

SOLUCIONES SALINAS Y ACTIVIDAD

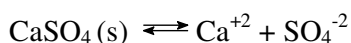
Autor: Daniel Oscar Bennardi

Equilibrio de solubilidad

Los electrolitos son sustancias que se caracterizan porque por el simple hecho de su disolución acuosa se escinden o disocian en iones libres. Éstos pueden estar ya preformados en el sólido, como ocurre en el caso de las sustancias iónicas (por ejemplo las sales). U originarse en el acto de la disolución, como sucede cuando se disuelve un ácido en agua.

Existen sustancias iónicas, por ejemplo ciertas sales, que en el agua no se disuelven completamente, obteniéndose entonces una solución saturada de iones en presencia de un sólido.

Tomemos el caso del sulfato de calcio, sal poco soluble en agua. El proceso de disolución y disociación en iones se puede escribir por medio de la siguiente ecuación:



a la cual le corresponde la constante de equilibrio K:

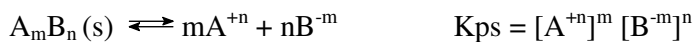
$$K = \frac{[\text{Ca}^{+2}][\text{SO}_4^{-2}]}{[\text{CaSO}_4]}$$

en donde $[\text{Ca}^{+2}]$ y $[\text{SO}_4^{-2}]$ son las concentraciones molares de los iones calcio y sulfato. $[\text{CaSO}_4]$ representa la concentración molar de sulfato de calcio en el sólido. Como el número de moles de sulfato de calcio dividido su volumen es constante independientemente de cuánto sólido haya presente, la expresión anterior puede escribirse de la siguiente manera:

$$K [\text{CaSO}_4] = [\text{Ca}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}]$$

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}]$$

Esta nueva constante K_{ps} se denomina constante del producto de solubilidad. En forma genérica podemos escribir el equilibrio de solubilidad como:



Cabe aclarar que:

Esta expresión del producto de solubilidad sólo se aplica, con suficiente exactitud, a soluciones saturadas de sales poco solubles y cuando la concentración de otros iones es pequeña.

El K_{ps} permite calcular la solubilidad de una sal poco soluble. Además, cuando se hallan presentes varios cationes que precipitan con el mismo anión, predice cuál de ellos precipitará primero. Y también sirve para saber si precipitará o no una sal a partir de la concentración de los iones que la constituyen. Se define el producto iónico PI como:

$$PI = [A^{+n}]^m [B^{-m}]^n$$

Si

$PI > K_{ps} \rightarrow$ la sal precipita

$PI < K_{ps} \rightarrow$ la sal permanece soluble

Efecto del ión común

Volviendo al caso de la solución saturada de sulfato de calcio. Si ahora en lugar de ser en agua es en una solución *diluida* de sulfato de sodio, Na_2SO_4 , la presencia de uno de los productos de la disolución (en este caso SO_4^{-2}) desplaza la ecuación correspondiente al proceso de disolución y disociación en iones hacia la izquierda. De esta manera se disuelve menos sulfato de calcio del que lo haría en ausencia de sulfato de sodio.

Esta aplicación del principio de Le Châtelier se llama *efecto del ión común*.

Una sal será menos soluble si en la solución ya existe alguno de sus propios iones.

Efecto salino

Nuevamente consideremos una solución saturada de sulfato de calcio en agua. Su solubilidad es de 2,04 g/l. Sin embargo, se observa que cuando se añade una sal como cloruro de sodio (NaCl) a la solución (*sin llegar a una alta concentración de la misma*), la solubilidad aumenta. Este fenómeno se llama *efecto salino*.

La adición de una sal “inerte” aumenta la solubilidad de un compuesto iónico.

Por “inerte” se entiende una sal cuyos iones no reaccionan con el compuesto en cuestión ni tiene iones comunes con él.

Siempre que se añade sales a una solución se dice que aumenta la *fuerza iónica* de ésta.

¿Qué significa *fuerza iónica*?

La fuerza iónica, μ , es una medida de la intensidad del campo eléctrico debida a los iones en una solución. Se define como:

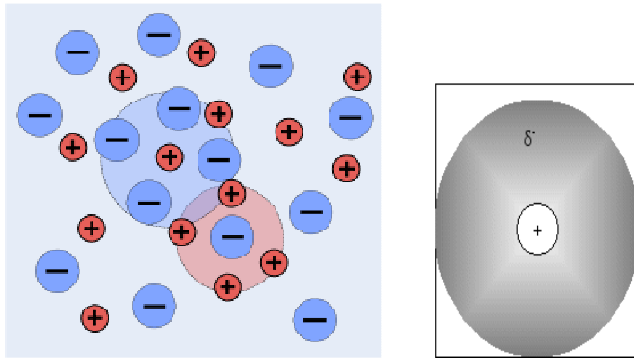
$$\mu = 1/2 (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots) = 1/2 \sum c_i z_i^2$$

donde c_i es la concentración molar de la especie i y z_i su carga. La suma se extiende a *todos* los iones en solución.

Ahora bien. ¿Cómo puede explicarse que la solubilidad aumente cuando aumenta la fuerza iónica (al añadir sales a la solución)?

Consideremos un ión individual de Ca^{+2} y otro de SO_4^{-2} en la solución. El ión SO_4^{-2} está rodeado de cationes (Ca^{+2} , Na^+) y de aniones (Cl^- , SO_4^{-2}). Sin embargo los aniones, en promedio, tendrán a su alrededor más cationes que aniones, porque los cationes son atraídos por el anión, mientras que los aniones son repelidos. Globalmente la solución es neutra, pero en la vecindad de cualquier ión dado hay predominancia de iones de carga opuesta (denominados contraiones).

Estas interacciones crean una región de carga neta positiva en torno a un anión determinado. A esta región se le llama *atmósfera iónica*. Los iones continúan difundiendo dentro y fuera de la atmósfera iónica. La carga neta de la atmósfera, si se promedia a lo largo del tiempo, es menor que la carga del anión en el centro. De forma análoga, un catión está rodeado de una atmósfera de carga negativa.



-Distribución de los iones en una solución

(en https://en.wikipedia.org/wiki/Debye%E2%80%93H%C3%BCckel_equation.

De dominio público. Consultada en julio de 2015)

-Esquema de la atmósfera iónica

(en <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAbCkAG/gravimetria>

De dominio público. Consultada en julio de 2015)

La atmósfera iónica debilita o disminuye la atracción entre los iones. Un catión con su atmósfera negativa tiene menos carga positiva que la que tendría si estuviera solo, y un anión con su atmósfera iónica tiene menos carga negativa que el mismo libre. La atracción neta entre el catión y el anión con sus correspondientes atmósferas iónicas es menor que la que existiría entre ambos en ausencia de éstas.

Cuanto mayor es la fuerza iónica de una solución, mayor es la carga de la atmósfera iónica. Cualquier ión con su atmósfera posee menor carga neta, y por lo tanto disminuye la atracción entre cualquier par catión-anión.

Al aumentar la fuerza iónica de una solución se reduce la atracción entre los iones Ca^{+2} y SO_4^{-2} , comparada con la que tienen en agua deionizada. El resultado es una reducción de su tendencia a aproximarse, aumentando así la solubilidad del sulfato de calcio y favoreciéndose la disociación en iones. *Cabe aclarar que esto es válido para valores de fuerza iónica no muy elevados.*

Asimismo, la existencia de la atmósfera iónica tiene el efecto de modificar tanto la conductividad de los iones como su capacidad para tomar parte en reacciones.

Efecto del ión común y efecto salino simultáneamente

Como ya se expresó anteriormente, en el caso de una sal poco soluble como el sulfato de calcio, al agregar sulfato de sodio la solubilidad disminuye por aumento de la concentración del ión en común (SO_4^{-2}). Pero debido a que simultáneamente se está aumentando la fuerza iónica del medio se observa que la *disminución en solubilidad es menor que la esperada*, pudiendo hasta producirse un aumento en la misma (*siempre que no se llegue a muy altas concentraciones de sulfato de sodio*).

Actividad y coeficientes de actividad

La expresión del K_{ps} como producto de las concentraciones molares de los iones de una sal poco soluble no predice qué efecto puede tener la fuerza iónica en la disolución de la sustancia. Entonces se debe modificar reemplazando concentraciones por *actividades*.

$$\text{Actividad de A} \quad (A) = [A] \gamma_A$$

La actividad de la especie A, (A), es el producto de su concentración molar por su coeficiente de actividad γ_A . Este último es un número adimensional que depende de la fuerza iónica μ . Define el mayor o menor alejamiento de A de lo que se considera el comportamiento "ideal". Se lo puede ver como una medida de la efectividad con la que las especies influyen en un equilibrio en el que participan. De ahí entonces que a la actividad se la puede considerar como una *concentración "efectiva"*.

La expresión del K_{ps} del CaSO_4 quedaría así:

$$K_{ps_{\text{termodinámico}}} = (\text{Ca}^{+2}) (\text{SO}_4^{-2}) = [\text{Ca}^{+2}] \gamma_{\text{Ca}^{+2}} [\text{SO}_4^{-2}] \gamma_{\text{SO}_4^{-2}} = K_{ps_c} \gamma_{\text{Ca}^{+2}} \gamma_{\text{SO}_4^{-2}}$$

En donde $K_{ps_{\text{termodinámico}}}$ es el K_{ps} termodinámico, la verdadera constante termodinámica de equilibrio, independiente de la fuerza iónica y dependiente sólo de la temperatura. K_{ps_c} es el K_{ps} expresado en términos de concentraciones de los iones, el cual, al depender también de la fuerza iónica μ , no es una constante verdadera.

Como la concentración de Ca^{+2} y SO_4^{-2} tienen que aumentar al incrementarse la fuerza iónica, los coeficientes de actividad deben disminuir para que el valor del K_{ps} (termodinámico) se mantenga constante.

En soluciones muy diluidas, en las que la fuerza iónica es baja, los iones están suficientemente alejados. Las interacciones entre ellos son insignificantes, de manera tal que sus comportamientos no se ven afectados entre sí. En esta situación, la efectividad de un ión respecto a la posición del equilibrio depende sólo de su concentración molar y es independiente del resto de los iones. De esta forma, los coeficientes de actividad se aproximan a 1, la actividad a la concentración y el $K_{ps_{\text{termodinámico}}}$ al K_{ps_c} .

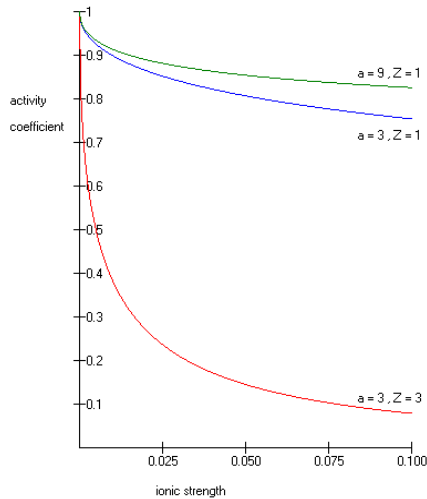
$\text{Cuando } \mu \rightarrow 0$	$\gamma_A \rightarrow 1$	$(A) = [A]$	$K_{ps_{\text{termodinámico}}} = K_{ps_c}$
------------------------------------	--------------------------	-------------	--

La relación entre fuerza iónica μ y coeficiente de actividad γ está dada por la *ecuación de Debye-Hückel ampliada*:

$$-\log \gamma = \frac{0,509z^2\mu^{1/2}}{1 + 0,329\alpha\mu^{1/2}}$$

En esta expresión (válida para una temperatura de 25 °C y $\mu \leq 0,1 \text{ M}$) z es la carga del ión y α es el diámetro efectivo del ión hidratado (es decir, con su capa de moléculas de agua estrechamente unida a él) en unidades Angström. Se observa que:

- A medida que aumenta la fuerza iónica, disminuye el coeficiente de actividad. Éste se aproxima a la unidad cuando μ tiende a cero.
- A mayor carga del ión, más rápidamente disminuye γ al aumentar μ .
- Cuanto más pequeño es el diámetro efectivo del ión hidratado, más importantes son los efectos sobre la actividad.



Variación de los coeficientes de actividad con la fuerza iónica para diferentes cargas y diámetros efectivos de los iones hidratados. Fuerza iónica menor a 0,1 M.

(En http://www.thefullwiki.org/Debye%E2%80%93H%C3%BCckel_equation

De dominio público. Consultada en julio de 2015)

Solubilidad de sales poco solubles para valores de fuerza iónica elevadas

Como ya fue expresado, la solubilidad de sales poco solubles (como el sulfato de calcio) aumenta en presencia de sales “inertes” pues se incrementa la fuerza iónica. Y se aclaró que esto era válido para valores de fuerza iónica *no muy elevados*.

¿Qué sucede cuando la fuerza iónica es elevada?

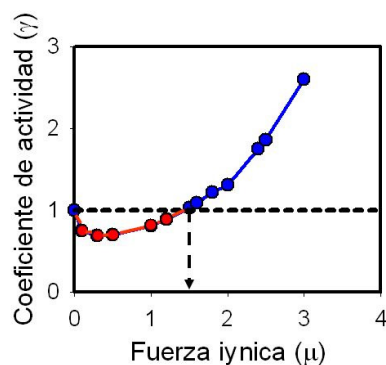
Ya fue dicho que la ecuación de Debye-Hückel ampliada es válida para $\mu \leq 0,1$ M. Por encima de este valor el coeficiente de actividad decrece con más lentitud, pasa por un mínimo, y luego aumenta con el incremento de la fuerza iónica, pudiendo ser mayor que la unidad. De esta manera, la actividad resulta mayor que la concentración. La solubilidad de la sal poco soluble, tras llegar a un máximo, *decrece* con el aumento de la fuerza iónica.

La interpretación física de este hecho es que la atracción entre los iones y las moléculas de solvente (agua) produce una segregación de estas últimas, produciéndose así una disminución en la cantidad de solvente libre. Como consecuencia de esto, la concentración “efectiva” de la solución, relativa a las moléculas libres de solvente, llega

a ser mayor que la concentración real. Es decir, los iones se manifiestan como aparentemente más concentrados.

¿Cómo se modifican los coeficientes de actividad con la μ ?

Coeficientes de actividad del H^+ ($HClO_4$ 0.01 M) en presencia de $NaClO_4$



Variación de los coeficientes de actividad con la fuerza iónica. Fuerza iónica menor a 3 M.

(En <http://slideplayer.es/slide/1022367/> De dominio público. Consultada en julio de 2015)

Medidas de pH y actividad

Para el cálculo de un potencial de electrodo debe remplazarse la concentración de los iones por sus actividades.

La verdadera definición de pH es:

$$pH = -\log (H^+) = -\log [H^+] \gamma_{H^+}$$

Cuando se mide el pH con un peachimetro, se determina el logaritmo de la actividad y no la concentración del ión hidrógeno.

Para el electrodo de vidrio tenemos la siguiente expresión (derivada de la ecuación de Nernst):

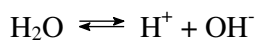
$$E = A + \beta 0,059 \log (H^+) \quad (\text{para una temperatura de } 25 \text{ } ^\circ\text{C})$$

$$E = A - \beta 0,059 \text{ pH}$$

E es la diferencia de potencial eléctrico (en voltios), A es una constante (que depende de las características del electrodo de vidrio) y β es la eficacia electromotriz con un valor próximo a 1,00. Estas dos últimas se obtienen en la calibración del peachímetro.

Cálculo del pH del agua pura a 25 °C

El equilibrio que rige el pH es



$$K_w = (\text{H}^+) (\text{OH}^-) = [\text{H}^+] \gamma_{\text{H}^+} [\text{OH}^-] \gamma_{\text{OH}^-}$$

En donde K_w es el producto iónico del agua.

La estequiometría indica que H^+ y OH^- se producen en una relación molar 1:1, de modo que sus concentraciones deben ser iguales. Llamando a cada concentración c se puede escribir

$$K_w = 1,0 \cdot 10^{-14} = c \gamma_{\text{H}^+} c \gamma_{\text{OH}^-}$$

Pero la fuerza iónica del agua pura es muy pequeña y por lo tanto $\gamma_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{OH}^-} = 1$. Sustituyendo estos valores en la ecuación anterior se obtiene

$$1,0 \cdot 10^{-14} = c^2 \rightarrow c = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

Las concentraciones de H^+ y OH^- son ambas $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$. Sus actividades son también ambas $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, porque los dos coeficientes de actividad son muy próximos a 1. El pH es

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \gamma_{\text{H}^+} = -\log (1,0 \cdot 10^{-7}) (1,00) = 7,00$$

Cálculo del pH del agua en presencia de sales (solución acuosa de KCl 0,1 M) a 25 °C

Como ya se expresó la estequiometría indica que $[H^+] = [OH^-]$. Sin embargo, los coeficientes de actividad no son iguales. La fuerza iónica de la solución KCl 0,1 M es 0,1 M, y los coeficientes de actividad de H^+ y OH^- (obtenidos de tablas) son 0,83 y 0,76, respectivamente, a esa fuerza iónica. Sustituyendo valores en la expresión de K_w se obtiene

$$\begin{aligned}K_w &= [H^+] \gamma_{H^+} [OH^-] \gamma_{OH^-} \\1,0 \cdot 10^{-14} &= c \cdot 0,83 \cdot c \cdot 0,76 \\c &= 1,26 \cdot 10^{-7} \text{ M}\end{aligned}$$

Las concentraciones de H^+ y OH^- son iguales y mayores que $1,0 \cdot 10^{-7}$ M. Pero las actividades de H^+ y OH^- no son iguales en esta solución:

$$\begin{aligned}(H^+) &= [H^+] \gamma_{H^+} = 1,26 \cdot 10^{-7} \cdot 0,83 = 1,05 \cdot 10^{-7} \\(OH^-) &= [OH^-] \gamma_{OH^-} = 1,26 \cdot 10^{-7} \cdot 0,76 = 0,96 \cdot 10^{-7}\end{aligned}$$

Finalmente se calcula el pH:

$$pH = -\log(H^+) = -\log(1,05 \cdot 10^{-7}) = 6,98$$

El pH del agua varía desde 7,0 a 6,98 cuando se añade KCl 0,1 M al agua. El KCl no es un ácido ni una base. La pequeña variación de pH se debe a que el KCl afecta a las actividades de H^+ y OH^- . La variación de pH de 0,02 unidades está en el límite de tolerancia de las medidas de pH, y apenas es importante. *Sin embargo, la concentración de H^+ en KCl 0,1 M ($1,26 \cdot 10^{-7}$ M) es un 26 % mayor que la concentración de H^+ en agua pura ($1,0 \cdot 10^{-7}$ M).*

Síntesis sobre el concepto de actividad aplicado a soluciones iónicas

Cuando un electrolito se pone en agua, en una dilución muy elevada, se observa que su comportamiento se corresponde con el esperado a partir del valor de su concentración; se dice que tiene un comportamiento “ideal”. Al ir aumentando progresivamente su concentración, se observa que el electrolito comienza a apartarse de este comportamiento, mostrando unas propiedades que no se corresponden con su concentración; se comporta como si tuviese otra distinta. El electrolito tiene una concentración real pero se comporta como si tuviese una concentración “efectiva” diferente, es decir, puede decirse que presenta una actividad que no corresponde a su concentración.

Cuando el electrolito está muy diluido cada ión se comporta como si fuera totalmente independiente de su entorno: otros iones y el solvente. Al aumentar la concentración comienzan a ser importantes las interacciones electrostáticas ión-ión e ión-disolvente, lo que hace que el soluto presente una actividad diferente (menor o mayor) que su concentración.

Bibliografía

- 1- Harris, D.C. 2012. *Análisis Químico Cuantitativo*, 3° Ed., Ed. Reverté S.A.
- 2-VV.AA. 2015. *Guía de Trabajos Prácticos de la Cátedra de Análisis Químico*, CEAF, UNLP.
- 3-VV.AA. 1983. *Guía de Trabajos Prácticos de la Cátedra de Introducción a la Química*, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.
- 4- Kolthoff, L, Sandell, E., Meehan, E., Bruckenstein, S. 1985. *Análisis Químico Cuantitativo*, Editorial Nigar S.R.L., Buenos Aires
- 5- Burriel Martí, F., Lucena Conde, F., Arribas Jimeno, S., Hernández Méndez, J. 1985. *Química Analítica Cualitativa*, Paraninfo S.A., Madrid.
- 6- Skoog, D., Leary, J. 1994. *Análisis Instrumental*, 4° Ed., Ed. Interamericana, Madrid.
- 7- Glasstone, S., Lewis, D. 1962. *Elementos de Química Física*, 2° Ed., Editorial Médico-Quirúrgica, Buenos Aires
- 8- Atkins, P. 1985. *Fisicoquímica*. 2° Ed., Fondo Educativo Interamericano, México.