FICHA GENERAL 1.2: EXPERIMENTOS Y CÁLCULOS (I)

1. **Diseña un experimento** para determinar la solubilidad del $Ca(OH)_2$ en agua mediante una **valoración ácido–base** (*acid–base titration*) [Vogel, 1978]. En tu planificación debes hacer constar el material, la instrumentación científica y los productos químicos necesarios. Ten en cuenta qué materiales e instrumentos están a tu disposición[1] (esta circunstancia es la que obliga a realizar una valoración ácido–base, puesto que no se dispone de la instrumentación necesaria para realizar una determinación de la concentración de Ca^{2+} mediante **electrodos selectivos de iones** (*ion–selective electrodes*) o **espectroscopia de absorción atómica con llama** (*flame atomic absorption analysis*)) en el Laboratorio 065 y, apoyándote en los datos recopilados (o calculados) en la Ficha General **1.1**, decide adecuadamente las cantidades de reactivos que vas a emplear. Piensa también en los posibles residuos que se puedan producir y en cómo los eliminarás. Discute tu proyecto (en el que también debes hacer constar los procedimientos matemáticos necesarios[2] para el tratamiento de los datos experimentales) con el profesor antes de empezar con su ejecución.

2. Una vez finalizado el apartado **1** de esta Ficha, dispones de dos valores para la solubilidad del $Ca(OH)_2$ en agua: **a)** el valor recogido en la bibliografía (Ficha General **1.1**, apartado **8**); **b)** el valor obtenido experimentalmente. Si el experimento del apartado **1** se ha realizado correctamente, lo normal es que el valor experimental coincida, en mayor o menor medida, con el valor recogido en la bibliografía. Sin embargo, no es posible generar, a partir de estos datos de solubilidad, un valor correcto para el producto de solubilidad suponiendo la idealidad de la disolución (calcula el error relativo que se comete). Se hace necesario, por lo tanto, replantear el procedimiento de cálculo.

3. La disolución saturada de $Ca(OH)_2$ no puede considerarse, de ninguna manera, una disolución ideal (¿por qué?). Así que la utilización de **actividades** (*activities*) y **coeficientes de actividad** (*activity coefficients*) en la expresión de $K^{\ominus}_{\mathrm{sol}}$ es obligatoria. Existen expresiones teóricas, y también empíricas, para calcular el **coeficiente de actividad iónica medio** (*mean ionic activity coefficient*), $\gamma_{\pm}$, del $Ca(OH)_2$. En todas ellas $\gamma_{\pm}$ es una función de la **fuerza iónica** (*ionic strength*), I, de la disolución. Localiza en la bibliografía ([Butler, 1964] es una de las muchas opciones posibles) las expresiones para la ley límite de Debye–Hückel, la ley extendida de Debye–Hückel (en este caso $\gamma_{\pm}$ también depende del radio efectivo de los iones hidratados, que también tendrás que conocer), la fórmula de Guntelberg y la fórmula de Davies, así como sus condiciones de aplicación (el intervalo de fuerza iónica en la que cada una de esas expresiones es correcta).

4. Con los diferentes valores de $\gamma_{\pm}$ obtenidos a partir de esas ecuaciones y con la solubilidad obtenida experimentalmente en el apartado **1**, calcula el valor del producto de solubilidad del $Ca(OH)_2$ en agua en cada caso (y el error relativo que se comete en cada caso). ¿Observas alguna mejoría en tus resultados?

[1] En la Ficha Experimental **3** encontrarás un listado de la instrumentación científica, el material y los productos químicos que tienes a tu disposición. Si necesitas algo que no aparezca en la lista, consulta con el profesor tu propuesta.

[2] Aunque la detección del punto final de la valoración puede hacerse con un indicador, es mucho mejor construir una curva de valoración a partir de las medidas de pH a distintos volúmenes de neutralizante añadido. A partir de ella, bien por el método diferencial [Vogel, 1978], bien por el método de Gran ([Gran, 1950], [Gran, 1952], [Rossotti *et al.*, 1965] y [Harris, 1991]), es posible obtener el volumen del punto final.

5. Es posible continuar profundizando en esa misma dirección acudiendo a ecuaciones más sofisticadas para calcular $\gamma_{\pm}$. Una opción puede ser utilizar la ecuación de Debye–Hückel–Brönsted–Guggenheim[3]. Pero también es posible acudir al concepto de **par iónico**[4] (*ion pair*), introducido por Niels Bjerrum en 1926, ya que el $\mathrm{Ca(OH)_2}$ es un electrolito 2:1. Localiza en la literatura la **constante de asociación/disociación** (*association/dissociation constant*) del par iónico $[\mathrm{Ca(OH)}]^+$ ([Koryta *et al.*, 1993] y [Bates *et al.*, 1959]) y calcula el factor corrector ([Davies, 1962]) que debe aplicarse al coeficiente de actividad iónica medio en esas circunstancias. También puedes calcular la constante de asociación a partir de los valores de las energías de Gibbs estándar de formación, $\Delta_{\mathrm{f}}G^{\ominus}$, de todas las especies implicadas en el equilibrio de formación del par. ¿Observas alguna mejoría en los resultados?

[3] Su descripción detallada puede encontrarse en una publicación de H. L. Clever [Clever *et al.*, 1980], que, a su vez, hace referencia al texto clásico de G. N. Lewis y M. Randall [Lewis *et al.*, 1961].

[4] Aunque este concepto se introduce en la mayoría de los libros de texto, es recomendable consultar los siguientes artículos: [Martin, 1986] y [Meites, 1966].