



ANÁLISIS QUÍMICO GRADO EN FARMACIA 2º CURSO

TEMA 4.- TRATAMIENTO ANALÍTICO DEL EQUILIBRIO

- 1.- Equilibrio ácido-base
 - 1.1.- Conceptos fundamentales
 - 1.2.- Cálculo del pH en sistemas monopróticos
 - 1.3.- Disoluciones amortiguadoras
- 2.- Equilibrio de formación de complejos
 - 2.1.- Conceptos fundamentales
 - 2.2.- Cálculo de constantes condicionales
- 3.- Equilibrio de solubilidad
 - 3.1.- Solubilidad y producto de solubilidad
 - 3.2.- Efecto de ion común sobre la solubilidad
 - 3.3.- Influencia de las reacciones laterales sobre la solubilidad
- 4.- Equilibrio de oxidación-reducción
 - 4.1.- Conceptos fundamentales
 - 4.2.- Factores que modifican el potencial redox



ANÁLISIS QUÍMICO

GRADO EN FARMACIA

2º CURSO

OBJETIVOS

- Comprender la importancia de los equilibrios, no sólo en el análisis químico, sino también desde el punto de vista fisiológico o medioambiental.
- Conocer y comprender los conceptos de ácido y de base y la fuerza relativa de los mismos.
- Calcular el pH en sistemas monopróticos.
- Definir lo que es una disolución amortiguadora, y saber cómo actúa frente a la variación del pH.
- Calcular el pH de una disolución amortiguadora.
- Saber preparar una disolución amortiguadora.
- Conocer y comprender el concepto de complejo.
- Manejar correctamente las distintas constantes de formación de complejos.
- Comprender los conceptos de reacción principal y reacción lateral.
- Calcular la constante condicional en sistemas donde interviene el EDTA, en presencia de reacciones laterales.
- Conocer y comprender el concepto de solubilidad.
- Conocer la influencia de ciertos factores sobre la solubilidad.
- Calcular la solubilidad en presencia de reacciones laterales, y de efecto de ion común.
- Conocer y comprender los conceptos de oxidante y reductor.
- Manejar correctamente los potenciales normales de electrodo.
- Comprender el efecto de las concentraciones y de las reacciones laterales sobre el potencial.
- Calcular potenciales formales.
- Predecir la reacción que tiene lugar cuando se ponen en contacto sistemas redox

Teoría de BRONSTED y LOWRY (1923)



ÁCIDO → Toda sustancia capaz de **ceder protones**

BASE → Toda sustancia capaz de **aceptar protones**

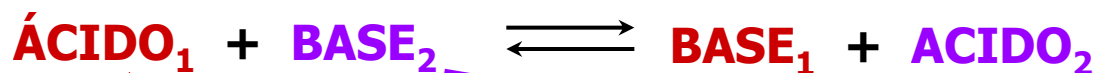


Base conjugada del **ACIDO₁**



Ácido conjugado de **BASE₂**

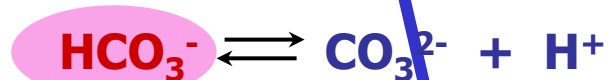
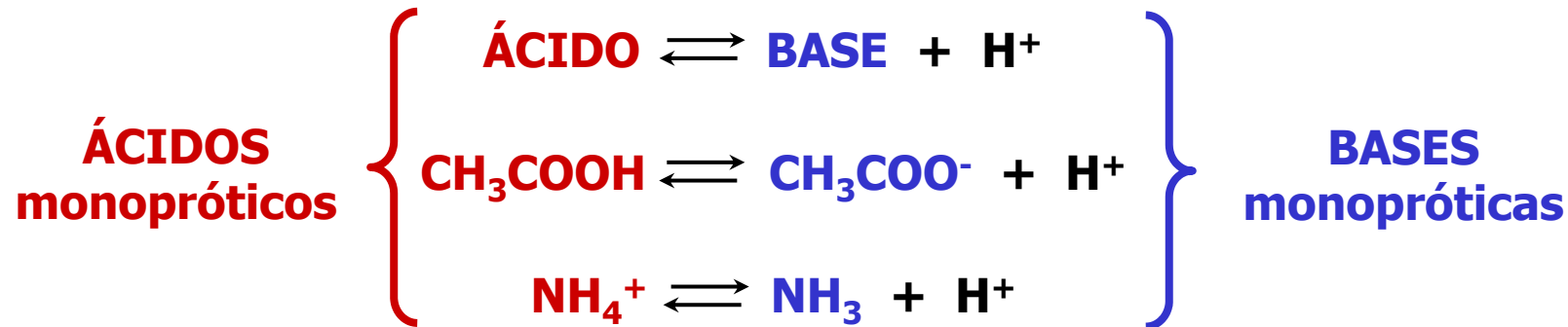
⊗ **Reacción ácido-base (reacción de neutralización)**



Par ácido-base
conjugado 1

Par ácido-base
conjugado 2

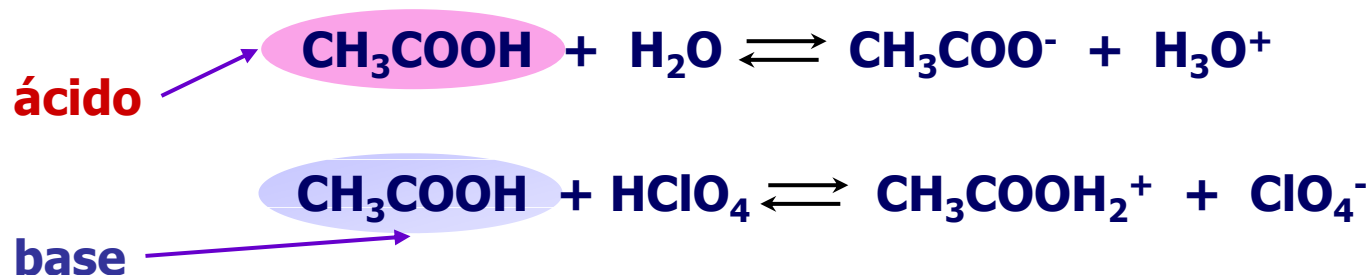
ÁCIDOS Y BASES CONJUGADOS



- En presencia de un dador de protones se comporta como una **base**
- En presencia de un aceptor de protones se comporta como un **ácido**

Influencia del DISOLVENTE

El grado en que transcurre una reacción ácido-base depende de las **tendencias relativas** de los dos ácidos para ceder protones o de las dos bases para aceptarlos



¿A qué sustancias llamamos ácidos y cuáles serán bases?

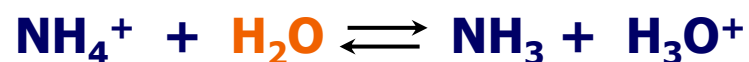
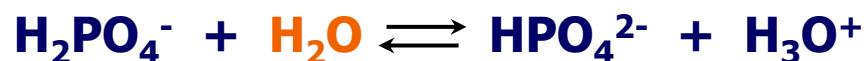
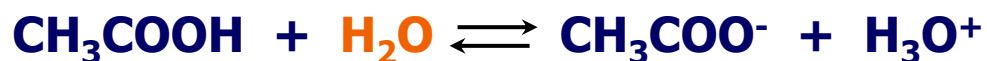
Ⓢ Se toma como referencia el **agua**:

ÁCIDO \Rightarrow Toda sustancia capaz de ceder protones al agua

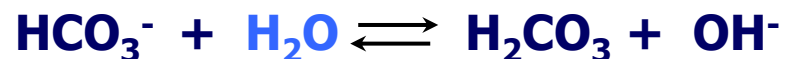
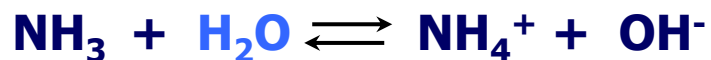
BASE \Rightarrow Toda sustancia capaz de aceptar protones del agua

Influencia del DISOLVENTE

ÁCIDOS



BASES



Capta protones

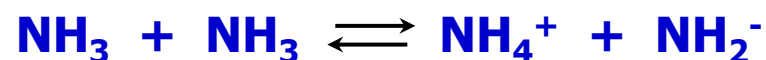
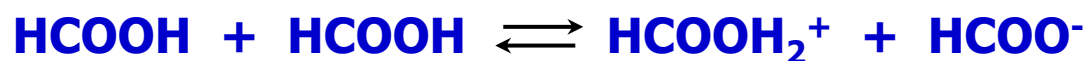
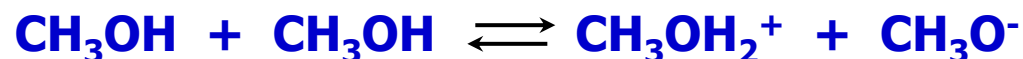
Cede protones

DISOLVENTE
ANFÓTERO

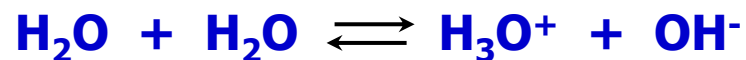
- Disolventes **anfóteros neutros** → agua, etanol, metanol
- Disolventes **protógenos** → presentan características ácidas, y exaltan las propiedades básicas de los compuestos. Ej.: ácido acético glacial
- Disolventes **protófilos** → presentan características básicas, y exaltan las propiedades ácidas de los compuestos. Ej: amoniac, aminas

AUTOPROTÓLISIS

Los **disolventes anfóteros**, al poder actuar como ácido y como base, experimentan **autoionización** o **autoprotólisis**.



➤ Autoprotólisis del agua



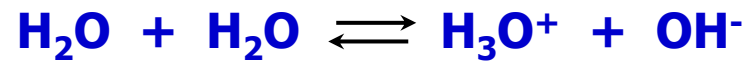
$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

hidronio

hidroxilo

Por comodidad se utiliza H^+

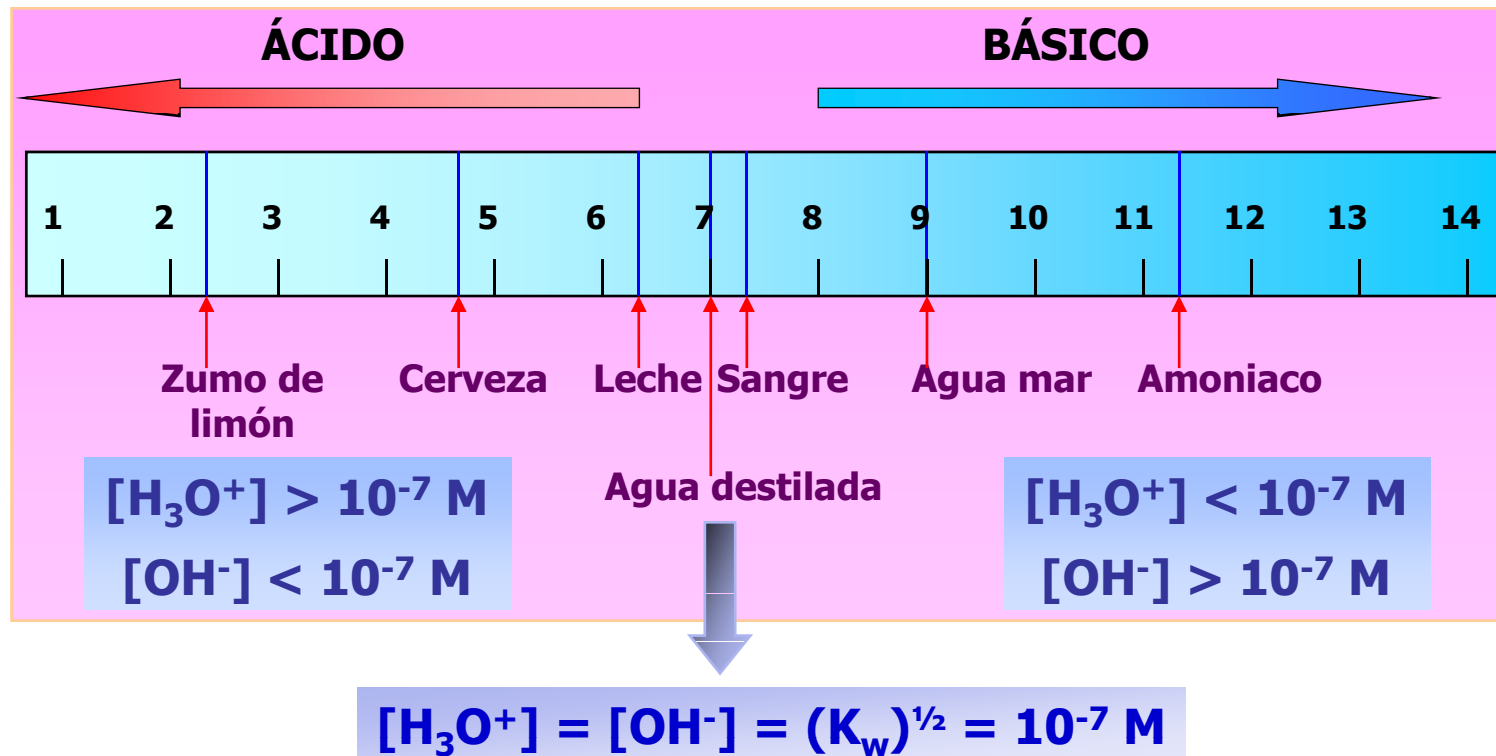
ESCALA DE PH



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

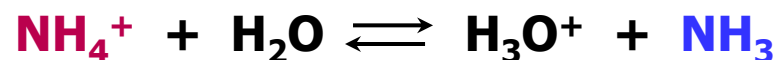
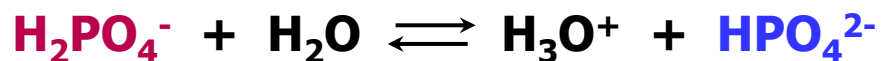
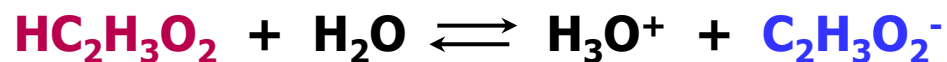
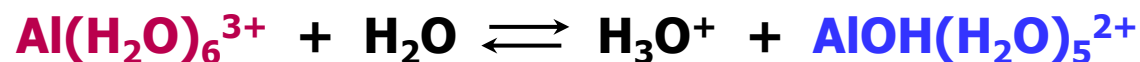
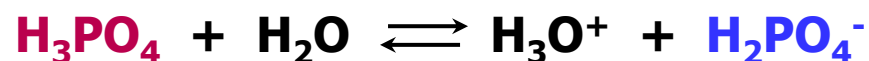
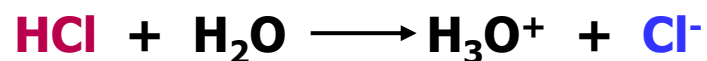
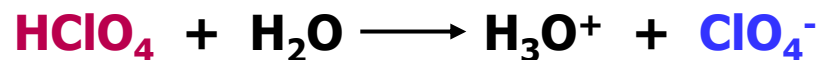
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Intervalo de trabajo de pH \longrightarrow $-\log K_w$



FUERZA DE ÁCIDOS Y BASES

Ácido más fuerte



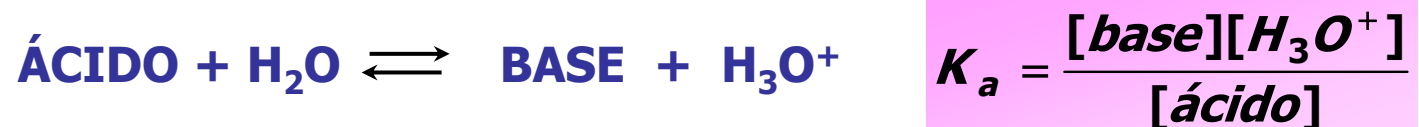
Ácido más débil

Base más débil

Base más fuerte

FUERZA DE ÁCIDOS Y BASES

- Constante de **acidez**



- Constante de **basicidad**



$$K_a K_b = \frac{[\text{base}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{ácido}]} \cdot \frac{[\text{ácido}][\text{OH}^-]}{[\text{base}]} = K_w$$

- Constante de **PROTONACIÓN**

- Sistema monoprótico



$$K = \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-] h}$$

FUERZA DE ÁCIDOS Y BASES

Diagrama de distribución:

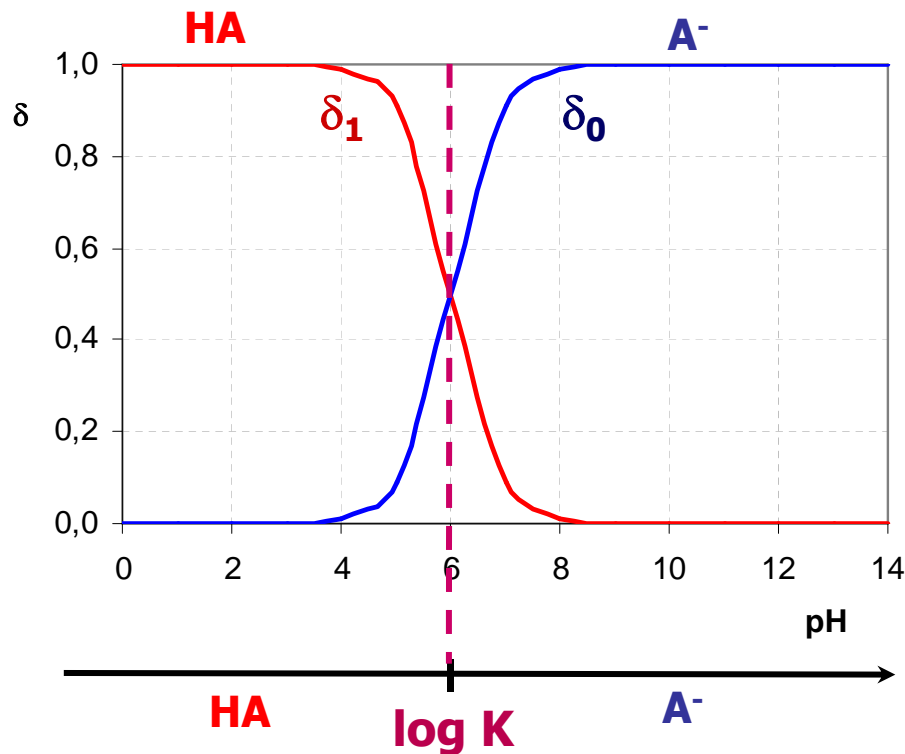


Diagrama lineal de zonas de predominio

δ_0 → Fracción molar de la especie desprotonada (base)

$$\delta_0 = \frac{[A^-]}{[HA] + [A^-]} = \frac{\frac{[A^-]}{[A^-]}}{\frac{[HA]}{[A^-]} + \frac{[A^-]}{[A^-]}} = \frac{1}{1 + Kh}$$

δ_1 → Fracción molar de la especie protonada (ácido)

$$\delta_1 = \frac{[HA]}{[HA] + [A^-]} = \frac{\frac{[HA]}{[A^-]}}{\frac{[HA]}{[A^-]} + \frac{[A^-]}{[A^-]}} = \frac{Kh}{1 + Kh}$$

$\delta_0 + \delta_1 = 1$

FUERZA DE ÁCIDOS Y BASES

● Constante de **PROTONACIÓN**

● Sistema poliprótico



$$K_1 = \frac{[HA^-]}{[A^{2-}]h}$$



$$K_2 = \frac{[H_2A]}{[HA^-]h}$$

$$K_1 > K_2$$

● Constantes de **PROTONACIÓN acumuladas**

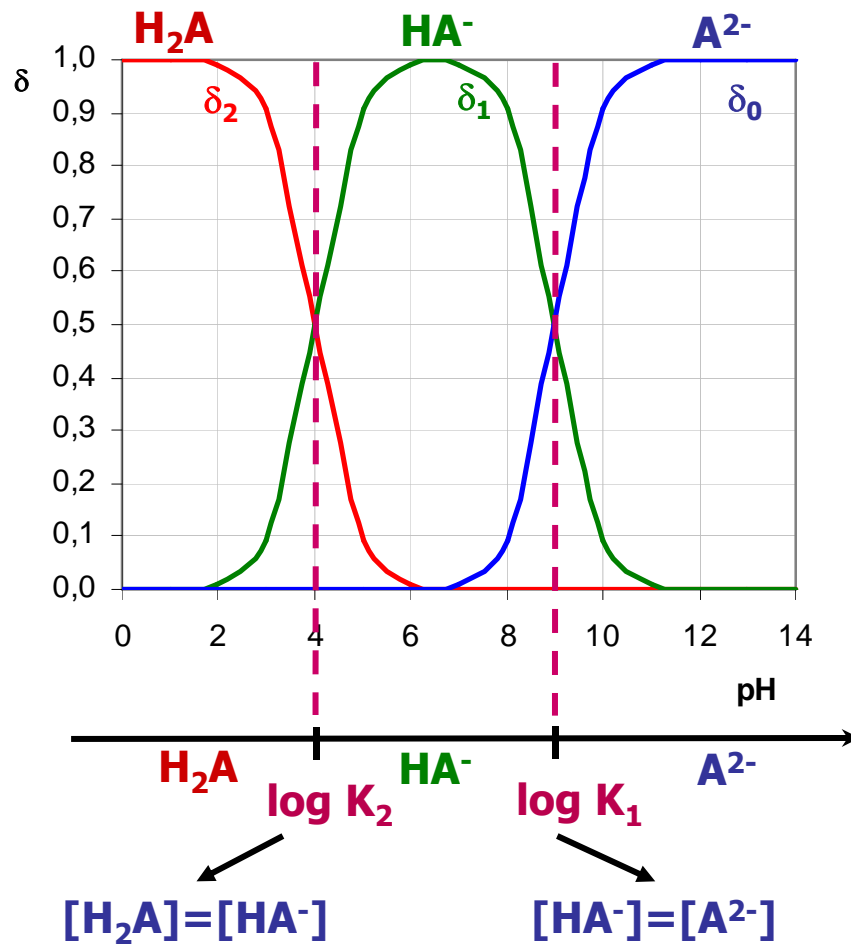
$$\beta_1 = K_1 \quad \longrightarrow \quad \log \beta_1 = \log K_1$$



$$\beta_2 = K_1 K_2 \quad \longrightarrow \quad \log \beta_2 = \log K_1 + \log K_2$$

FUERZA DE ÁCIDOS Y BASES

Diagrama de distribución:



Fraciones molares de las tres especies del sistema ácido/base:

$$\delta_0 = \frac{[A^{2-}]}{[A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A]}$$

$$\delta_1 = \frac{[HA^-]}{[A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A]}$$

$$\delta_2 = \frac{[H_2A]}{[A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A]}$$

$$\delta_0 + \delta_1 + \delta_2 = 1$$

FUERZA DE ÁCIDOS Y BASES

