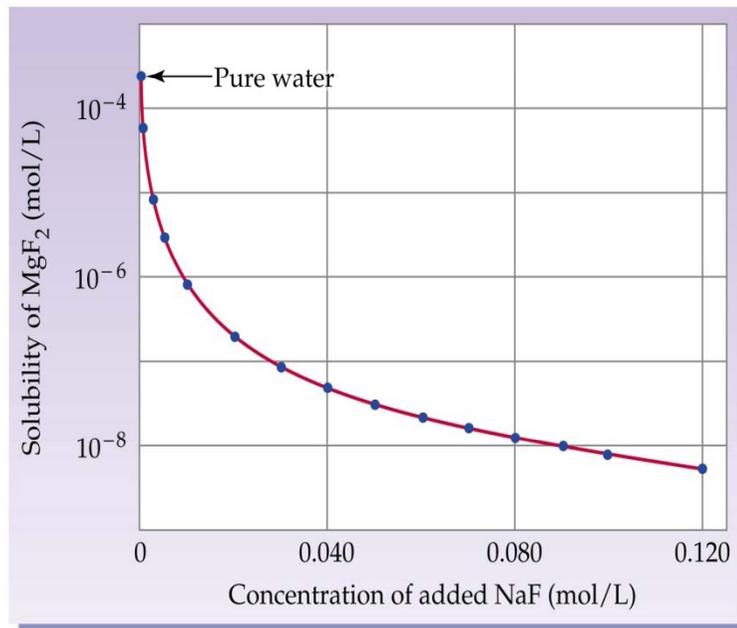


Factores que afectan a la solubilidad de precipitados

- Efecto del ion común
- pH
- Formación de complejos

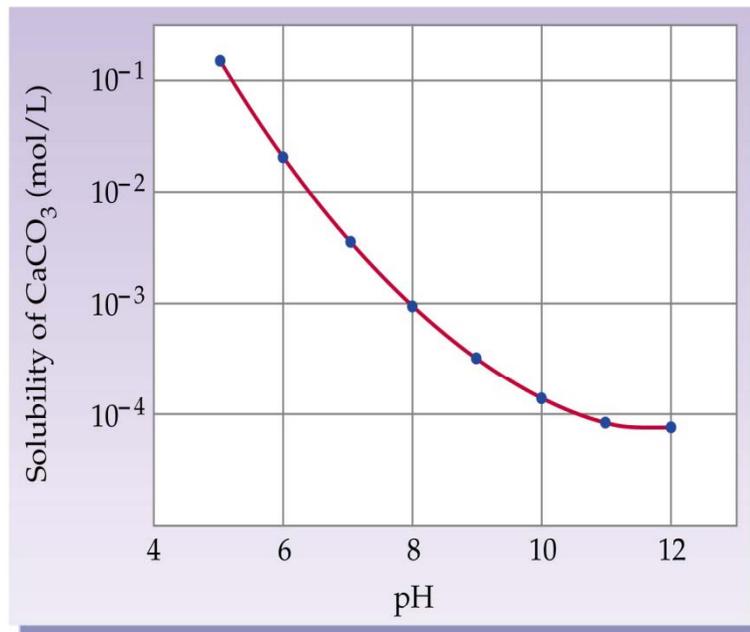
Efecto del ion común

- Adición de una sal soluble de flúor en MgF_2

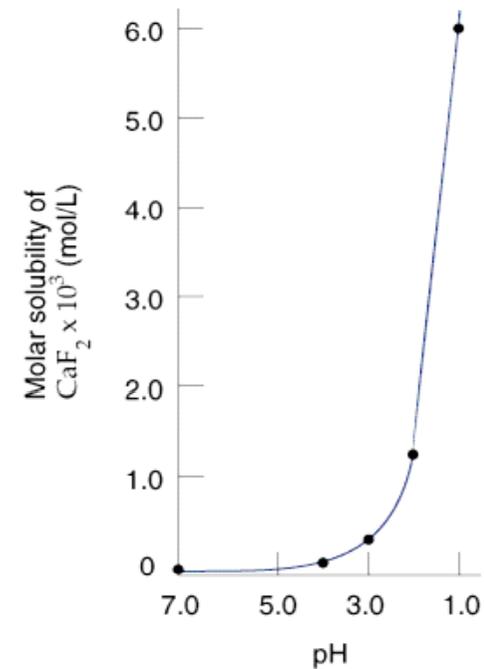


Efecto del pH en la solubilidad del

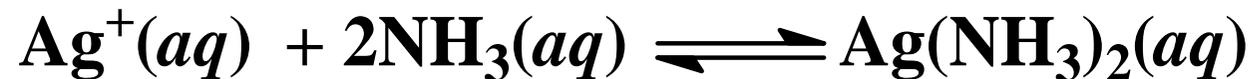
- Adición de un ácido en CaCO_3



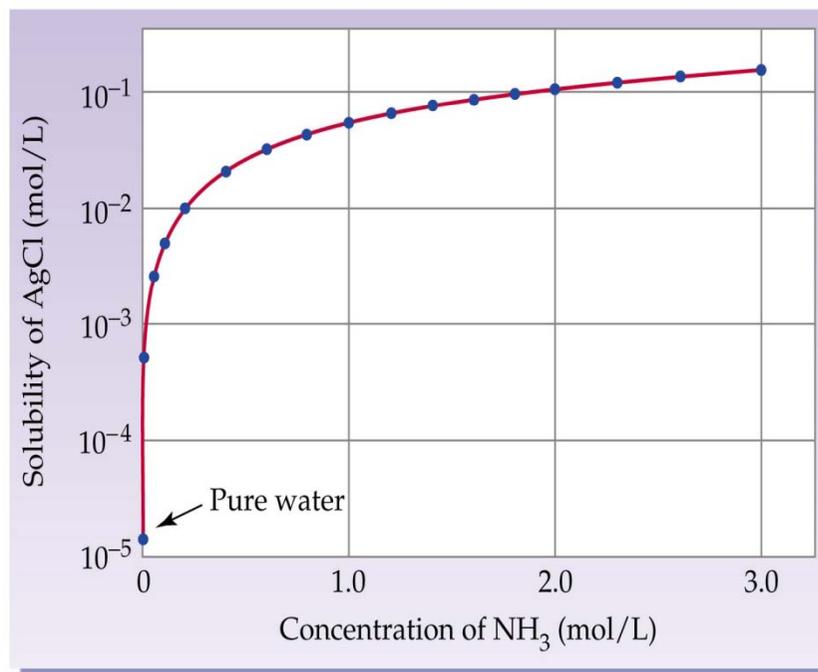
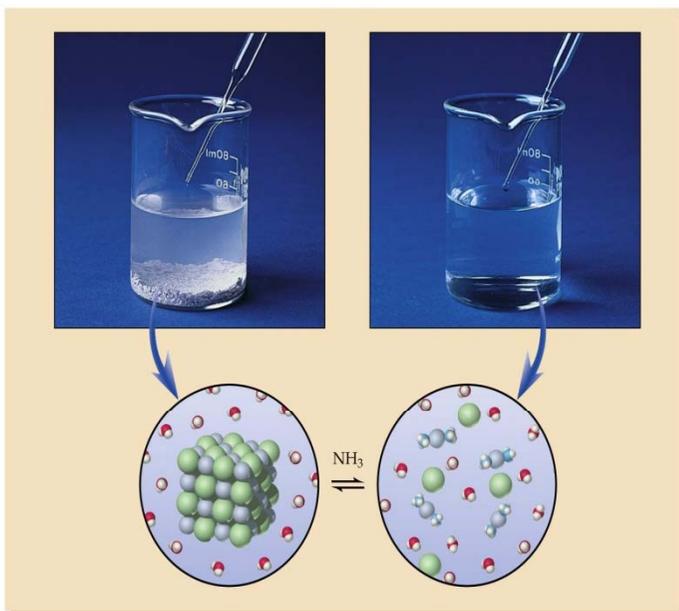
- Adición de ácido CaF_2



Formación de complejos: solubilidad del AgCl en amoniaco



$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$





Reconocimiento de sales solubles

- Los compuestos que contienen algunos de estos iones son solubles
- Metales alcalinos ión amonio
- Nitratos percloratos
- Acetatos

- Cloruros, bromuros, ioduros
- **Excepto: plata mercurio(I) y plomo(II)**

- Sulfatos, excepto alcalinotérreos, **mercurio(I) y plomo(II)**



Reconocimiento de sales insolubles

- Carbonatos, fosfatos, oxalatos
- Excepto con metales alcalinos e ión amonio

- Sulfuros e hidróxidos
- Excepto alcalinos, alcalinotérreos e ión amonio

TABLE 19.1 Several Solubility Product Constants at 25 °C*

| Solute | Solubility Equilibrium | K_{sp} |
|-------------------------|---|-----------------------|
| Aluminum hydroxide | $\text{Al(OH)}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{OH}^{-}(\text{aq})$ | 1.3×10^{-33} |
| Barium carbonate | $\text{BaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ | 5.1×10^{-9} |
| Barium sulfate | $\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ | 1.1×10^{-10} |
| Calcium carbonate | $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ | 2.8×10^{-9} |
| Calcium fluoride | $\text{CaF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{F}^{-}(\text{aq})$ | 5.3×10^{-9} |
| Calcium sulfate | $\text{CaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ | 9.1×10^{-6} |
| Chromium(III) hydroxide | $\text{Cr(OH)}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{OH}^{-}(\text{aq})$ | 6.3×10^{-31} |
| Iron(III) hydroxide | $\text{Fe(OH)}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{OH}^{-}(\text{aq})$ | 4×10^{-38} |
| Lead(II) chloride | $\text{PbCl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^{-}(\text{aq})$ | 1.6×10^{-5} |
| Lead(II) chromate | $\text{PbCrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$ | 2.8×10^{-13} |
| Lead(II) iodide | $\text{PbI}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{I}^{-}(\text{aq})$ | 7.1×10^{-9} |
| Magnesium carbonate | $\text{MgCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ | 3.5×10^{-8} |
| Magnesium fluoride | $\text{MgF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{F}^{-}(\text{aq})$ | 3.7×10^{-8} |
| Magnesium hydroxide | $\text{Mg(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^{-}(\text{aq})$ | 1.8×10^{-11} |
| Magnesium phosphate | $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3 \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$ | 1×10^{-25} |
| Mercury(I) chloride | $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^{-}(\text{aq})$ | 1.3×10^{-18} |
| Silver bromide | $\text{AgBr}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{Br}^{-}(\text{aq})$ | 5.0×10^{-13} |
| Silver carbonate | $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ | 8.5×10^{-12} |
| Silver chloride | $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{Cl}^{-}(\text{aq})$ | 1.8×10^{-10} |
| Silver chromate | $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$ | 1.1×10^{-12} |
| Silver iodide | $\text{AgI}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{I}^{-}(\text{aq})$ | 8.5×10^{-17} |
| Strontium carbonate | $\text{SrCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ | 1.1×10^{-10} |
| Strontium sulfate | $\text{SrSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ | 3.2×10^{-7} |

*A more extensive listing of K_{sp} values is given in Appendix D.



Aplicaciones

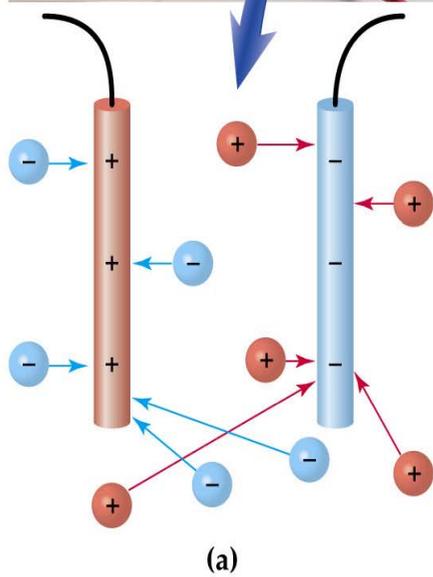
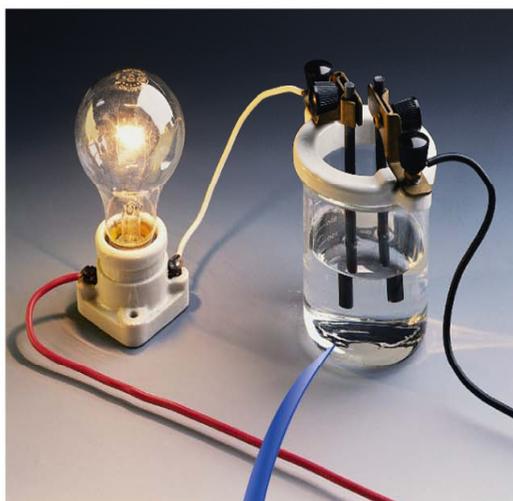
- Análisis químico cualitativo
- Análisis químico cuantitativo
- Purificación de aguas y residuos



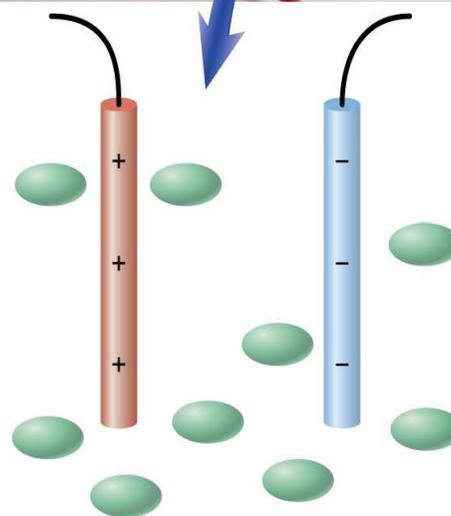
Reacciones en medio acuoso

- Electrolitos
- Ácidos y bases
- Reacciones de oxidación-reducción

Electrolitos y no electrolitos



(a)



(b)

- 
- Los electrolitos fuertes, están completamente disociados. No existen moléculas o agrupaciones moleculares, sólo iones hidratados.



- Los electrolitos débiles, pues al disolverse originan una mezcla de moléculas sin disociar y de iones disociados.



Electrolitos fuertes y débiles

TABLE 4.1

Electrolyte Classification of Some Common Substances

| Strong Electrolytes | Weak Electrolytes | Nonelectrolytes |
|----------------------------------|-----------------------------------|---|
| HCl, HBr, HI | CH ₃ CO ₂ H | H ₂ O |
| HClO ₄ | HF | CH ₃ OH (methyl alcohol) |
| HNO ₃ | | C ₂ H ₅ OH (ethyl alcohol) |
| H ₂ SO ₄ | | C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (sucrose) |
| KBr | | Most compounds of carbon |
| NaCl | | (organic compounds) |
| NaOH, KOH | | |
| Other soluble ionic compounds | | |



Electrolitos fuertes y débiles

| | |
|-----------------------|---|
| Ácidos fuertes | HCl, HBr, HI, HNO₃, HClO₃, HClO₄, H₂SO₄ |
| Bases Fuertes | NaOH, KOH, LiOH, Ba(OH)₂, Ca(OH)₂ |
| Sales | NaCl, KBr, MgCl₂ |

| | |
|-----------------------|---|
| Ácidos débiles | HF, CH₃COOH, H₂CO₃, H₃PO₄ |
| Bases débiles | NH₃, C⁵H₅N (piridina), bases con "N" |



Ácidos y bases

Definición de Arrhenius de ácidos y bases

- **Ácido:** cualquier sustancia que produzca iones hidrógeno en disolución acuosa:
 - $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
- **Base:** cualquier sustancia que produzca iones hidroxilo en disolución acuosa:
 - $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

Concentración protónica



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w / [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = (10^{-14})^{1/2} = 10^{-7} \text{ M}$$

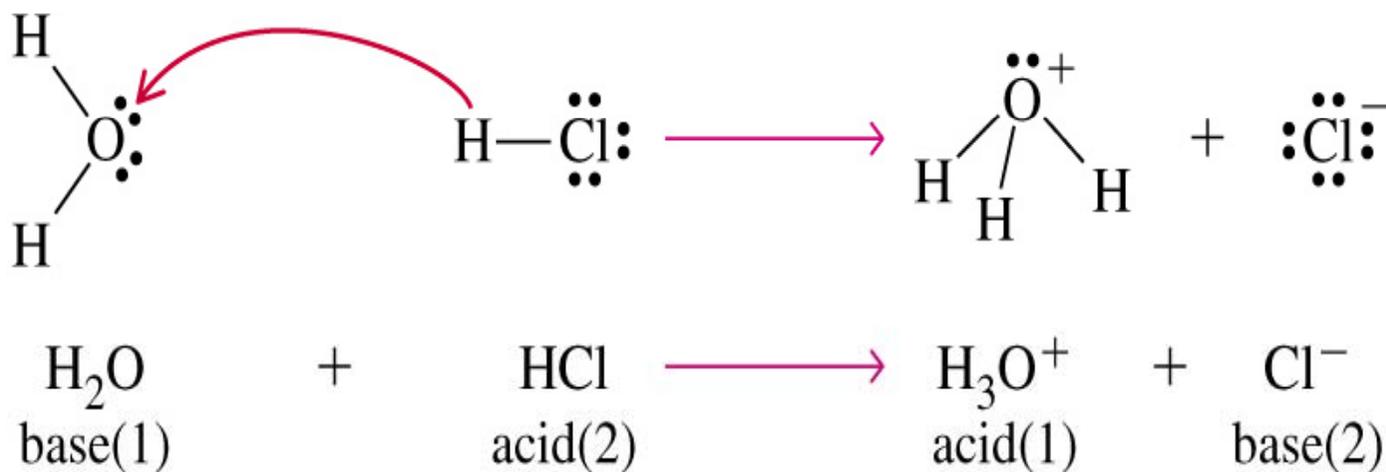
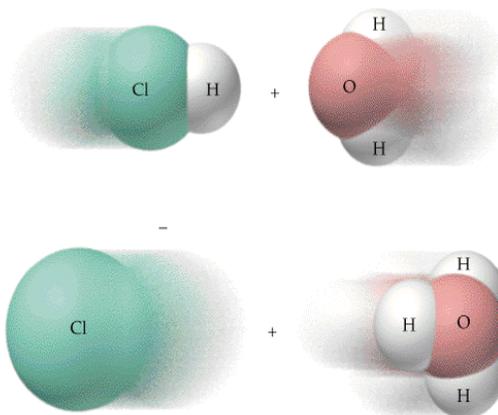
- Disolución ácida: $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$
- Disolución neutra: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$
- Disolución básica: $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log[\text{H}_3\text{O}^+].$$

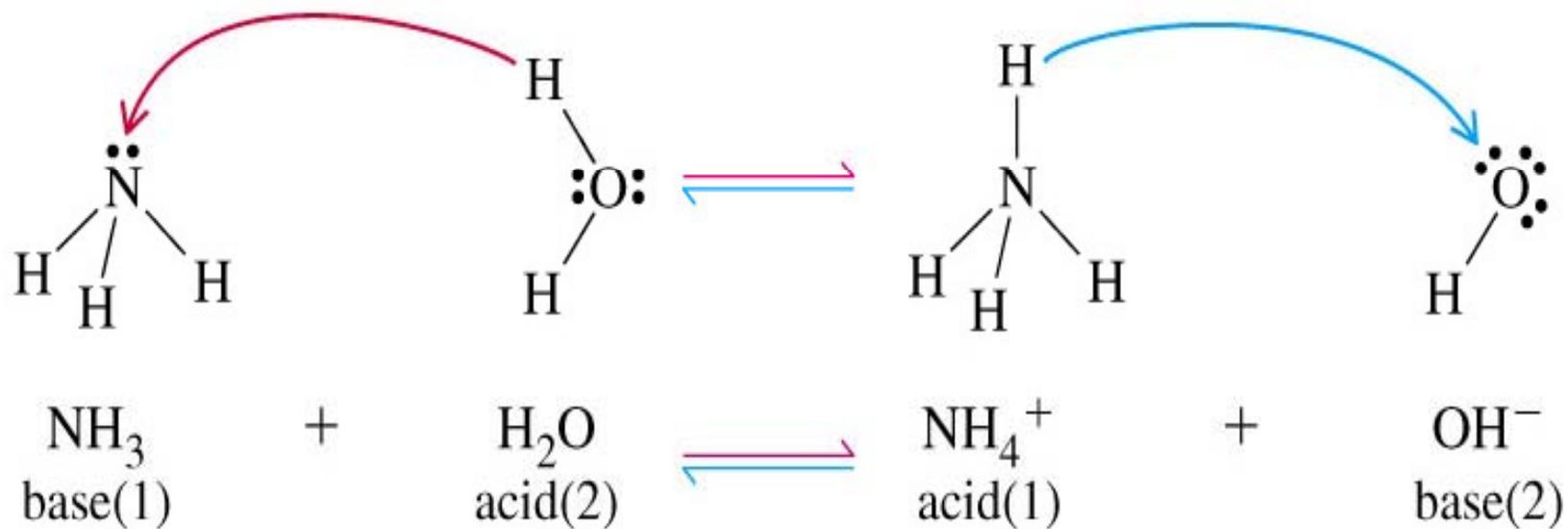
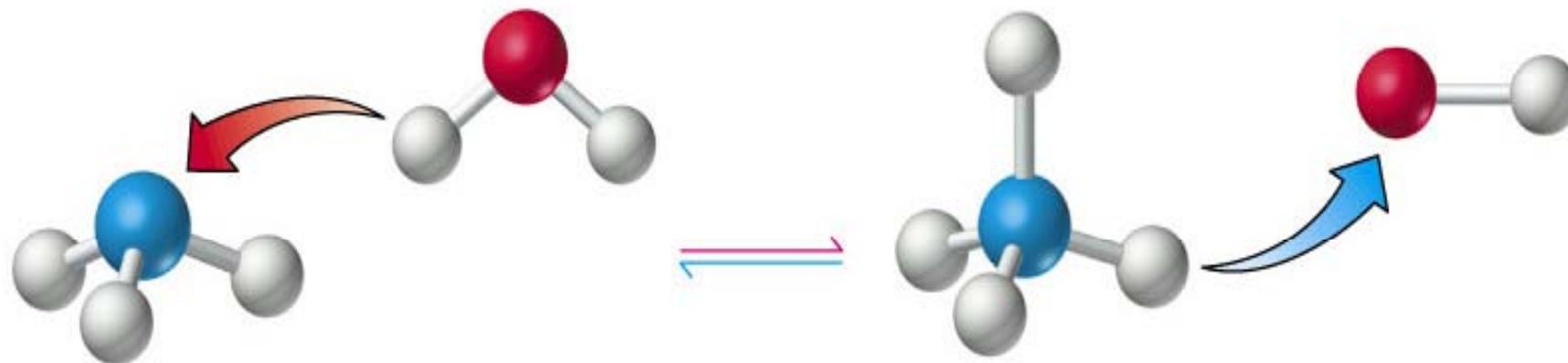
pH de algunas sustancias comunes

| | ← Acidos | | | | | | 7 | Bases → | | | | | | | |
|--------------------|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|----------------------------|-------------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------|--------------------------|
| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| [H ⁺] | 10 ⁰ | 10 ⁻¹ | 10 ⁻² | 10 ⁻³ | 10 ⁻⁴ | 10 ⁻⁵ | 10 ⁻⁶ | 10 ⁻⁷ | 10 ⁻⁸ | 10 ⁻⁹ | 10 ⁻¹⁰ | 10 ⁻¹¹ | 10 ⁻¹² | 10 ⁻¹³ | 10 ⁻¹⁴ |
| [OH ⁻] | 10 ⁻¹⁴ | 10 ⁻¹³ | 10 ⁻¹² | 10 ⁻¹¹ | 10 ⁻¹⁰ | 10 ⁻⁹ | 10 ⁻⁸ | 10 ⁻⁷ | 10 ⁻⁶ | 10 ⁻⁵ | 10 ⁻⁴ | 10 ⁻³ | 10 ⁻² | 10 ⁻¹ | 10 ⁰ |
| | Ácido clorhídrico (HCl) | Ácido estómecal | Zumo de limón | Vinagre (Ácido acético) | Zumo de naranja | Agua de lluvia | Leche | Agua pura | Clara de huevo | Jabón, Bicarbonato de sosa | Abono potásico | Amoniaco (NH ₃) | Cal Ca(OH) ₂ | | Hidróxido potásico (KOH) |

Teoría de Brösted-Lowry: ácidos



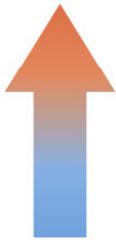
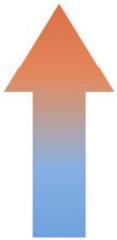
Teoría de Brösted-Lowry: bases



Ácidos fuertes y bases fuertes

TABLE 4.2

Some Common Acids and Bases

| | | | | | |
|---|----------------------------------|-------------------|--------------------------|---------------------|---|
| Strong acid  | HClO_4 | Perchloric acid | NaOH | Sodium hydroxide | Strong base  |
| | H_2SO_4 | Sulfuric acid | KOH | Potassium hydroxide | |
| | HBr | Hydrobromic acid | $\text{Ba}(\text{OH})_2$ | Barium hydroxide | |
| | HCl | Hydrochloric acid | $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | Calcium hydroxide | |
| | HNO_3 | Nitric acid | | | |
| Weak acid | H_3PO_4 | Phosphoric acid | NH_3 | Ammonia | Weak base |
| | HF | Hydrofluoric acid | | | |
| | $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ | Acetic acid | | | |



Ácidos y bases débiles

Los **ácidos y bases débiles** se caracterizan por no estar completamente disociados, por lo que en disolución existe una mezcla de tales sustancias en su forma molecular y en su iones disociados.

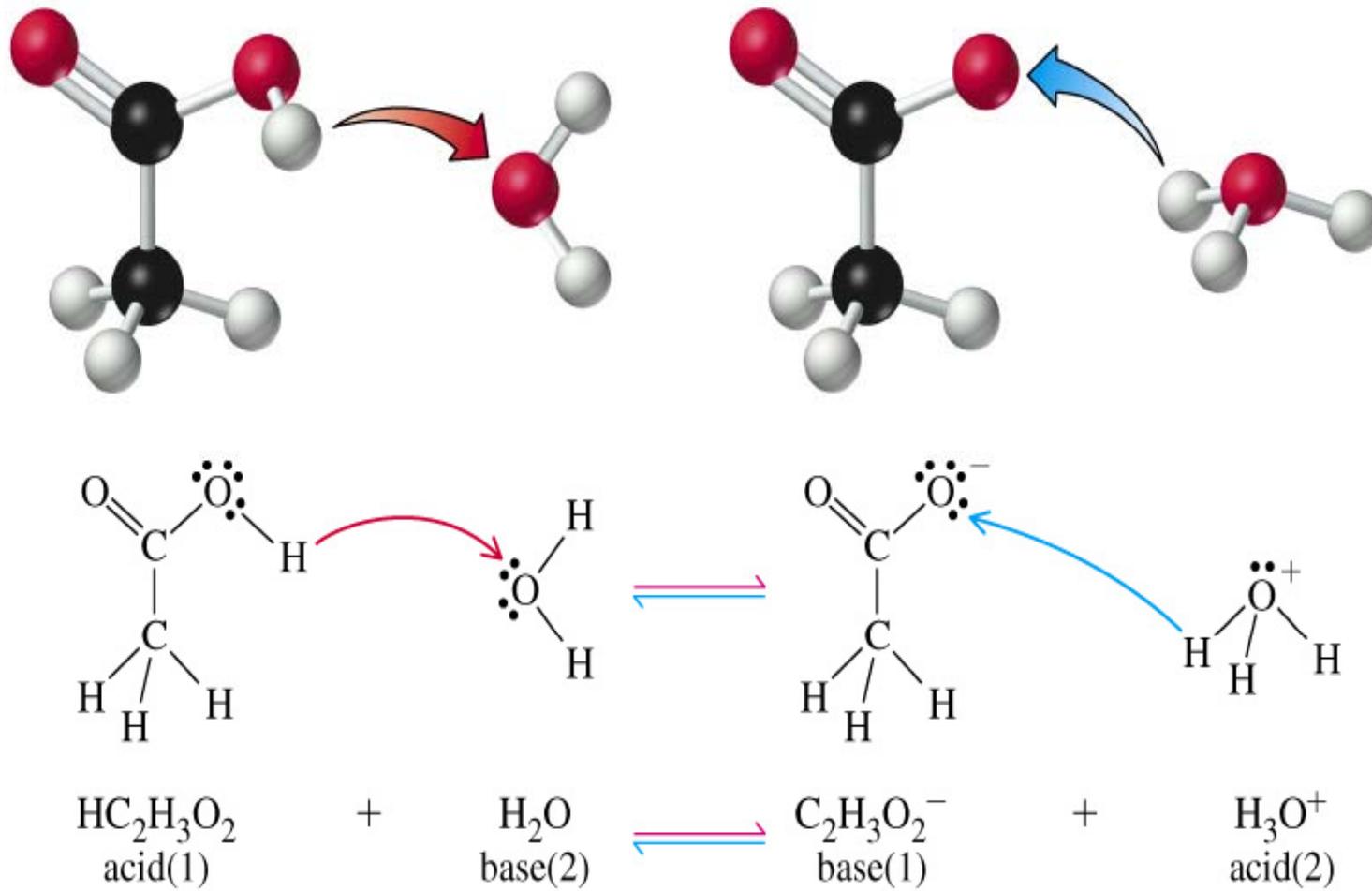


Ácidos débiles



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

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$



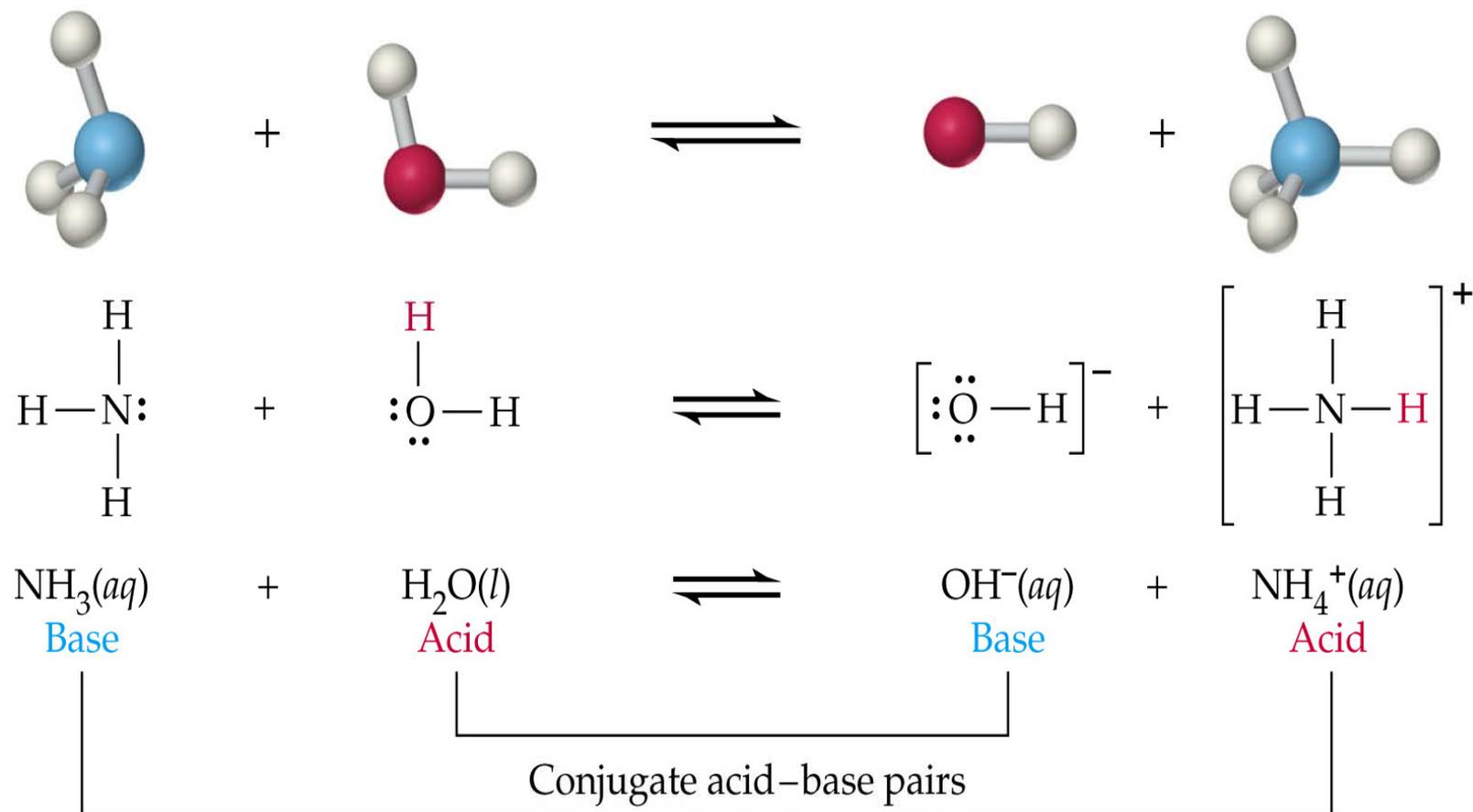


Bases débiles



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

El agua como ácido



El agua como base

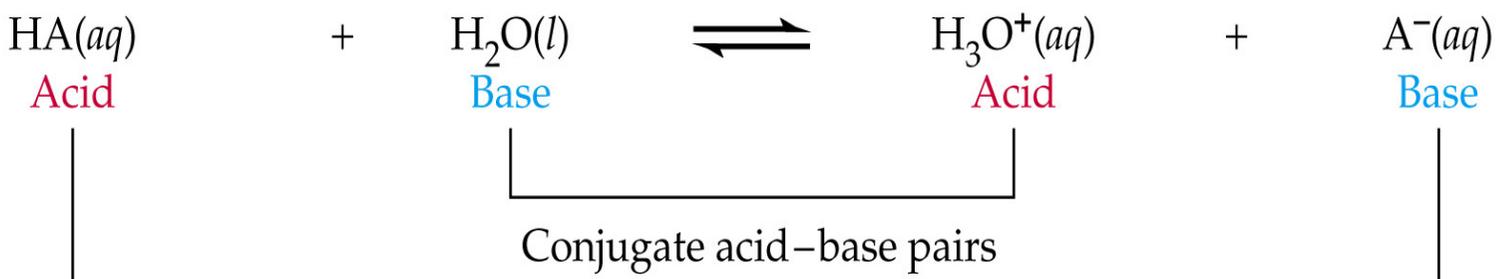
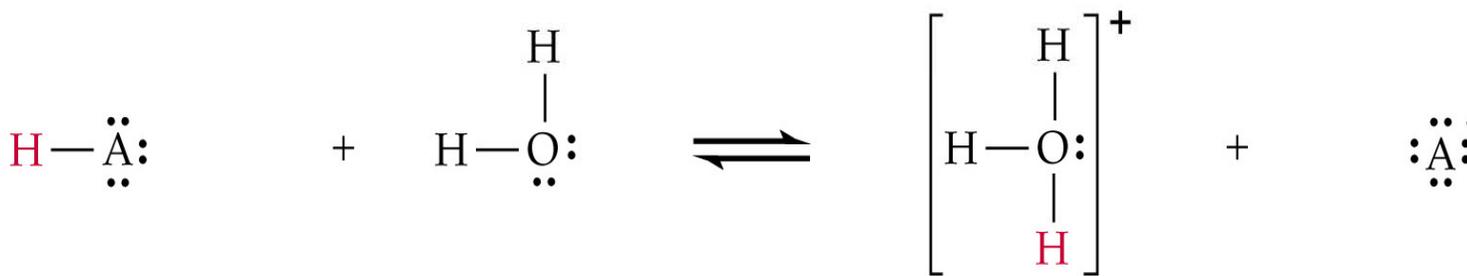
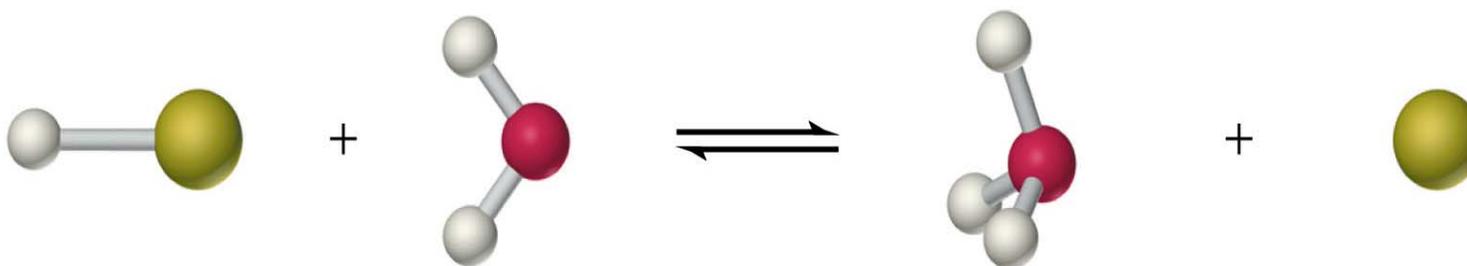




TABLE 17.4 Ionization Constants of Some Polyprotic Acids

| Acid | Ionization Equilibria | Ionization Constants, K | pK |
|----------------------------|--|---------------------------------|--------------------|
| Hydrosulfuric ^a | $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HS}^-$ | $K_{a_1} = 1.0 \times 10^{-7}$ | $pK_{a_1} = 7.00$ |
| | $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{S}^{2-}$ | $K_{a_2} = 1 \times 10^{-19}$ | $pK_{a_2} = 19.0$ |
| Carbonic ^b | $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$ | $K_{a_1} = 4.4 \times 10^{-7}$ | $pK_{a_1} = 6.36$ |
| | $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ | $K_{a_2} = 4.7 \times 10^{-11}$ | $pK_{a_2} = 10.33$ |
| Phosphoric | $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ | $K_{a_1} = 7.1 \times 10^{-3}$ | $pK_{a_1} = 2.15$ |
| | $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ | $K_{a_2} = 6.3 \times 10^{-8}$ | $pK_{a_2} = 7.20$ |
| | $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{PO}_4^{3-}$ | $K_{a_3} = 4.2 \times 10^{-13}$ | $pK_{a_3} = 12.38$ |
| Sulfurous ^c | $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_3^-$ | $K_{a_1} = 1.3 \times 10^{-2}$ | $pK_{a_1} = 1.89$ |
| | $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_3^{2-}$ | $K_{a_2} = 6.2 \times 10^{-8}$ | $pK_{a_2} = 7.21$ |
| Sulfuric ^d | $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$ | $K_{a_1} = \text{very large}$ | $pK_{a_1} < 0$ |
| | $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ | $K_{a_2} = 1.1 \times 10^{-2}$ | $pK_{a_2} = 1.96$ |



TABLE 17.3 Ionization Constants of Some Weak Acids and Weak Bases in Water at 25 °C

| Ionization Equilibrium | | Ionization Constant K | pK |
|------------------------|---|-------------------------|----------|
| Acid | | $K_a =$ | $pK_a =$ |
| Iodic acid | $\text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{IO}_3^-$ | 1.6×10^{-1} | 0.80 |
| Chlorous acid | $\text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_2^-$ | 1.1×10^{-2} | 1.96 |
| Chloroacetic acid | $\text{HC}_2\text{H}_2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_2\text{ClO}_2^-$ | 1.4×10^{-3} | 2.85 |
| Nitrous acid | $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^-$ | 7.2×10^{-4} | 3.14 |
| Hydrofluoric acid | $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$ | 6.6×10^{-4} | 3.18 |
| Formic acid | $\text{HCHO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CHO}_2^-$ | 1.8×10^{-4} | 3.74 |
| Benzoic acid | $\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$ | 6.3×10^{-5} | 4.20 |
| Hydrazoic acid | $\text{HN}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{N}_3^-$ | 1.9×10^{-5} | 4.72 |
| Acetic acid | $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ | 1.8×10^{-5} | 4.74 |
| Hypochlorous acid | $\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OCl}^-$ | 2.9×10^{-8} | 7.54 |
| Hydrocyanic acid | $\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$ | 6.2×10^{-10} | 9.21 |
| Phenol | $\text{HOC}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ | 1.0×10^{-10} | 10.00 |
| Hydrogen peroxide | $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}_2^-$ | 1.8×10^{-12} | 11.74 |
| Base | | $K_b =$ | $pK_b =$ |
| Diethylamine | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ + \text{OH}^-$ | 6.9×10^{-4} | 3.16 |
| Ethylamine | $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$ | 4.3×10^{-4} | 3.37 |
| Ammonia | $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ | 1.8×10^{-5} | 4.74 |
| Hydroxylamine | $\text{HONH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HONH}_3^+ + \text{OH}^-$ | 9.1×10^{-9} | 8.04 |
| Pyridine | $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+ + \text{OH}^-$ | 1.5×10^{-9} | 8.82 |
| Aniline | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$ | 7.4×10^{-10} | 9.13 |



Indicadores

| | pH range for color change | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------|---------------------------|---|--------|---|-----------|----|--------|----|-----|--|--|--|--|--|--|--|
| | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | | | | | | | | |
| Methyl violet | Yellow | | Violet | | | | | | | | | | | | | |
| Thymol blue | Red | | Yellow | | Yellow | | Blue | | | | | | | | | |
| Methyl orange | | | Red | | Yellow | | | | | | | | | | | |
| Methyl red | | | Red | | Yellow | | | | | | | | | | | |
| Bromthymol blue | | | Yellow | | Blue | | | | | | | | | | | |
| Phenolphthalein | | | | | Colorless | | Pink | | | | | | | | | |
| Alizarin yellow R | | | | | | | Yellow | | Red | | | | | | | |

Reacciones ácido-base

- Ácido fuerte-base fuerte (neutralización)



- Ácido débil-base fuerte (HF + NaOH)



- Ácido fuerte-base débil (HCl + NH₃)



Hidrólisis de sales

- Es la reacción de los iones de una sal con el agua.
- Sólo es apreciable cuando estos iones proceden de un ácido o una base débil:

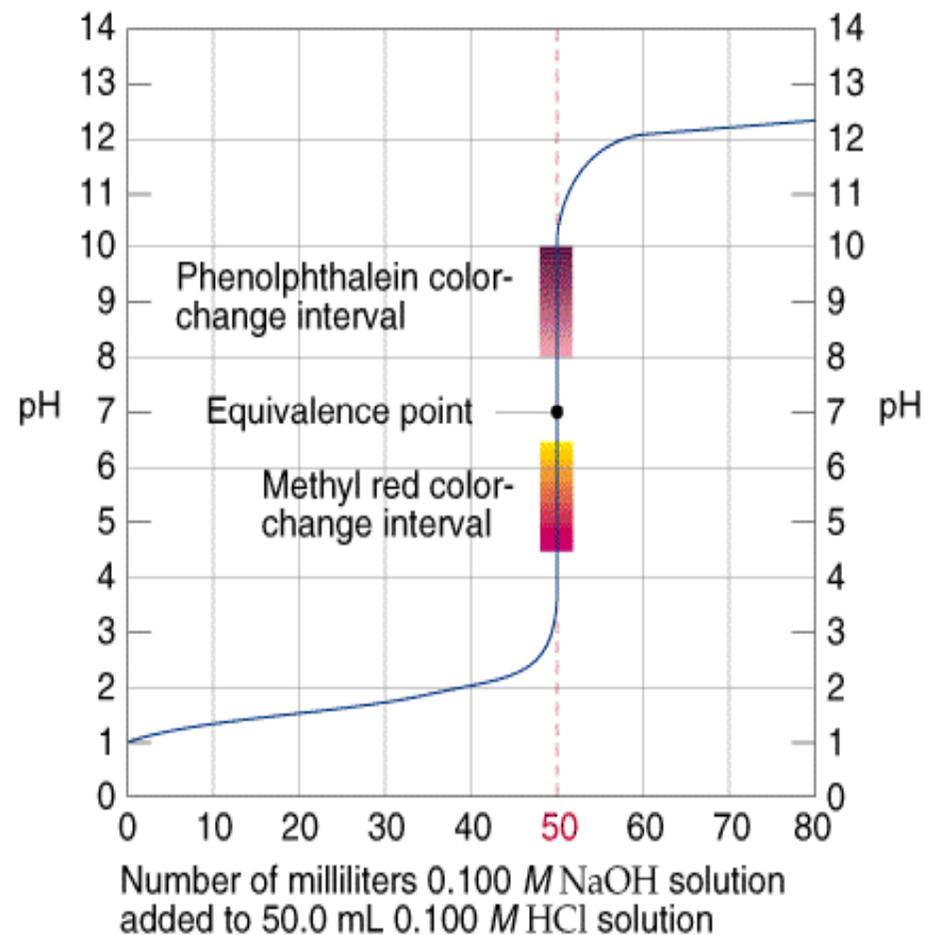
- Hidrólisis ácida (de un catión):

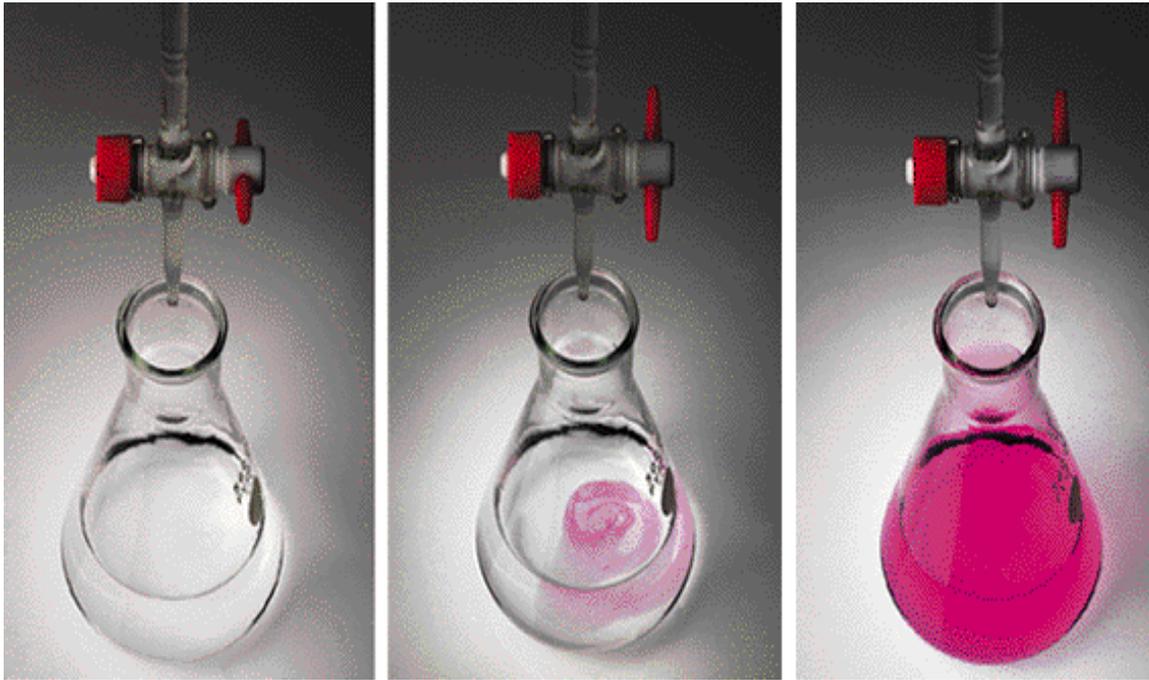


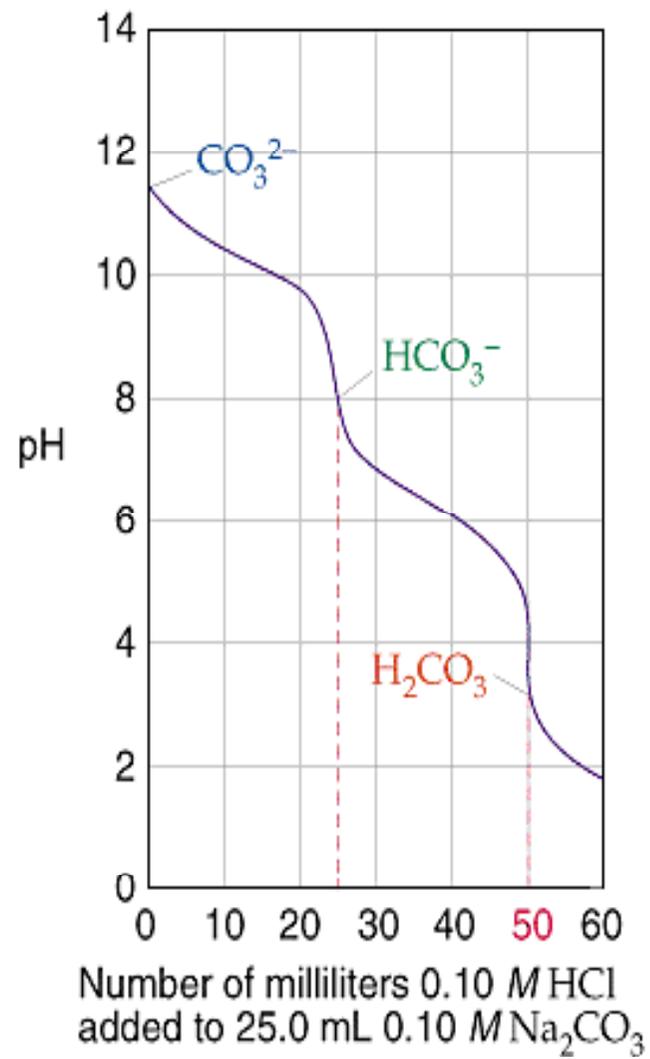
- Hidrólisis básica (de un anión):



Valoraciones ácido-base









Disoluciones reguladoras

- Disoluciones reguladores, amortiguadoras o tampón:
- Mantienen un pH aproximadamente constante cuando se agregan pequeñas cantidades de ácido o base o cuando se diluyen.



Tipos

- Disoluciones de ácido débil + sal de dicho ácido débil con catión neutro:
 - Ejemplo: ácido acético + acetato de sodio.
- Disoluciones de base débil + sal de dicha base débil con anión neutro:
 - Ejemplo: amoniacó y cloruro de amonio

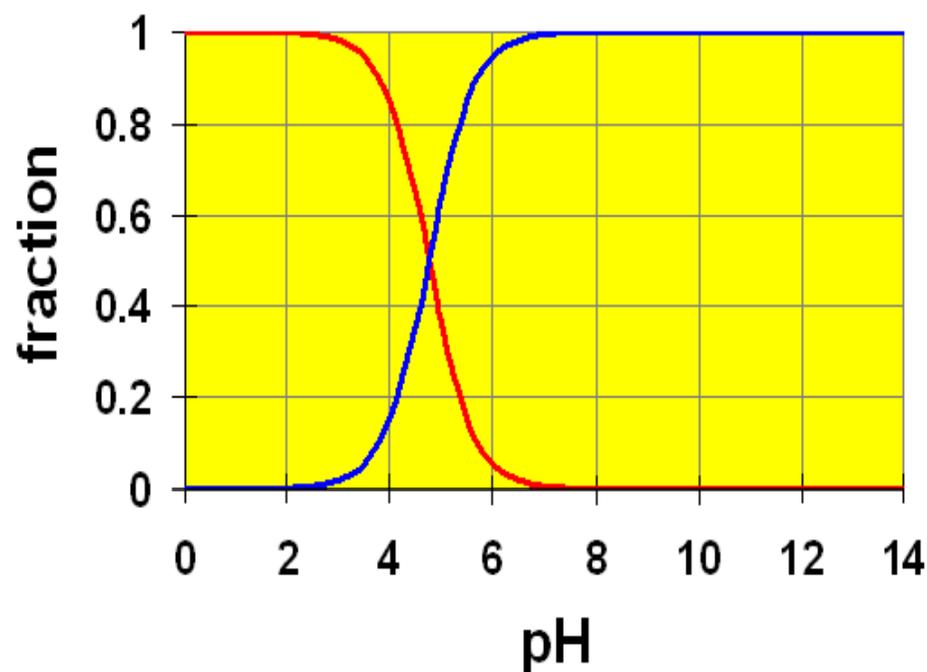
Cálculo de pH

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

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

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

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \Big|_{initial}$$





CH₃COOH / NaCH₃COO⁻

$$\log_{10} K_a = \log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+] + \log_{10} \frac{[\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]}$$

$$-\log_{10} K_a = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+] - \log_{10} \frac{[\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]}$$

$$pK_a = pH - \log_{10} \frac{[\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]}$$

$$pH = pK_a + \log_{10} \frac{[\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]}$$

Cálculo de pH

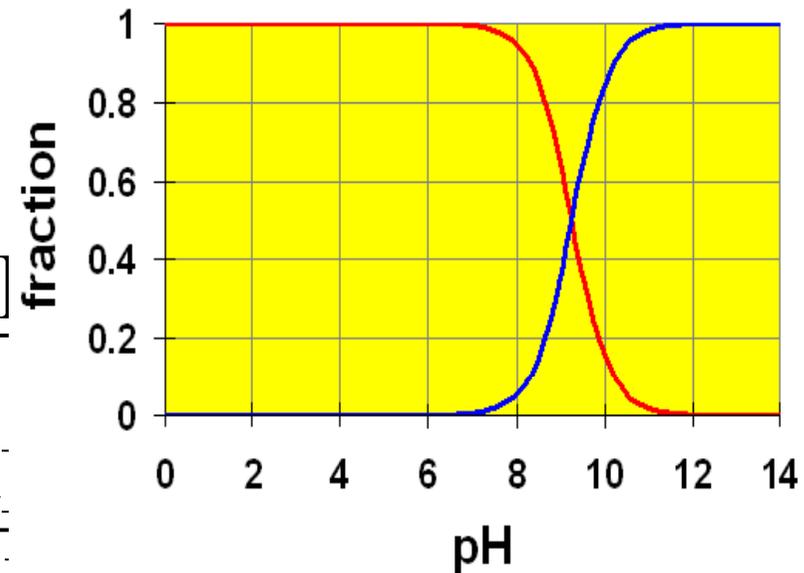
$$\log_{10} K_b = \log_{10} [\text{OH}^-] + \log_{10} \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$$

$$-\log_{10} K_b = -\log_{10} [\text{OH}^-] - \log_{10} \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$$

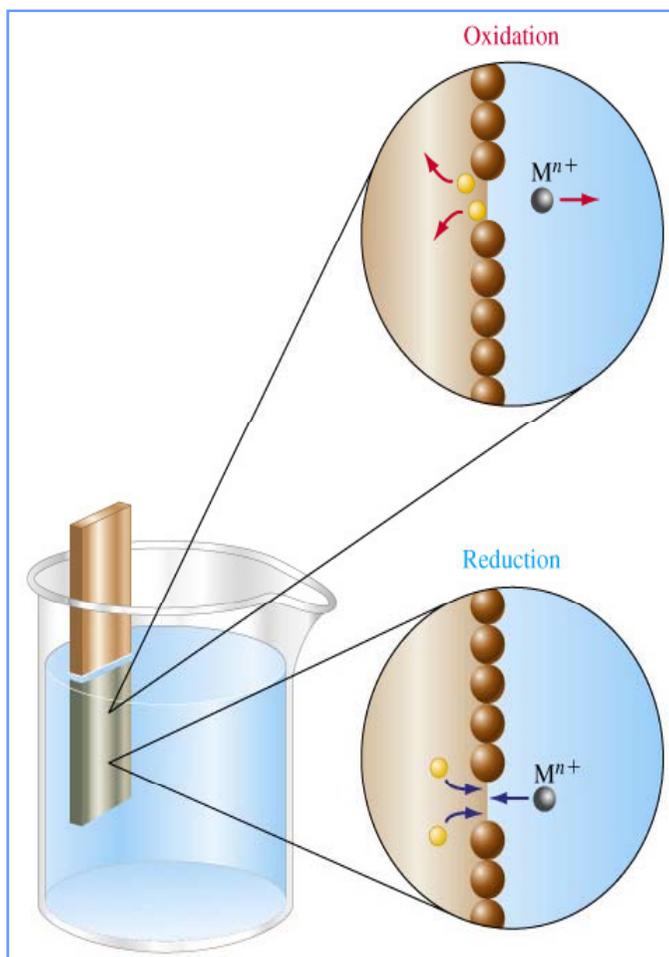
$$pK_b = pOH - \log_{10} \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$$

$$\therefore pOH = pK_b + \log_{10} \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$$

$$pOH = pK_b + \log_{10} \frac{[\text{acid}]}{[\text{base}]}$$



Oxidación-reducción



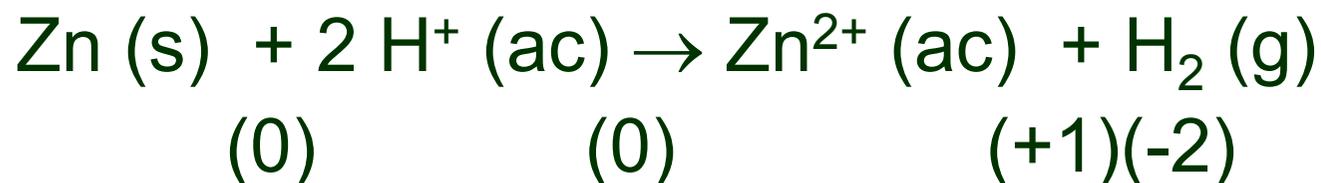


Oxidación-reducción

- **OXIDACIÓN**: PÉRDIDA de electrones de una molécula, átomo ó ión.
- **REDUCCIÓN**: GANANCIA de electrones de una molécula, átomo ó ión.
- n° de oxidación: número de cargas que tendría el átomo en una molécula si los electrones fueran transferidos al átomo más electronegativo.
- Es la carga que poseería el átomo si el enlace fuese 100% iónico
- Ej: HCl n° de oxidación del Cl en HCl -1



Las reacciones en las que el n° de oxidación de dos ó más sustancias cambia se llaman reacciones de oxidación reducción



Compuesto que acepta electrones: agente oxidante. (H^+/O_2 se reduce)

Compuesto que cede electrones: agente reductor. (Zn/H_2 se oxida)

Hay reacciones dónde no es tan fácil identificar la pérdida o ganancia de electrones

Algo se tiene que oxidar para que otra cosa se reduzca



Ajuste de reacciones

Escribir las reacciones inónicas netas

Localizar oxidantes y reductores

Ajustar las semireacciones excepto O y H

**Ajustar el O en las semireacciones
añadiendo agua en el lado con menos O y ajustar H
Añadiendo protones en el lado con menos H**

**Añadir a cada semireacción el número de electrones
En el lado con mayor carga positiva y multiplicar por
los coeficientes para igualar las cargas**

Sumar ambas semireacciones



Balance de las ecuaciones redox



Método de las semireacciones:

Oxidación: $\text{Sn}^{2+} (\text{ac}) \rightarrow \text{Sn}^{4+} (\text{ac}) + 2 \text{e}^-$ (e- como producto)

Reducción: $2 \text{Fe}^{3+} (\text{ac}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+} (\text{ac})$ (e- como reactivo)



Ajuste de semireacciones



1. Localiza las especies que cambia su estado de oxidación y escribe las semireacciones:





2. En cada semireacción:

a) Ajusta el nº de átomos cuyo nº de oxidación cambia:



b) Ajusta el oxígeno añadiendo moléculas de H₂O a uno de los lados de la reacción:



c) Ajusta el hidrógeno añadiendo iones hidrógeno H⁺





d) Ajusta la carga añadiendo electrones:



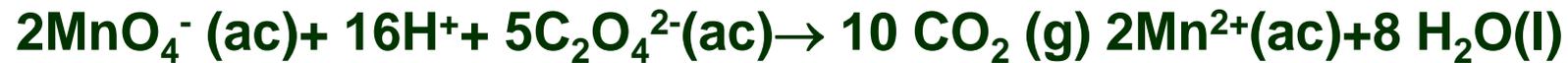


3. Multiplica las dos ecuaciones de manera que el n° de electrones ganados por una sea igual a los perdidos por la otra.

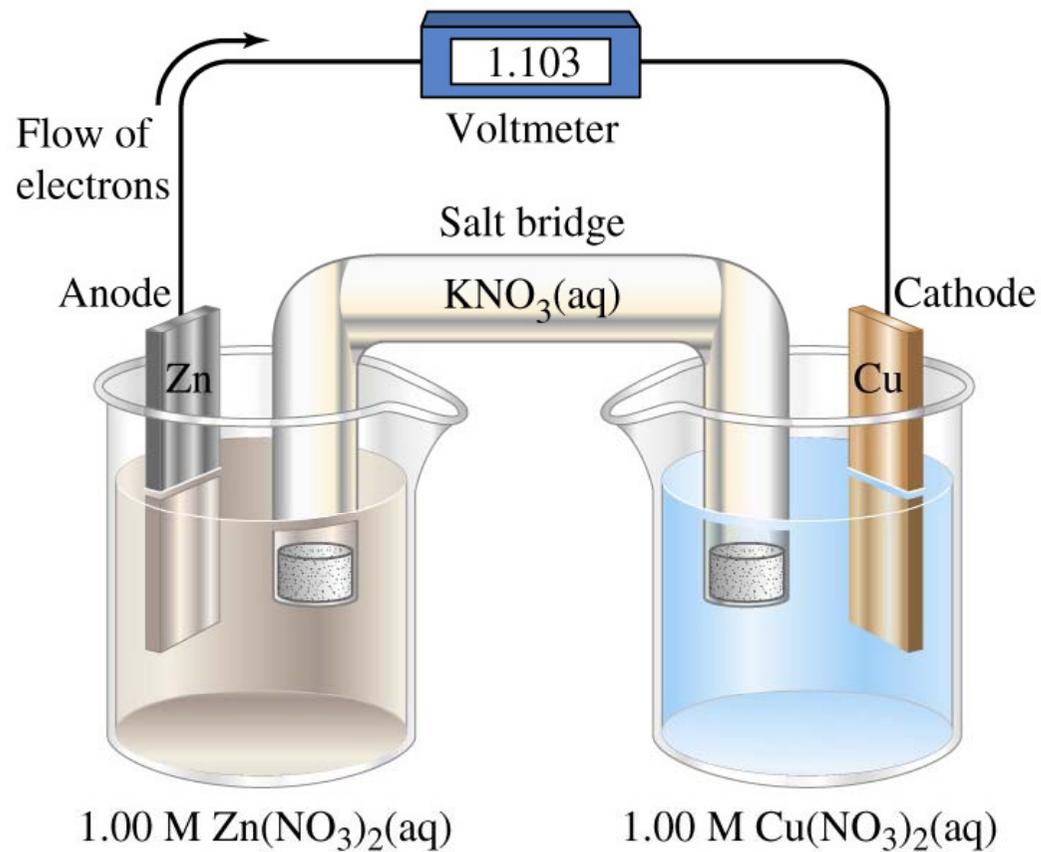




Suma las dos ecuaciones:



Si la reacción tiene lugar en medio básico en lugar de ácido, se sigue el mismo procedimiento y se neutralizan los iones H^+ añadiendo OH^- a ambos lados de la expresión



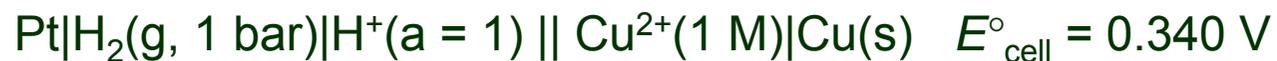


Terminología

- Células galvánicas
 - Producen electricidad mediante procesos espontáneos
- Células electrolíticas
 - Se producen reacciones químicas no espontáneas por efecto de la electricidad

Potencial redox

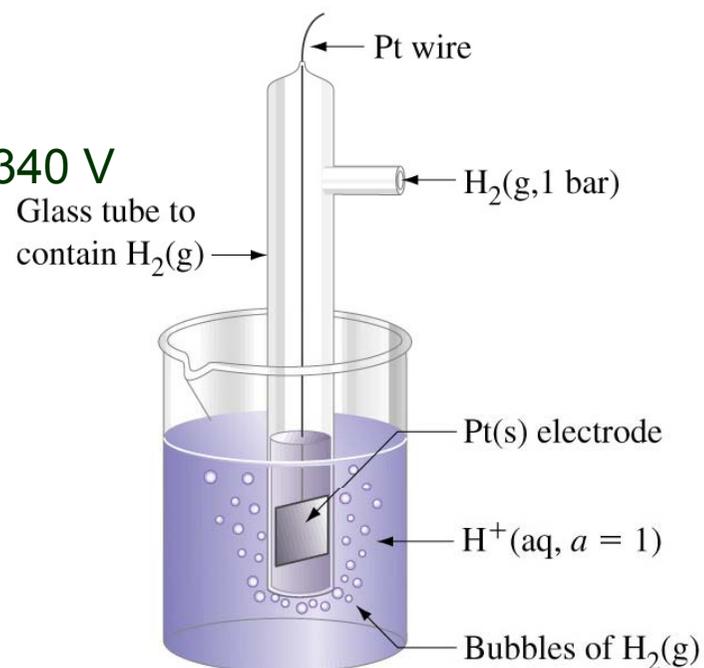
- Mide la tendencia a ganar electrones (reducirse)
- Referencia



ánodo

cátodo

$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$$



Potencial redox

- $E^\circ > 0$
 - Reacción espontánea.
- $E^\circ_{\text{cell}} = 0$
 - Equilibrio
- $E^\circ_{\text{cell}} < 0$
 - Reacción espontánea en el sentido inverso al que se ha escrito

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \quad pE = pE^0 + \frac{1}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

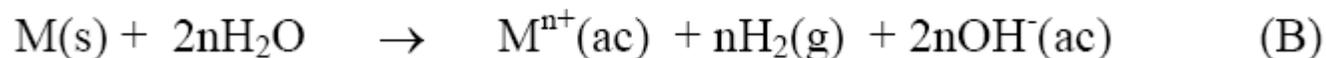
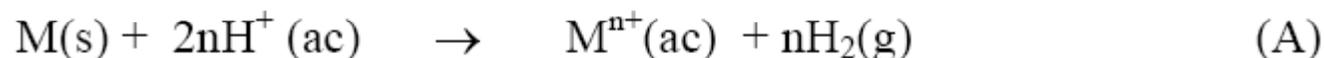
| Elemento | Reacción de electrodos | Potencial de reducción E°, en volts |
|-----------------|--|--|
| Li | $\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$ | - 3,045 |
| K | $\text{K}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{K}$ | - 2,925 |
| Ca | $\text{Ca}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca}$ | - 2,870 |
| Na | $\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$ | - 2,714 |
| Mg | $\text{Mg}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$ | - 2,370 |
| Al | $\text{Al}^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}$ | - 1,660 |
| Zn | $\text{Zn}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$ | - 0,763 |
| Cr | $\text{Cr}^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Cr}$ | - 0,740 |
| Fe | $\text{Fe}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$ | - 0,440 |
| Cd | $\text{Cd}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$ | - 0,403 |
| Ni | $\text{Ni}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$ | - 0,250 |
| Sn | $\text{Sn}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$ | - 0,140 |
| Pb | $\text{Pb}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$ | - 0,126 |
| H ₂ | $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ | 0,000 |
| Cu | $\text{Cu}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ | + 0,337 |
| I ₂ | $\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$ | + 0,535 |
| Hg | $\text{Hg}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}$ | + 0,789 |
| Ag | $\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$ | + 0,799 |
| Br ₂ | $\text{Br}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$ | + 1,080 |
| Cl ₂ | $\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$ | + 1,360 |
| Au | $\text{Au}^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au}$ | + 1,500 |
| F ₂ | $\text{F}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$ | + 2,870 |



Reacciones redox en medios acuáticos

- El agua puede actuar como agente oxidante, reduciéndose a hidrógeno, o como agente reductor, cuando es oxidada a oxígeno

- Como oxidante

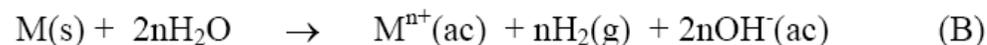
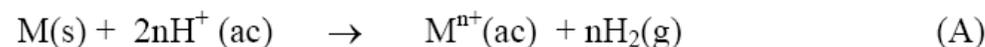


- Como reductor

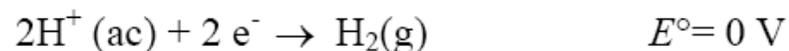
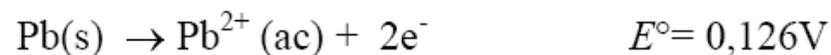


Oxidación por el agua

- Los metales con agua o con una solución acuosa ácida se pueden oxidar por el agua o por los protones, según el pH de la solución



- En medio ácido 1M, cuando el potencial de reducción, $E^\circ(M^{n+}/M)$, es negativo, el metal se oxida con desprendimiento de hidrógeno según la reacción A



- En medio básico ($[OH^-] = 1M$) y el $E^\circ(M^{n+}/M)$ es menor que el potencial del par H_2O/H_2 (-0,83V), el metal debería oxidarse según la reacción B





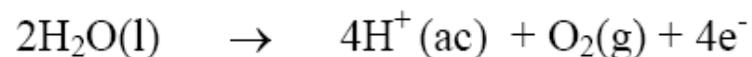
Pasivación

- Formación de una película relativamente inerte, sobre la superficie de un material (frecuentemente un metal), que lo enmascara en contra de la acción de agentes externos.
- Aunque para algunos metales como Mg, Al, Fe, Cu, etc, la reacción de oxidación con el agua es termodinámicamente favorable, pueden ser usados por años en presencia de agua y oxígeno



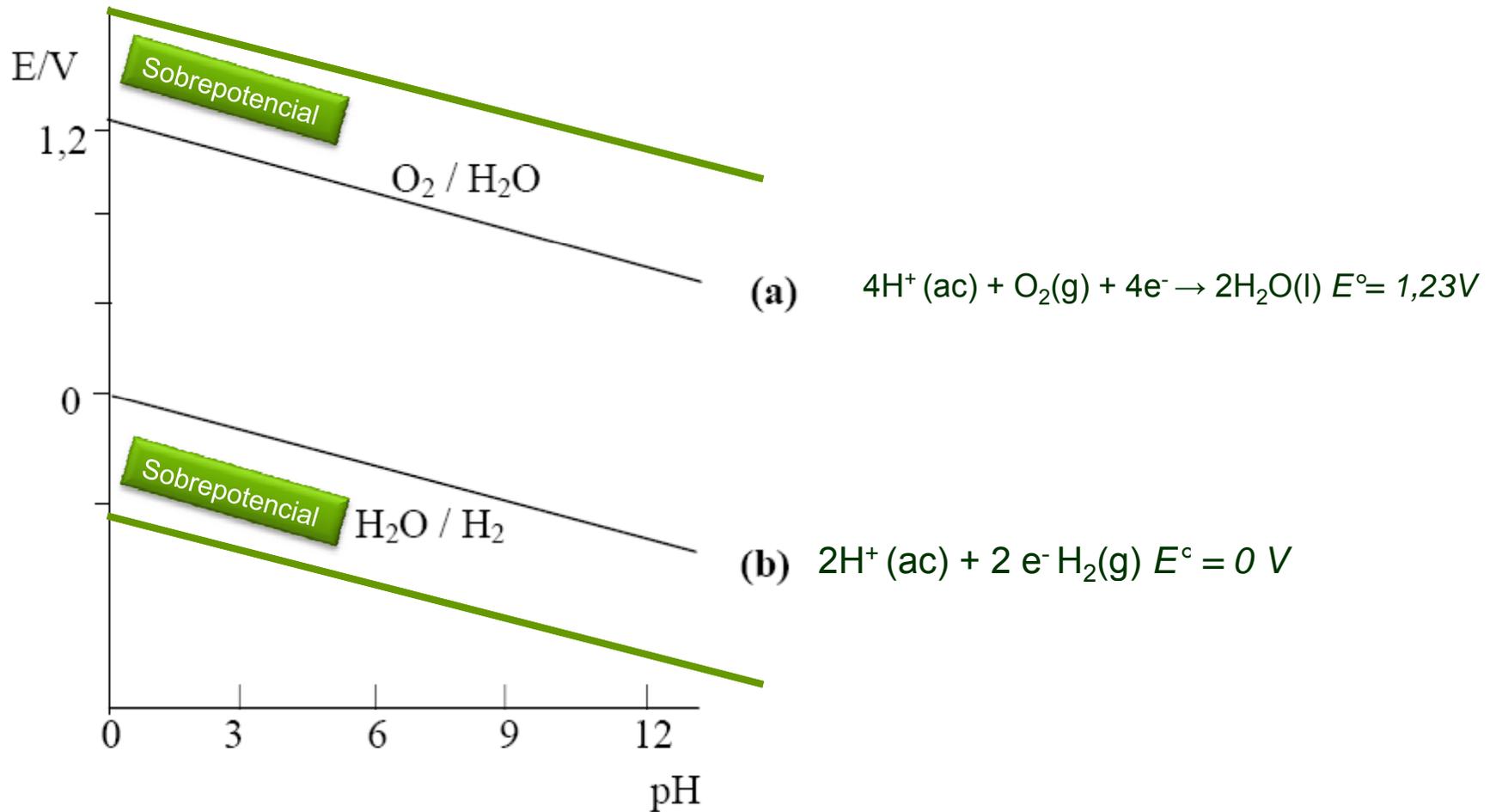
Reducción por el agua

- El agua puede actuar como agente reductor según la siguiente semirreacción



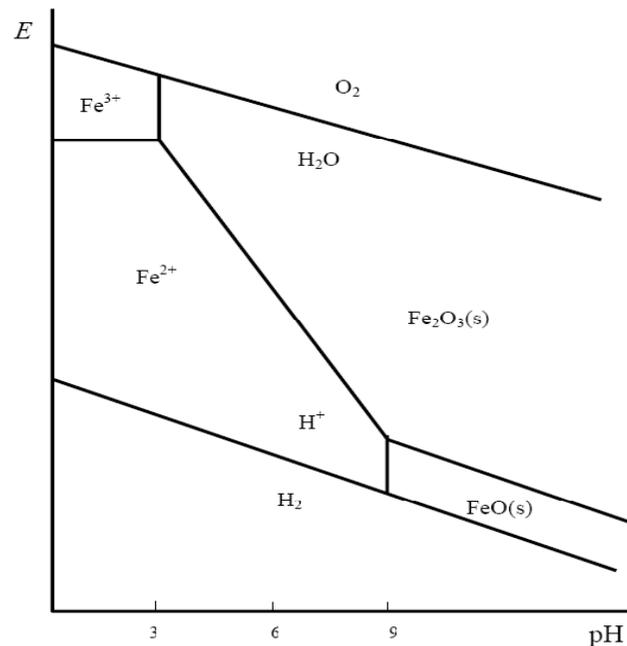
- El potencial estándar de reducción del par $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ es $E^\circ = 1,23\text{V}$
- Solo puede reaccionar frente a agentes fuertemente oxidantes.

Diagramas E/pH



DIAGRAMAS DE POURBAIX

- Es un gráfico que muestra,
 - Cómo varía el potencial de un par con el pH
 - especies reales que existen a cada pH y los posibles pares redox en los que participan



Reacciones redox en medio acuático

- ❑ Oxidación de bisulfuros



- ❑ Oxidación de hierro



- ❑ Nitrificación



- ❑ Oxidación de Manganeso (II)



- ❑ Oxidación de sulfuro de hierro



Reacciones redox en medio acuático

- Degradación aeróbica
 - $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- Desnitrificación
 - $3\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^- \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$
- Reducción de Manganeso (IV)
 - $\text{CH}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 + 3\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$
- Reducción de hierro (III)
 - $\text{CH}_2\text{O} + 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 7\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^- + 10\text{H}_2\text{O}$
- Reducción de sulfato
 - $2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HS}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$
- Fermentación a metano
 - $2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$