

MANUAL DE QUÍMICA DE LAS DISOLUCIONES

2ª Edición

Vicente Berenguer Navarro
José M^a Santiago Pérez

Título: Manual de Química de las Disoluciones 2ª ed.

Autores: Vicente Berenguer Navarro
José Mª Santiago Pérez

I.S.B.N.: 84-8454-273-4
Depósito legal: A-844-2003

Edita: Editorial Club Universitario
Web: www.editorial-club-universitario.es

Printed in Spain
Imprime: Imprenta Gamma Telf.: 965 67 19 87
C/ Cottolengo, 25 - San Vicente (Alicante)
E-mail: gamma@lgamma.com
web: www.lgamma.com

Reservados todos los derechos. De conformidad a lo dispuesto en el artículo 534 bis del Código Penal vigente, podrán ser castigados con penas de multa y privación de libertad quienes reprodujeren o plagieren, en todo o en parte, una obra literaria, artística o científica fijada en cualquier tipo de soporte sin la perceptiva autorización.

PRESENTACIÓN DE UNA NUEVA EDICIÓN REVISADA

El Manual que nos decidimos a volver a editar no son más que unos apuntes, como ya dijimos, que esperamos pueden **ayudar** a alcanzar los objetivos de la asignatura implantada en los planes de estudio de la Universidad de Alicante en la licenciatura de Químicas. Los volvemos a editar porque creemos que en su primera edición han ayudado efectivamente a muchos alumnos a vencer las dificultades que parecen inherentes a esta asignatura. Hemos revisado, en cuanto hemos sabido, deficiencias observadas en la anterior edición, hemos explicado con cierto detalle pasos que dejábamos antes al trabajo personal del alumno, para reducir la extensión del texto, y hemos procurado presentar una versión tipográficamente más grata. Pero en el fondo se trata del mismo material y la propuesta de las mismas metodologías.

Queremos hacer constar que editar unos apuntes por parte de profesores no es fácil. Aparte de llevar muchas horas de trabajo, al final los autores siempre se quedan con la insatisfacción de que sale a luz un trabajo inacabado, con muchas lagunas y hasta errores inevitables. Si lo hacemos, pues, es porque deseamos facilitar en lo posible el acercamiento a una asignatura, que sabemos resulta difícil a muchos alumnos, pero que además los alumnos que se matriculan por primera vez ya ven de entrada con miedo.

Hemos reflexionado sobre la parte de responsabilidad que los profesores tenemos en crear esa “leyenda”, y hemos constatado algunas circunstancias, entre otras, que pueden agravar el problema: la falta de textos que se ajusten al contenido que se suele seguir, cierta desconexión entre el modo como se han estudiado los equilibrios en los Institutos de Bachillerato y como se enseñan en la Universidad, y las distintas metodologías que seguimos los profesores de diferentes grupos aun de un mismo Departamento (y que tienen que cambiar a veces los alumnos por una causa o por otra).

En la confección de los apuntes hemos intentado tener en cuenta esos factores. Creemos que en estos apuntes se intenta insistir ante todo en los asuntos **fundamentales** (y mínimos), dejando para cursos superiores cuestiones más complicadas. Optamos por simplificar al máximo en lo posible, sin faltar a la exactitud, aunque en determinados casos se nos tachará de simplistas.

El enfoque de los apuntes es básicamente práctico, contemplando los “problemas” (decimos problemas y no puramente cálculos numéricos) que se

pretende saber resolver en este curso. Pero no elimina, sino que presupone, la comprensión de los conceptos y principios en que se basan los tratamientos explicados en los apuntes. El estudio y profundización de los fundamentos creemos es más fácil encontrar en otros textos, y desde luego es una labor a hacer que dependerá del interés de cada alumno.

La metodología que proponemos de un acercamiento progresivo a la resolución de problemas, primero mediante una aproximación razonable, debería tender a fomentar ante todo la percepción del equilibrio principal en cualquier sistema químico. Y en ningún modo debe inducir a dejar en entredicho el rigor y precisión cuando lo requiere un problema. Con el mismo objetivo de fomentar el sentido químico optamos muchas veces por una resolución de ecuaciones polinómicas por aproximaciones sucesivas. Se nos podrá decir, no sin razón, que esos cálculos se hacen hoy día inmediatamente con una simple calculadora de bolsillo. A parte de lo sencillo que con la práctica puede ser un cálculo por tanteo, creemos que contribuye a estimular la comprensión del sentido de una reacción.

En fin, esperamos que se miren los apuntes como una ayuda, a quien le pueda ayudar. En el fondo, son un ensayo tan sólo. Esperamos y agradeceremos todas las observaciones, reparos y correcciones que se encuentren en ellos (por parte de alumnos y profesores colegas). La asignatura, estamos convencidos es **fácil**, pero hay que trabajarla, hay que hacer muchos problemas y sólo así se adquirirá confianza en uno mismo y se llegará al mismo convencimiento que nosotros de que la asignatura no ofrece especial dificultad. Está claro, que ningunos apuntes pueden suplir el estudio personal, ni probablemente la asistencia a clase o el contacto con profesores.

Alicante, setiembre 2003

Vicente Berenguer y José M^a Santiago

Tema 0 OBJETO Y JUSTIFICACION DEL CURSO

El título del curso es algo desmesurado, porque dice algo más de lo que en realidad ofrece. El objeto de este curso, parece decir, es el estudio de los procesos (reacciones) químicos que tienen lugar en las disoluciones. Dos son los aspectos fundamentales de cualquier reacción química: la tendencia con que tiende a producirse (aspecto termodinámico) y la velocidad con que transcurre la reacción (aspecto cinético). El primer aspecto nos permite prever el grado o rendimiento **teórico** (máximo) de una transformación, el segundo la rapidez (facilidad) y en ese sentido la viabilidad práctica de la transformación. En este curso nos fijaremos casi exclusivamente en el primer aspecto. La termodinámica de una reacción viene definida por la variación de la energía libre, o su equivalente la constante de equilibrio. Según eso, un título más adecuado del curso sería **Equilibrios en disolución**.

¿Por qué “en disolución”? Una disolución es un medio homogéneo (una sola fase) de solutos dispersos a nivel iónico o molecular en el disolvente. El único disolvente de que nosotros nos ocuparemos es el **agua**. Desde luego, no se puede negar que el agua es el disolvente por antonomasia, pero no el único. Aunque no se diga en el título, lo estamos sobreentendiendo: vamos a estudiar los **equilibrios de disoluciones acuosas**. Y es más, nos centramos casi exclusivamente en equilibrios de electrolitos (iónicos).

Estudiamos los equilibrios en medio acuoso, por la importancia que tienen las disoluciones acuosas, pero también porque han sido muy estudiadas, y son fáciles de sistematizar (ciencia).

El **agua** es el medio en que tienen lugar las reacciones bioquímicas, que regulan todos los procesos de los seres vivos (vegetales y animales); el constituyente básico de la hidrosfera, que regula y condiciona casi todos los medios ambientales, su evolución y deterioro; es el medio en que tiene lugar la mayoría de los procesos químicos industriales; y es el medio en que solemos realizar todos los ensayos analíticos. El hecho que este curso está a cargo de un Departamento de Química Analítica justifica que una perspectiva lógica sea la del análisis: de hecho muchos de los ejemplos que pongamos tendrán interés analítico, y las prácticas de la asignatura tratará de la aplicación de estos equilibrios a la identificación de iones en disolución.

CONTENIDO DEL CURSO. PROGRAMA.

El contenido del curso se puede desdoblar en el programa que se desarrolla en clases (“teórico”) y el programa de prácticas.

Programa teórico

Fundamentalmente consta de un tema introductorio sobre la naturaleza de las disoluciones y del equilibrio químico, y dos partes: equilibrios en fase homogénea (o sea en una única fase) y equilibrios en fase heterogénea (normalmente en dos fases).

- Equilibrios en fase homogénea
 1. Equilibrios ácido-base
 2. Equilibrios de asociación-disociación (formación de complejos)
 3. Equilibrios redox

- Equilibrios en fase heterogénea
 1. Equilibrios de precipitación y solubilización
 2. Equilibrios de extracción líquido-líquido
 3. Equilibrios de intercambio iónico

Prácticas

- Aplicación de los equilibrios químicos a la separación cuantitativa de iones en disolución
- Ensayos de identificación de grupos selectos de iones afines.

OBJETIVOS DEL CURSO

a) a nivel de conocimientos:

Comprensión de la naturaleza del equilibrio químico en sistemas de complejidad creciente, en los que se deben verificar **todas** las constantes de equilibrio de las reacciones que intervienen.

Identificación de la reacción **principal** de un sistema químico en equilibrio.

Parámetros fundamentales que condicionan, en general, una reacción química: fuerza iónica, pH , variable principal, especies interferentes.

Sistemática para hallar la **composición de un sistema** en equilibrio: principios que se deben cumplir (estequiometría, ajuste de masas y de cargas); sistemática para **preparar** una disolución de unas características determinadas (tampones).

b) a nivel de habilidades

Desarrollar **sentido** químico (en base a la comprensión de las K de equilibrio) de previsión del punto de “equilibrio”.

Capacidad práctica para resolver **problemas** de equilibrio (problemas) con medios simples (una calculadora de bolsillo o una hoja de cálculo), sin necesidad de recurrir a un programa de ordenador; previa identificación de la reacción principal y haciendo aproximaciones adecuadas.

EL AGUA COMO REACTIVO

El agua merece ya de entrada una atención particular, puesto que va a ser el disolvente que siempre va a estar presente, y desde luego es el componente mayoritario de todos los sistemas que vamos a estudiar. Dos aspectos generales interesa subrayar en una introducción: su calidad (que supondremos naturalmente siempre en tratamientos teóricos, pero que hay que cuidar exquisitamente en los trabajos prácticos), y su significado químico fundamental.

1. Calidad del agua

Nos referimos naturalmente al agua que se usa en el laboratorio. El agua de que hablamos en problemas de equilibrio es un agua, que podríamos llamar “agua pura”. A diferencia de ella, las aguas naturales o el agua potable (potabilizada) son aguas que contienen sales (más cloro), en cantidad variable según su origen. El agua utilizada en los laboratorios es un agua purificada, en mayor o menor grado según los requerimientos que se exijan. Los dos procedimientos generales de purificación de agua son la destilación y el intercambio iónico (mediante resinas). Los sistemas comercializados de purificación de agua para laboratorios son más complejos. Para que el rendimiento del proceso básico (destilación o intercambio iónico) sea más

eficiente, suele haber un paso previo de eliminación de gran parte de las sales. Se hace mediante un proceso de descalcificación (resinas de intercambio de menor calidad) y/o ósmosis inversa. En el agua que sale de una columna de ósmosis inversa normalmente se ha eliminado entre el 90 y el 99% de su contenido salino. Para ciertos usos de laboratorio, ese agua puede ser suficientemente pura. Pero para la mayoría de los trabajos de un laboratorio de análisis hay que purificarla al menos con un tratamiento ulterior, o de destilación o más frecuentemente utilizando resinas de intercambio iónico de calidad, que eliminan prácticamente todas las sales que aún puedan quedar en el agua. Para ciertos análisis (análisis de ultratrazas, análisis de residuos, análisis microbiológico, y otros) la purificación del agua exige todavía algún tratamiento posterior (paso por lechos con adsorbentes de volátiles y de residuos orgánicos, o con “tamices moleculares”, o mediante esterilización).

Es, pues, normal que se distingan distintas calidades de agua-para-laboratorio. Los parámetros que se suelen utilizar la caracterizar la calidad del agua son: resistencia eléctrica (conductividad eléctrica), contenido residual de materia orgánica, (y *pH*).

Las normas americanas ASTM distinguen cuatro tipos de agua para laboratorio: calidad reactivo (clase I), para análisis (II), y de uso general (clases III y IV). Sus características son las siguientes:

Grado o calidad	I Reactivo	II Para análisis	III Uso general	IV Uso general
Resistividad MΩ.cm	16.6	1.0	1.0	0.2
Conductividad específica μmhos/cm	0.06	1.0	1.0	50
Reducción del <i>KMnO₄</i> (min)	60	60	10	10
<i>pH</i>	-	-	6.2-7.5	5.0-8.0

Los sistemas comerciales de agua ultrapura son sistemas mixtos, en los que se acoplan las distintas técnicas mencionadas. Por ejemplo, los equipos de purificación Milli-Q[®], de Millipore constan de la siguiente secuencia de técnicas de purificación: Ósmosis inversa + columna de carbón activo + columna de intercambio + columna organex (C18, para eliminar materia orgánica) + membrana de ultrafiltración. Los contenidos de trazas de un agua así preparada están, en su mayor parte, por debajo de los límites de detección de espectrometría por Absorción Atómica.

Como comentario práctico, es preciso cuidar el agua del laboratorio como un bien precioso, cuya pureza desde luego limita la precisión que se pueda aspirar a tener en trabajos de importancia.

2. *El agua como especie activa*

Otro aspecto del agua, que conviene tener presente ya desde un principio, es que al decir que es el disolvente o medio donde tienen lugar todas las reacciones que vamos a estudiar, no se debe entender que es, por así decir, “un espectador” de lo que ocurre en su seno. El agua es una especie activa, en general en todas las reacciones que tienen lugar en disolución. Ya la disolución de un soluto es un proceso que tiene lugar por la interacción de los dipolos del agua, y los iones o especies polares, que al pasar a la disolución se convierten en nuevas especies, especies solvatadas. Habríamos de referirnos p.e. a $Na(H_2O)_x^+$, $NO_3(H_2O)_y^-$, $H(H_2O)^+$ H_3O^+ , indicando que en la verdadera entidad de los solutos figura, en general, una esfera de coordinación de moléculas de agua (cuando a lo largo de este curso, escribamos p.e. Na_{ac}^+ , o simplemente Na^+ ó H^+ , damos por supuesto que se entiende que se hace sólo por comodidad). El agua tienen propiedades ácido-base peculiares, como comentaremos en el tema de ácidos y bases. Los fenómenos hidrolíticos no son más que fenómenos conocidos de reacciones de iones, ácidos o bases, con el agua. El agua tiene propiedades redox, como veremos también en el tema correspondiente.

La participación del agua en la resolución de ciertos problemas de equilibrio es clave para explicar aparentes absurdos o contradicciones con hechos experimentales. Pongamos dos ejemplos:

- El **pH** de una disolución de **HCl** (10^{-8} M), calculada considerando tan sólo el aporte de protones del **HCl**, conduciría al absurdo que el **pH** es 8, imposible dado que la disolución de un ácido, por diluido que sea, no puede tener reacción alcalina, o **pH** > 7. Si se tiene en cuenta, como veremos, el aporte de protones (y de **OH**) del agua resulta un **pH** próximo, pero algo inferior, a 7.
- La solubilidad del **Fe(OH)₃** en agua, que utilizando simplemente el equilibrio del producto de solubilidad resultaría ser (1.4×10^{-10}), es inferior a la solubilidad experimental: como veremos un cálculo más riguroso debe tener en cuenta no sólo el aporte de **OH** por la disociación del agua, sino a especies hidroxiladas de **Fe³⁺**, determinadas por reacción hidrolítica de este catión con agua. Si se

tiene presente además este otro equilibrio, la solubilidad calculada es 7.9×10^{-10} , que se ajusta más a la real.

BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA

- M. Aguilar Sanjuán: “Introducción a los equilibrios iónicos” Reverté. Barcelona. 1998 (2^a. Ed.)
- S. Brewer: “Solving problems in Analytical Chemistry”. Wiley. 1980
- F. Burriel, F. Lucena, S. Arribas, J. Hernández: Química Analítica Cualitativa. Paraninfo. Madrid. 1994 (15^a Ed.)
- H. Freiser: Concepts and calculations in analytical Chemistry. A spreadsheet approach. CRC. Boca Ratón. 1992.
- L. F. Hamilton, S. G. Simpson y D.W. Ellis: Cálculos de Química Analítica. Mc Graw Hill. Mexico.1988.
- V. Hernandis, S. Maestre, J. Mora i J.L. Todolí: Equilibris iònics en dissolució (I). Col·lecció Joan Fuster. Universitat d’Alacant. 2002
- J.A. López Cancio: Problemas de Química. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. 1995.
- J. Todoli Torró i V. Hernandis Martínez: “Química de les dissolucions” Traducción al valenciano de H. Fresiser- Q. Fernando: Ionic equilibria in Analytical Chemistry (agotado) Universitat d’Alacant. Secretariat de Promoció del Valenciá.1997.
- P. Yáñez Sedeño Orive, J.M. Pingarrón Carrazón y F.J. de Villena Rueda: Problemas resueltos de Química Analítica. Síntesis. Madrid.2003

Tema 1 **DISOLUCIONES IONICAS. EQUILIBRIO QUÍMICO**

OBJETIVOS:

- Conceptos básicos: disolución, electrolitos, actividad, molaridad, molaridad total y específica (o individual), constante de equilibrio termodinámica y en función de concentraciones, efecto de ion común, fuerza iónica.
- Relaciones de interés: ecuación de Debye-Hückel
- Cálculos importantes: coeficientes de actividad, constantes de equilibrio en función de concentraciones a partir de las termodinámicas, constantes de equilibrio por combinación de otras.

DISOLUCIONES

Una disolución es una dispersión a nivel iónico o molecular de una o varias especies en el seno de un medio mayoritario (líquido, al menos desde el punto de vista de este curso), constituyendo todo un sistema **ópticamente vacío** (es decir transparente). Una disolución verdadera es, pues, un sistema homogéneo: todas sus propiedades físicas y químicas deben ser las mismas en cualquier punto seleccionado.

DISOLUCIONES ACUOSAS

El agua, ya dijimos, es el disolvente por antonomasia, y al que exclusivamente nos referiremos en este curso. Es un disolvente típicamente solvatante y disociante, propiedades ambas que radican en su naturaleza química. Es una molécula polar; con momento dipolar notable (1.9), y una constante dieléctrica también alta (78.5). No es, pues, de extrañar que las sustancias que preferentemente se disuelven en agua son compuestos iónicos (como sales), o compuestos polares. La solubilización tiene lugar por un proceso de solvatación (que vence la energía reticular) y la dispersión en el seno del disolvente. La solubilización de compuestos covalentes, como el ácido acético, tiene lugar asimismo gracias a un proceso de solvatación y disociación iónica (creación/separación de cargas).

Las disoluciones acuosas se pueden clasificar en dos grandes clases: disoluciones que conducen la corriente eléctrica (como los casos que acabamos de mencionar) y disoluciones que no la conducen, cuando se introducen dos terminales conectados a una fuente eléctrica. Un ejemplo de este último tipo es una disolución de sustancias apolares no disociables como el azúcar. Las sustancias que originan disoluciones acuosas conductoras se les llama **electrolitos**. Así pues, un electrolito es una sustancia que en disolución acuosa origina iones (que son los conductores de cargas eléctricas en el seno de la disolución). Los compuestos iónicos (como el *NaCl*) o sustancias covalentes ionizables son, pues, electrolitos.

ELECTROLITOS FUERTES Y DÉBILES

Los electrolitos, a su vez, pueden ser fuertes o débiles, de acuerdo a las características de sus disoluciones. En efecto, en disoluciones no muy diluidas (0.1- 0.01M), la conductividad de los electrolitos fuertes es mucho mayor que la de los electrolitos débiles. La justificación de este distinto comportamiento es que los electrolitos débiles (como p.e. ácidos orgánicos, como el acético) están disociados sólo parcialmente en agua, mientras que los electrolitos fuertes (como el *HCl* u otros ácidos inorgánicos conocidos o sales de metales alcalinos) están completamente disociados. En el caso de electrolitos débiles se puede hablar de un grado de disociación o de una fracción disociada. Así, en una disolución de ácido acético (*CH₃COOH*, que por simplicidad representaremos como *HAc*), **sólo parte del ácido** se encuentra ionizado, de acuerdo a la reacción



que se caracteriza porque existe y se puede calcular una fracción disociada, definida como

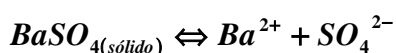
$$\alpha = \frac{[Ac^-]}{[HAc]_{inicial}} = \frac{[Ac^-]}{[HAc] + [Ac^-]} = \frac{[H_3O^+]}{[HAc]_{inicial}}$$

La fracción disociada de un electrolito débil depende de la concentración total del electrolito y de lo desplazada que esté la reacción hacia la derecha (que es característico del propio electrolito).

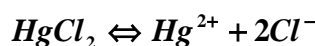
Notas aclaratorias:

Electrolito fuerte no es sinónimo de compuesto iónico. Un electrolito fuerte puede ser o una compuesto iónico como una sal (*NaCl*), o un compuesto covalente muy polar (como *HCl*).

Fuerte o débil no es correlativo con muy o poco soluble: el *BaSO₄* es un electrolito fuerte muy poco soluble. Es fuerte, porque en agua está totalmente disociado, o dicho de otra manera no existen prácticamente moléculas de *BaSO₄* en agua (o como se indicaría con más precisión *BaSO₄ ac*).



El compuesto *HgCl₂*, en cambio, es muy soluble, y sin embargo está muy poco disociado



COMPOSICIÓN DE UNA DISOLUCIÓN

Describimos o caracterizamos una disolución determinando la concentración de todas las especies que existen en su seno. Saber calcularlas es un objetivo importante de este curso.

La concentración de un soluto se puede expresar de diferentes formas:

1. Molaridad

Moles de soluto por litro de disolución. Es la forma más habitual, y responde a la unidad de cantidad de materia adoptada en el sistema internacional de medidas.

Un mol (de moléculas, átomos, iones, pares iónicos (en sales), electrones, ...) es la cantidad de sustancia que contiene el número de Avogadro (6.023×10^{23}) de esa determinadas entidades químicas (moléculas, átomos iones, pares iónicos (en sales), electrones, ...). Se le ha llamado la “docena química”. Un mol de moléculas de *H₂O* es la cantidad de agua que contiene 6.023×10^{23} moléculas de agua; un mol de cloro molecular es la cantidad de cloro que contiene 6.023×10^{23} moléculas de cloro, lo mismo que un mol de cloro atómico es la cantidad de cloro que contiene 6.023×10^{23} átomos de cloro, ...

Prácticamente, un mol de moléculas es un número de gramos igual a su masa molecular; y un mol de átomos es un número de gramos igual a su masa atómica. Y por extensión, a cualquier especie química: así un mol de un compuesto de una fórmula dada es un número de gramos igual a la suma de masas atómicas de los átomos que figuran en su fórmula (peso fórmula, o simplemente peso o masa molecular). Un mol de $FeSO_4$ son $55.8 + 32 + (4 \times 16) = 151.8$ g, y un mol del hidrato $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ son $151.8 + (7 \times 18) = 277.8$ g. Tanto en 151.8 del sulfato anhidro como en 277.8 g del hidrato hay un mol de hierro, un mol de azufre, un mol de SO_4^{2-} , etc. Se puede preparar en principio una disolución 1 M de hierro(II) a partir de uno u otro compuesto tomando las cantidades indicadas, respectivamente, y finalmente aforando a 1 litro.

Un mol de $NaCl$ son $22.99 + 35.46 = 58.45$ g, y un mol del decahidrato $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ son $(2 \times 22.99) + 12 + (13 \times 16) + (20 \times 1) = 286.16$ g. Tanto en 58.45 g de cloruro sódico como en 286.16 g de carbonato decahidratado de sodio hay un mol de sodio, y los moles correspondientes de las restantes especies. Se puede preparar, pues, una disolución 1 M de sodio a partir de uno u otro compuesto tomando las cantidades indicadas, respectivamente, y disolviendo en un litro de agua.

2. Molaridad total (o analítica) y molaridad individual (o específica)

Acabamos de ver que los electrolitos débiles se disocian parcialmente en agua: al disolver ácido acético en agua parte del mismo se encontrará en forma de acetato y parte en forma de acético sin disociar. La proporción de una u otra forma dependerá de las condiciones del medio (pH). Ahora bien, puede interesar conocer no sólo el contenido total de acético, sino la concentración de las dos especies individuales. De ahí la distinción:

molaridad individual = moles por litro de una especie determinada

molaridad total = suma de las concentraciones de todas las especies con un mismo origen, que se representa como c_i , siendo i cualquiera de las especies en que pueda presentarse el soluto.

Si disolvemos 0.1 moles de ácido acético en un litro de agua, parte de estos moles se disociarán formando anión acetato, en mayor o menor grado, permaneciendo el resto como ácido acético, pero siempre se cumplirá que la suma de las concentraciones de ácido acético y de anión acetato se mantendrá igual a 0.1 M.

Tanto la concentración de ácido acético [**HAc**] como la de anión acetato [**Ac⁻**] se denominan molaridad individual o específica.

Se cumple siempre que:

$$[\text{HAc}] + [\text{Ac}^-] = c_{\text{HAc}} = c_{\text{Ac}^-} = \text{concentración "inicial"}$$

Nota:

En la bibliografía americana es frecuente denominar a la **molaridad total** como **concentración formal o formalidad**, representada por **F**. Significa el número de **pesos-fórmula** como se preparó o que contiene en total por litro de disolución. Se aplica especialmente hablando de electrolitos. Cuando se dice que una disolución de ácido acético es 1 F se quiere subrayar que se preparó disolviendo 1 mol (60.05 gramos, como indica su fórmula) hasta tener un litro de disolución, *independientemente de cómo esté realmente ese peso-fórmula de acético*, o dicho de otra manera sin prejuizar que en la disolución exista el acético, como tal o en qué medida está dissociado. Aplicado el concepto de formalidad a una disolución de un electrolito fuerte, por ejemplo de *NaCl*, se quiere indicar que no existen entidades de *NaCl* en la disolución.

Hecha esta aclaración, en este curso por simplicidad no se usará el término formalidad.

4. Otras expresiones de concentración

4.1. Molalidad

Moles de soluto por kilogramo de disolvente. Es la forma más precisa e inambigua de expresar la concentración. Se utiliza en termodinámica y en cálculos de constantes fundamentales. A diferencia de la molaridad, no varía con la temperatura.

4.2. *Fracciones molares (o porcentajes molares)*

Relación de moles de una especie determinada respecto al total de moles de soluto disuelto. Lo utilizaremos en cálculos de distribución de especies de una misma familia.

4.3. *Porcentaje (%) (en peso o en volumen)*

Masa o volumen por 100 g ó 100 volúmenes totales, según se indique. Es importante especificarlo: como p/p, p/v, ó v/v.

4.4. *Normalidad*

Número de moles **activos** (efectivos o equivalentes) por litro de disolución **en una reacción determinada**, donde por activos se entiende, en general, los moles de H^+ liberados o consumidos, directa o indirectamente, en **esa** reacción. Así, un mol de H_2SO_4 en el caso de una neutralización total del ácido (hasta SO_4^{2-}) con una base pone en juego 2 H^+ , y contiene por tanto 2 **moles activos** (o dos equivalentes). En el caso que la neutralización fuese parcial (hasta HSO_4^-), un mol de H_2SO_4 pone en juego sólo un mol activo, y por tanto un mol contiene o es igual a un equivalente. En las reacciones de oxidación-reducción, donde un mol de H^+ reacciona con un mol de electrones de acuerdo a $H^+ + 1 e^- \rightleftharpoons H$, los moles activos son los electrones, y por tanto se puede decir que corresponden también, indirectamente, a moles de H^+ .

En un curso como éste, es innecesario el uso de equivalentes, y en consecuencia, en general, no se utilizará.

4.5. *Funciones p*

Es conocida la notación de **pH** ($= - \log [H^+]$) para expresar la concentración de protones. Pero se puede generalizar a otras especies. Este tipo de expresión es útil cuando el margen de variación de concentración se extiende en varios órdenes de potencias de diez.

LEY DEL EQUILIBRIO QUÍMICO

Las reacciones en disolución cumplen dos principios fundamentales de toda reacción química: la ley de la estequiometría (que también se podría llamar de la equivalencia química) y la ley de equilibrio.

Desde luego saber ajustar una reacción es un **paso previo** imprescindible de cualquier tratamiento cuantitativo de una reacción química, y en este curso se da por sabido, aunque se recordarán métodos conocidos.

La ley del equilibrio es la herramienta fundamental para poder hacer cálculos y previsiones sobre la **composición** de un sistema químico en general, y de una disolución, en particular.

La ley de equilibrio nos dice que puestas en contacto unas especies químicas que tienen afinidad química (o que tienden a reaccionar de forma reversible) reaccionan hasta alcanzar una situación o punto en que la composición del sistema no cambia aparentemente más, a partir de cuyo momento **siempre que se trabaje a una temperatura dada y en condiciones muy diluidas** la relación de concentraciones de los productos y reactivos elevados a los exponentes de sus coeficientes en la ecuación química ajustada es una constante, que se llama la constante de equilibrio.

La ley de constante de equilibrio se deduce rigurosamente en termodinámica a partir de la ecuación de Gibbs, y de acuerdo a la cual, para una reacción de tipo general



se cumple

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_P^p a_Q^q \dots}{a_A^a a_B^b \dots}$$

donde ΔG y ΔG^0 son la variación de energía libre y de energía libre estándar de la reacción, y a la actividad de las especies que intervienen.

En el equilibrio, por definición, $\Delta G = 0$, y dado que ΔG^0 es una constante, también lo debe ser la relación de **actividades** del término logarítmico, y que es la expresión general de la verdadera constante de equilibrio.

Actividad es la concentración **efectiva** (y relativa, respecto a un estado de referencia) de una especie química en un medio dado. **Efectiva** quiere decir “concentración corregida” para que se le pueda suponer un comportamiento ideal ($a = \gamma \times c$), siendo γ el factor de corrección, que indica de forma inversa la desviación del comportamiento ideal. El coeficiente de actividad varía al variar la concentración total de la disolución. A diluciones muy grandes la concentración coincide con la actividad, ya que $\gamma \rightarrow 1$.

La ley de equilibrio se puede interpretar **intuitivamente** desde un punto de vista cinético. Si se acepta que el proceso es reversible, puestos en contacto los reactivos, se comprende que a medida que van reaccionando y formándose cada vez más productos, las velocidades de la reacción directa e inversa irán disminuyendo y aumentando, respectivamente, hasta alcanzar un régimen estacionario (velocidades constantes). Si se aceptan como ecuaciones de velocidad de ambos procesos, a una temperatura dada, las ecuaciones siguientes (suponiendo que trabajamos con disoluciones muy diluidas)

$$v_d = k_d [A]^a [B]^b \dots \quad \text{y} \quad v_i = k_i [P]^p [Q]^q \dots$$

Después de un tiempo suficientemente largo v_d y v_i son iguales y constantes. Al igualar ambas igualdades, si se despeja el cociente de concentraciones, se observa que es una constante (la relación de las constantes de proporcionalidad de las velocidades del proceso directo e inverso).

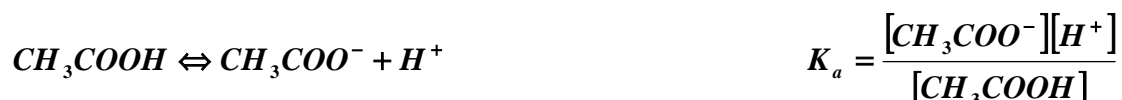
TIPOS DE EQUILIBRIO

Los equilibrios pueden ser muy diversos. Un modo de sistematizar a aquéllos en los que intervienen líquidos es agrupándolos en equilibrios en una fase (líquida) o en dos fases (líquida-líquida y líquida-sólida). Los que estudiaremos en este curso son:

1. en una fase

protólisis-protonación (disociación-asociación de protones, equilibrios ácido-base). Como ejemplos conocidos se pueden citar:

- disociación ácida:



- disociación básica :



disociación – asociación, en general:



El subíndice “ac” indica que se trata de AgCl molecular, en disolución, distinguiéndolo así del sólido AgCl(s) poco soluble.

Otro ejemplo, de tres especies iónicas puede ser



oxidación – reducción:



2. en dos fases (sistemas heterogéneos)

solubilidad-precipitación

-una sola especie en disolución



-disociación de un sólido poco soluble



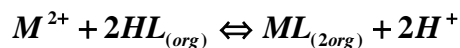
extracción líquido-líquido

-una sola especie extraída

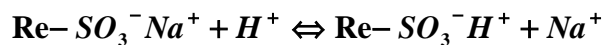


$$K_{rep} = \frac{[I_2]_{(org)}}{[I_2]_{(ac)}}$$

-extracción de una asociación



$$K_{extr} = \frac{[ML_2]_{(org)} [H^+]^2}{[M^{2+}] [HL]_{(org)}^2}$$

intercambio iónico

$$K_{int} = \frac{[H^+]_{(res)} [Na^+]}{[Na^+]_{(res)} [H^+]}$$

INFORMACIÓN QUE DA LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Da idea de la tendencia que tiene una reacción a desplazarse en el sentido indicado. El grado de desplazamiento se puede medir por el grado de transformación o **fracción transformada** (α). En el caso de una disociación, será el grado de disociación.

El grado real de transformación o de disociación depende de la constante de equilibrio, de la estequiometría y de la concentración inicial.

Se puede hacer ver fácilmente p.e. que

-el grado de disociación de un compuesto de estequiometría 1:1 vale

$$\alpha = \left(\frac{K}{c} \right)^{1/2}$$

- y el grado de disociación de un compuesto de estequiometría 1:2

$$\alpha = \left(\frac{K}{4c^2} \right)^{1/3}$$

Por tanto, de dos compuestos, con la misma constante de disociación, se podrá decir que se disociará más el que se encuentre en menor concentración, sólo si ambos tienen la misma estequiometría.

Ejemplo

Dadas las constantes de disociación de $FeS_2O_3^+$ acu y $Co(SCN)_2$, ambas muy aproximadamente iguales ($10^{-3.0}$), calcular el grado de disociación de una disolución 0.1 M de una y otra en agua.

Aplicando las relaciones indicadas resulta:

$$\alpha_{FeS_2O_3^+} = \sqrt{\frac{10^{-3}}{0.1}} = 0.1 \quad \text{y en cambio} \quad \alpha_{[Co(SCN)_2]} = \sqrt[3]{\frac{10^{-3}}{4 \times 10^{-2}}} = 0.29$$

Una reacción se puede desplazar en un sentido u otro, aplicando el principio de Le Chatelier, añadiendo reactivo, o retirando productos que participan en el sentido deseado.

Reacciones con constantes de equilibrio pequeñas se pueden llevar a cabo prácticamente de forma íntegra, poniendo un exceso de uno de los reactivos implicados en el sentido directo de la reacción.

Ejemplo

Calcular la fracción de hierro que queda sin transformar si a una disolución de Fe^{3+} $10^{-2}M$ se añade $KSCN$ hasta que la concentración de SCN^- llega a $1M$. Considerar sólo por simplicidad que se forma un único compuesto, $FeSCN^{2+}$, y tener presente que la sal $KSCN$ es un electrolito fuerte.



Sustituyendo $[Fe^{3+}]$ en la expresión de la constante de equilibrio, y suponiendo que prácticamente todo el hierro se transforma, resulta

$$[Fe^{3+}] = \frac{[FeSCN^{2+}]}{[SCN^-]K} \gg \frac{10^{-2}}{300} = 3.3 \times 10^{-5}$$

Es decir, la fracción de Fe^{3+} que queda sin transformar es

$$\frac{3.3 \times 10^{-5}}{10^{-2}} 100 = 0.33\%$$

En un cálculo más preciso habríamos de partir de la ecuación

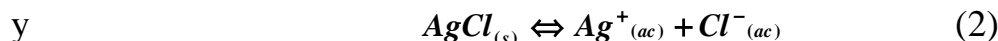
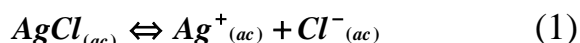
$$[Fe^{3+}] = \frac{0.01 - [Fe^{3+}]}{300}$$

El llamado efecto del ion común es un fenómeno general que se deduce de lo dicho en el párrafo anterior, y que desde luego no es exclusivo de los equilibrios de precipitación (donde se suele hacer especial mención). La presencia de productos de la reacción retrotrae el desplazamiento de la misma (y en el caso particular de disociación de un sólido, disminuye su solubilidad).

PROPIEDADES DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO

Son ante todo constantes perfectamente definidas, para una reacción tal como está escrita, un disolvente y temperatura dadas.

Las reacciones



son claramente distintas, y por tanto tienen constantes de equilibrio también distintas.

La (ley de la) constante de equilibrio es válida —una vez alcanzado el equilibrio— independientemente de cómo se considere que se alcanza. Por consiguiente, en orden a hacer cálculos, es posible imaginar cualquier punto de partida (compatible con las cantidades totales de reactivos). Interesa escoger aquél que facilite los cálculos.

Ejemplos

1. Supongamos que nos preguntan las concentraciones en el equilibrio de Ag^+ y CN^- en una disolución 0.01 M de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, dada la constante de disociación del $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$

El problema se puede resolver simplemente sustituyendo variables en la expresión de la constante de equilibrio

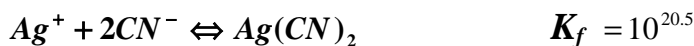


punto de partida 0.01
 punto de equilibrio 0.01-x x 2x

$$K = \frac{4x^3}{0.01-x} = 10^{-20.5} \qquad x = 1.9 \times 10^{-8}$$

2. Supongamos ahora que se nos pregunta cuáles serán las concentraciones de Ag^+ y CN^- al mezclar en un litro 0.01 moles de AgNO_3 y 0.02 moles de KCN .

El problema se podría resolver exactamente de la misma manera imaginando que inicialmente se forma 0.01 moles de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, y aplicando la misma constante de antes, pero obtendría la misma solución si hubiéramos planteado el problema utilizando la constante de formación, que es la inversa de la constante anteriormente dada, y razonando de forma análoga.



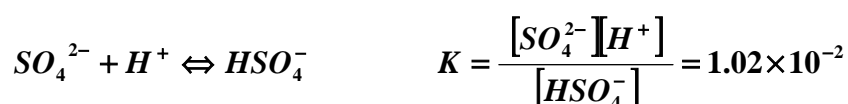
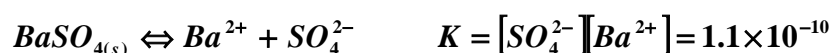
Punto de equilibrio x 2x 0.01-x

$$K_f = \frac{(0.01-x)}{4x^3} = 10^{20.5} \qquad x = 1.9 \times 10^{-8}$$

EQUILIBRIOS SIMULTANEOS CON ESPECIES COMUNES

Se debe mantener como un principio fundamental que en el caso de equilibrios simultáneos, si una misma especie participa en varios de ellos, se han de cumplir las constantes de todos los equilibrios con un único valor de concentración de dicha especie.

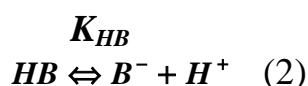
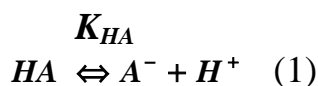
Se comprende lo dicho con un ejemplo sencillo. Supongamos una suspensión en agua de $BaSO_4$, que es un compuesto muy insoluble, al que añadimos una pequeña porción de ácido. Se deben cumplir los dos siguientes equilibrios:



La concentración de SO_4^{2-} , que podríamos suponer en un principio originada por disolución del sólido $BaSO_4$ en virtud del primer equilibrio, disminuiría por reacción del sulfato con los protones del ácido, de acuerdo al segundo equilibrio. Pero entonces dejaría de cumplirse la constante del primer equilibrio y para que siguiese cumpliéndose tendría que desplazarse este equilibrio hacia la derecha, y así hasta que se igualase la concentración de SO_4^{2-} .

La consecuencia inmediata de lo dicho es que los problemas de mezclas donde una misma especie interviene en varios equilibrios no se puede resolver tratando a estos equilibrios independientemente. En estos casos es preciso obtener una única ecuación combinación de los datos del problema y de todas las constantes de equilibrio que intervienen, y así obtener una solución única que satisfaga a todos los equilibrios.

Por no tener en cuenta esta advertencia se podría fallar es en el cálculo de $[H^+]$ (y pH) de una mezcla de dos ácidos débiles, que cumplen los equilibrios



Resolver el problema calculando primero $[H^+]_1$ como si sólo estuviera el primer ácido, luego $[H^+]_2$ como si solo estuviera el segundo, y después sumar

las dos concentraciones halladas independientemente es un craso error. Como fácilmente se comprende, la solución “suma” no satisface a ninguna de las dos constantes, cuando se deberían satisfacer a las dos simultáneamente. Trataremos este problema en el tema siguiente.

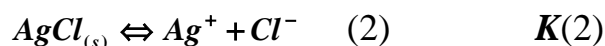
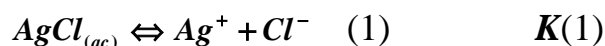
CÁLCULO DE CONSTANTES DE EQUILIBRIO

Las constantes de equilibrio mejor conocidas se determinan por métodos electroquímicos o espectrofotométricos. Y a partir de unas constantes se pueden calcular otras.

1) La constante de equilibrio de una reacción combinación lineal de otras se puede calcular combinando adecuadamente las constantes de las ecuaciones de partida. Si se suman las ecuaciones parciales, la constante de equilibrio es el producto de las constantes, y si se restan la constante de la nueva reacción es el cociente de las constantes de partida.

Ejemplos

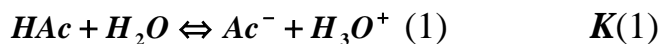
1. A partir de las constantes de disociación del $\text{AgCl}(ac)$ y del producto de solubilidad del $\text{AgCl}(s)$, que valen 9.1×10^{-4} y 1×10^{-10} , respectivamente, calcular la constante de equilibrio de la reacción $\text{AgCl}(s) = \text{AgCl}(ac)$ (o solubilidad molecular de AgCl).



La ecuación de la reacción pedida se obtiene simplemente restando la primera ecuación (1) de la segunda (2). Y la constante de equilibrio pedida es el cociente entre las respectivas constantes de equilibrio.

$$K(3) = [\text{AgCl}_{(ac)}] = \frac{K(2)}{K(1)} = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]}{[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]} \frac{[\text{AgCl}_{(ac)}]}{[\text{AgCl}_{(ac)}}$$

2. La constante de acidez (disociación ácida) del ácido acético es $10^{-4.75}$. Sabiendo que la constante de autoionización del agua es 10^{-14} , calcular la constante de las dos reacciones siguientes (de neutralización y de disociación básica).



Reacción de neutralización:



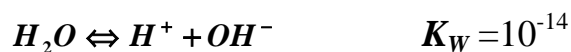
Reacción de disociación básica



2) La constante de equilibrio de una reacción en sentido inverso es asimismo la inversa de la constante de la reacción directa. Se puede comprobar comparando las constantes de equilibrio de neutralización y de disociación básica del ejemplo anterior.

Ejemplo

A partir de la constante de disociación del agua, que vale 10^{-14} , calcular el valor de su constante de formación.



$$K_f = \frac{1}{10^{-14}} = 10^{14}$$

FACTORES DE QUE DEPENDE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

1. Temperatura

La influencia de la temperatura obedece a las siguientes ecuaciones, en forma diferencial e integrada, que se demuestran en termodinámica

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

o en su forma integrada

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{0.434\Delta H^0}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

El significado de esta ecuación es que para una $T_2 > T_1$, si $\Delta H^0 > 0$ (es decir, si la reacción es endotérmica), $K_2 > K_1$, tal como predeciría el principio de Le Chatelier.

2. Disolvente

La influencia del disolvente se puede estimar cuantitativamente para el caso de procesos de disociación. Se cumple la siguiente relación

$$\log \frac{K_2}{K_1} = k \frac{z_+ z_-}{r_+ + r_-} \left(\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_2} \right)$$

siendo z_+ y z_- las cargas de las dos especies en que se disocia el ácido y r_+ y r_- sus respectivos radios.

Esta ecuación aplicada a un disolvente de constante dieléctrica ϵ_2 y al agua (cuyo $\epsilon_1=78.5$), trabajando a 25°C, se convierte en

$$\log \frac{K_2}{K_1} = k \frac{z_+ z_-}{r_+ + r_-} \left(\frac{1}{78.5} - \frac{1}{\epsilon_2} \right)$$

lo que significa que las constantes de disociación disminuyen en disolventes menos disociantes que el agua ($\epsilon \ll 78.5$). Por ejemplo, la constante de disociación ácida del ácido acético varía en tres disolventes comunes del siguiente modo

	H_2O	CH_3OH	CH_3CH_2OH
ϵ	78.5	32.6	24.3
K_{disoc}	2×10^{-5}	5×10^{-10}	5×10^{-11}

Desarrollando la última expresión y cambiando de signo se comprueba que hay una dependencia lineal del pK_{dis} en función de $1/\epsilon$, con pendientes que vendrían dadas por el producto de las cargas de las especies formadas en la disociación. La constante de disociación ácida de ácidos **catiónicos** (como el amonio), cuyas especies formadas son neutras, teóricamente no variarían al pasar de agua a otro disolvente.

CONSTANTE DE EQUILIBRIO Y CONCENTRACIÓN

La constante de equilibrio, tal como se deduce en termodinámica, se cumple aplicada a las actividades de los reactivos y productos de una reacción. En la práctica, sin embargo, lo que suele interesar son cálculos con concentraciones para hallar asimismo concentraciones. Vimos que la actividad es igual a la concentración multiplicada por el coeficiente de actividad, γ . Ahora bien los coeficientes de actividad se pueden estimar de acuerdo a una teoría aceptada, en función del contenido total de sales de la disolución, y de este modo, transformadas las concentraciones en actividades, se podrían utilizar las constantes termodinámicas sin más problema que estos cálculos previos. Pero resulta más práctico proceder de otra manera: deducir **constantes prácticas** en función de las concentraciones (englobando el efecto global de las sales en los coeficientes de actividad de todos los componentes de la reacción), pudiendo así hacer los mismos cálculos que con las auténticas constantes de equilibrio, sin necesidad de convertir previamente las concentraciones en actividades.

La relación entre una constante termodinámica y una constante práctica se deduce simplemente sustituyendo actividad por el producto de la concentración por el factor de actividad:

$$K^{term} = \frac{a_P^p a_Q^q}{a_A^a a_B^b} = \frac{[P]^p [Q]^q}{[A]^a [B]^b} \cdot \frac{\gamma_P^p \gamma_Q^q}{\gamma_A^a \gamma_B^b}$$

Ahora bien como K^{term} es una constante absoluta, el cociente de concentraciones semejante a la constante termodinámica será una **constante** si el cociente de coeficientes de actividad es una constante. Como los coeficientes de actividad dependen solo del contenido total de sales, por consiguiente conocido y **fijado** el contenido salino de la disolución, o lo que es lo mismo fijados los coeficientes de actividad, el cociente de concentraciones **es de hecho una constante** (no absoluta, pero sí de hecho en unas determinadas condiciones de contenido salino). En adelante trabajaremos con estas constantes por simplicidad (que representaremos simplemente por K , sin el superíndice *term*), cuyos valores se nos facilitarán normalmente en los problemas, pero que si fuera necesario podríamos calcular mediante la relación

$$K = \frac{K^{term}}{\frac{\gamma_P^p \gamma_Q^q}{\gamma_A^a \gamma_B^b}}$$

No debe extrañar, pues, que en diferentes condiciones experimentales (de contenido salino) nos faciliten en los problemas valores distintos de la constante de una misma reacción.

CÁLCULO DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

Distinguimos dos casos:

a) *electrolitos*

Se aplica la ecuación de Debye-Hückel que en su formulación más general dice:

$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2\sqrt{\mu}}{1+B*r\sqrt{\mu}}$$

siendo A una constante ($= \frac{1.824 \times 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}}$), y que para el agua a 25°C vale $0.505 \approx 0.51$

r = radio del ion hidratado, cuyo valor es:

3 angstroms para K^+ , NO_3^- , Cl^- , ClO_4^- , ...

4.5 angstroms para Na^+ , Ac^- , HCO_3^- , ..

4 a 11 angstroms para los iones di-polivalentes

radio del H^+ es mucho mayor que el de todos los iones monovalentes y vale 9 angstroms

$B = 0.33$ (expresado el radio en angstroms)

μ = la fuerza iónica del medio $= \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$

siendo c_i la concentración y z_i la carga de los iones de la disolución

En agua a 25^o C y con la fuerza iónica fijada por iones monovalentes la ecuación de puede simplificar, poniendo

$$\log \gamma_i \approx \frac{-0.51z_i^2\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}$$

Esta ecuación se puede simplificar si las disoluciones salinas son muy diluidas, aceptando que $1 > \sqrt{\mu}$ con lo que tendremos

$$\log \gamma_i = -0.51z_i^2 \sqrt{\mu}$$

válida para:

$\mu < 0.05$ con iones monovalentes

$\mu < 0.01$ con iones divalentes

$\mu < 0.005$ con iones trivalentes

Para fuerzas iónicas ya algo elevadas, la ecuación general de Debye-Hückel deja de ser válida.

b) no electrolitos

No es estrictamente válida la ecuación de Debye-Hückel, según la cual los coeficientes de actividad ($z = 0$) valdrían uno. Sin embargo, los coeficientes de actividad de no-electrolitos, para $\mu \leq 1$, vale 1, de modo en este curso consideraremos siempre que la actividad de sustancias no iónicas es igual a su concentración.

CÁLCULO DE CONSTANTES PRÁCTICAS A PARTIR DE LA CONSTANTE TERMODINÁMICA

Aunque normalmente no tendremos necesidad de hacer este cálculo (porque se nos darán las constantes **prácticas** en el enunciado del problema) puede ser útil ver alguna vez cómo se calculan en algún ejemplo concreto.

Ejemplo

Calcular la constante práctica o efectiva del producto de solubilidad del AgCl a $\mu = 0.1$ sabiendo que K_s^{ter} (o lo que es lo mismo a $\mu = 0$) vale $10^{-9.75}$

$$K = \frac{10^{-9.75}}{\gamma_{Ag^+} \gamma_{Cl^-}} = \frac{10^{-9.75}}{10^{\frac{-0.505\sqrt{0.1}}{1+\sqrt{0.1}}} 10^{\frac{-0.505\sqrt{0.1}}{1+\sqrt{0.1}}}} = \frac{10^{-9.75}}{10^{-0.24}} = 10^{-9.51}$$

LIMITACIONES DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO

Las constantes de equilibrio presentan dos limitaciones importantes:

1. No todas las constantes se conocen con buena precisión. Los datos de la bibliografía pueden diferir, dependiendo del método utilizado y de las condiciones experimentales en que se han determinado.
2. Las constantes indican **tendencia** de la reacción, pero no nos informan sobre la cinética (velocidad) de la reacción.

Puede ocurrir, por tanto, que una reacción tenga una constante de equilibrio muy alta (muy favorecida termodinámicamente), pero con una velocidad para desarrollarse muy pequeña, con lo que en la práctica no sería utilizable por no alcanzarse la situación de equilibrio.

PROBLEMAS

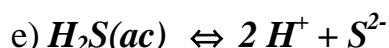
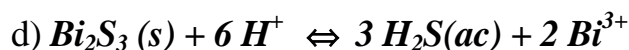
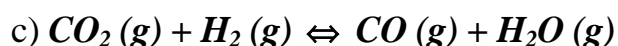
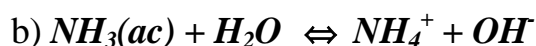
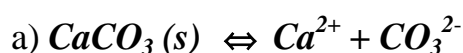
1. ¿Qué volumen de disolución de ácido sulfúrico del 70.00% (densidad 1.61 g/mL) se requiere para preparar 125.0 mL de una disolución 1.05 M de dicho ácido?

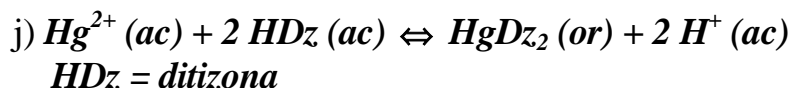
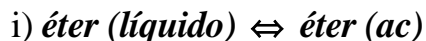
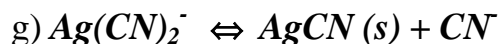
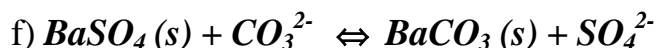
R 11.42 mL

2. Las asociaciones $Au(CN)_2^-$ y $Au(CN)_4^-$ tienen constantes de formación 10^{27} y 10^{30} , respectivamente. Calcular la concentración de CN^- en disoluciones equimoleculares 0.1 M de $NaAu(CN)_2$ y $NaAu(CN)_4$.

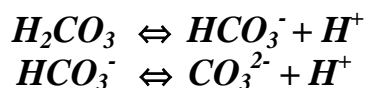
R $10^{-9.2}$ M; $10^{-6.1}$ M

3. Escribir las expresiones de las constantes que rigen los siguientes equilibrios:

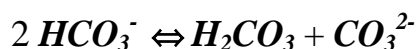




4. Las constantes sucesivas de disociación ácida del H_2CO_3 son $10^{-6.37}$ y $10^{-10.72}$ correspondientes a las ecuaciones



Calcular la constante de desproporción del HCO_3^- en H_2CO_3 y CO_3^{2-} , de acuerdo a la ecuación

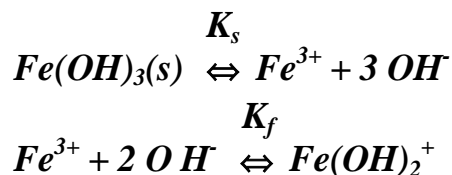


$$R \ 10^{-4.35}$$

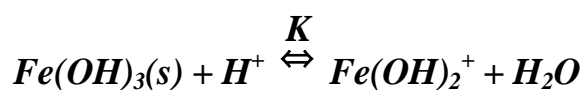
5. El grado de disociación del MgCl_2 en una disolución 0.025 F es del 8%. Calcular la fracción molar de todas las especies MgCl_2 , Mg^{2+} y Cl^- en el equilibrio.

$$R \ \text{MgCl}_2 \ 0.79; \ \text{Mg}^{2+} \ 0.069; \ \text{Cl}^- \ 0.14$$

6. La constante del producto de solubilidad del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ es $10^{-38.6}$ y la constante de formación del $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ $10^{21.7}$, según los equilibrios



Calcular la constante de neutralización del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ correspondiente a la ecuación



$$R \ 10^{-2.9}$$

7. Calcular la fuerza ionica de cada una de las siguientes disoluciones: a) 0.05 M KNO_3 b) 0.05 M KNO_3 y 0.01 M $NaNO_3$ c) 0.02 M $MgCl_2$, 0.01 M $NaCl$ y 0.03 M $ZnSO_4$ d) 0.1 M H_2SO_4 e) 0.01 M C_2H_5OH f) 0.10 M $HOOCCH_3$.

Suponer que $K(HAc) = 10^{-4.76}$ y que $K(HSO_4^-) = 10^{-1.99}$

R a) 0.05; b) 0.06; c) 0.19; d) 0.116; e) 0; f) 0.0013

8. Calcular los coeficientes de actividad del ion sodio en cada una de las siguientes disoluciones: a) 0.01 M $NaCl$ b) 0.02 M $NaCl$ y 0.03 M $NaNO_3$ c) 0.05 M $NaClO_4$ y 0.03 M HCl (tener en cuenta el tamaño efectivo del ion Na^+ hidrat. = 4 angstroms).

R a) 0.89; b) 0.82; c) 0.78

9. Una disolución contiene: Perclorato de cerio (III), Perclorato de sodio, Perclorato de litio y Acido perclórico, con una concentración 0.01 M de cada compuesto. Ordenar los cationes por valor decreciente de su actividad.

Radios iónicos: Ce^{3+} 9; Na^+ 4; Li^+ 6; H^+ 9

R H^+ , Li^+ ; Na^+ ; Ce^{3+}

10. Calcular el producto iónico del agua en una disolución de cloruro sódico 0.1, sabiendo que a la misma temperatura la constante termodinámica del agua tiene un valor de 1.0×10^{-14} . ¿Cuál es la concentración de protones en dicha disolución?

R $10^{-13.79}$; $10^{-6.90}$

11. Sabiendo que el pK_2^{term} del ácido carbónico tiene un valor de 10.33, calcular el pK_2 de dicho ácido en una disolución cuya fuerza ionica a 25°C es 0.050.

R 10.01

12. a) ¿Qué pH ($-\log a_{H^+}$) tendrá una disolución de amoniaco 0.30 M?. b) ¿Y el de otra que se ha preparado disolviendo 0.3 moles de amoniaco y 1.2 moles de cloruro amónico en un litro de agua.

Radios iónicos: NH_4^+ 2.5; OH^- 3.5

R a) 11.36; b) 8.93 (teniendo en cuenta el efecto salino)

13. ¿Cuál es la actividad del ion H^+ en una disolución de ácido perclórico 0.01 M en, en un disolvente constituido por una mezcla de dioxano y agua que tiene un coeficiente dielectrico $\epsilon = 38.5$ a 25° C?

R 0.0071

14. Los iones mercurio (II) y cloruro reaccionan para formar $HgCl_2$, soluble en agua, de acuerdo a la reacción



Usando la constante termodinámica, calcular la concentración del ion Hg^{2+} en:

- a) Una disolución preparada disolviendo 0.010 moles de $HgCl_2$ en un litro de agua.
- b) Una disolución preparada disolviendo 0.010 moles de $HgCl_2$ en un litro de disolución de $NaNO_3$ 0.050 M.
- c) Una disolución preparada mezclando 50 mL de una disolución de $Hg(NO_3)_2$ 0.010 M con 50 mL de una disolución de $BaCl_2$ 0.040 M.

R a) $10^{-5.27}$ M; b) $10^{-5.09}$ M; c) $10^{-11.90}$ M

Tema 2 EQUILIBRIOS ÁCIDO-BASE

OBJETIVOS:

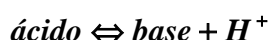
- Conceptos básicos: ácido, base, autoprotólisis, pH , tampón.
- Relaciones importantes: concentraciones individuales (de HA y A^-) en función de la concentración total y del pH ; ajuste de cargas, de masas y ajuste protónico.
- Cálculos: pH de sistemas monoproticos, simples y de sus mezclas.

Es el primer equilibrio que estudiamos, porque el equilibrio ácido-base está presente en todos los equilibrios en medio acuoso.

CONCEPTO DE ÁCIDO Y BASE

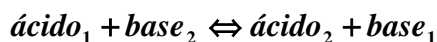
De los conceptos que históricamente se han dado de ácido-base el que resulta **más práctico y bastante preciso** (convenientemente reformulado) es el de Brönsted-Lowry, dos investigadores que independientemente propusieron la siguiente definición:

Ácido = especie química que **en disolución libera** protones, dando origen (lógicamente) a una base, de acuerdo a la reacción.



Base = especie que en disolución capta protones, dando origen a un ácido.

Quizá la principal limitación de esta definición es la de suponer la existencia independiente del protón; ya sabemos que el protón en un disolvente dado está solvatado (en agua es el oxonio, aunque por comodidad a veces pongamos simplemente H^+). Si en la definición de Brönsted-Lowry sustituimos **libera** por **da a un aceptor** tenemos una definición más ajustada, que nos conduce a definir el carácter ácido y básico mediante el siguiente equilibrio de **transferencia protónica**



se puede hablar de un equilibrio de dos pares conjugados ácido-base: la base₁ es la base conjugada del ácido₁, y el ácido₂ es el ácido conjugado de la base₂.

Características de la definición dada

- es general, en el sentido que no prejuzga la naturaleza (carga) del ácido o base (puede ser una molécula, catión, anión); no prejuzga al disolvente.
- es un concepto relativo: un ácido es (o se comporta como) ácido frente a una sustancia básica (o menos ácida).

PROPIEDADES ÁCIDO-BASE DEL AGUA

Cuando un ácido se disuelve en agua se está verificando el equilibrio doblemente conjugado que antes hemos descrito



el agua se comporta como base y el oxonio es el ácido conjugado del agua

Análogamente, para una base en agua



el OH^- es la base conjugada del agua cuando se comporta como ácido. El agua es una sustancia **anfótera**, que está parcialmente dissociada de acuerdo al equilibrio



que se podría escribir así

