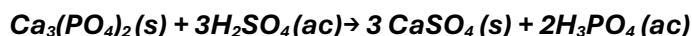


PRÁCTICA 6. ÁCIDO FOSFÓRICO Y FOSFATOS

CUESTIONES PREVIAS

1. El ácido ortofosfórico se obtiene industrialmente por tratamiento de fosfatos minerales con ácido sulfúrico. a) Proponed un esquema del proceso de obtención. b) Calculad la masa de de ácido ortofosfórico que puede obtenerse por tratamiento de 1 tonelada de apatita del 80% de pureza si el rendimiento es del 60%.



1000Kg apatita*80/100= 800Kg puros; $800 \cdot 10^3 \text{g} \cdot 1 \text{mol} / 310 \text{g} = 2,5806 \cdot 10^3$ moles de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Por estequiometria:

$2,5806 \cdot 10^3$ moles de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{moles de } \text{H}_3\text{PO}_4 / 1 \text{ mol de } \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 5,1612 \cdot 10^3 \text{ moles de } \text{H}_3\text{PO}_4$

$5,1612 \cdot 10^3 \text{ moles de } \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 98 \text{g/mol} = 505,7976 \cdot 10^3 \text{g de } \text{H}_3\text{PO}_4$

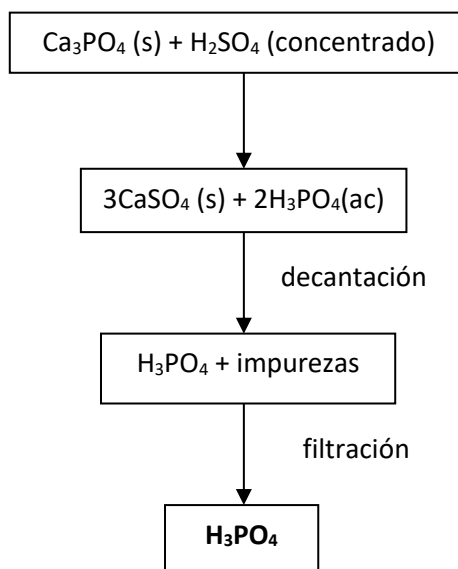
Aplicando el rendimiento:

$505,7976 \cdot 10^3 \text{g de } \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 60/100 = 303,47856 \cdot 10^3 \text{g de } \text{H}_3\text{PO}_4$

303,48Kg de H_3PO_4

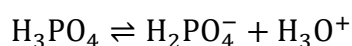
-Esquema de obtención:

Habría que tratar la fosforita natural con la cantidad necesaria de ácido sulfúrico concentrado. Por decantación y filtración se separa el CaSO_4 formado.



El único problema asociado con este proceso es la eliminación del sulfato de calcio. Parte de este producto se utiliza en la industria de la construcción, pero la producción de sulfato de calcio sobrepasa sus usos, por tanto, es preciso tirar la mayor parte de él. Por otra parte, cuando se concentra el ácido fosfórico al final del proceso, muchas de las impurezas precipitan. Este "cieno" se debe eliminar de modo que no cause daños al ambiente.

2. Teniendo en cuenta el valor de las constantes de acidez del ácido ortofosfórico $pK_{a1} = 2,1$; $pK_{a2} = 7,1$; $pK_{a3} = 12,4$ (a 25°C) calculad el pH de una disolución 0,1 M de dihidrógenofosfato de sodio y de otra disolución de la misma concentración de monohidrógeno fosfato de sodio.



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 10^{-2,1}$$

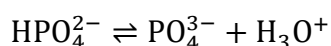


$$K_{a2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 10^{-7,1}$$

0.1	0	0
0.1-x	+x	+x

$$x = 8.908 \cdot 10^{-5}$$

pH=4.05



$$K_{a3} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 10^{-12,4}$$

0.1	0	0
0.1-x	+x	+x

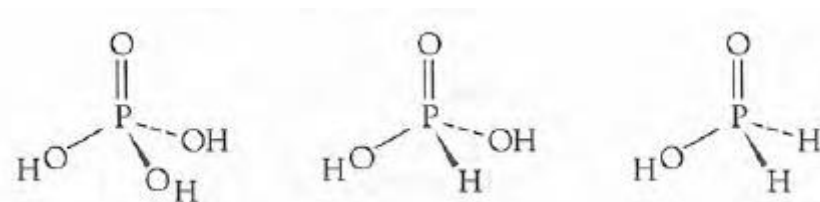
$$x = 1.995 \cdot 10^{-7}$$

pH=6.7

3. Describa los distintos oxoácidos del fósforo, incluyendo sus estructuras de Lewis y su carácter ácido-base.

Los 3 oxoácidos más importantes del fósforo son: el H_3PO_4 , el ácido orto fosfórico (la primera estructura de Lewis), el H_3PO_3 el ácido fosfónico (llamado comúnmente ác.fosforo, segunda estructura) y el ác. fosfínico H_3PO_2 (conocido como el ác.hipofosforoso, la tercera estructura).

En un oxoácido, para que el hidrógeno tenga una acidez significativa debe estar unido a un átomo de oxígeno, lo que normalmente es el caso. En general a medida que avanzamos a lo largo de una serie de oxoácidos uno de los átomos de oxígeno terminales es el que se pierde cuando se reduce el estado de oxidación del átomo central. El fósforo es casi único en cuanto a que los oxígenos que unen un hidrógeno al fósforo son los que se pierden. Así, el ác. fosfórico, en el cual el P central actúa con valencia +5 , posee tres átomos de hidrógeno ionizables; el ác.fosfónico, el P actúa con +3, únicamente dos; y el ác. fosfínico en el cual el P central tiene valencia +1, sólo uno. Por lo que al disminuir la valencia del P disminuye el carácter ácido del oxoácido.



4. El hipotético primer miembro de la serie de ciclofosfatos, el anión ciclodifosfato no se ha podido caracterizar. Discutid las posibles causas.

-El anión difosfato o pirofosfato presenta una estructura de dos grupos PO_3^{2-} unidos por un oxígeno. El ángulo que presenta esta molécula permite que se unan otros cationes a cada grupo de los mencionados anteriormente, pero no permite que éstos entre sí se unan, es decir, que se forme un ciclo. La formación de anillos o ciclos en el carbono está reservada a los metafosfatos, es decir, a la polimerización del ion PO_4^{3-} , en los cuales los fósforos se unirían a otros oxígenos y así se podrían formar ciclos.

Otra explicación posible que explique porque no se lleva a formar el ciclopírofosfato sería que el anillo que forman los enlaces P-O-P-O dan lugar a mucha tensión entre dichos enlaces, por lo que la molécula no llegaría a ser estable y tendería a abrirse el anillo y formar un compuesto lineal.

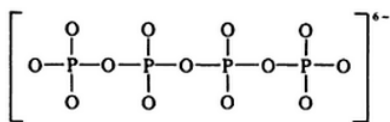
5. Realizad una descripción comparativa de las estructuras de los siguientes aniones:

pirofosfato ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$), tetrapolifosfato ($\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$) y ciclotetrafosfato ($\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$).

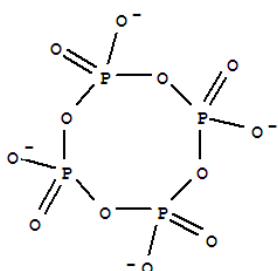


- El ion pirofosfato está formado por dos fósforos unidos tetraédricamente a 4 oxígenos cada uno, de los cuales está unido a ambos fósforos; por lo cual los enlaces P-O de la estructura no son todos iguales: el del oxígeno central con un fosforo tiene orden de enlace 1, mientras que el resto de enlaces P-O tienen enlace

4/3, por lo cual éstos serán más fuertes y más cortos



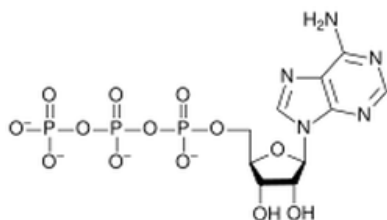
-El ion tetrapolifosfato es una cadena de 4 fósforos, cada uno unidos a 4 oxígenos de los cuales comparte 2 con otro fósforo. En esta molécula se observan 3 tipos de enlace P-O: los enlaces P-O de la cadena tienen un orden de enlace 1 y son los más débiles y por tanto los de mayor tamaño. Los enlaces P-O de los fósforos no terminales con sus oxígenos tiene un orden de enlace 1,5 y son ligeramente más fuertes y de menos tamaño que los anteriores; y por los últimos los enlaces P-O de los fósforos terminales con sus oxígenos tiene un orden de enlace 4/3



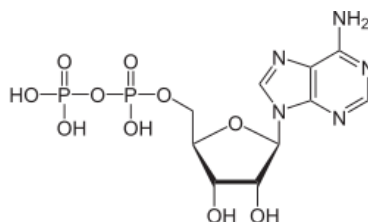
-El ciclotetrafosfato es un ciclo de 4 fósforos, cada uno unido a 4 oxígenos, de los cuales comparte 2 con otro fosforo, de modo que los enlaces P-O serán diferentes. Los enlaces P-O con oxígenos del ciclo tendrá un orden de enlace 1 y los enlaces entre el P-O de un oxígeno exterior del ciclo tendrán un orden de 1,5, por lo que estos últimos serán más cortos y fuertes.

6. Describa de manera simplificada, las moléculas de ADP y ATP. ¿Qué relación hay entre ellas?

El ATP es un nucleótido trifosfato que se compone de adenosina (adenina y ribosa, como β -D-ribofuranosa) y tres grupos fosfato. Su fórmula molecular es $C_{10}H_{16}N_5O_{13}P_3$. La estructura de la molécula consiste en una base purina (adenina) enlazada al átomo de carbono 1' de un azúcar pentosa. Los tres grupos fosfato se enlazan al átomo de carbono 5' de la pentosa.



Fórmula estructural del ATP



Fórmula estructural de ADP

El ADP es un nucleotido difosfato, de igual estructura que el ATP, la única diferencia respecto a éste, es que el ADP tiene un grupo fosfato menos.

El desprendimiento por hidrólisis del grupo fosfato terminal del ATP da lugar al ADP:



7. Justificad la elección de los dos indicadores ácido-base que se utilizan en la valoración que se realiza en esta práctica (ver procedimiento experimental).

Para realizar la valoración de ácido ortofosfórico con hidróxido sódico utilizamos dos indicadores distintos: naranja de metilo y fenolftaleína. Como sabemos, el ácido fosfórico es un ácido triprótico, es decir, puede perder hasta tres protones, lo que significa que tendremos hasta tres puntos de equivalencia en su valoración.

El primero de estos puntos ocurre más o menos a un pH entre 3 y 4, lo cual coincide con el intervalo de viraje del naranja de metilo, uno de los indicadores. El segundo punto ocurre ya a un pH básico, entre 8 y 9, lo que también coincide con el intervalo de viraje de la fenolftaleína.

Es por ello que se utilizan estos dos indicadores para la valoración de esta práctica.

8. Calcular el volumen de ácido fosfórico concentrado que se necesita para preparar 100mL de una disolución 1M. El ácido concentrado tiene $R=85\%$ y $d=1.7\text{g/mL}$.

$$n = M \cdot V = 1 \cdot 0,1 = 0,1 \text{ mol de } \text{H}_3\text{PO}_4;$$

$$m = 0,1 \text{ mol} \cdot 98 \text{ g/mol} \cdot (100\text{g}/85\text{g}) = 11,529 \text{ g de } \text{H}_3\text{PO}_4; \quad V = m/d = 11,529/1,7 = \mathbf{6,782\text{mL}}$$

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A) VALORACIÓN DEL H_3PO_4 0.1M CON NaOH 0.1M Y CONSTRUCCIÓN DE LA CURVA DE VALORACIÓN

1) PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES

6.7 mL H_3PO_4 concentrado
($\rho=1.7\text{g/mL}$; riqueza=85%) +
 H_2O



100 mL de disolución H_3PO_4 1M

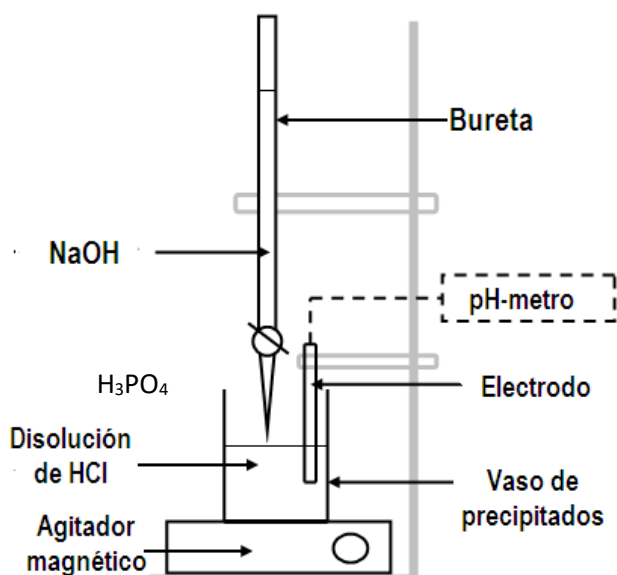
10mL H_3PO_4 1M + H_2O



100 mL de disolución H_3PO_4 0,1M

2) VALORACIÓN H_3PO_4 0.1M CON NaOH 0.1M

10mL H_3PO_4 0.1M + H_2O
destilada + naranja de
metilo + fenolftaleína



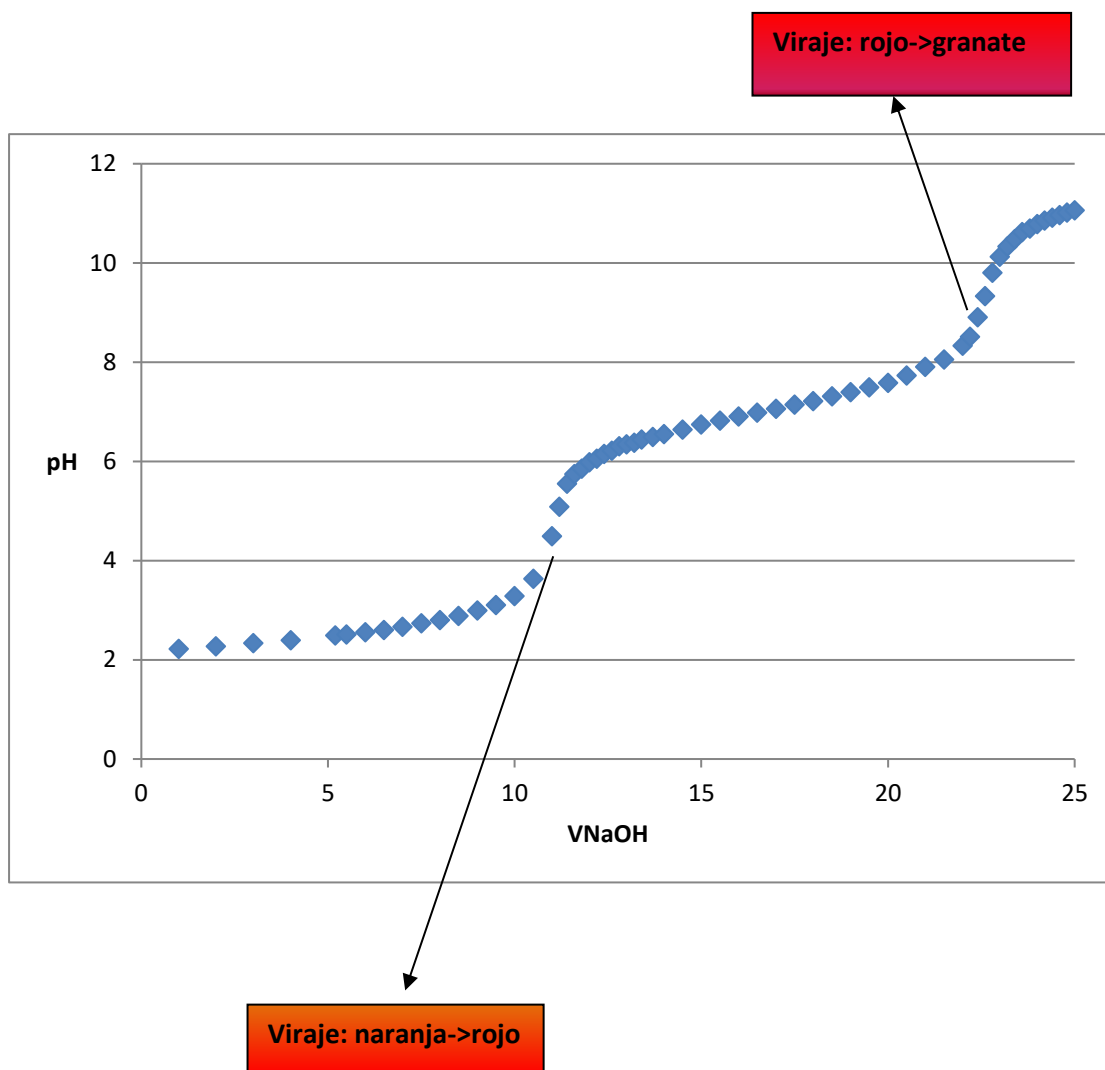
En la siguiente tabla recogemos los valores de pH obtenidos en función del volumen de NaOH añadido a la disolución que queremos valorar:

VNaOH(mL)	pH	VNaOH(mL)	pH
1	2,22	14,5	6,64
2	2,27	15	6,74
3	2,33	15,5	6,82
4	2,39	16	6,9
5,2	2,49	16,5	6,98
5,5	2,51	17	7,06
6	2,55	17,5	7,14
6,5	2,6	18	7,21
7	2,66	18,5	7,31
7,5	2,73	19	7,39
8	2,8	19,5	7,49
8,5	2,88	20	7,58
9	2,99	20,5	7,73
9,5	3,1	21	7,9
10	3,28	21,5	8,05
10,5	3,63	22	8,33
11	4,49	22,2	8,51
11,2	5,08	22,4	8,9
11,4	5,55	22,6	9,33
11,6	5,74	22,8	9,8
11,8	5,85	23	10,12
12	5,98	23,2	10,33
12,2	6,05	23,4	10,48
12,4	6,15	23,6	10,62
12,6	6,21	23,8	10,69
12,8	6,3	24	10,78
13	6,34	24,2	10,85
13,2	6,37	24,4	10,91
13,4	6,44	24,6	10,96
13,7	6,49	24,8	11,01
14	6,55	25	11,06

Viraje: naranja->rojo

Viraje: rojo->granate

Representación de la curva de valoración:



B) DISOLUCIONES TAMPÓN

1) PREPARACIÓN DE UNA DISOLUCIÓN TAMPÓN DE pH=7

MÉTODO A: Utilizando la curva obtenida.

Observando la gráfica que hemos construido a partir de la valoración, vemos que a pH=6,98, el volumen de NaOH añadido es 16.5mL.

10mL H_3PO_4 0.1M+
16.5mL NaOH



Tampón 1. pH=6.71

MÉTODO B:

Utilizando una sal de ácido
 $OH^- + H_4PO_4^- \rightarrow HPO_4^{2-} + H_2O$

Necesitaremos la mitad de moles de NaOH de los añadidos de la sal, para neutralizar así la mitad de los moles de sal de ácido, y obtener un tampón con pH neutro.

0.71g H_2PO_4^- +
20mL H_2O destilada +
25.76mL NaOH

→



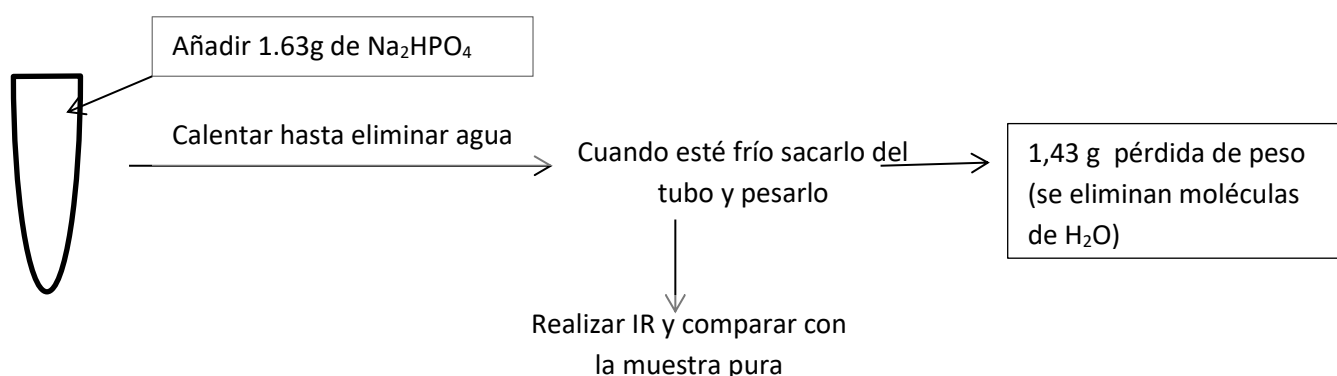
Tampón 2. pH=6.81

2) COMPROBACIÓN DEL PODER TAMPONANTE

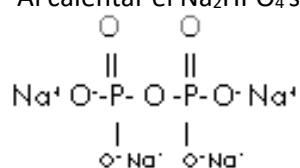
	↶ → ↷	+ 1mL HCl 0.1M pH=2.38 pH agua destilada= 6.11 + 1mL NaOH 0.1M pH=11.5
	↶ → ↷	+ 1mL HCl 0.1M pH=6.51 pH Tampón1= 6.71 + 1mL NaOH 0.1M pH=6.93
	↶ → ↷	+ 1mL HCl 0.1M pH=6.77 pH Tampón2=6.81 + 1mL NaOH 0.1M pH=7.00

Como podemos observar, el pH de las disoluciones tampón no varía demasiado en las adiciones de HCl y NaOH, lo que demuestra que el tampón es efectivo

C) PREPARACIÓN DEL PIROFOSFATO TETRASÓDICO



Al calentar el Na_2HPO_4 se forma el dímero pirofosfato:



Al calentar la mezcla de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ se forma el tripolifosfato:

