



FICHA GENERAL 1.1: CUESTIONES Y EXPERIMENTOS INTRODUCTORIOS

El objetivo principal de este entorno es determinar la **constante de equilibrio estándar** (ver apéndice 1), $K_{\text{sol}}^{\ominus}$, del siguiente proceso heterogéneo: $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^{-}(\text{aq})$. Lee detenidamente las tres Fichas Generales (**1.1**, **1.2** y **1.3**) de este entorno antes de empezar a trabajar. Planifica tu trabajo (búsquedas bibliográficas, procedimientos experimentales, tratamientos matemáticos, etc.) de la manera más eficiente posible.

1. Mide la **conductividad** (*conductivity*), κ , de diferentes muestras de **agua de mar** (*seawater*). Mide también la conductividad del **agua desionizada**¹ (*deionized water*) que se produce en el propio laboratorio. Y, finalmente, también debes medir la conductividad del **agua corriente** (*running water*). Interpreta los resultados en función de la cantidad de **electrolitos** (*electrolytes*) disueltos en cada muestra.
2. Busca en la bibliografía especializada² cuál es la composición promedio del agua de mar. ¿Se confirma la interpretación que has hecho en el apartado anterior?
3. Mide el pH de las muestras anteriores (agua de mar, agua desionizada y agua corriente). Es sencillo entender por qué los valores del pH del agua de mar y del agua corriente son diferentes de 7. Pero, ¿cómo es posible que el pH del agua desionizada no esté próximo a 7?
4. El problema que quieres estudiar está relacionado con la **solubilidad** (*solubility*) del $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Numerosos experimentos sobre la solubilidad en agua de distintas sustancias han llevado a la redacción de unas reglas cualitativas de solubilidad. Busca en la bibliografía ([Van der Sluys, 2001] es una buena opción; aunque hay más) dichas reglas. ¿Se puede considerar al $\text{Ca}(\text{OH})_2$ muy soluble, parcialmente soluble o insoluble en agua?
5. Los tres primeros apartados de esta ficha han puesto de manifiesto las diferentes propiedades (κ y pH) que presentan el agua de mar, el agua desionizada y el agua corriente. Es razonable pensar que la solubilidad de una sustancia varíe de acuerdo con esas propiedades. Vas a realizar un experimento muy sencillo [Willey, 2004] que sirve para mostrar cualitativamente que existe una relación entre la solubilidad de una sustancia y la conductividad (que a su vez está relacionada, como ya se ha indicado, con la cantidad de electrolitos disueltos) del "disolvente". Dispones de una disolución acuosa de NaCl 0,25 M. Mide su κ y su pH (compara estos valores con los que has obtenido en los experimentos anteriores). Pesa dos muestras idénticas ($\approx 0,40$ g) de **yesso** (*gypsum*), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Intenta disolver esa cantidad de yesso en 100 mL de agua desionizada y en 100 mL de NaCl 0,25 M. ¿Observas, a simple vista, alguna diferencia?
6. Busca en la bibliografía especializada ([Weast, 1984], [Weast, 1989], [Lide, 2000] y [Lide, 2004]; aunque otras opciones son posibles) el producto de solubilidad, $K_{\text{sol}}^{\ominus}$, del $\text{Ca}(\text{OH})_2$. ¿Observas discrepancias entre los valores tabulados en distintas fuentes?

¹ Agua donde se han eliminado las impurezas iónicas mediante resinas intercambiadoras de iones.

² Se recomienda acudir a uno de los dos libros ([Millero, 2001] y [Millero, 2005]) de Frank J. Millero, uno de los mayores expertos en química oceanográfica.

7. Busca también los valores de la energía de Gibbs estándar de formación (*standard Gibbs energy of formation*), $\Delta_f G^\ominus$, de todas las especies implicadas en el equilibrio de solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (las referencias bibliográficas del apartado 6 de esta ficha siguen siendo válidas; también puedes consultar [Wagman *et al.*, 1982]). ¿Existen discrepancias entre los valores de $\Delta_f G^\ominus$ que aportan las distintas fuentes bibliográficas? Calcula el producto de solubilidad a partir de los datos termodinámicos recogidos. ¿Hay diferencias entre los valores tabulados y los calculados? ¿Qué conclusión se puede obtener de todo esto?

8. Busca, en las mismas fuentes bibliográficas, el valor de la solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en agua y calcula, a partir de él, el producto de solubilidad suponiendo un comportamiento ideal de la disolución. ¿Concuerda este valor con los que encontraste anteriormente (bien sea los tabulados o los calculados a partir de datos termodinámicos)?

Apéndice 1

El nombre **constante de equilibrio estándar** (*standard equilibrium constant*) y el símbolo $K^\ominus$ son las recomendaciones dictadas en el número 8–30 de la norma UNE 82100–8 (equivalente a la ISO 31–8:1992) [AENOR, 2002]. La Comisión de Termodinámica de la IUPAC también se ha pronunciado [Ewing *et al.*, 1994] en este mismo sentido. Sin embargo, la tradición química venía utilizando el nombre **constante de equilibrio termodinámica** (*thermodynamic equilibrium constant*) y el símbolo K para referirse a la misma magnitud. Es adimensional y su valor depende de la elección del estado estándar (*standard state*), que necesariamente debe especificarse. Su definición es:

$$K^\ominus = \exp(-\Delta_r G^\ominus / RT) = \prod_i (\lambda_i^\ominus)^{-\nu_i},$$

donde $\Delta_r G^\ominus$ es la **energía (función) de Gibbs estándar de la reacción** (*standard reaction Gibbs energy*), R es la **constante molar de los gases** (*molar gas constant*), cuyo valor es $8,314\,472(15) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, T es la **temperatura termodinámica** (*thermodynamic temperature*), $\lambda_i^\ominus$ es la **actividad absoluta estándar** (*standard absolute activity*) de la sustancia i y ν_i es el **número estequiométrico** (*stoichiometric number*) de la sustancia i en la reacción cuya $K^\ominus$ se evalúa.

La constante de equilibrio estándar para el proceso de disolución de un electrolito (que describe el equilibrio entre la fase sólida en exceso y los iones solvatados) se denomina, muy frecuentemente, **producto de solubilidad** (*solubility product*), y se representa con los símbolos $K_{\text{sol}}^\ominus$ o $K_{\text{s}}^\ominus$ [Cohen, 2007]. Los símbolos K_{sol} o K_{s} también son válidos (por la misma razón que se permiten los símbolos $K^\ominus$ o K). Debe evitarse cualquier otro símbolo diferente (K_{ps} , por ejemplo) para representar el producto de solubilidad.

Existen otras «constantes de equilibrio», como por ejemplo K_p , K_x , K_m o K_c , pero ya no son constantes de equilibrio estándar. A veces reciben el calificativo de «aparentes».