

### Tema 3. Influencia del medio de reacción en el equilibrio en disolución

#### Grupo 2º B. Curso 2024/25

#### Contenidos

Influencia del medio de reacción en el equilibrio en disolución.

Reacciones parásitas o laterales: Coeficiente de reacción parásita o lateral.

Equilibrio de formación de complejos: cálculo de constantes condicionales.

Producto de solubilidad condicional.

Potencial redox condicional: estabilización de estados de oxidación.

#### 1.- Influencia del medio de reacción en el equilibrio en disolución.

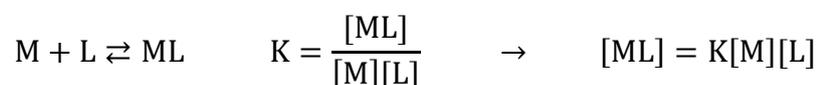
En Química General se estudió el Principio de Le Châtelier que mostraba como cambios en el medio modificaban la posición de equilibrio al perturbar la igualdad  $K=Q$  donde  $K$  es la constante de equilibrio y  $Q$  el cociente de reacción. Cuando el cambio del medio da lugar una desigualdad entre  $K$  y  $Q$ , la composición del sistema evoluciona y  $Q$  se modifica para alcanzar otro equilibrio y que se vuelva a cumplir la igualdad  $K=Q$ . La modificación puede dar lugar a dos situaciones:

- $K < Q$ : por lo tanto  $Q$  debe reducir su valor para volver a igualar a  $K$ , por ello el equilibrio se desplaza de productos a reactivos.
- $K > Q$ : por lo tanto  $Q$  debe aumentar su valor para igualar a  $K$  y el equilibrio se desplaza de reactivos a productos.

Los cambios en el medio pueden ser de dos tipos, los que afectan a  $K$ , como la temperatura, y los que modifican  $Q$  sin afectan a  $K$ , como el cambio de composición del medio. En este apartado estudiaremos como los cambios de composición afectan al equilibrio.

Cambios en la concentración de un reactivo. Diagramas de distribución en equilibrios de formación de complejos y ácido-base.

Supongamos la formación del complejo  $ML$  entre el catión metálico  $M$  y el ligando  $L$ , donde no se consideran las cargas por simplicidad:



Dependiendo del valor de la constante y de las concentraciones totales de  $M$  y  $L$  el equilibrio estará más o menos desplazado hacia la formación del complejo  $ML$ . Las concentraciones en el equilibrio pueden obtenerse planteando los balances de masa de  $M$  y  $L$ :

$$C_M = [M] + [ML]$$

$$C_L = [L] + [ML]$$

que junto a la constante son tres ecuaciones que permiten obtener las concentraciones de  $M$ ,  $L$  y  $ML$ . El procedimiento usual es reducir las tres ecuaciones a una en función de  $[L]$ . Para ello, se sustituye en el balance de  $M$  la expresión de  $[ML]$  obtenida de la constante de formación:

$$C_M = [M] + [ML] = [M] + K[M][L] = [M](1 + K[L])$$

y despejando:

$$[M] = \frac{1}{1 + K[L]} C_M$$

Sustituyendo en la ecuación de [ML]:

$$[ML] = K[M][L] = \frac{K[L]}{1 + K[L]} C_M$$

Finalmente, sustituyendo en el balance del ligando:

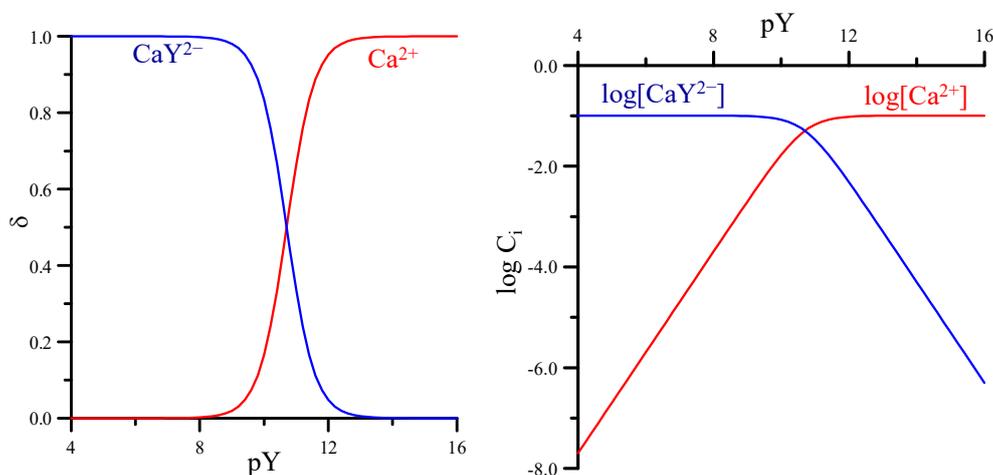
$$C_L = [L] + \frac{K[L]}{1 + K[L]} C_M$$

Ecuación que permite obtener [L] y una vez obtenida calcular [M] y [ML] de las ecuaciones anteriores. Estas ecuaciones permiten también definir la fracción molar de cada especie ( $\delta$ ) en relación con la concentración total de metal:

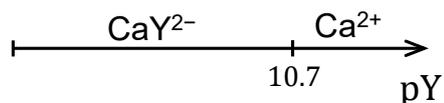
$$\delta_M = \frac{[M]}{C_M} = \frac{1}{1 + K[L]}$$

$$\delta_{ML} = \frac{[ML]}{C_M} = \frac{K[L]}{1 + K[L]}$$

Si representamos la fracción de cada especie en función de  $pL = -\log [L]$ , tendremos el **diagrama de distribución**, y si representamos el logaritmo de cada concentración frente a  $pL$  el diagrama  $\log C_i - pL$ . En las figuras siguientes se muestran los diagramas para el complejo  $CaY^{2-}$ , de calcio con EDTA (Y):



Se observa como para concentraciones muy bajas de  $Y^{4-}$  ( $pY > \log K = 10.7$ ) predomina el metal libre ( $Ca^{2+}$ ) y a concentraciones más altas ( $pY < \log K$ ) predomina el complejo, para  $pL = \log K$   $[M] = [ML]$ . Esto se puede resumir en el **diagrama de predominio**:



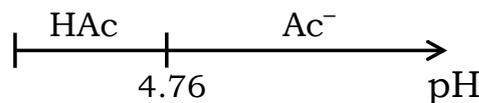
A partir de la constante de formación del complejo, podemos entenderlo mejor:

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]} \rightarrow \frac{[ML]}{[M]} = K[L] = 10^{\log K - pL}$$

Por lo tanto:

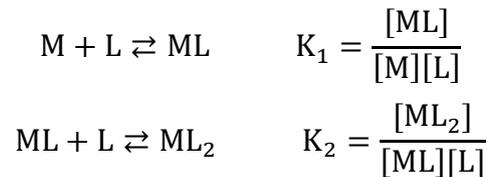
$$\begin{aligned} \text{Si } pL = \log K &\rightarrow \log K - pL = 0 \rightarrow \frac{[ML]}{[M]} = 1 \\ \text{Si } pL < \log K &\rightarrow \log K - pL > 0 \rightarrow \frac{[ML]}{[M]} > 1 \text{ predomina ML} \\ \text{Si } pL > \log K &\rightarrow \log K - pL < 0 \rightarrow \frac{[ML]}{[M]} < 1 \text{ predomina M} \end{aligned}$$

El mismo razonamiento puede hacerse para equilibrios ácido-base monopróticos considerando que  $\log K = pK_a$  (ver Tema 0). En este caso la especie que desplaza el equilibrio es  $H^+$  y el punto frontera es  $pH = pK_a$ . Para el ácido acético, HAc, que tiene un  $pK_a = 4.76$  en agua:

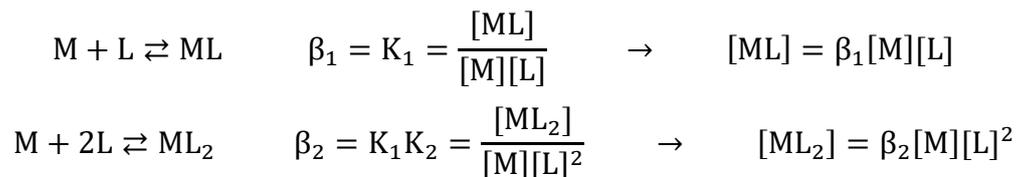


Donde la zona de predominio del ácido acético es a  $pH < 4.76$  y la del acetato a  $pH > 4.76$ . Y en el intervalo  $pH = pK_a \pm 1$  ambas especies tienen concentraciones significativas.

Tanto en equilibrios de formación de complejos como en equilibrios ácido-base es común encontrar especies que pueden aceptar más de un ligando o protón. Estos equilibrios tienen un tratamiento similar si se consideran las constantes de formación. Supongamos un metal que puede aceptar dos ligandos y formar las especies ML y  $ML_2$ , las reacciones de formación sucesivas son:



Las reacciones de formación acumuladas ( $\beta$ ) son la suma de las sucesivas, en este caso:



Las constantes acumuladas de formación permiten poner la concentración de los diferentes complejos directamente en función de las concentraciones de M y L, lo que simplifica el tratamiento matemático del equilibrio.

Para el sistema con dos complejos los balances de materia son:

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2]$$

$$C_L = [L] + [ML] + 2[ML_2]$$

Sustituyendo de las constantes acumuladas:

$$C_M = [M] + \beta_1 [M][L] + \beta_2 [M][L]^2$$

$$C_L = [L] + \beta_1 [M][L] + 2\beta_2 [M][L]^2$$

Como vemos tenemos dos ecuaciones con dos incógnitas cuya resolución permite conocer las concentraciones en el equilibrio. Pero ahora  $[L]$  está elevada al cuadrado en el balance de

ligando, por lo que solo se puede sacar factor común la concentración de  $[M]$  en el balance del metal:

$$[M] = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2} C_M$$

Y substituyendo en el balance del ligando:

$$C_L = [L] + \frac{\beta_1[L] + \beta_2[L]^2}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2} C_M$$

Esta ecuación es función de una sola variable  $[L]$  cuyo valor puede obtenerse mediante métodos numéricos. Una vez conocido el valor de  $[L]$  pueden calcularse los valores del metal y de los complejos:

$$[ML] = \beta_1[M][L] = \frac{\beta_1[L]}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2} C_M$$

$$[ML_2] = \beta_2[M][L]^2 = \frac{\beta_2[L]^2}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2} C_M$$

La fracción molar de la especie  $i$  ( $\delta_i$ ) es la proporción de la concentración total que corresponde a esa especie, en este caso:

$$\delta_M = \frac{[M]}{C_M} = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2} = \frac{1}{\alpha_M}$$

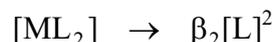
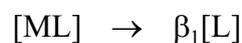
$$\delta_{ML} = \frac{[ML]}{C_M} = \frac{\beta_1[L]}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2} \quad \delta_M + \delta_{ML} + \delta_{ML_2} = 1$$

$$\delta_{ML_2} = \frac{[ML_2]}{C_M} = \frac{\beta_2[L]^2}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2}$$

La fracción molar puede tomar un valor entre 0 y 1, y la suma de las fracciones molares de todas las especies es igual a la unidad. El valor del denominador nos indica cuanto ha avanzado la reacción:

$$\alpha_M = 1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2$$

y se conoce como coeficiente de reacción. Su valor mínimo es 1, cuando no se producido reacción. Cada uno de los términos de la suma está relacionado con una especie del sistema:

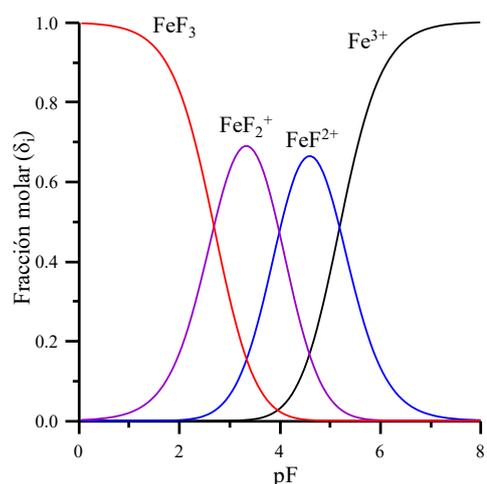


De esta forma, la especie que predomina tendrá un término mayor que el resto, esto puede utilizarse para hacer simplificaciones. Es interesante destacar que la fracción molar de M es la inversa del coeficiente de reacción:

$$\delta_M = \frac{[M]}{C_M} = \frac{1}{\alpha_M}$$

Si representamos las fracciones molares en función de  $pL$ , tendremos el diagrama de distribución. En la figura siguiente se muestra el diagrama del sistema  $Fe^{3+}/F^-$ . Puede observarse que a medida que aumenta la concentración de  $F^-$  (a medida que disminuye  $pF$ ),

primero predomina el metal libre cuando no hay suficiente ligando en disolución, luego predomina el complejo 1:1, posteriormente pasa a predominar el complejo 1:2, para finalmente predominar el complejo 1:3, para concentraciones de fluoruro libre mayores de  $pF < 2.7$



**Problema 1:** Obtener las fracciones de cada especie del sistema  $Fe^{3+}/F^-$  ( $\log\beta_i = 5.2, 9.2, 11.9$ ), cuando  $pF = 3$ . Calcular las concentraciones si  $C_{Fe} = 0.1$  M.

Para facilitar el cálculo primero obtendremos los términos del denominador:

$$\beta_1[F^-] = 10^{5.2-3} = 158.5 \quad ; \quad \beta_2[F^-]^2 = 10^{9.2-2 \times 3} = 1584.9 \quad ; \quad \beta_3[F^-]^3 = 10^{11.9-3 \times 3} = 794.3$$

Predomina la especie  $FeF_2^+$  pues su término es el mayor. Se calcula el denominador:

$$\alpha = 1 + \beta_1[F^-] + \beta_2[F^-]^2 + \beta_3[F^-]^3 = 1 + 158.5 + 1584.9 + 794.3 = 2538.7$$

Las fracciones molares serán:

$$\delta_{Fe^{3+}} = \frac{1}{1 + \beta_1[F^-] + \beta_2[F^-]^2 + \beta_3[F^-]^3} = \frac{1}{2538.7} = 0.0004$$

$$\delta_{FeF_2^+} = \frac{\beta_1[F^-]}{1 + \beta_1[F^-] + \beta_2[F^-]^2 + \beta_3[F^-]^3} = \frac{158.5}{2538.7} = 0.0624$$

$$\delta_{FeF_2^+} = \frac{\beta_2[F^-]^2}{1 + \beta_1[F^-] + \beta_2[F^-]^2 + \beta_3[F^-]^3} = \frac{1584.9}{2538.7} = 0.6243$$

$$\delta_{FeF_3} = \frac{\beta_3[F^-]^3}{1 + \beta_1[F^-] + \beta_2[F^-]^2 + \beta_3[F^-]^3} = \frac{794.3}{2538.7} = 0.3129$$

Cuya suma es igual a la unidad.

Multiplicando cada fracción de cada especie por la concentración total 0.1 M se obtendrán las concentraciones individuales

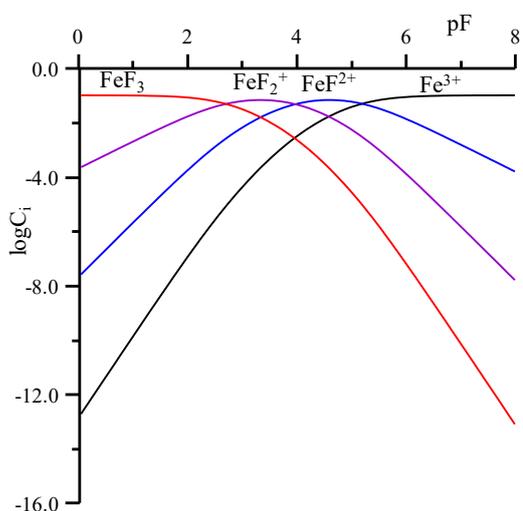
$$[Fe^{3+}] = 3.94 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[FeF_2^+] = 6.24 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[FeF_2^+] = 6.24 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

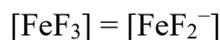
$$[FeF_3] = 3.13 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

El diagrama  $\log C_i - pL$ , también muestra la variación de las concentraciones con la variación de la concentración de ligando libre:



### Diagramas de predominio de sistemas múltiples

El diagrama de predominio resume la información de los diagramas de distribución y  $\log C_i - pL$ . En la frontera entre dos zonas de predominio la concentración de las especies adyacentes se iguala, lo que permite hallar el valor del pH o pL frontera. Por ejemplo la frontera entre las especies  $FeF_3$  y  $FeF_2^-$  se obtiene igualando sus concentraciones:



Sustituyendo de las constantes acumuladas:

$$\beta_3[\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-]^3 = \beta_2[\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-]^2 \quad \rightarrow \quad \beta_3[\text{F}^-] = \beta_2$$

Despejando:

$$[\text{F}^-] = \frac{\beta_2}{\beta_3} = \frac{1}{K_3}$$

Finalmente, en unidades de pF:

$$\text{pF} = -\log[\text{F}^-] = \log K_3$$

Así, las fronteras vienen definidas por los logaritmos de las constantes de formación sucesivas (o los  $\text{pK}_a$  en sistemas acido-base).

**Problema 2:** Obtén el diagrama lineal de predominio del sistema  $\text{Fe}^{3+}/\text{F}^-$ .

Como hemos visto las constantes sucesivas de formación definen cada frontera. Entre el metal y el complejo 1:1:

$$\text{pF}_1 = \log K_1 = 5.2$$

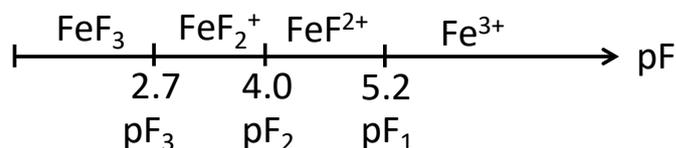
La frontera entre los complejos 1:1 y 1:2 será:

$$\text{pF}_2 = \log K_2 = 4.0$$

La frontera entre los complejos 1:2 y 1:3 será:

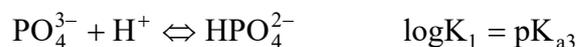
$$\text{pF}_3 = \log K_3 = 2.7$$

Finalmente se dibuja el diagrama ordenando de menor a mayor los valores fronteras e indicando las especies correspondientes en su zona de predominio teniendo en cuenta que a menor pF mayor concentración de ligando libre y por lo tanto ordenando las especies de mayor número de ligandos hasta el metal libre:



**Problema 3:** Dibujar el diagrama lineal de predominio para el ácido fosfórico ( $\text{pK}_{a3} = 2.15$ , 7.2 y 12.38.)

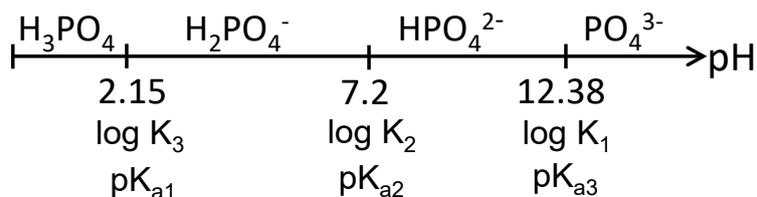
Equilibrios de protonación sucesivos:



Por ello, en este caso:

$$\log K_1 = \text{pK}_{a3} = 12.38 \quad \log K_2 = \text{pK}_{a2} = 7.20 \quad \log K_3 = \text{pK}_{a1} = 2.15$$

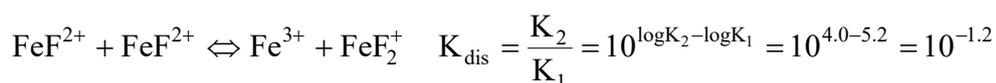
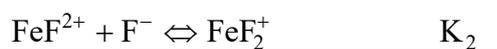
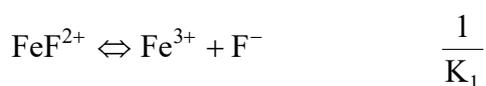
Estos valores indican directamente las fronteras y su orden, por lo tanto:



Los sistemas múltiples ácido-base están constituidos por una especie ácida ( $\text{H}_n\text{A}$ ), una especie básica ( $\text{A}^{n-}$ ) y  $n-1$  especies intermedias con carácter anfótero (ácido y básico) que pueden ceder o aceptar protones. Por ejemplo, para el ácido sulfhídrico:



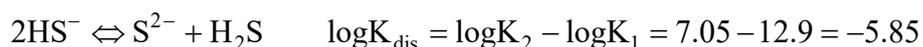
Igual sucede en los sistemas de formación de complejos, las especies intermedias son anfóteras y pueden aceptar o ceder ligandos y pueden experimentar una reacción de desproporción o dismutación, por ejemplo para el complejo  $\text{FeF}^{2+}$ :



Cuando la constante de dismutación es menor de la unidad (como en el caso anterior), la especie es estable y tiene una zona de predominio. En los sistemas ácido-base la fuerza como ácido de cada especie aumenta con el número de protones, por ello las constantes de protonación siempre son decrecientes:

$$\log K_1 > \log K_2 > \dots > \log K_n \quad \text{pK}_{a_n} > \text{pK}_{a_{n-1}} > \dots > \text{pK}_{a_1}$$

Esto hace que todas las especies tengan un intervalo de predominio donde son estables. Por ejemplo, para el hidrogenosulfuro:



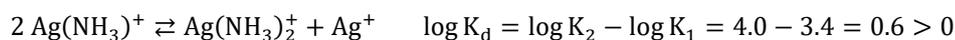
Sin embargo en sistemas de formación de complejos puede ocurrir que alguna especie no sea lo suficiente estable y no logre el predominio, en este caso las constantes de formación sucesivas o no existen o no se encuentran en orden decreciente.

**Problema 4:** Dibuja el diagrama de predominio para el sistema de complejos del catión plata con el amoníaco si se forman dos complejos para los que  $\log \beta_1 = 3.4$  y  $7.4$ .

Las constantes de formación sucesivas serán:



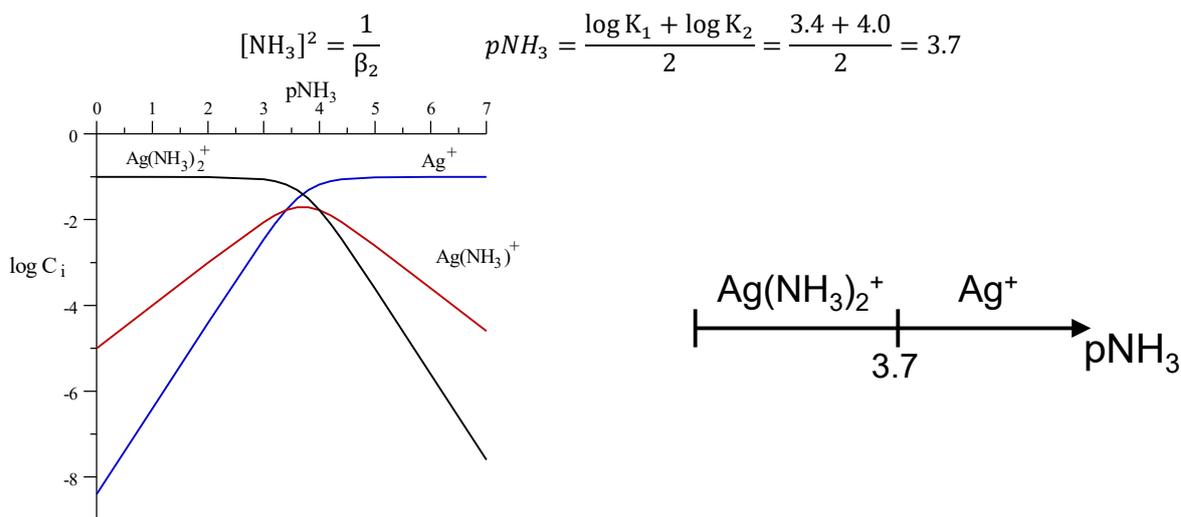
Como la constante de formación del complejo 1:2 es mayor que la del complejo 1:1, será más estable y el complejo 1:1 no llega a predominar pues tiende a dismutarse:



Así pues la frontera se encontrará entre el complejo  $\text{Ag}^+$  y el complejo 1:2. Igualando las concentraciones:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = \beta_2[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2$$

Finalmente:



También puede verse que aunque no llega a predominar, la especie 1:1 alcanza su máxima concentración relativa a un valor de pNH<sub>3</sub> igual al de la frontera.

En algunos casos solo se forma un complejo por ejemplo:

**Problema 5:** Dibuja el diagrama de predominio para el sistema Au<sup>3+</sup>/Cl<sup>-</sup> si solo se forma el complejo 1:4  $\text{Au}^{3+} + 4 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AuCl}_4^-$   $\log \beta_4 = 26,0$

La frontera será entre las especies Au<sup>3+</sup> y AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>:

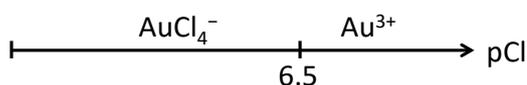
$$[\text{Au}^{3+}] = [\text{AuCl}_4^-]$$

que sustituyendo de la constante:

$$[\text{Au}^{3+}] = \beta_4 [\text{Au}^{3+}] [\text{Cl}^-]^4$$

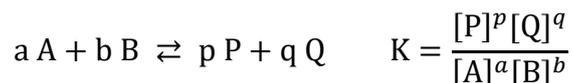
operando

$$[\text{Cl}^-] = \left( \frac{1}{\beta_4} \right)^{1/4} \rightarrow p\text{Cl} = \frac{\log \beta_4}{4} = \frac{26}{4} = 6.5$$



## 2.- Reacciones laterales o parásitas: Coeficiente de reacción lateral o parásita.

Es relativamente frecuente que la reacción de interés sufra reacciones laterales simultáneas que modifiquen la posición del equilibrio. Las más importantes son protonaciones, formación de complejos y formación de precipitados. Cuando la concentración de la especie que da lugar a las reacciones laterales es fija y conocida, es posible evaluar el desplazamiento del equilibrio debido a las reacciones laterales y calcular una constante condicional. Supongamos la reacción general como equilibrio principal:



si alguna especie tiene equilibrios laterales, su concentración se reducirá y por Le Chatelier el equilibrio se desplazará hacia el lado donde esté esa especie. En concreto, supongamos que A es una base débil y puede protonarse dando lugar a diversas especies protonadas solubles. La suma de todas las especies de A que intervienen en los equilibrios laterales se denomina **concentración condicional** ([A']), por lo tanto, a partir del balance de materia:

$$[A'] = [A] + [HA] + [H_2A] + \dots$$

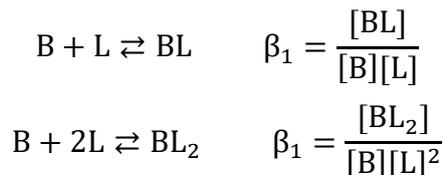
Como ya hemos visto en el apartado anterior podemos poner este balance en función del  $h=[H^+]$  considerando las constantes acumuladas de protonación:

$$[A'] = [A] + \beta_{H1}h[A] + \beta_{H2}h^2[A] + \dots = [A](1 + \beta_{H1}h + \beta_{H2}h^2 + \dots)$$

Así, la fracción de A ( $\delta_A$ ) relaciona la concentración libre de A con la concentración total de todas las especies que intervienen en las reacciones laterales (concentración condicional):

$$[A] = \frac{1}{1 + \beta_{H1}h + \beta_{H2}h^2 + \dots} [A'] = \delta_A [A']$$

Un tratamiento similar se puede hacer para el resto de las especies, por ejemplo si B es un catión metálico podría tener reacciones laterales de formación de complejos con un ligando L:



cuyo tratamiento es idéntico al visto anteriormente. Por ello:

$$[B] = \delta_B [B']$$

Suponiendo que P y Q también tienen reacciones laterales, tendríamos relaciones similares. Sustituyendo en la constante de equilibrio:

$$K = \frac{[P]^p [Q]^q}{[A]^a [B]^b} = \frac{[P']^p [Q']^q \delta_P^p \delta_Q^q}{[A']^a [B']^b \delta_A^a \delta_B^b} = K' Q_\delta$$

$$K' = \frac{[P']^p [Q']^q}{[A']^a [B']^b} = \frac{K}{Q_\delta}$$

$Q_\delta$  depende de las condiciones y de la extensión de las reacciones laterales, pero si las condiciones son fijas su valor es constante. Cuando las especies son las que inician las reacciones sucesivas, esto es la base del sistema acido-base o el metal en formación de complejos, la fracción molar es la inversa del coeficiente de reacción lateral,  $\alpha_A$ :

$$\delta_A = \frac{1}{\alpha_A} = \frac{1}{1 + \beta_1 h + \dots} \quad \alpha_A = 1 + \beta_1 h + \dots$$

En este caso la ecuación de la constante condicional puede ponerse en función de los coeficientes de reacción lateral:

$$K' = K \frac{\alpha_P^p \alpha_Q^q}{\alpha_A^a \alpha_B^b} = K Q_\alpha$$

### 3.- Equilibrio de formación de complejos: cálculo de constantes condicionales.

En formación de complejos las principales reacciones laterales son:

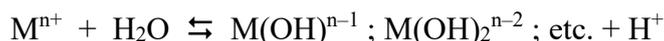
- La **protonación del ligando** pues suele ser la base conjugada de un ácido débil, por lo que se puede protonar. Como ejemplo tenemos:



( $H_4Y$  es el ácido etilendiaminotetraacético, EDTA)

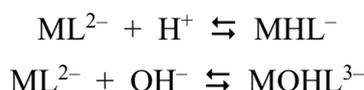
- La existencia de **otros metales** que reaccionen con el ligando.

- La **formación de hidroxocomplejos** debido a la hidrólisis del metal:



La importancia de los complejos hidroxilados crece con la **acidez del catión**, que depende de la **carga y el volumen del ion metálico** (densidad de carga).

- La existencia de **otros ligandos que entren en competencia** para formar complejos con el ion metálico.
- Los **complejos** también pueden sufrir reacciones laterales, por ejemplo:



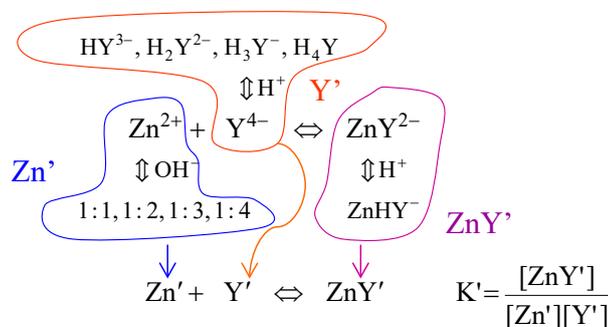
Por ello, es posible que la **constante** de formación de un complejo sea **elevada**, pero la presencia de reacciones laterales sobre el metal y el ligando **impidan que se forme el complejo**. Esto quiere decir que la constante de formación del complejo **no nos informa por sí sola** si este será suficientemente estable. Veamos un ejemplo:

**Problema 6.** Estudia la estabilidad del complejo de  $Zn^{2+}$  con EDTA en función del pH.

El ácido etilendiaminotetraacético (EDTA,  $H_4Y$ ) da lugar a un ligando importante en Química Analítica pues forma complejos muy estables con cationes metálicos como el  $Zn(II)$ :



El elevado valor de la constante indica que esta reacción es muy cuantitativa, sin embargo a  $pH < 4$  el equilibrio deja de ser suficientemente cuantitativo para tener interés analítico. Para conocer el desplazamiento de la reacción principal, calculamos la **constante de equilibrio condicional** ( $K'$ ) que considera el efecto de las reacciones laterales:



La constante condicional depende de las concentraciones condicionales que incluyen además de la concentración de la especie libre, todas las especies formadas en las reacciones laterales. Por ello, la constante condicional solo se mantiene constante si permanecen fijas las condiciones en las que se ha calculado. Por suerte, esta situación es muy frecuente en la práctica experimental en un laboratorio de análisis. En la mayoría de los casos la concentración condicional y la concentración en el equilibrio se relacionan mediante el coeficiente de reacción lateral de la especie ( $\alpha$ ). En el ejemplo anterior:

$$[Zn'] = [Zn^{2+}] \times \alpha_{Zn}$$

$$[Y'] = [Y^{4-}] \times \alpha_Y$$

$$[ZnY'] = [ZnY^{2-}] \times \alpha_{ZnY}$$

La constante condicional y la constante de equilibrio se relacionan de la siguiente forma:

$$Zn' + Y' \rightleftharpoons ZnY' \quad K' = \frac{[ZnY']}{[Zn'][Y']} = \frac{[ZnY^{2-}]}{[Zn^{2+}][Y^{4-}]} \frac{\alpha_{ZnY}}{\alpha_{Zn}\alpha_Y} = K \times Q_\alpha$$

El cálculo de los coeficientes de reacción lateral se realiza planteando un balance de masas que incluya la especie libre y todas las especies producidas en las reacciones laterales en las que intervenga esa especie. Para el **metal**, cuando solo se forman complejos hidroxilados:

$$[\text{Zn}'] = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})^+] + [\text{Zn}(\text{OH})_2] + [\text{Zn}(\text{OH})_3^-] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]$$

Como hemos visto, a partir de los equilibrios de formación acumulados podemos poner todas las concentraciones en función del metal y del  $\text{OH}^-$ . Por ejemplo:



de donde:

$$[\text{Zn}(\text{OH})_3^-] = \beta_{\text{OH}3}[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^3$$

Finalmente:

$$[\text{Zn}'] = [\text{Zn}^{2+}] + \beta_{\text{OH}1}[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-] + \beta_{\text{OH}2}[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 + \beta_{\text{OH}3}[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^3 + \beta_{\text{OH}4}[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^4$$

Sacando factor común la especie libre:

$$[\text{Zn}'] = [\text{Zn}^{2+}] \times \left( 1 + \beta_{\text{OH}1}[\text{OH}^-] + \beta_{\text{OH}2}[\text{OH}^-]^2 + \beta_{\text{OH}3}[\text{OH}^-]^3 + \beta_{\text{OH}4}[\text{OH}^-]^4 \right)$$

luego:

$$\alpha_{\text{Zn}} = 1 + \beta_{\text{OH}1}[\text{OH}^-] + \beta_{\text{OH}2}[\text{OH}^-]^2 + \beta_{\text{OH}3}[\text{OH}^-]^3 + \beta_{\text{OH}4}[\text{OH}^-]^4$$

En el caso de que coexistiese otro ligando que también diese lugar a reacciones laterales aparecerían nuevos términos en función de la concentración fija de ese ligando. Por ejemplo, si el medio fuese tamponado con una disolución amortiguadora amonio/amoniaco, como el cinc forma complejos con el amoniaco, el coeficiente de reacción lateral sería:

$$\alpha_{\text{Zn}} = 1 + \beta_{\text{OH}1}[\text{OH}^-] + \beta_{\text{OH}2}[\text{OH}^-]^2 + \beta_{\text{OH}3}[\text{OH}^-]^3 + \beta_{\text{OH}4}[\text{OH}^-]^4 + \beta_{\text{NH}_31}[\text{NH}_3] + \beta_{\text{NH}_32}[\text{NH}_3]^2 + \beta_{\text{NH}_33}[\text{NH}_3]^3 + \beta_{\text{NH}_34}[\text{NH}_3]^4$$

y la concentración de amoniaco libre se obtiene de su equilibrio ácido-base:

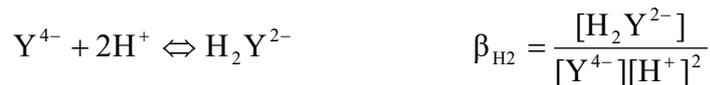
$$[\text{NH}_3] = \frac{C_{\text{NH}_3}}{1 + K[\text{H}^+]} = \frac{C_{\text{NH}_3}}{1 + 10^{\text{pK}_a - \text{pH}}}$$

donde K es la constante de protonación del amoniaco (recordemos que  $\log K = \text{pK}_a$ ).

Para el **ligando** el balance de masas considera las especies protonadas:

$$[\text{Y}'] = [\text{Y}^{4-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_4\text{Y}]$$

De los equilibrios de protonación acumulados se obtienen las concentraciones de las especies en función del ligando libre y  $\text{H}^+$ , por ejemplo:



de donde:

$$[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] = \beta_{\text{H}2}[\text{Y}^{4-}][\text{H}^+]^2$$

Sustituyendo en el balance de masas y sacando factor común:

$$[\text{Y}'] = [\text{Y}^{4-}] \times \left( 1 + \beta_{\text{H}1}[\text{H}^+] + \beta_{\text{H}2}[\text{H}^+]^2 + \beta_{\text{H}3}[\text{H}^+]^3 + \beta_{\text{H}4}[\text{H}^+]^4 \right)$$

luego:

$$\alpha_Y = 1 + \beta_{H1}[H^+] + \beta_{H2}[H^+]^2 + \beta_{H3}[H^+]^3 + \beta_{H4}[H^+]^4$$

En este caso es muy importante recordar la relación entre las constantes de protonación acumuladas y los  $pK_{as}$ . (ver problema 5).

En el caso de que coexistiesen otros iones metálicos que formen complejos con el ligando deberíamos incluir nuevos términos en función de la concentración fija de dichos metales.

Para el **complejo MY**, el balance de masas será:

$$[MY'] = [MY^{2-}] + [MHY^-] + [MOHY^{3-}]$$

De los equilibrios de formación:



se obtienen las concentraciones:

$$[MHY^-] = K_{MHY}[MY^{2-}][H^+]$$

$$[MOHY^{3-}] = K_{MOHY}[MY^{2-}][OH^-]$$

Se sustituye en el balance de masas y se saca factor común:

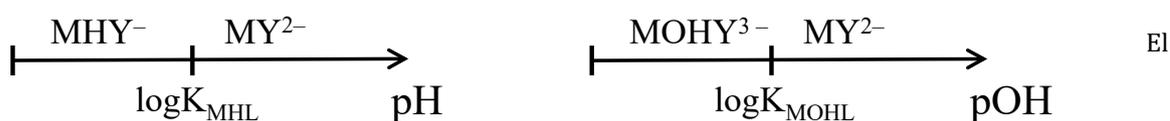
$$[MY'] = [MY^{2-}] + K_{MHY}[MY^{2-}][H^+] + K_{MOHY}[MY^{2-}][OH^-]$$

$$[MY'] = [MY^{2-}] \times (1 + K_{MHY}[H^+] + K_{MOHY}[OH^-])$$

luego:

$$\alpha_{MY} = 1 + K_{MHY}[H^+] + K_{MOHY}[OH^-]$$

Los diagramas de predominio de estas dos reacciones son:



cálculo de los coeficientes de reacción lateral se simplifica utilizando logaritmos, por ejemplo:

$$\beta_{OH3}[OH^-]^3 = 10^{\log\beta_3 - 3 \times pOH}$$

También se puede simplificar el tratamiento si solo se emplean las especies predominantes y adyacentes que pueden establecerse según la posición en el diagrama lineal de predominio marcada por las condiciones (por ejemplo, las especies que tengan zona de predominio en el intervalo  $pH \pm 2$ ).

Es muy importante que tengamos en cuenta que el coeficiente de reacción lateral tiene la forma:

$$\alpha = 1 + \sum \beta_{Ai}[A]^i + \sum \beta_{Bj}[B]^j + \dots$$

por lo tanto, cuando no existen reacciones laterales los sumatorios son cero y:

$$\alpha = 1$$

Por ello  **$\alpha$  siempre es igual o mayor que la unidad** y cuanto mayor sea su valor más importante es la influencia de los equilibrios laterales.

Finalmente se calcula la constante condicional a partir de la constante de equilibrio y los coeficientes de reacción lateral:

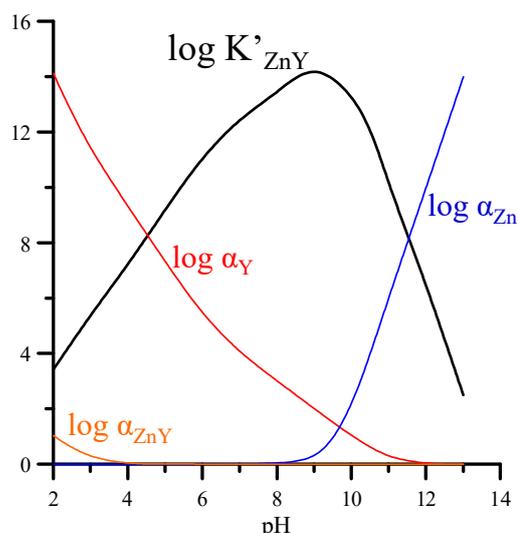
$$K' = \frac{[MY']}{[M'][Y']} = \frac{[MY^{2-}]}{[M^{2+}][Y^{4-}]} \frac{\alpha_{MY}}{\alpha_M \alpha_Y} = K \frac{\alpha_{MY}}{\alpha_M \alpha_Y}$$

que en forma logarítmica:

$$\log K' = \log K + \log \alpha_{MY} - \log \alpha_M - \log \alpha_Y$$

Realizando los cálculos a diferentes valores de pH (como se muestra en el problema 8), se puede construir la gráfica de la variación de  $\log K'$  con el pH, como se muestra en la figura (no se considera la precipitación de hidróxido de cinc).

La constante condicional es un tipo de **constante formal**, es decir una constante evaluada en unas condiciones fijas (ver apéndice).



El valor de la constante condicional permite saber si:

- (i) Se formará un complejo en una disolución en esas condiciones.
  - (ii) Si un metal se podrá valorar mediante una volumetría de formación de complejos
  - (iii) Permite calcular de una forma sencilla la concentración de las especies en disolución.
- Las concentraciones condicionales se obtienen utilizando la constante condicional y resolviendo el equilibrio:

$$C_Y = [Y'] + [MY'] = [Y'] + \frac{K'[Y']}{1 + K'[Y']} C_M$$

Una vez conocemos  $[Y']$  podemos obtener el resto de las concentraciones condicionales:

$$[M'] = \frac{1}{1 + K'[Y']} C_M \quad [MY'] = \frac{K'[Y']}{1 + K'[Y']} C_M$$

Y las concentraciones libres de metal y ligando:

$$[M^{2+}] = \frac{[M']}{\alpha_M} \quad [Y^{4-}] = \frac{[Y']}{\alpha_Y}$$

A partir de las constantes se pueden obtener las concentraciones del resto de especies:

$$K = \frac{[MY^{2-}]}{[M^{2+}][Y^{4-}]} \rightarrow [MY^{2-}] = K [M^{2+}][Y^{4-}]$$

$$[M(OH)_3^-] = \beta_{OH3} [M^{2+}][OH^-]^3$$

$$[H_2Y^{2-}] = \beta_{H2} [Y^{4-}][H^+]^2$$

Además de los equilibrios de formación de complejos, todos los equilibrios sujetos a reacciones laterales pueden tratarse mediante constantes condicionales cuando las condiciones son constantes. El procedimiento general es:

- Establecer la reacción principal que nos interesa estudiar.

- Establecer los reactivos que pueden dar lugar a reacciones laterales y sus concentraciones fijas.
- Plantear las reacciones laterales que tienen lugar como equilibrios de formación globales a partir de la especie libre de la reacción principal considerada. Asignar los valores de los logaritmos de las constantes de formación correspondientes.
- Plantear y calcular los coeficientes de reacción lateral, considerar que si una especie no sufre reacciones laterales su  $\alpha=1$ .
- Calcular la constante condicional a partir de la constante de equilibrio y los coeficientes de reacción lateral según la ecuación:

$$K' = K \times Q_{\alpha}$$

donde  $Q_{\alpha}$  es el producto de los coeficientes de reacción lateral siguiendo la misma forma que la constante de equilibrio.

**Problema 7:** Plantea la forma de las constantes condicionales para las siguientes reacciones si las especies que se indican experimentan reacciones laterales:

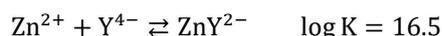
- a)  $\text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{CaY}^{2-}$  reacciones laterales: solo el EDTA  
 b)  $\text{Ag}^{+} + 2\text{CN}^{-} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^{-}$  reacciones laterales: el ion plata y el cianuro

a) 
$$K'_{\text{CaY}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}']} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} \frac{1}{\alpha_{\text{Y}}} = K_{\text{CaY}} \frac{1}{\alpha_{\text{Y}}}$$

b) 
$$\beta'_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^{-}]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}']^2} = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^{-}]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^{-}]^2} \frac{1}{\alpha_{\text{Ag}} \alpha_{\text{CN}}^2} = \beta_2 \frac{1}{\alpha_{\text{Ag}} \alpha_{\text{CN}}^2}$$

**Problema 8:** Calcula la constante condicional de la formación del complejo de cinc con EDTA a pH=5 y estima si la reacción será cuantitativa.

La reacción es:



Las reacciones laterales están caracterizadas por las siguientes constantes

$$\log K (\text{ZnY}^{2-}/\text{H}^+) = 3.0$$

$$\log \beta_{1-4} (\text{Zn}^{2+}/\text{OH}^-) = 5.0, 8.3, 13.7, 18.0$$

$$\log K_{1-4} (\text{Y}^{4-}) = 11.0, 6.3, 2.5, 1.9$$

Las especies que dan lugar a reacciones laterales y sus concentraciones son:

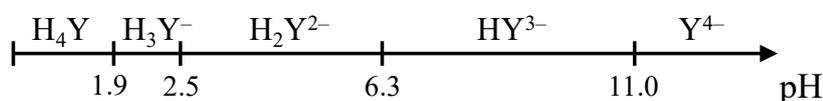
$$h = [\text{H}^+] = 10^{-5} \text{ M} \quad [\text{OH}^-] = 10^{-9} \text{ M}$$

Calcularemos los coeficientes de reacción lateral para cada sustancia:

Para el  $\text{Zn}^{2+}$ , no hay reacciones laterales a pH=5

$$\alpha_{\text{Zn}} = 1 + \beta_{\text{OH1}}[\text{OH}^-] + \beta_{\text{OH2}}[\text{OH}^-]^2 + \dots = 1 + 10^{5-9} + 10^{8.3-18.0} + \dots = 1$$

Para el EDTA, a pH=5 predomina la especie con dos protones como se observa en su diagrama de predominio:



A partir de los  $\text{pK}_{\text{as}}$  obtendremos el log  $\beta$ , sumando sucesivamente desde el más grande:

$$\log \beta_{\text{H1}} = 11.0$$

$$\log \beta_{H_2} = 11.0 + 6.3 = 17.3$$

$$\log \beta_{H_3} = 17.3 + 2.5 = 19.8$$

$$\log \beta_{H_4} = 19.8 + 1.9 = 21.7$$

Con estos valores podemos calcular  $\alpha_Y$ :

$$\begin{aligned}\alpha_Y &= 1 + \beta_{H_1}h + \beta_{H_2}h^2 + \beta_{H_3}h^3 + \beta_{H_4}h^4 \\ \alpha_Y &= 1 + 10^{11-5} + 10^{17.3-2 \times 5} + 10^{19.8-3 \times 5} + 10^{21.7-4 \times 5} \\ \alpha_Y &= 1 + 10^{6.0} + 10^{7.3} + 10^{4.8} + 10^{1.7} = 10^{7.32}\end{aligned}$$

Como puede observarse solo suman los términos de las especies 1:1 y 1:2, por ello a partir del diagrama de predominio pueden considerarse solo las especies que estén dentro del intervalo  $\text{pH} \pm 2$ .

Finalmente, para el complejo:

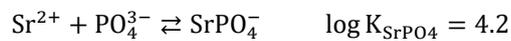
$$\alpha_{ZnY} = 1 + K_{ZnHY}[H^+] = 1 + 10^{3-5} = 1$$

Con estos datos calculamos la constante:

$$\log K'_{ZnY} = \log K_{ZnY} + \log \alpha_{ZnY} - \log \alpha_{Zn} - \log \alpha_Y = 16.5 + 0 - 0 - 7.32 = 9.18 > 7.0$$

Por lo tanto la reacción si será cuantitativa a ese pH

**Problema 9:** El estroncio forma dos complejos con el fosfato:



Calcula las constantes condicionales si el  $\text{pH}=7.0$

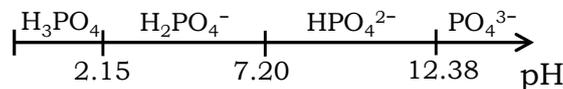
El fosfato tiene reacciones laterales de protonación, por lo tanto:

$$[\text{PO}_4'] = [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{PO}_4^{3-}]\alpha_{\text{PO}_4}$$

donde:

$$\alpha_{\text{PO}_4} = 1 + \beta_{H_1}[H^+] + \beta_{H_2}[H^+]^2 + \beta_{H_3}[H^+]^3$$

A  $\text{pH}=7$  predominan las especies  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  y  $\text{HPO}_4^{2-}$  como vemos en el diagrama de predominio:



Calculamos  $\alpha$ :

$$\alpha_{\text{PO}_4} = 1 + 10^{12.38-7.0} + 10^{19.58-14.0} + 10^{21.73-21.0}$$

Operando:

$$\alpha_{\text{PO}_4} = 1 + 10^{5.38} + 10^{5.58} + 10^{0.73} = 10^{5.78}$$

Por lo tanto:

$$K'_{\text{SrPO}_4} = K_{\text{SrPO}_4} \frac{1}{\alpha_{\text{PO}_4}}$$

$$\log K'_{\text{SrPO}_4} = \log K_{\text{SrPO}_4} - \log \alpha_{\text{PO}_4} = 4.2 - 5.78 = -1.58$$

Para el segundo equilibrio debemos obtener el coeficiente de distribución, pues la especie que da lugar a las reacciones laterales no es el fosfato sino una especie intermedia:

$$K'_{\text{SrHPO}_4} = K_{\text{SrHPO}_4} \delta_{\text{HPO}_4}$$

$$\delta_{\text{HPO}_4} = \frac{\beta_{H_1}[H^+]}{\alpha_{\text{PO}_4}} = \frac{10^{5.38}}{10^{5.78}} = 10^{-0.4}$$

$$\log K'_{\text{SrHPO}_4} = \log K_{\text{SrHPO}_4} + \log \delta_{\text{HPO}_4} = 1.2 - 0.4 = 0.8$$

A este pH la especie más estable es el complejo con el hidrogenofosfato.

Este último dato también se podría haber obtenido viendo que a  $\text{pH}=7$  el hidrogeno fosfato se protona:

$$[\text{HPO}_4'] = [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{HPO}_4^{2-}]\alpha_{\text{HPO}_4}$$

$$\alpha_{\text{HPO}_4} = 1 + K_2[H^+] + K_2K_3[H^+]^2 = 1 + 10^{7.2-7.0} = 10^{0.4}$$

y

$$\log K'_{\text{SrHPO}_4} = \log K_{\text{SrHPO}_4} - \log \alpha_{\text{HPO}_4} = 1.2 - 0.4 = 0.8$$

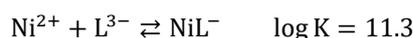
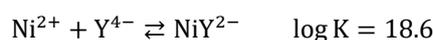
**Problema 10:** Se tiene una disolución de  $\text{Ni}^{2+}$  0.01 M y los ligandos EDTA (ácido etilendiaminotetraacético,  $\text{H}_4\text{Y}$ ) y NTA (ácido nitriloacético,  $\text{H}_3\text{L}$ ) en un medio a pH 9.0, en presencia de una concentración de  $\text{NH}_3$  total 1 M. Determina las constantes condicionales y la concentración condicional de  $\text{Ni}^{2+}$  en el equilibrio si se han añadido concentraciones iniciales de ligandos de forma que en el equilibrio se cumple que  $[\text{NiL}'] = 10 [\text{L}']$

**Datos:**  $\log K (\text{Ni}^{2+}/\text{EDTA}) = 18.6$ ;  $\log K (\text{NiY}^{2-}/\text{H}^+) = 3.2$ ;  $\log K (\text{Ni}^{2+}/\text{NTA}) = 11.3$

$\log \beta_{1-3} (\text{Ni}^{2+}/\text{OH}^-) = 4.7, 8.0, 11.6$ ;  $\log \beta_{1-4} (\text{Ni}^{2+}/\text{NH}_3) = 2.8, 5.0, 6.6, 7.8$ ,

$\text{p}K_{a1-4} (\text{H}_4\text{Y}) = 1.9, 2.5, 6.3, 11.0$ ;  $\text{p}K_{a1-4} (\text{H}_3\text{L}) = 1.65, 2.95, 10.28$ ;  $\text{p}K_a (\text{NH}_4^+) = 9.25$

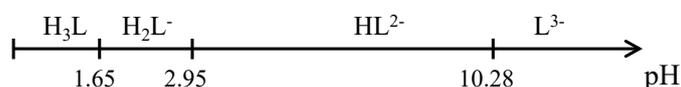
Las reacciones son:



Se producen reacciones laterales de protonación y formación de complejos. Primero calcularemos las concentraciones de las especies que dan lugar a estas reacciones laterales:

$$h = [\text{H}^+] = 10^{-9} \text{ M} \quad [\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ M} \quad [\text{NH}_3] = \frac{1}{1 + 10^{9.25-9}} = 0.36 = 10^{-0.44} \text{ M}$$

Calcularemos los coeficientes de reacción lateral para cada sustancia. El diagrama del predominio del NTA:



Por lo tanto, a  $\text{pH}=9$  predomina la especie con un protón, lo mismo se observa en el diagrama del EDTA que vimos antes:

$$\alpha_Y = 1 + \beta_{\text{H}_1}h + \beta_{\text{H}_2}h^2 = 1 + 10^{11-9} + 10^{17.3-18} = 1 + 10^{2.0} + 10^{-0.7} = 10^{2.01}$$

$$\alpha_L = 1 + \beta_{\text{H}_1}h + \beta_{\text{H}_2}h^2 = 1 + 10^{10.28-9} + 10^{13.23-18} = 10^{1.30}$$

El  $\text{Ni}^{2+}$  tendrá reacciones laterales con el  $\text{OH}^-$  y el  $\text{NH}_3$ :



Calculamos los coeficientes individuales:

$$\alpha_{\text{Ni}/\text{OH}} = 1 + \beta_{\text{OH}_1}[\text{OH}^-] + \beta_{\text{OH}_2}[\text{OH}^-]^2 + \dots = 1 + 10^{4.7-5} + 10^{8.03-10} + \dots = 1.51$$

$$\alpha_{\text{Ni}/\text{NH}_3} = 1 + \beta_{\text{NH}_3,1}[\text{NH}_3] + \beta_{\text{NH}_3,2}[\text{NH}_3]^2 + \beta_{\text{NH}_3,3}[\text{NH}_3]^3 + \beta_{\text{NH}_3,4}[\text{NH}_3]^4$$

$$\alpha_{\text{Ni}/\text{NH}_3} = 1 + 10^{2.8-0.44} + 10^{5.0-2 \times 0.44} + 10^{6.6-3 \times 0.44} + 10^{7.8-4 \times 0.44}$$

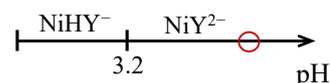
$$\alpha_{\text{Ni}/\text{NH}_3} = 1 + 10^{2.36} + 10^{4.12} + 10^{5.28} + 10^{6.04} = 10^{6.11}$$

Y el coeficiente global:

$$\alpha_{\text{Ni}} = \alpha_{\text{Ni}/\text{OH}} + \alpha_{\text{Ni}/\text{NH}_3} - 1 = 1.51 + 10^{6.11} - 1 = 10^{6.11}$$

Para el complejo se comprueba que a  $\text{pH}=9$  no se protona:

$$\alpha_{\text{NiY}} = 1 + K_{\text{NiHY}}[\text{H}^+] = 1 + 10^{3.2-9} = 1 = 10^0$$



Finalmente, los logaritmos de las constantes condicionales de formación serán:

$$\log K'_{\text{NiY}} = \log K_{\text{NiY}} + \log \alpha_{\text{NiY}} - \log \alpha_{\text{Ni}} - \log \alpha_Y = 18.6 + 0 - 6.11 - 2.01 = 10.48$$

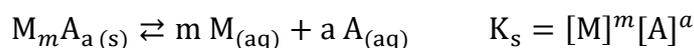
$$\log K'_{\text{NiL}} = \log K_{\text{NiL}} + \log \alpha_{\text{NiL}} - \log \alpha_{\text{Ni}} - \log \alpha_L = 11.3 + 0 - 6.11 - 1.30 = 3.89$$

En el equilibrio se cumple que  $[\text{NiL}'] = 10[\text{L}']$ , por lo tanto de la constante:

$$K'_{\text{NiL}} = \frac{[\text{NiL}']}{[\text{Ni}'][\text{L}']} = \frac{10[\text{L}']}{[\text{Ni}'][\text{L}']} \rightarrow [\text{Ni}'] = \frac{10}{K'_{\text{NiL}}} = \frac{10}{10^{3.89}} = 1.29 \times 10^{-3} \text{ M}$$

#### 4. Producto de solubilidad condicional.

Al igual que los equilibrios de formación de complejos, los equilibrios de solubilidad se ven afectados por las condiciones a las que se realiza la precipitación pues el anión podría sufrir reacciones de protonación y el metal de formación de complejos:



Para tener en cuenta las reacciones laterales se evalúa el producto de solubilidad condicional. En general M y A son el metal libre y la base sin protonar, por lo que igual que en el caso de la formación de complejos:

$$K_s = [M]^m [A]^a = [M']^m [A']^a \delta_M^m \delta_A^a = K'_s \delta_M^m \delta_A^a$$

$$K'_s = [M']^m [A']^a = [M]^m [A]^a \alpha_M^m \alpha_A^a$$

$$K'_s = K_s \alpha_M^m \alpha_A^a$$

Donde  $K'_s$  es la constante de solubilidad condicional en función de las concentraciones condicionales y en general, cuando las reacciones laterales son las de protonación del anión, y las de formación de complejos del catión.:

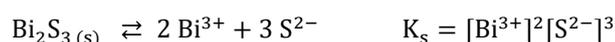
$$\alpha_A = 1 + \beta_{H1}h + \beta_{H2}h^2 + \dots$$

$$\alpha_M = 1 + \beta_{L1}[L] + \beta_{L2}[L]^2 + \dots$$

Por ejemplo, el aumento de la solubilidad del carbonato de calcio al añadir un ácido se debe a la protonación del anión carbonato:

**Problema 11:** El producto de solubilidad del  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  es  $\text{p}K_s=71.7$ . Calcula la solubilidad en agua pura suponiendo que solo tiene lugar la reacción de solubilidad y en una disolución amortiguada a  $\text{pH}=4$  sabiendo que el bismuto forma un complejo con el  $\text{OH}^-$  con  $\log\beta_{\text{OH}1}=12.0$  y que el  $\text{H}_2\text{S}$  es un ácido con  $\text{p}K_{a1}=7$  y  $\text{p}K_{a2}=13$

Sin reacciones laterales la solubilidad será:



$$s = \left( \frac{K_s}{4 \times 27} \right)^{\frac{1}{5}} = \left( \frac{10^{-71.7}}{108} \right)^{\frac{1}{5}} = 1.79 \times 10^{-15} \text{ M}$$

A  $\text{pH}=4$  se producen reacciones laterales, el bismuto forma el hidroxocomplejo y el sulfuro se protona. Por lo que tenemos que calcular la constante condicional a ese pH. Las especies que dan lugar a reacciones laterales y sus concentraciones son:

$$[\text{H}^+] = 10^{-4} \text{ M} \quad [\text{OH}^-] = 10^{-10} \text{ M}$$

Para el  $\text{Bi}^{3+}$ :

$$\alpha_{\text{Bi}} = 1 + \beta_{\text{OH}1}[\text{OH}^-] = 1 + 10^{12} \times 10^{-10} = 1 + 10^2 = 10^2$$

Para el  $\text{S}^{2-}$ , recordemos que en el Tema 6 se estudió como obtener las constantes acumuladas a partir de los  $\text{p}K_{as}$ :

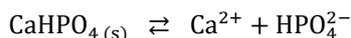
$$\alpha_s = 1 + \beta_{\text{H}1}[\text{H}^+] + \beta_{\text{H}2}[\text{H}^+]^2 = 1 + 10^{13-4} + 10^{20-2 \times 4} = 10^{12}$$

Por lo tanto:

$$K'_s = K_s \alpha_{\text{Bi}}^2 \alpha_s^3 = 10^{-71.7} \times 10^{2 \times 2} \times 10^{3 \times 12} = 10^{-71.7+4+36} = 10^{-31.76}$$

$$s = \left( \frac{K'_s}{4 \times 27} \right)^{\frac{1}{5}} = \left( \frac{10^{-31.76}}{108} \right)^{\frac{1}{5}} = 1.79 \times 10^{-7} \text{ M}$$

**Problema 12:** El  $\text{CaHPO}_4$  tiene un producto de solubilidad de  $pK_s=6.6$  calcular la solubilidad a  $\text{pH}=5$



En este caso solo tiene reacciones laterales el hidrogenofosfato, que es una especie intermedia (la especie inicial es el fosfato), por lo que debemos utilizar la fracción molar que vimos en el Tema 6. A  $\text{pH}=5$ :

$$\delta_{\text{HPO}_4^{2-}} = \frac{\beta_1 h}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2 + \beta_3 h^3} = \frac{10^{12.38-5}}{1 + 10^{12.38-5} + 10^{19.58-2 \times 5} + 10^{21.73-3 \times 5}}$$

$$\delta_{\text{HPO}_4^{2-}} = \frac{10^{7.38}}{1 + 10^{7.38} + 10^{9.58} + 10^{6.73}} = 10^{-2.20}$$

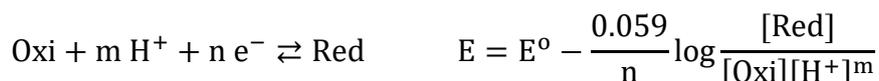
Sustituyendo en la expresión de la constante:

$$K'_s = \frac{K_s}{\delta_{\text{HPO}_4^{2-}}} = 10^{-6.6+2.2} = 10^{-4.4}$$

$$s = (K'_s)^{\frac{1}{2}} = (10^{-4.4})^{\frac{1}{2}} = 0.0063 \text{ M}$$

## 6. Potencial estándar condicional: efecto del medio de reacción en la estabilidad de estados de oxidación.

Las reacciones laterales se tratan igual que en los otros equilibrios. La peculiaridad es el uso de la ecuación de Nernst y que en medio ácido la especie que sufre las reacciones laterales puede ser el ácido en lugar de la base. Por ello, veremos el tratamiento general:



Si las especies tienen reacciones laterales, hemos visto que:

$$[\text{Oxi}] = \delta_{\text{Oxi}}[\text{Oxi}']$$

$$[\text{Red}] = \delta_{\text{Red}}[\text{Red}']$$

Sustituyendo en la Ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Oxi}][\text{H}^+]^m} = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{\delta_{\text{Red}}[\text{Red}']}{\delta_{\text{Oxi}}[\text{Oxi}'][\text{H}^+]^m}$$

Podemos obtener una potencial condicional si las condiciones se mantienen constantes:

$$E = E^{o'} - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Red}']}{[\text{Oxi}']}$$

donde:

$$E^{o'} = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{\delta_{\text{Red}}}{\delta_{\text{Oxi}}[\text{H}^+]^m}$$

Si:

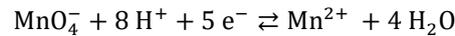
$$\delta_{\text{Red}} = \frac{1}{\alpha_{\text{Red}}} \quad y \quad \delta_{\text{Oxi}} = \frac{1}{\alpha_{\text{Oxi}}}$$

Sustituyendo:

$$E^{o'} = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{\alpha_{\text{Oxi}}}{\alpha_{\text{Red}}[\text{H}^+]^m}$$

Cuando cambia el pH, pero no hay reacciones laterales se calcula el potencial condicional suponiendo las concentraciones en estado estándar ( $C=1\text{ M}$ ) pero utilizando el pH indicado.

**Problema 13:** Calcula el potencial condicional a  $\text{pH}=2$  del par:



La ecuación de Nernst es:

$$E = 1.51 - \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

No hay reacciones laterales, pero el pH permanece constante en 2. Sustituiremos por lo tanto las concentraciones igual a la unidad salvo  $[\text{H}^+]=10^{-2}\text{ M}$ :

$$E^{\circ'} = 1.51 - \frac{0.059}{5} \log \frac{1}{(10^{-2})^8} = 1.51 - 0.19 = 1.32\text{ V}$$

Luego la ecuación de Nernst a  $\text{pH}=2$  será:

$$E = 1.32 - \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-]}$$

si no hay otras reacciones laterales.

**Problema 14:** Obtén el potencial estándar condicional del sistema Fe(III)/Fe(II) en HCl 1M

**Datos:**  $E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.771$ ;  $\log\beta_1(\text{Fe}^{3+}/\text{Cl}^-)=0.6$ ,  $0.7$ ;  $\log\beta_2(\text{Fe}^{2+}/\text{Cl}^-)=0.4$

De la tabla tenemos:



Ambos cationes forman complejos débiles con el cloruro, por ejemplo:



Las concentraciones libres de los cationes pueden ponerse en función de las concentraciones totales o condicionales en disolución mediante sus fracciones molares en sus equilibrios laterales:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \delta_{\text{Fe}^{3+}}[\text{Fe(III)}] = \frac{[\text{Fe(III)}]}{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \delta_{\text{Fe}^{2+}}[\text{Fe(II)}] = \frac{[\text{Fe(II)}]}{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}}$$

Donde:

$$\alpha_{\text{Fe}^{3+}} = 1 + \beta_1[\text{Cl}^-] + \beta_2[\text{Cl}^-]^2 = 1 + 10^{0.6-0} + 10^{0.7-0} = 10.0$$

$$\alpha_{\text{Fe}^{2+}} = 1 + \beta_1[\text{Cl}^-] = 1 + 10^{0.4-0} = 3.51$$

Sustituyendo en la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} - 0.0592 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = E^{\circ} - 0.0592 \log \frac{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}[\text{Fe(II)}]}{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}[\text{Fe(III)}]}$$

Finalmente:

$$E^{\circ'} = E^{\circ} - 0.0592 \log \frac{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}}{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}} = 0.771 - 0.0592 \log \frac{10.0}{3.51} = 0.74\text{ V}$$

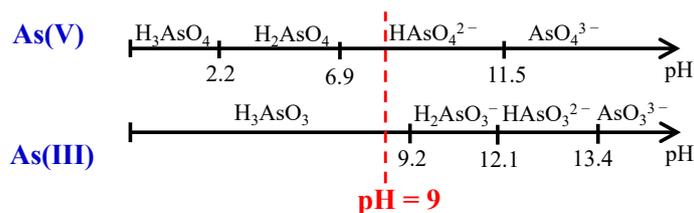
El potencial disminuye debido a la estabilización del  $\text{Fe}^{3+}$  por la formación de los complejos más estables que los de  $\text{Fe}^{2+}$ .

**Problema 15:** Calcula el potencial estándar condicional del par arseniato/arsenito a  $\text{pH}=9$   $E^{\circ}(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3)=0.56\text{ V}$

La semirreacción en medio ácido será:



De las tablas obtenemos los pK<sub>as</sub> de ambos ácidos y construimos su diagramas de predominio:



A un pH dado:

$$[\text{H}_3\text{AsO}_4] = \delta_{\text{H}_3\text{AsO}_4} [\text{As(V)}]$$

$$[\text{H}_3\text{AsO}_3] = \delta_{\text{H}_3\text{AsO}_3} [\text{As(III)}]$$

Donde [As(III)] y [As(V)] son las concentraciones condicionales o totales de cada estado de oxidación en disolución. Sustituyendo en la ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_3]}{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^2} = E^\circ - \frac{0.059}{2} \log \frac{\delta_{\text{H}_3\text{AsO}_3} [\text{As(III)}]}{\delta_{\text{H}_3\text{AsO}_4} [\text{As(V)}][\text{H}^+]^2}$$

Que puede ponerse como:

$$E = E^{o'} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{As(III)}]}{[\text{As(V)}]}$$

Donde:

$$E^{o'} = E^\circ - \frac{0.059}{2} \log \frac{\delta_{\text{H}_3\text{AsO}_3}}{\delta_{\text{H}_3\text{AsO}_4} [\text{H}^+]^2}$$

A pH=9, el As(V) estará principalmente como  $\text{HAsO}_4^{2-}$  y el As(III) como  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  y  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ . Las fracciones molares de ambos ácidos a pH=9 serán:

$$\delta_{\text{H}_3\text{AsO}_4} = \frac{\beta_3 h^3}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2 + \beta_3 h^3} = \frac{10^{20.6-27}}{1 + 10^{11.5-9} + 10^{18.4-18} + 10^{20.6-27}} = 1.26 \times 10^{-9}$$

$$\delta_{\text{H}_3\text{AsO}_3} = \frac{\beta_3 h^3}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2 + \beta_3 h^3} = \frac{10^{34.7-27}}{1 + 10^{13.4-9} + 10^{25.5-18} + 10^{34.7-27}} = 0.613$$

Sustituyendo:

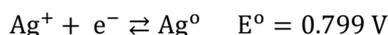
$$E^{o'} = 0.56 - \frac{0.059}{2} \log \frac{0.613}{1.26 \times 10^{-9} \times (10^{-9})^2} = -0.23 \text{ V}$$

Este valor puede utilizarse cuando el pH permanece constante en un valor igual a 9.

Cuando aparece un precipitado la concentración en disolución depende de la concentración del anión precipitante pues se cumple el producto de solubilidad que liga la concentración de ambas especies y puede plantearse la semireacción considerando el precipitado.

**Problema 16:** Obtén el potencial estándar del sistema  $\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}^\circ$  en un medio con cloruro.

El sistema plata:



Y su ecuación de Nernst:

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^\circ}^\circ + 0.0592 \log [\text{Ag}^+]$$

Si hay cloruro precipitará el cloruro de plata y:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]}$$

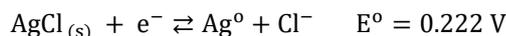
Sustituyendo en la ecuación de Nernst:

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^\circ}^\circ + 0.0592 \log \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}^\circ}^\circ - 0.0592 \log [\text{Cl}^-]$$

donde

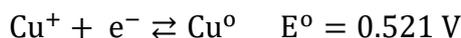
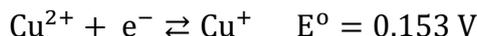
$$E_{\text{AgCl/Ag}^0}^{\circ} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^{\circ} + 0.0592 \log K_s = 0.799 - 0.0592 \times 9.75 = 0.222 \text{ V}$$

que es el potencial estándar de la semirreacción:

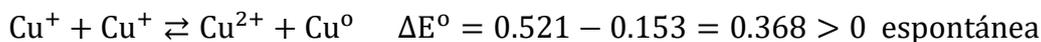


### Estabilidad de estados de oxidación

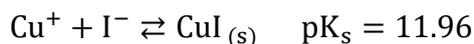
Al igual que los sistemas ácido-base polipróticos, también existen sistemas poliredox integrados por más de dos especies en diferentes estados de oxidación que pueden transformarse unas en otras por transferencia de electrones. Un ejemplo es el sistema  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$ :



Las especies con estados de oxidación intermedios dentro de un sistema redox, como el  $\text{Cu}^+$  en el ejemplo anterior, pueden tanto oxidarse como reducirse, por ello podrían reaccionar consigo mismas dando lugar a una reacción de dismutación:



Como el  $\Delta E^{\circ}$  de la reacción de dismutación es positivo, la reacción será espontánea y la especie intermedia no será termodinámicamente estable. En el caso anterior, el  $\text{Cu}^+$  puede estabilizarse si se forma el precipitado con yoduro:



Por ello, en presencia de yoduro:

$$[\text{Cu}^+] = \frac{10^{-11.96}}{[\text{I}^-]}$$

Sustituyendo en las ecuaciones de Nernst obtendremos los potenciales en presencia de yoduro. Para el par  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ :

$$E = 0.153 - 0.059 \times \log \frac{[\text{Cu}^+]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 0.153 - 0.059 \times \log \frac{10^{-11.96}}{[\text{I}^-][\text{Cu}^{2+}]}$$

$$E = 0.860 - 0.059 \times \log \frac{1}{[\text{I}^-][\text{Cu}^{2+}]}$$

finalmente:

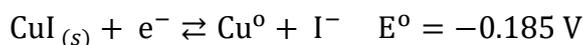


Para la reacción  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$ :

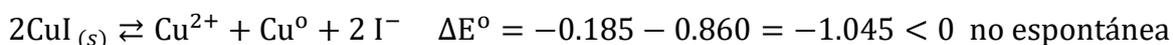
$$E = 0.521 - 0.059 \times \log \frac{1}{[\text{Cu}^+]} = 0.521 - 0.059 \times \log \frac{[\text{I}^-]}{10^{-11.96}}$$

$$E = -0.185 - 0.059 \times \log [\text{I}^-]$$

Por lo tanto:



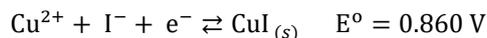
Así, en presencia de yoduro la dismutación no es espontánea:



Además el  $\text{Cu}^{2+}$  es más oxidante al aumentar el potencial estándar en presencia de yoduro.

**Problema 17:** Demuestra que las sales de  $\text{Cu}^{2+}$  oxidan al  $\text{I}^-$  a triyoduro por formarse yoduro cuproso poco soluble, calculando la constante de equilibrio de la reacción.

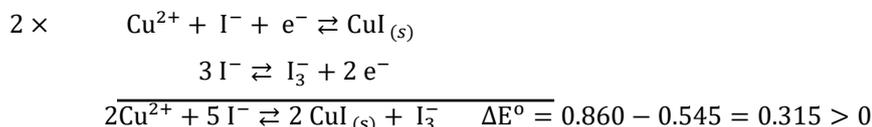
Hemos visto que en presencia de yoduro, la semireacción del  $\text{Cu}^{2+}$  es:



Y para el yodo:



Combinando adecuadamente ambas reacciones:



Y la constante:

$$\log K = \frac{\Delta E^\circ}{0.0592} \times n = \frac{0.315}{0.0592} \times 2 = 10.64$$

La estabilización de estados de oxidación también explica la disolución del oro en agua regia:

**Problema 18.** Estudia si el oro se podrá disolver en agua regia.

El oro es un metal difícil de oxidar y por tanto de disolver:



Pero en presencia de cloruro forma un complejo muy estable:



El agua regia es una mezcla de una parte de ácido nítrico concentrado 15 M y 3 de HCl 12M. La concentración de cloruro es 9 M y en estas condiciones el coeficiente de reacción:

$$\alpha_{\text{Au(III)}} = 1 + \beta_4 [\text{Cl}^-]^4 = 1 + 10^{26} \times 9^4 = 10^{29.8}$$

y el potencial estándar:

$$E' = 1.50 - \frac{0.059}{3} \times \log \alpha_{\text{Au(III)}} = 1.50 - \frac{0.059}{3} \times \log 10^{29.8} = 0.91 \text{ V}$$

Ahora el nítrico si puede oxidarlo:



Considerando además que la concentración de  $\text{H}^+$  en el agua regia es muy elevada.

**Apéndice:** Reacción condicional frente a reacción principal.

Una constante condicional es un formalismo que tiene en cuenta todas las especies que se forman en las reacciones laterales y las condiciones en las que tiene lugar la reacción mientras que una constante normal solo considera las especies que toman parte en la reacción. Por eso, no debe confundirse la “reacción condicional” con la reacción principal que pueda plantearse entre las especies predominantes. Por ejemplo, en el problema 8, a  $\text{pH}=5$  la reacción principal sería:



Que es la suma de la reacción del  $\text{Zn}^{2+}$  con el  $\text{Y}^{4-}$  y de la desprotonación de  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ , por lo tanto, si consideramos que  $[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] = \beta_2 [\text{Y}^{4-}] [\text{H}^+]^2$ :

$$K_{\text{Zn}+\text{H}_2\text{Y}} = \frac{[\text{ZnY}^{2-}][\text{H}^+]^2}{[\text{Zn}^{2+}][\text{H}_2\text{Y}^{2-}]} = \frac{[\text{ZnY}^{2-}][\text{H}^+]^2}{[\text{Zn}^{2+}]\beta_2[\text{Y}^{4-}][\text{H}^+]^2} = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{Y}^{4-}]\beta_2} = \frac{K_{\text{ZnY}}}{\beta_2} = 10^{16.5-17.3}$$

Pero si consideramos el medio:

$$K_{Zn+H_2Y} = \frac{[ZnY^{2-}][H^+]^2}{[Zn^{2+}][H_2Y^{3-}]} = 10^{-0.8} \rightarrow \frac{[ZnY^{2-}]}{[Zn^{2+}][H_2Y^{3-}]} = \frac{10^{-0.8}}{[H^+]^2} = \frac{10^{-0.8}}{10^{-2 \times 5}} = 10^{9.2} \text{ (pH = 5)}$$

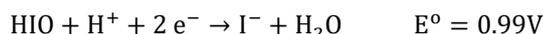
Que prácticamente coincide con la constante condicional calculada en el problema 8.

En las reacciones redox también puede plantearse el cambio de semirreacción según las especies que reaccionen como veremos en los siguientes ejemplos:

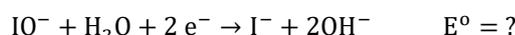
**Problema 19:** Obtén el potencial estándar del sistema HIO/I<sup>-</sup> en medio básico.

Al cambiar las condiciones estándar de pH=0 a pH=14, puede cambiar la naturaleza de las especies del sistema por lo que deben considerarse, además de la constante de autoionización del agua, las constantes de acidez de las especies.

En medio ácido:



En medio básico el HIO estará disociado y el H<sup>+</sup> debe cambiarse por OH<sup>-</sup>, añadiéndolo en ambas partes de la reacción:



De las constantes K<sub>w</sub> y K<sub>a</sub>:

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

$$[HIO] = \frac{[IO^-][H^+]}{K_a} = K[IO^-][H^+]$$

Sustituyendo en la ecuación de Nernst en medio ácido:

$$E = 0.99 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[I^-]}{[HIO][H^+]} = 0.99 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[I^-]}{K[IO^-][H^+][H^+]}$$

$$E = 0.99 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[I^-][OH^-]^2}{K[IO^-]K_w^2}$$

donde:

$$E_{\text{básico}}^\circ = 0.99 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{KK_w^2} = 0.99 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{10^{11-2 \times 14}} = 0.49 V$$

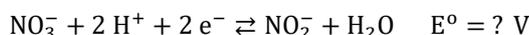
Y la ecuación en medio básico será:

$$E = 0.49 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[I^-][OH^-]^2}{[IO^-]}$$

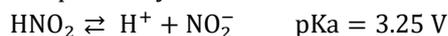
**Problema 20.** Se conoce el potencial estándar en medio ácido del par nitrato/nitrito:



Determina el potencial estándar de la semirreacción:



Esta semirreacción es la suma de la primera y la disociación del ácido nitroso:



Por lo tanto:

$$[HNO_2] = \frac{[H^+][NO_2^-]}{10^{-3.25}}$$

Sustituyendo en la ecuación de Nernst:

$$E = 0.94 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[HNO_2]}{[NO_3^-][H^+]^3} = 0.94 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[H^+][NO_2^-]}{[NO_3^-][H^+]^3 10^{-3.25}}$$

Y para la semirreacción que nos piden:

$$E = 0.94 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{10^{-3.25}} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[NO_2^-]}{[NO_3^-][H^+]^2} = 0.84 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[NO_2^-]}{[NO_3^-][H^+]^2}$$

Finalmente, el potencial que nos piden es E<sup>o</sup>=0.84 V