

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

DISEÑO Y ELABORACIÓN DE UN PROGRAMA TUTORIAL PARA EL ESTUDIO DEL EQUILIBRIO ACIDO BASE EN SOLUCIÓN ACUOSA CON ÉNFASIS EN LA DISOCIACIÓN, MEDIANTE EL DIAGRAMA DE FLOOD Y CURVAS DE DISOCIACIÓN, UTILIZANDO APLICACIONES DE MICROSOFT OFFICE 2000®

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA

POR

LUIS HAROLDO BARRERA GARCÍA-SALAS

ASESORADO POR EL ING. CÉSAR ALFONSO GARCÍA GUERRA

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

GUATEMALA, SEPTIEMBRE DE 2001

DL
08
T(771)@

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA



NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA

DECANO	Ing. Sydney Alexander Samuels Nilson
VOCAL I	Ing. José Francisco Gómez Rivera
VOCAL II	Ing. Carlos Humberto Pérez Rodríguez
VOCAL III	Ing. Jorge Benjamín Gutiérrez Quintana
VOCAL IV	Br. Mónica Gabriela Palma Cajas
VOCAL V	Br. Sergio Fernando Juárez Pernillo
SECRETARIA	Ing. Pedro Antonio Aguilar Polanco

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO

DECANO	Ing. Herberth René Miranda Barrios
EXAMINADOR	Ing. César Alfonso García Guerra
EXAMINADOR	Ing. Víctor Manuel Monzón Valdéz
EXAMINADOR	Ing. William Guillermo Álvarez Mejía
SECRETARIA	Inga. Gilda Marina Castellanos Baiza de Illescas

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

Cumpliendo con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de graduación titulado:

Diseño y elaboración de un programa tutorial para el estudio del equilibrio ácido base en solución acuosa con énfasis en la disociación, mediante el diagrama de flood y curvas de disociación, utilizando aplicaciones de Microsoft Office 2000®

Tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Química con fecha 25 de octubre de 2000



Br. Luis Haroldo Barrera García-Salas



FACULTAD DE INGENIERIA

Guatemala 12 de septiembre de 2000

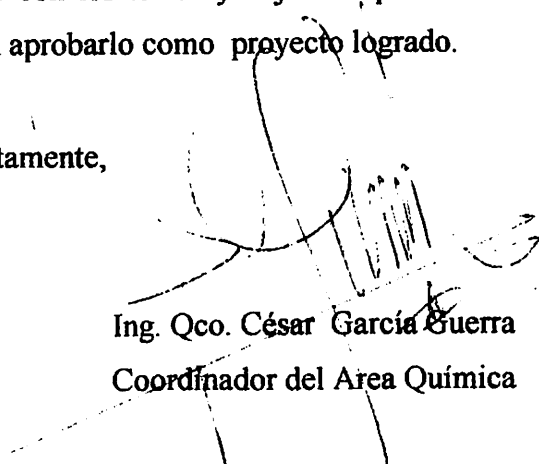
Ing. Otto Raúl de León De Paz
Director de Escuela de Ingeniería Química
Pte.

Ingeniero de León:

Por este medio hago de su conocimiento que he asesorado al estudiante **LUIS HAROLDO BARRERA GARCÍA-SALAS** con número de carné 96-16342, para el desarrollo de su trabajo de graduación titulado **“DISEÑO Y ELABORACIÓN DE UN PROGRAMA TUTORIAL PARA EL ESTUDIO DEL EQUILIBRIO ÁCIDO BASE EN SOLUCIÓN ACUOSA CON ÉNFASIS EN LA DISOCIACIÓN, MEDIANTE EL DIAGRAMA DE FLOOD Y CURVAS DE DISOCIACIÓN, UTILIZANDO APLICACIONES DE MICROSOFT OFFICE 2000®”**.

Este trabajo de graduación cumple con los temas y objetivos planteados en su respectivo protocolo por lo que no dudo en aprobarlo como proyecto logrado.

Atentamente,



Ing. Qco. César García Guerra
Coordinador del Área Química



FACULTAD DE INGENIERIA

Guatemala 25 de septiembre de 2000

Ing.

Otto Raúl de León De Paz

Director de Escuela de Ingeniería Química

Pte.

Estimado ingeniero:

El motivo de la presente es para notificarle que he revisado el trabajo de Graduación del estudiante **LUIS HAROLDO BARRERA GARCÍA-SALAS** con número de carné 96-16342, titulado **“DISEÑO Y ELABORACIÓN DE UN PROGRAMA TUTORIAL PARA EL ESTUDIO DEL EQUILIBRIO ÁCIDO BASE EN SOLUCIÓN ACUOSA CON ÉNFASIS EN LA DISOCIACIÓN, MEDIANTE EL DIAGRAMA DE FLOOD Y CURVAS DE DISOCIACIÓN, UTILIZANDO APLICACIONES DE MICROSOFT OFFICE 2000[®]”**.

He encontrado el trabajo totalmente satisfactorio y lo remito a usted para continuar con el desarrollo de este importante proyecto.

Sin otro particular me suscribo de usted.

Atentamente,


Ing. Qco/ Victor Manuel Monzón Valdéz

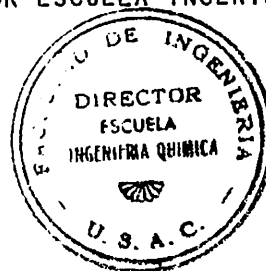
Col . #656



FACULTAD DE INGENIERIA

El Director de la Escuela de Ingeniería Química, Ing. Julio Rivera Palacios, después de conocer el dictamen del Asesor con el Visto Bueno de Jefe de departamento al trabajo de Graduación del estudiante Luis Haroldo Barrera García-Salas titulado: **DISEÑO Y ELABORACION DE UN PROGRAMA TUTORIAL PARA EL ESTUDIO DEL EQUILIBRIO ACIDO BASE EN SOLUCION ACUOSA CON ENFASIS EN LA DISOCIACION, MEDIANTE EL DIAGRAMA DE FLOOD Y CURVAS DE DISOCIACION, UTILIZANDO APLICACIONES DE MICROSOFT OFFICE 2000**, procede a la autorización del mismo.


Ing. Julio Rivera Palacios
DIRECTOR ESCUELA INGENIERIA QUIMICA



Guatemala, septiembre de 2,001



FACULTAD DE INGENIERIA

DECANATO

Tels.: 4760790 al 94 - Ext. 348

Directo: 4769579 - Fax: 4760365

E-mail: hmfranda@usac.edu.gt

Ref. DT-209-2001

El Decano de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer la aprobación por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Química, al trabajo de graduación titulado: DISEÑO Y ELABORACIÓN DE UN PROGRAMA TUTORIAL PARA EL ESTUDIO DEL EQUILIBRIO ÁCIDO BASE EN SOLUCIÓN ACUOSA CON ÉNFASIS EN LA DISOCIACIÓN MEDIANTE EL DIAGRAMA DE FLOOD Y CURVAS DE DISOCIACIÓN, UTILIZANDO APLICACIONES DE MICROSOFT OFFICE 2000®, presentado por el estudiante universitario, Luis Haroldo Barrera García-Salas, procede a la autorización para la impresión del mismo.

IMPRÍMASE:

Ing. Sydney Alexander Samuels Milson
DECANO



Guatemala, septiembre de 2001.

gdech

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a **Dios** por su amor infinito y por darme la bendición de tener a mis padres, *Ana María de Barrera* y *Luis Alfredo Barrera* de los cuales estoy muy orgulloso y agradecido por la formación que de ellos he recibido y el apoyo que me han brindado para salir adelante en la carrera de la vida.

A mis hermanos **Ernesto, Pedro** y **Ana Lucía** por su presencia y apoyo en diferentes circunstancias de mi vida.

A mi abuela **Perla de García-Salas**, por su cariño incondicional.

A mi futura esposa **Lilian Del Carmen Hurtarte** por su apoyo amoroso y por ser en todo momento mi compañera de juventud. A sus padres y hermanas también, quienes Dios me ha dado el privilegio de conocer.

A todos mis amigos por sus oraciones.

DEDICATORIA

Dedico este trabajo de graduación a Jesús, mi Señor y Salvador personal porque por su sacrificio y resurrección recibí la vida eterna por gracia del Dios Padre y por su Espíritu Santo tengo la certeza de que toda buena obra se realiza *in Deo Juvante* (con la ayuda de Dios).Prov 3.5-8

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	IV
LISTA DE SÍMBOLOS	VI
GLOSARIO	X
RESUMEN	XIV
OBJETIVOS	XV
HIPÓTESIS	XVI
INTRODUCCIÓN	XVII
1. CONCEPTOS BÁSICOS	
1.1 Solutos en solución acuosa	1
1.2 Teorías ácido-base	2
1.2.1 Arrhenius / Ostwald	
1.2.2 Brønsted / Lowry	3
1.2.3 Lewis	
1.2.4 Bjerrum	4
1.2.5 Cady / Elsey / Ebert / Konopik	
1.2.6 Ussanowitsch	
1.3 Par conjugado	
1.4 Equilibrio químico	5
1.5 Autoionización del agua	7
1.6 Efecto de la temperatura en K_w	11
1.7 Ionización de ácidos y bases	14
1.8 Neutralización	17
1.9 Concepto de pH	18
1.10 Acidez, alcalinidad y neutralidad	19
1.11 Fuerza ácido-base	21

2.	SISTEMATIZACIÓN DE VARIABLES	
2.1	Variables	23
2.2	Combinación de variables	24
2.3	Métodos para el análisis del equilibrio ácido-base en medio acuoso	25
3.	DIAGRAMA DE FLOOD	
3.1	Coordenadas básicas	27
3.2	Regiones de comportamiento ácido y básico.	28
3.3	Magnitud de la concentración inicial pC	29
3.4	Tratamiento de solutos fuertes	30
3.5	Simplificación del diagrama de Flood	35
3.6	Fronteras del diagrama de Flood en función del grado de disociación	36
3.7	Tratamiento de solutos débiles	39
3.7.1	Región de aporte significativo de protones del agua	41
3.7.2	Región de aporte NO significativo de protones del agua	43
3.7.3	Región del grado de ionización menor al 10%	44
3.7.4	Desplazamiento entre ecuaciones del diagrama de Flood	46
3.7.4.1	Desplazamiento [5]→[3]→[1]	
3.7.4.2	Desplazamiento [5]→[4]→[3]→[1]	47
3.7.4.3	Desplazamiento [5]→[4]→[2]→[1]	48
3.8	Tratamiento de solutos débiles en función de α_1	49
3.8.1	Definición de α_0 y α_1	51
3.8.2	Introducción de la escala $p\alpha_1$	52
3.8.2.1	Fronteras del diagrama de Flood según $p\alpha_1$	53
3.8.3	Tratamiento de solutos débiles en función de $p\alpha_1$	54
3.8.4	Tratamiento de solutos muy débiles en función de $p\alpha_1$	55
3.8.5	Ecuaciones pC vrs $p\alpha_1$ en sistemas con aporte significativo de protones provenientes del agua	56
4.	METODOLOGÍA	59

5. RESULTADOS	63
6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	75
CONCLUSIONES	79
RECOMENDACIONES	81
BIBLIOGRAFÍA	83
APÉNDICE	85
ANEXOS	87

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

1	Densidad del agua ρ_{H_2O} vs temperatura T (°C)	10
2	pK _w /2 o pH de neutralidad del agua vs temperatura del sistema	13
3	Condiciones de acidez, alcalinidad y neutralidad de una solución acuosa en función del pH del sistema a una temperatura T	20
4	Clasificación de solutos en función de su constante de equilibrio K _{eq}	22
5	Cuatro tríadas posibles entre variables del equilibrio ácido-base en agua	24
6	Coordenadas básicas del diagrama de Flood	27
7	Región pK _w /2 ± 1 del diagrama de Flood a temperatura T	29
8	Efecto del aporte de H ⁺ del solvente (agua) con relación al aporte de H ⁺ del soluto para constar la acidez total	30
9	Representación gráfica de la ecuación [1] para ácidos fuertes	32
10	Representación gráfica de la ecuación [2] ácidos fuertes	33
11	Ecuaciones [1] _{bases} y [2] _{bases} para bases fuertes	34
12	Descripción gráfica de la equivalencia de comportamientos de ácidos y bases	35
13	Explicación gráfica de la simplificación del diagrama de Flood	36
14	Fronteras tipo pH = pC + b para distintos porcentajes de disociación	38
15	Representación gráfica de la ecuación [3] para solutos débiles	42
16	Representación gráfica de la ecuación [4] para solutos débiles	44
17	Representación gráfica de la ecuación [5] solutos muy débiles	46
18	Desplazamiento [5]→[3]→[1]	47
19	Desplazamiento [5]→[4]→[3]→[1]	47
20	Desplazamiento [5]→[4]→[2]→[1]	48
21	Red sistematizada de las primeras 5 ecuaciones del diagrama de Flood	48

22	Comparación entre las fronteras de grado de disociación y la representación de la ecuación [5]	49
23	Limitación de solutos muy débiles en función de su valor $K_{c,q}$	51
24	Introducción de la escala $p\alpha_1$ al diagrama de Flood	53
25	Fronteras de grado de disociación en función de la escala $p\alpha_1$	54
26	Ecuación [6] del diagrama de Flood y su dilución infinita	55
27	Ecuación [7] del diagrama de Flood	56
28	Ecuación [8] y comparación con la [6]	58
29	Error porcentual ocasionado por el uso incorrecto de [6]	58
30	Grupos generales de información para el estudio del sistema de interés	59
31	Recursos generales de un programa tutorial	60
32	Organización de la información hipervinculada presentada en el tutorial	61
33	Sistematización de conocimientos del equilibrio ABAD	63
34	Diagrama de Flood pH-pC a pK constante (resolución 2D)	73
35	Representación gráfica del diagrama de Flood en sus tres dimensiones	74
36	Resumen de ecuaciones para el estudio del equilibrio ABAD	86
37	Representación gráfica del pH de una solución acuosa de un ácido fuerte en función de la concentración del soluto y la temperatura del sistema	94

TABLAS

I	Calor de formación de especies involucradas en la formación del agua a TPN	12
II	Valores de pK_w del agua a varias temperaturas	13
III	Operadores “p” de Ostwald aplicados a distintas variables y constantes	18
IV	Constantes de equilibrio de ciertos ácidos a 25°C	22
V	Fronteras tipo $pH = pC + b$ para distintos porcentajes de disociación	36

LISTA DE SÍMBOLOS

A^-	Radical negativo (anión) de una molécula tipo ácido HA
A^+	Radical positivo (catión) de una molécula tipo AB
B^-	Radical negativo (anión) de una molécula tipo AB
C	Denominación generalizada de la concentración molar de un soluto.
$^{\circ}C$	Temperatura en centígrados (grados Celsius).
C_i	Concentración analítica de la especie "i" (C_{AB}, C_a, C_b)
HA	Denominación generalizada de un ácido monoprótico.
H^+	Ion hidróneo, hidruro o protón.
K_a	Constante de ionización del ácido "a"

K_b	Constante de ionización de la base “b”
K_{eq}	Constante de equilibrio
K_w	Producto iónico del agua
OH^-	Ion hidróxido, hidroxilo u oxhidrilo
pC	Expresión del logaritmo negativo de la concentración molar C de un soluto. Puede adquirir denominaciones como pC_a o pC_b si se tratase de un soluto ácido o base. También puede referirse a una especie iónica X^- como pC_{X^-} .
pH	Logaritmo negativo de la concentración de iones hidrógeno (H^+).
pK	Logaritmo negativo de la constante de equilibrio de un soluto. Puede denominarse pK_a o pK_b si se tratase de un soluto ácido o base. También se da el caso del producto iónico del agua K_w expresado como pK_w
pM	Operador matemático que altera la magnitud M aplicándole $-\log(M)$.

pα	Expresión del logaritmo negativo del grado de disociación α . Adquiere denominaciones como α_1 y α_0 según sea el caso. Véase α_1 y α_0 .
pOH	Logaritmo negativo de la concentración de iones hidróxido (OH ⁻).
%_e	Porcentaje de error entre dos valores numéricos.
α_0	Grado de disociación en términos de especie sin ionizar HA respecto a la concentración analítica de C _{HA}
α_1	Grado de disociación en términos de especie ionizada A ⁻ respecto a la concentración analítica de C _{HA}
$\alpha_1^{[6]}$	Grado de disociación α_1 en el rango de validez de la ecuación [6] del equilibrio de ácidos y bases en medio acuoso con énfasis en la disociación .
$\alpha_1^{[8]}$	Grado de disociación α_1 en el rango de validez de la ecuación [8] del equilibrio de ácidos y bases en medio acuoso con énfasis en la disociación .

Σcargas^+

Sumatoria de cargas de especies catiónicas

Σcargas^-

Sumatoria de cargas de especies aniónicas

$[x]$

Concentración molar (moles por litro de solución) de la especie cualquiera representada como "x".

GLOSARIO

Ácido	Substancia que se disocia en agua o en otro solvente para producir iones hidronio (H_3O^+ o $\text{H}^+_{(\text{ac})}$).
Ácido monoprotónico	Ácido con capacidad de donar un solo protón (H^+).
Anfiprotónico	Que es a la vez protógeno (ácido) y protófilo (base).
Anfólito	En solución, una molécula o ion que puede realizar la función de ácido o de base.
Autoprotólisis	Reacción de transferencia de un protón H^+ entre dos moléculas de anfólito.
Base	Substancia que se disocia en agua para producir iones hidroxilo, hidróxido, $\text{OH}^-_{(\text{ac})}$ u oxhidrilos
Base monoprotónica	Base que puede aceptar un solo protón H^+ .
Concentración analítica	Concentración molar de una especie en una mezcla antes de que la primera sufra una descomposición.

Concentración molar o molaridad	Magnitud que caracteriza la cantidad de un soluto (en moles) con respecto al volumen unitario (litro) de la solución (soluto más solvente).
Conjugado ácido	Sustancia formada cuando una base acepta un protón (H^+).
Conjugado básico	Sustancia formada cuando un ácido dona un protón H^+ .
Disociación	Separación de sustancias iónicas en iones por la acción del disolvente.
Electrolito	Es un soluto disociable.
Fracción molar	Relación entre la cantidad de materia de un constituyente de una mezcla y la cantidad de materia del conjunto de constituyentes de la mezcla.
Mol	Para una sustancia pura, mol se define como la cantidad de dicha sustancia cuya masa es numéricamente igual a su peso molecular.
Molaridad	Concentración (mol L^{-1}) en cantidad de materia de un constituyente dado. Véase concentración molar.

Molalidad	Cociente de la cantidad de materia (mol) de cierta sustancia dividida entre la masa de disolvente en la cual se encuentra.
Neutralización	Reacción que conlleva la reducción de un sistema (solución) por efecto de una base o ácido respectivamente.
Normalidad	Concentración (mol L^{-1}) en cantidad de materia de una entidad química definida (protón H^+ , ion hidróxido OH^- , electrón e^-) de cierto reactivo utilizado, a una concentración descrita por una reacción química bien definida.
ppm	Miligramos de soluto por volumen unitario (litro) de solución.
Producto iónico del agua	Producto de la actividad de los iones OH^- por la actividad de los iones H^+ en el agua y su valor es función de la temperatura.
Protógenos	Moléculas que pueden liberar un ion H^+ . Denominados también “ácidos”.
Protófilos	Moléculas que pueden aceptar un ion H^+ . Denominados también “bases”.

Solución	Es una mezcla homogénea formada por dos o más componentes
Soluto	Especie química que es constituyente minoritaria de una solución.
Solvente	Especie química que es constituyente mayoritario de una solución.

RESUMEN

Se realizó una investigación y compilación de conceptos fundamentales, diagramas, gráficas, tablas de propiedades y deducciones matemáticas del equilibrio iónico de ácidos y bases en solución acuosa. Se logró una sistematización e integración lógica de dicha información con el propósito de elaborar un programa tutorial que facilite la comprensión del equilibrio en cuestión. El enfoque estuvo orientado hacia procedimientos matemáticos y gráficos que describan dicho fenómeno de manera simplificada.

El programa tutorial fue diseñado mediante los subprogramas del *software* Microsoft Office 2000[®] en una estructura de archivos y presentaciones de diapositivas interconectados (hipervínculos). Se complementó dicho programa con sonidos, imágenes explicativas y opciones propias de diseño de tal manera que su manejo sea sencillo, atractivo y comprensible.

Quedó demostrado que la posibilidad de sistematización de conocimientos puede ser la base para diseñar un programa tutorial dentro de la categoría de educación a distancia.

OBJETIVOS

- **General:**

Diseñar y elaborar un programa de computación en forma tutorial mediante el *software* Microsoft Office 2000[®] para el estudio sistemático del equilibrio iónico de disociación de ácidos y bases monopróticos en solución acuosa utilizando textos, ecuaciones, tablas y gráficos (diagrama de Flood y curvas de disociación).

- **Específicos:**

1. Sistematizar los conceptos del fenómeno de disociación en el equilibrio iónico ácido-base en solución acuosa.
2. Elaborar una compilación de los conceptos, teorías y cálculos matemáticos del equilibrio iónico en solución acuosa para la comprensión facilitada del fenómeno de disociación de solutos monopróticos y monobásicos.
3. Diseñar los procedimientos interactivos para la creación del programa tutorial que conduzcan al estudiante a la comprensión lógica de la relación y aplicación de las ecuaciones y tablas de datos químicos referentes al equilibrio ácido-base en medio acuoso .
4. Evidenciar la utilidad del diagrama de Flood como una expresión visual de las relaciones entre los cuatro parámetros fundamentales del equilibrio ácido-base.

HIPOTESIS

¿Es posible diseñar y elaborar un programa tutorial destinado al estudio y comprensión del equilibrio iónico con énfasis en la disociación de solutos monopróticos y monobásicos en solución acuosa basado en la sistematización de conocimientos sobre dicho equilibrio mediante una red de procedimientos de resolución que incluyen ecuaciones, tablas y gráficas explicativas, compiladas en un programa elaborado con herramientas de Microsoft Office 2000®?

INTRODUCCION

La licenciatura en ingeniería química cuenta dentro de su p \acute{e} nsum de estudios con el curso de **Análisis Químico Cualitativo** (código 362), cuya temática comprende los fundamentos de electroquímica y del equilibrio iónico en solución acuosa (ácidos, bases, solubilidad, iones complejos y redox). Este curso está asignado a estudiantes del segundo año de la carrera mencionada y la temática impartida magistralmente se complementa con prácticas de laboratorio. Este curso se imparte durante los semestres impares de cada año.

De los temas en cuestión, el fenómeno del equilibrio de disociación de solutos ácido y base en medio acuoso (agua) es el de interés primordial para el desarrollo de este trabajo de graduación. Con toda la información recopilada desde distintas fuentes o referencias bibliográficas, se pretende desarrollar una organización o sistematización de conceptos referentes a dicho fenómeno para luego ser integrados en un paquete de computación. Este paquete se auxilia de las herramientas que ofrece el programa comercial *Microsoft Office 2000*[®] y sus subprogramas tales como *Microsoft Word, Excel, Power Point*, entre otros. Durante el desarrollo de este programa puede surgir la necesidad de emplear herramientas de Microsoft Office 2000[®] aplicables siempre en ambiente "Windows", como por ejemplo Microsoft Publisher, Front Page, etc.

Este programa sistematiza información con grados diversos de complejidad desde los conceptos básicos de los solutos ácidos y bases en el solvente agua hasta la influencia termodinámica de la temperatura en el sistema agua-solutos ácidos y bases. Entre ambos extremos quedan los parámetros de dicho sistema, sus relaciones o expresiones matemáticas y representaciones gráficas.

Estos parámetros (del sistema en cuestión) comprenden las concentraciones molares de iones que provocan la acidez o alcalinidad -representadas como pH y su recíproco pOH-, las constantes de equilibrio -representadas por pK_a , pK_b y pK_{ab} -, las concentraciones molares de los solutos -representadas como pC_a y pC_b - y el grado de disociación representado como α_1 . Los gráficos que representan a las interacciones de los parámetros en este sistema son conocidos como diagramas de Flood y curvas de disociación, los cuales son de carácter bidimensional, aunque el primero puede plantearse en tres dimensiones. A partir de la información que ofrecen dichas expresiones matemáticas y gráficas, es factible desarrollar un método de estudio mediante una sistematización de conceptos o bien, a través de un diagrama de flujo del proceso analítico que un estudiante de ingeniería química debe realizar como proceso lógico y concreto cuando se involucra en el aprendizaje y se propone resolver problemas de equilibrio ácido-base en medio acuoso.

El proyecto de investigación maneja un procedimiento analítico a través de una secuencia lógica y conceptual que servirá como base para elaborar un programa tutorial computarizado en el cual el estudiante tiene acceso y facilidad de operar los parámetros necesarios que el proceso demande mediante ecuaciones matemáticas y en consecuencia desplegar estos resultados mediante tablas y/o gráficas que le ayuden a la comprensión del sistema en equilibrio acuoso. Además pueden obtenerse explicaciones, aclaraciones o ampliaciones de conceptos del equilibrio y fenómeno de disociación mediante la selección de iconos de acceso directo dentro del programa. El contenido temático de este tutorial está organizado en capítulos cuyos contenidos descritos en forma general son los siguientes:

El primer capítulo es titulado *conceptos básicos* y presenta la definición del término química y sus ramas, haciendo énfasis en la posición que dentro de ellas ocupa el tema central de este tutorial.

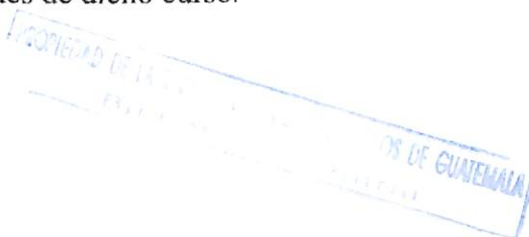
También se desarrollan los conceptos tales como soluto, solvente, soluciones, equilibrio iónico, disociación y el operador p , entre otros. Aunque la información contenida en este capítulo sea del conocimiento del usuario, su referencia y razón de incluirse radica en el aseguramiento de una buena comprensión de los capítulos subsecuentes.

El segundo capítulo consiste en la presentación y sistematización de los cuatro parámetros fundamentales del equilibrio en cuestión y las herramientas mediante las cuales pueden relacionarse entre sí (tablas, gráficas, etc.).

El tercer capítulo consiste en el estudio del fenómeno de disociación de ácidos y bases en un medio acuoso utilizando el diagrama de Flood y las curvas de disociación. En este capítulo se desarrolla también el tema de disociación de solutos ácidos y bases monopróticos y monobásicos respectivamente.

El fenómeno de disociación es estudiado con detalle y las deducciones matemáticas son planteadas en fórmulas representadas como curvas dentro de regiones de validez en el diagrama de Flood. ***El planteamiento gráfico de cada explicación conceptual durante el desarrollo del capítulo tres evidencia la importancia del uso del diagrama de Flood para el estudio del equilibrio en cuestión.***

Este programa es una aplicación más del tipo especial de enseñanza conocida con varios nombres, tales como *educación a distancia*, *formación sin maestro* o *estudio autodidacta* y se gestionará dentro del área de Química. La facilitación de este programa a los estudiantes del curso Análisis Químico Cualitativo servirá de apoyo en el desarrollo de una de las unidades de dicho curso.



1. CONCEPTOS BÁSICOS

En este estudio las sustancias de interés son los compuestos llamados ácidos o bases, de acuerdo a sus comportamientos dentro del agua. Para explicar y correlacionar la conducta de estas sustancias se han desarrollado teorías que datan de la época de los alquimistas, quienes descubrieron el carácter químico opuesto de dichos compuestos y el hecho de que la reacción entre ambos causaba la pérdida de sus propiedades típicas individuales.

1.1 Solutos en solución acuosa

Las soluciones son mezclas homogéneas formadas por dos o más componentes, de los cuales, el que se encuentra en mayor cantidad se le llama disolvente y al resto, solutos; el calificativo de la mezcla como homogénea indica que todos los componentes forman una sola fase. En soluciones acuosas el disolvente es el agua, por lo que en éste estudio las soluciones líquidas con dicho disolvente serán las de único interés.

Para una solución en particular, la cantidad de soluto presente o disuelta en cierta cantidad de disolvente es conocida como la concentración de dicho soluto. La concentración de un soluto en una solución puede expresarse en porcentaje de masa, fracción molar, molaridad, molalidad, normalidad o ppm (partes por millón); de las anteriores, la molaridad será la expresión de la concentración de solutos adoptada en éste estudio. Si la concentración de un soluto es relativamente alta, se está tratando una solución concentrada respecto al soluto en particular; de lo contrario, la solución estará diluida.

1.2 Teorías ácido-base

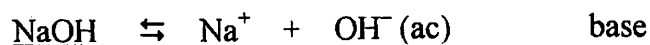
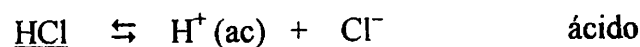
Existen varios conceptos de ácidos y bases propuestos en el transcurso de los últimos dos siglos. Las teorías más relevantes para definir a los ácidos y bases por sus comportamientos son las siguientes:

1.2.1 Arrhenius / Ostwald

En 1887, los químicos Svanté August Arrhenius (Suecia) y Guillermo Ostwald (Alemania) definieron al ácido como una sustancia que se disocia en agua para producir iones H_3O^+ , llamados también $\text{H}^+(\text{ac})$ o iones hidronio. En solución acuosa todos los iones están hidratados y dicha situación se representa en forma general con el símbolo (ac) y no indica la cantidad exacta de moléculas de agua que hidratan a los iones en la solución.

Una base es una sustancia que se disocia en agua para producir iones hidroxilo, hidróxido, $\text{OH}^-(\text{ac})$ u oxhidrilos. Estos conceptos son conocidos como la *teoría clásica* para equilibrio ácido-base y por lo común se menciona solamente el apellido del químico sueco.

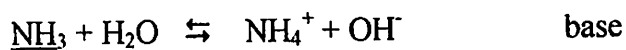
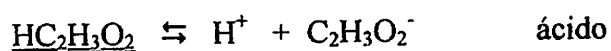
Ejemplos:



1.2.2 Brønsted / Lowry

En 1923, Johannes Brønsted y Thomas Lowry aportaron, por separado, una ampliación consecuente del concepto de Arrhenius en la cual se define al ácido como una sustancia donadora de protones, H^+ , y a la base como una sustancia aceptora de protones.

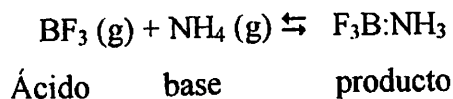
Ejemplo:



1.2.3 Lewis

Entre 1923 y 1938, el profesor Gilbert N. Lewis presentó una teoría acidobásica en la cual el ácido es una especie que puede aceptar y compartir un par electrónico y una base es aquella capaz de ceder y compartir un par electrónico. La teoría de Lewis pone énfasis en el intercambio de pares de electrones y en la formación de enlaces covalentes, desplazando así el concepto de protones (iones) H^+ u OH^- como determinantes para la teoría ácido-base.

Ejemplo:



1.2.4 Bjerrum

En 1951, el químico Bjerrum definió al ácido como una sustancia que toma iones O^{-2} de una fundición metálica mientras que las bases son las especies que entregan dichos iones en una fundición metálica. En esta teoría, que no es de interés en este estudio, el ácido es considerado como una especie antibase.

1.2.5 Cady / Elsey / Ebert / Konopik

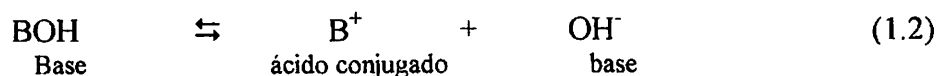
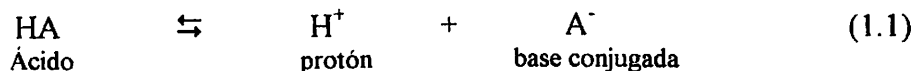
En los años 1928 y 1949, Cady & Elsey y Ebert & Konopik, respectivamente, definieron al ácido como una especie que aumenta la concentración de los cationes y reduce la de los aniones. En el caso de las bases, éstas aumentan la concentración de los aniones y reducen la de los cationes en solución.

1.2.6 Ussanowitsch

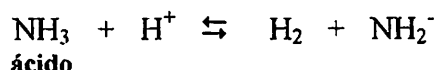
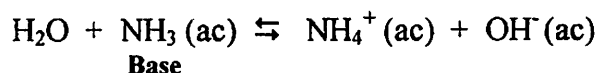
En 1939, Ussanowitsch definió a los ácidos como aquellas sustancias que disocian a los cationes (protones) y aceptan aniones (electrones); lo contrario sucede en el caso de las bases.

1.3 Par conjugado

Cuando un ácido cede un protón se produce una especie básica denominada *base conjugada*. Análogamente se forma un ácido conjugado cuando la base acepta un protón.



Existen muchas moléculas o iones que tienen la capacidad de actuar como ácidos o bases dependiendo de la reacción en las que participan. Tal es el caso del amoniaco, que actúa como base con el agua y como ácido cuando está en presencia del ion hidruro o hidronio (H^+):



1.4 Equilibrio químico

Supóngase una reacción reversible entre las especies A y B para formar C y D:



donde m , n , s y t son los números estequiométricos (en unidades mol) de A, B, C y D, respectivamente. La velocidad o rapidez de dicha reacción química en un instante dado es proporcional a la concentración de los reactivos, donde cada concentración está elevada a una potencia igual al número de moles de aquella especie participante en la reacción. La postulación anterior fue hecha por C. M. Guldberg y Peter Waage en 1879 y es denominada *Ley de acción de masas*.

Si se aplica la ley de acción de masas a la reacción (1.3) en dirección de izquierda a derecha, su velocidad de reacción v se expresaría como $v_{\text{izq-der}} = k_1 [A]^m [B]^n$ y en dirección inversa, $v_{\text{der-izq}} = k_2 [C]^s [D]^t$ donde k_1 y k_2 son constantes de proporcionalidad denominadas *constantes específicas de velocidad*. Cuando el sistema ha llegado al equilibrio, las velocidades de reacción $v_{\text{izq-der}}$ y $v_{\text{der-izq}}$ son iguales; dicha situación se expresa de la siguiente manera:

$$k_1 [A]^m [B]^n = k_2 [C]^s [D]^t \quad (1.4)$$

El cociente entre las constantes k_1 y k_2 es también una constante de equilibrio K_{eq} y debe ser evaluada para un sistema en condiciones isotérmicas (una sola temperatura) e isobáricas (una sola presión).

K_{eq} puede expresarse así:

$$K_{eq} = \frac{[C]^s [D]^t}{[A]^m [B]^n} \quad (1.5)$$

La constante K_{eq} para una reacción ideal puede ser distinta a la correspondiente a una reacción real o experimental. Para el caso del equilibrio en medio acuoso, la atracción entre solutos se incrementa conforme sus concentraciones aumentan y las concentraciones efectivas son distintas a las concentraciones reales. Este efecto es mayor en especies iónicas que en las neutras. La concentración efectiva es conocida como *actividad* o a , y su valor es calculado al multiplicar la concentración real del soluto por un factor de corrección o variación denominado *coeficiente de actividad* o γ . Así, un soluto con concentración real $[A]$ en medio acuoso tiene una actividad a_A expresada de la siguiente manera:

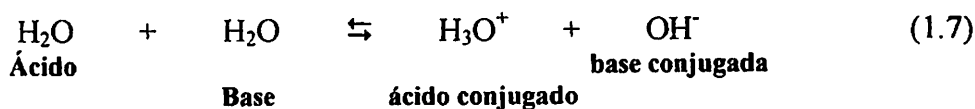
$$a_A = \gamma_A [A] \quad (1.6)$$

En la ecuación (1.6) se emplea la escala de concentraciones, es decir, la actividad está en función de la concentración molar real del soluto. Para el caso de solutos pueden emplearse también las escalas de molalidades o de fracciones molares. Para el disolvente se emplea la escala de fracciones molares. Los cálculos de actividades de solutos en medio acuoso se estudian con detalle en cursos de termodinámica y son obtenidos experimentalmente. Debido a que en este estudio el análisis del equilibrio de dichos sistemas es mediante el uso de concentraciones reales y no de efectivas, es de esperarse que los resultados sean aproximados.

1.5 Autoionización del agua

El agua tiene la peculiaridad de actuar como ácido, al donar un protón a otra molécula de H_2O y como base, al aceptar un protón. Por ello, en soluciones acuosas el agua es el *disolvente anfiprótico*. La molécula de agua que dona un protón se convierte en OH^- , es decir, una *base conjugada*; así la molécula de agua que acepta un protón se convierte en H_3O^+ , un *ácido conjugado*.

Estos dos fenómenos se expresan como una reacción de autoionización del agua, la cual es conocida también como **autoprotólisis** o ruptura protónica de las moléculas de agua en sí mismas:



La constante de equilibrio de la autoionización del agua (1.7) en función de actividades se expresa así:

$$K_{\text{eq}} = \frac{(a_{\text{H}_3\text{O}^+})(a_{\text{OH}^-})}{(a_{\text{H}_2\text{O}})^2} \quad (1.8)$$

En este sistema, el estado normal del disolvente H_2O es H_2O puro; por lo tanto, la actividad $a_{\text{H}_2\text{O}}$ es igual a 1. En soluciones acuosas diluidas la fracción molar de H_2O es próxima a 1 y como H_2O es una especie no iónica, su coeficiente de actividad γ se aproxima a la unidad; en consecuencia su actividad a es también igual a 1. Con estas aproximaciones la ecuación (1.8) se reordena para dejar el producto $K_{\text{eq}}(a_{\text{H}_2\text{O}})^2$ en función del producto de las especies iónicas del agua, así:

$$K_{\text{eq}}(a_{\text{H}_2\text{O}})^2 = (a_{\text{H}_3\text{O}^+})(a_{\text{OH}^-}) \quad (1.9)$$

El lado derecho de (1.9) es denominado *producto iónico del agua* o K_w † y su valor puede determinarse con valores experimentales de actividades de las especies iónicas $a_{H_3O^+}$ y a_{OH^-} . Cabe mencionar que el ion hidronio H_3O^+ no es más que un ion H^+ *mono-*, *bi-* o *tri-*hidratado (ligado con una, dos o tres moléculas de agua), por lo que $a_{H_3O^+}$ puede expresarse también como a_{H^+} .

En el agua pura, las concentraciones de los iones son demasiado pequeñas y sus actividades pueden considerarse iguales a las concentraciones de las especies puras. Por ello, K_w se puede expresar como $(c_{H^+}/c^\circ)(c_{OH^-}/c^\circ)$, donde c es la concentración de la especie H^+ o OH^- y c° es igual a $1 \text{ mol} \cdot l^{-1}$ para hacer de K_w , una expresión adimensional.

Como las concentraciones de los iones hidronio e hidróxido son estequiométricamente iguales, entonces:

$$c_{H^+} = c_{OH^-} = c^\circ K_w^{1/2}$$

La conductividad del agua κ_w , como función de las concentraciones molares de sus componentes iónicos y las conductividades iónicas λ respectivas, pueden expresarse como:

$$\kappa_w = c_{H^+} \lambda_{H^+} + c_{OH^-} \lambda_{OH^-}$$

$$\kappa_w = c^\circ K_w^{1/2} (\lambda_{H^+} + \lambda_{OH^-}) \quad (1.10)$$

† El subíndice "w" proviene de la palabra "agua" en idioma inglés.

Los valores " $(\lambda_{H^+} + \lambda_{OH^-})$ " y " κ_w ", a 25°C, fueron calculados experimentalmente por R.A. Robinson & R.H. Stokes y Kohlrausch & Heydweiller, en su orden respectivo por pares; los valores correspondientes son, en su orden, $548.1 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2/\text{mol}$ y $5.5 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ (siemens por metro).

Despejando K_w en (1.10) se obtiene:

$$K_w = \left[\frac{\kappa_w}{c^\circ (\lambda_{H^+} + \lambda_{OH^-})} \right]^2 = \left[\frac{5.5 \times 10^{-6} \text{ S/m}}{(1000 \text{ mol/m}^3)(548.1 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2/\text{mol})} \right]^2$$

$$K_w = 1.0069 \times 10^{-14} \quad \text{a } 25^\circ\text{C}$$

Para la reacción de autoionización del agua expresada en forma simplificada como $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, la constante de ionización K_{ion} del agua, según la ley de acción de masas, se expresa de la siguiente manera:

$$K_{\text{ion}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

A 25°C un litro de agua pesa 997 gramos (véase figura 1) y la concentración $[\text{H}_2\text{O}]$ en mol/litro es:

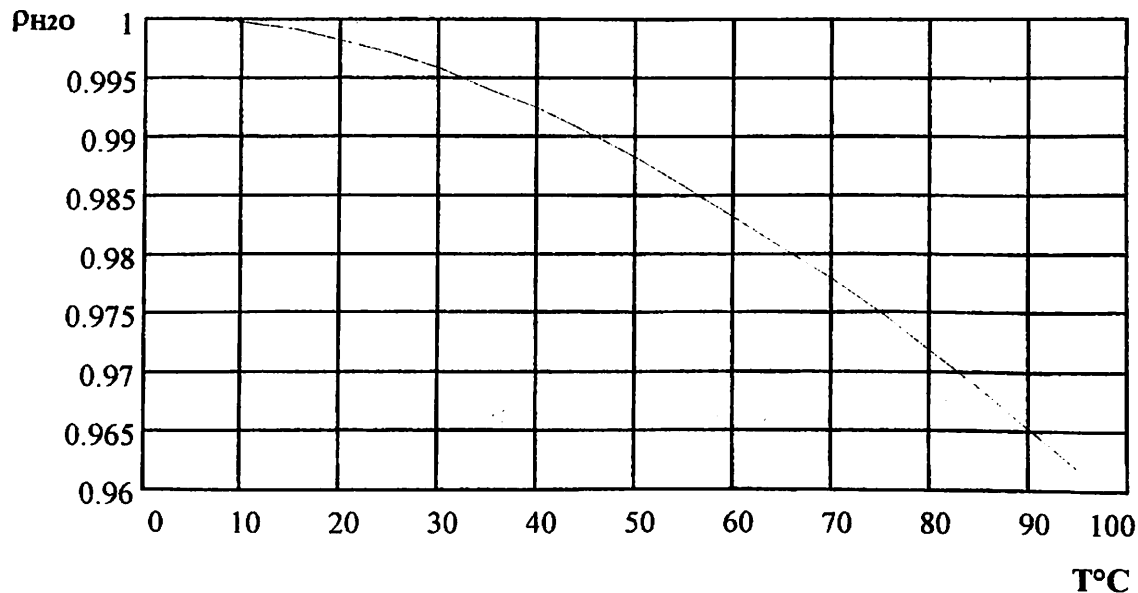
$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{997 \text{ g/litro}}{18.02 \text{ g/mol}} = 55.327 \text{ mol/litro}$$

La concentración $[H_2O]$ es considerada constante en una disolución acuosa debido a que es apreciablemente mayor que las concentraciones $[H^+]$ y $[OH^-]$; además, el agua es el estado patrón. El valor de K_{ion} a $25^\circ C$ puede obtenerse considerando que a dicha temperatura $[H^+][OH^-] = K_w \cong 1.01 \times 10^{-14}$ y la concentración de agua es 55.327 mol/litro. Así,

$$K_{ion} = \frac{K_w}{[H_2O]} = \frac{1.01 \times 10^{-14}}{55.327 \text{ mol/litro}} = 1.820 \times 10^{-16} \text{ litro/mol a } 25^\circ C$$

Cabe recordar que K_w es un valor adimensional. Además, note que el producto iónico K_w es directamente proporcional a K_{ion} y debido a que éste último varía en función de la temperatura del sistema, es de esperarse que K_w también dependa de la temperatura. Este aspecto será tratado con más detalle en la sección 1.6

Figura 1 Densidad del agua ρ_{H_2O} vs temperatura T ($^\circ C$)



Correlación: $\rho_{H_2O} = 1.00056 - 1.23177 \times 10^{-5} T^{1.769}$

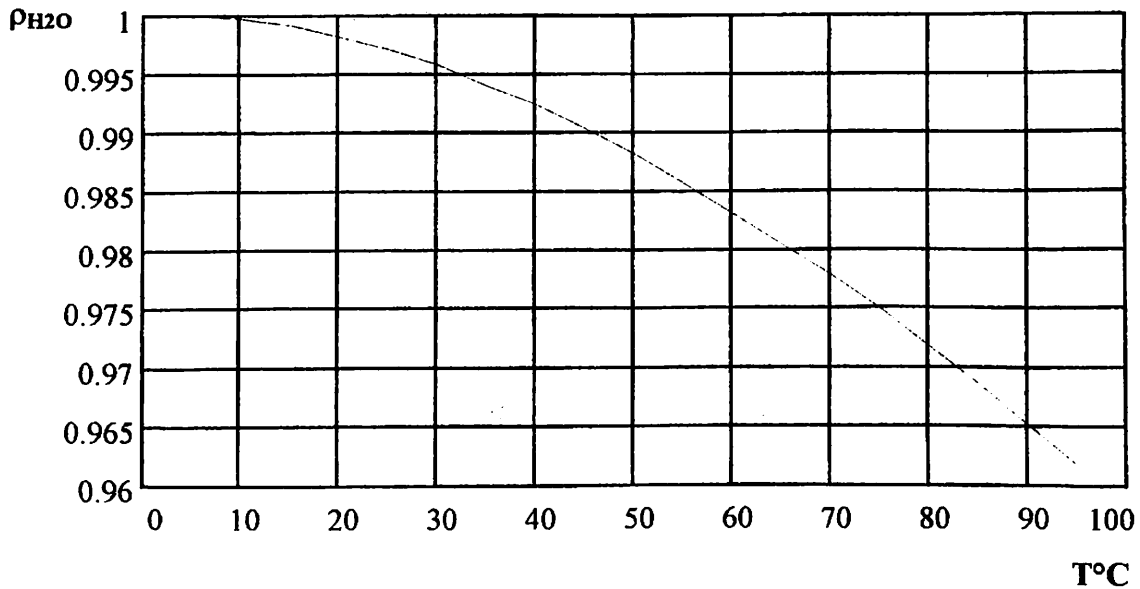
$|r| = 0.999927$

La concentración $[H_2O]$ es considerada constante en una disolución acuosa debido a que es apreciablemente mayor que las concentraciones $[H^+]$ y $[OH^-]$; además, el agua es el estado patrón. El valor de K_{ion} a $25^\circ C$ puede obtenerse considerando que a dicha temperatura $[H^+][OH^-] = K_w \cong 1.01 \times 10^{-14}$ y la concentración de agua es 55.327 mol/litro. Así,

$$K_{ion} = \frac{K_w}{[H_2O]} = \frac{1.01 \times 10^{-14}}{55.327 \text{ mol/litro}} = 1.820 \times 10^{-16} \text{ litro/mol a } 25^\circ C$$

Cabe recordar que K_w es un valor adimensional. Además, note que el producto iónico K_w es directamente proporcional a K_{ion} y debido a que éste último varía en función de la temperatura del sistema, es de esperarse que K_w también dependa de la temperatura. Este aspecto será tratado con más detalle en la sección 1.6

Figura 1 Densidad del agua ρ_{H_2O} vs temperatura T ($^\circ C$)



Correlación: $\rho_{H_2O} = 1.00056 - 1.23177 \times 10^{-5} T^{1.769}$

$|r| = 0.999927$

1.6 Efecto de la temperatura en Kw

El valor de la constante Kw para una solución acuosa depende de la temperatura a la cual se evalúa dicho sistema. Para determinar el Kw a una temperatura T distinta de 25°C se emplea una corrección termodinámica como la ecuación (1.12) propuesta por Van't Hoff en la que se hace necesario el cálculo del calor de formación del agua a la temperatura del estado de referencia (25°C o 298.15°K).

Corrección termodinámica de Van't Hoff:

$$\ln K_{wT} = \ln K_{w25^\circ\text{C}} + \frac{\Delta H^\circ_{298.15}}{R} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{T} \right) \quad (1.12)$$

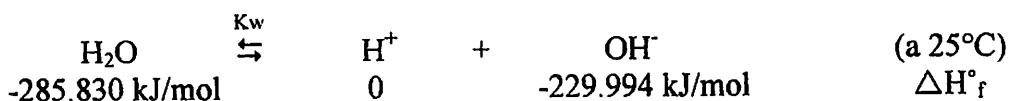
Donde T es la temperatura del nuevo estado (°K), $\Delta H^\circ_{298.15}$ el calor de formación del agua a temperatura del estado de referencia (298.15°K) y R, la constante general de los gases (1.987 cal·mol⁻¹·°K⁻¹). Cabe mencionar que el estado de referencia es un sistema a condiciones normales (TPN), es decir, un bar de presión y temperatura de 25°C.

El calor de formación del agua, $\Delta H^\circ_{298.15}$, es el cambio de entalpía normal ΔH° para el proceso en el que se forma un mol de agua en condiciones normales a partir de sus elementos separados y en sus estados de referencia. Los estados de referencia, son las del elemento más estable a TPN y se les designa con la notación ΔH°_f , cuyo valor se obtiene experimentalmente o en tablas de termodinámica. Se deben seleccionar únicamente los valores ΔH°_f de las fases acuosas.

Tabla I Calor de formación de especies presentes en la formación del agua a TPN.

Especie	$\Delta H^{\circ}_{f_{298.15}} \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$
H ₂ O (l)	-285.830
H ₂ O (g)	-241.818
H ⁺ (ac)	0
OH ⁻ (ac)	-229.994

El cálculo de $\Delta H^{\circ}_{298.15}$ del agua a partir de valores obtenidos de la tabla I es el siguiente:



$$\Delta H^{\circ}_{298.15} = \Delta H^{\circ}_{f_{\text{productos}}} - \Delta H^{\circ}_{f_{\text{reactivos}}}$$

$$\Delta H^{\circ}_{298.15} = (\Delta H^{\circ}_{f_{[\text{H}^+]}} + \Delta H^{\circ}_{f_{[\text{OH}^-]}}) - \Delta H^{\circ}_{f_{[\text{H}_2\text{O}]}}$$

$$\Delta H^{\circ}_{298.15} = (0 - 229.994) - (-285.830) \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_{298.15} = 55.836 \text{ kJ/mol}$$

Así, a una temperatura de 45 °C (318.15 °K) el producto iónico K_w del agua se determina empleando la ecuación (1.12) de Van't Hoff :

$$\ln K_{w_{318.15K}} = \ln(1.01 \times 10^{-14}) + \frac{55.836 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{318.15} \right) \text{K}^{-1}$$

$$\ln K_{w_{318.15K}} = -30.8102$$

$$K_{w_{318.15K}} = e^{-30.8102} = 4.1619 \times 10^{-14}$$

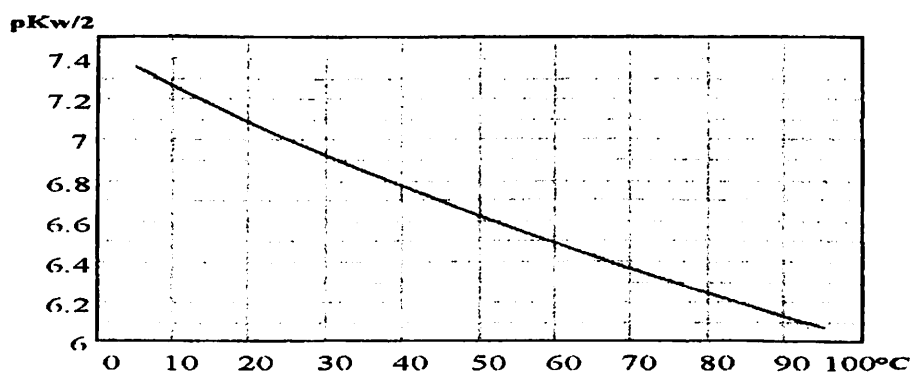
A temperaturas menores que 5°C y mayores que 95°C, el agua pierde sus propiedades de disolución propiamente dicha, debido a su congelamiento y ebullición, respectivamente. Empleando la corrección termodinámica de Van't Hoff, los valores de pH de neutralidad o pKw/2 de una solución acuosa a temperaturas moderadas entre 5 y 95 °C, se muestran en la tabla II. El pH de neutralidad de un sistema a una temperatura cualquiera, entre 5 y 95°C también puede obtenerse de manera aproximada mediante una correlación lineal de los valores teóricos de pKw determinados con la corrección de Van't Hoff mostrada en la figura 2

Tabla II Valores de pKw del agua a varias temperaturas.

Temp. (°C)	pKw	Temp. (°C)	PKw
5	14.699	55	13.101
15	14.335	65	12.838
25	13.996	75	12.591
35	13.678	85	12.357
45	13.381	95	12.136

A temperaturas moderadas entre 5° y 95°C, el valor de pKw/2 oscila, en su orden, de 7.35 a 6.07; así también, el valor pKw oscila entre 14.70 y 12.14.

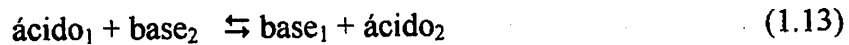
Figura 2 pKw/2 o pH de neutralidad del agua vs temperatura del sistema.



Correlación: $pKw/2 = 7.48321213 - 0.0366544775 \times T^{0.805}$ $|r| = 0.999800$

1.7 Ionización de ácidos y bases

En las reacciones de disociación descritas anteriormente se ha evidenciado un elemento común consistente en la transferencia de protones, expresado en forma general como la reacción (1.3). En dicha reacción, base₂ es en este caso, el agua (disolvente) y su constante de equilibrio se le denomina constante de protólisis o K_{prot} .



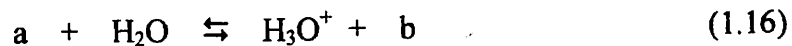
En forma resumida, la reacción (1.13) se expresa de la siguiente manera:



Si las concentraciones de a_i y b_i ($i = 1, 2$) se escriben como sus literales entre corchetes, la constante K_{prot} de (1.14) resulta:

$$K_{\text{prot}} = \frac{[b_1][a_2]}{[a_1][b_2]} \quad (1.15)$$

Como la reacción en estudio es la disociación de un soluto en medio acuoso, b_2 y a_2 son las especies H_2O y H_3O^+ (ó H^+) respectivamente. La ionización de un ácido "a" en solución acuosa puede representarse, en forma general, mediante la siguiente reacción:



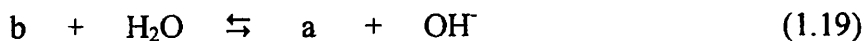
Y su respectiva constante de equilibrio:

$$K_{\text{eq}} = K_{\text{prot}} = \frac{[b][\text{H}_3\text{O}^+]}{[a][\text{H}_2\text{O}]} \quad (1.17)$$

La concentración del agua $[H_2O]$ en una solución diluida es prácticamente constante, por lo que su valor está incluido en la constante K_{eq} . Tomando en cuenta lo anterior y sustituyendo H_3O^+ por H^+ , la ecuación (1.17) conduce a la expresión de la constante de acidez o disociación de ácidos, K_a :

$$K_a = K_{eq}[H_2O] = \frac{[H^+][b]}{[a]} \quad (1.18)$$

A pesar de que la reacción (1.16) parece no estar balanceada con respecto a las cargas, cabe recordar que ella está expresada en forma general y que los solutos ácidos tienen la capacidad de donar protones sin importar que sean neutros, catiónicos o aniónicos. Esta aseveración se aclarará conforme el lector avance en este estudio. La disociación de una base "b" en medio acuoso se expresa en forma generalizada mediante la siguiente ecuación:



Y su respectiva constante de equilibrio:

$$K_{eq} = K_{prot} = \frac{[a][OH^-]}{[b][H_2O]} \quad (1.20)$$

Análogamente al tratamiento de ácidos, en cuanto a la inclusión de $[H_2O]$ en K_{eq} , la constante de basicidad o disociación de una base, K_b , puede expresarse de la siguiente manera:

$$K_b = K_{eq} [H_2O] = \frac{[a][OH^-]}{[b]} \quad (1.21)$$

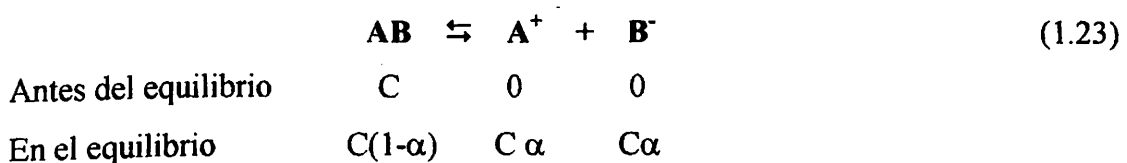
Si se multiplica la ecuación (1.18) por la (1.21) se obtiene la forma del producto iónico del agua (K_w):

$$K_a \times K_b = \frac{[H^+][\cancel{b}][\cancel{a}][OH^-]}{[\cancel{a}][\cancel{b}]} = [H^+][OH^-] = K_w$$

$K_w = K_a \times K_b$ $pK_w = pK_a + pK_b$	(1.22)
---	--------

La ecuación (1.22) indica que el producto de la constante de un ácido “a” multiplicada por la constante de su base conjugada “b”, estando ambas en solución acuosa, es igual al producto iónico del agua. Las constantes deducidas anteriormente están en función de la concentración de iones hidronio y oxhidrilos.

Un caso especial de la ley de masas conocida como **Ley de la dilución de Ostwald** hace posible el cálculo de la constante de ionización a partir de la concentración inicial C del soluto y de su grado de disociación α (fracción de soluto ionizado). Si se tiene una solución acuosa de un soluto AB , ácido o base con concentración inicial C , este llegará a un equilibrio de especies. Antes del equilibrio, solamente está presente el soluto en forma no ionizada (AB). Cuando la disociación llega a su equilibrio, en el sistema están presentes las formas o especies ionizadas del soluto, A^+ y B^- , ambas con concentración igual a αC , es decir, una fracción de la concentración inicial del soluto. Ahora bien, la concentración de la especie que queda sin ionizar es igual a $C(1 - \alpha)$.



Con tales consideraciones, la constante de equilibrio de (1.23) basada en la ley de acción de masas resulta:

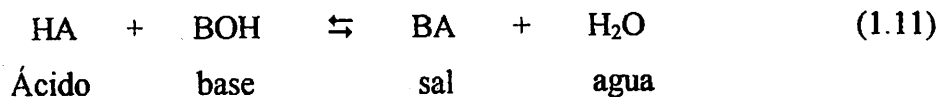
$$K_a = \frac{(C\alpha)(C\alpha)}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{(1-\alpha)} \quad (1.24)$$

Debido a que α es una fracción, sus valores están en el rango [0,1] y el porcentaje de disociación de un soluto en medio acuoso es entonces $\alpha \times 100\%$.

1.8 Neutralización

A la reacción entre una base y un ácido se le conoce con el nombre de *neutralización* y en ella ocurre la formación de agua y su disociación reversible. Consecuencia directa de la neutralización es la formación de una sal.

Ambos fenómenos, reversibilidad de la disociación del agua y la interacción ácido-base, pueden describirse bajo el concepto de Arrhenius y la transferencia de protones según el concepto de Brønsted-Lowry.



Cuando la reacción (1.11) es completa, es decir, no hay reactivo limitante, se establece un estado de equilibrio isoeléctrico y predomina la influencia del agua en la solución. En este equilibrio existe igual cantidad de especies catiónicas (cargas positivas) y aniónicas (cargas negativas).

1.9 Concepto de pH

Los valores de las concentraciones de los iones son muy pequeños, por lo que su manejo y expresión se hacían con dificultad hasta el año 1909, en el cual, el bioquímico danés, Sørensen propuso el término **pH** en términos de la concentración de hidrógeno. El símbolo "**p**" proviene de la palabra poder en el idioma inglés y su expresión implica el negativo del logaritmo del valor afectado.

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

Por ejemplo, si $[H^+] = 10^{-6}$ el pH sería $-\log(10^{-6}) = 6$. De igual manera, las expresiones pK_{eq} , pOH , pC y pK_w son el negativo del logaritmo de las correspondientes expresiones; esto se resume en la tabla III

Tabla III Ejemplos de operadores "p" de Ostwald aplicados a distintas variables y constantes.

Tipo de variable o constante	Operador p	Cálculo	
Constantes de equilibrio	pK_{eq}	$-\log(K_{eq})$	
	pK_a	$-\log(K_a)$	ácidos
	pK_b	$-\log(K_b)$	bases
Especies iónicas	pH	$-\log([H^+])$	
	pOH	$-\log([OH^-])$	
Concentraciones iniciales de solutos	pC	$-\log(C)$	
	pC_a	$-\log(C_a)$	ácidos
	pC_b	$-\log(C_b)$	bases
Concentraciones de especies en el equilibrio	pHA	$-\log([HA])$	
	pBOH	$-\log([BOH])$	
	pA	$-\log([A^-])$	
Producto iónico del agua	pK_w	$-\log(K_w)$	

Un aumento en la magnitud de pC representa físicamente a una dilución del soluto con concentración inicial C_0 . Análogamente, si el soluto se concentra cada vez más en la solución, su valor pC disminuye. Para analizar esto, compare el pC de un soluto con concentración 0.1M con otro 0.0001 M. Los valores pC de dichos solutos serán 1 y 4 respectivamente, donde el segundo está más diluido que el primero.

1.10 Acidez, alcalinidad y neutralidad

En una disolución acuosa, el estado de neutralidad implica la existencia de concentraciones iguales de especies ácidas y básicas. El agua formada por la neutralización aporta iguales concentraciones de H^+ y OH^- y el pH de la solución neutra o pH_{neutro} se calcula en función del aporte protónico del agua. Del producto iónico del agua K_w a una temperatura T:

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

Como $[H^+] = [OH^-]$, entonces $K_w = [H^+]^2$

$$\therefore [H^+] = K_w^{\frac{1}{2}}$$

$$pH_{neutro} = -\log([H^+]) = -\log(K_w^{\frac{1}{2}}) = -\frac{1}{2}\log(K_w) = (pK_w)/2 \text{ o } pK_w/2$$

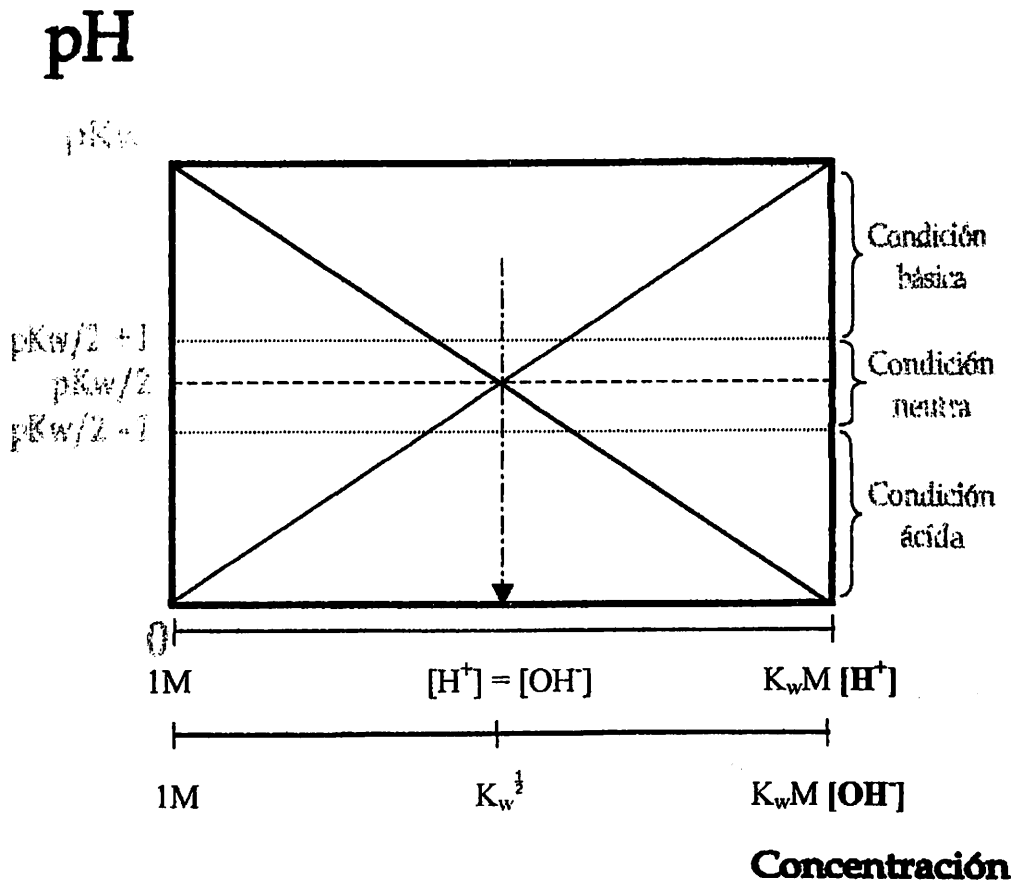
El estado de neutralidad corresponde a un valor estricto de pH del sistema, pero en la realidad es casi imposible obtener soluciones con concentraciones exactamente iguales de ácido y base, por lo que el concepto se extiende a un intervalo de neutralidad con límites de pH entre $(pK_w/2 - 1)$ y $(pK_w/2 + 1)$.

Este intervalo se muestra en la figura 3 y debe tenerse en cuenta que la magnitud de $pK_w/2$ varía en función de la temperatura del sistema.

La neutralidad de una solución acuosa ocurre a un valor de $\text{pH} = \text{pK}_w/2 \pm 1$ a la temperatura T del sistema.

En soluciones acuosas ácidas, $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ y el $\text{pH}_{\text{solución}} < \text{pK}_w/2 - 1$; en soluciones básicas o alcalinas, $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ y el $\text{pH}_{\text{solución}} > \text{pK}_w/2 + 1$; a una temperatura T.

Figura 3 Condiciones de acidez, alcalinidad y neutralidad de una solución acuosa en función del pH del sistema a una temperatura T.



Normalmente el pH se trabaja en una escala de 0 a pK_w , de solución ácida a alcalina a una temperatura constante T del sistema; pero al tratar con concentraciones $[H^+]$ mayores que 1 M o menores que " K_w " M, el pH toma valores menores de 0 y mayores que pK_w , respectivamente.

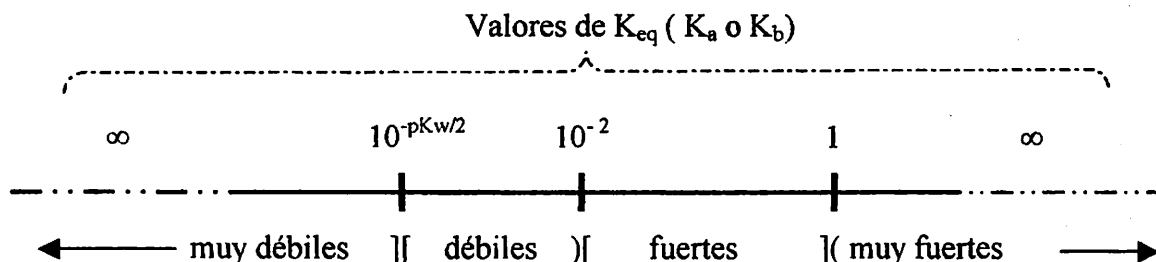
1.11 Fuerza ácido-base

Si un ácido con concentración inicial (ó analítica) C_a y constante de equilibrio $K_a > 10^{-2}$ se disuelve en agua y como consecuencia de la disolución se ioniza completamente, entonces se considera como un ácido fuerte y la reacción (1.1) se desplaza totalmente hacia la derecha. En el caso de una base fuerte ($K_b > 10^{-2}$), la reacción (1.2) se desplazaría totalmente hacia la derecha. Los solutos con constantes de equilibrio mayores o iguales a la unidad se consideran muy fuertes.

El comportamiento de un soluto fuerte se refleja en grados de ionización muy cercanos a la unidad y los valores numéricos de sus constantes de equilibrio son muy grandes. Note que en tales casos la concentración de la especie que se encuentra en el denominador de la expresión de su constante de equilibrio respectiva tiene un valor demasiado cercano a cero. Por otro lado, si se aplicara la ley de la dilución de Ostwald (α tiende a 1), se observa que el denominador de (1.24) toma valores muy cercanos a cero. Ejemplos comunes de ácidos fuertes son el ácido clorhídrico (HCl), bromhídrico (HBr), yodhídrico (HI), nítrico (HNO_3) y el sulfúrico (H_2SO_4). Ejemplos comunes de bases fuertes son el hidróxido de sodio y de calcio, NaOH y $Ca(OH)_2$ respectivamente.

Cuando los solutos se ionizan parcialmente y sus constantes de equilibrio son menores que 10^{-2} se consideran ácidos o bases débiles. El comportamiento de los solutos débiles se refleja por grados de ionización menores a 100% considerando siempre el valor de su K_{eq} . Si la constante de equilibrio de un soluto débil es menor que $10^{-pK_w/2}$, éste se considera un ácido o una base muy débil, según sea el caso.

Figura 4 Clasificación de solutos en función de su constante de equilibrio K_{eq} .



Ejemplos de varios solutos clasificados según en valor de su constante de equilibrio se muestran a continuación en la tabla IV

Tabla IV Constantes de equilibrio de ciertos ácidos a 25°C

Fórmula	Nombre	pKa	Ka	Clasificación
HClO ₄	Acido perclórico	-10	10 ¹⁰	A. muy fuerte
HCl	Acido clorhídrico	-7	10 ⁷	A. muy fuerte
HSO ₄ ⁻	ion bisulfato	2	10 ⁻²	A. fuerte
CH ₃ COOH	Acido acético	4.73	1.862 x 10 ⁻⁵	A. débil
HOCl	Acido hipocloroso	7.5	3.162 x 10 ⁻⁸	A. muy débil
HCN	Acido Cianhídrico	10.0	1.0 x 10 ⁻¹⁰	A. muy débil

Los solutos también pueden clasificarse de acuerdo al número de protones que pueden donar o aceptar por molécula. Si el soluto puede donar únicamente un protón se le llama monoprótico o monobásico, en el caso de un ácido o una base respectivamente. Cuando pueden aceptar o donar más de un protón sin especificar el número exacto, se emplea el prefijo *poli-* en vez de *mono-*. Cuando sí se especifica el número de protones se deben emplear prefijos tales como *di-*, *tri-*, etc. En el estudio ácido-base en medio acuoso es muy común tratar a los ácidos polipróticos; ejemplos de ellos son el ácido acético HAc (monoprótico), el sulfhídrico H₂S (diprótico) y el fosfórico H₃PO₄, (triprótico).

2. SISTEMATIZACIÓN DE VARIABLES

2.1 Variables

Para analizar sistemáticamente el equilibrio ácido-base en medio acuoso es necesario definir el tipo de soluto en cuestión, sus constantes y condiciones específicas (concentración, temperatura, etc.). La sistematización comienza al establecer el tipo de soluto que se tiene, es decir, un ácido o una base, mediante los conceptos ácido-base (Arrhenius, Lewis, etc.). Posteriormente, se define el carácter del soluto como fuerte, muy fuerte, débil o muy débil, según sea el valor de su constante K_{eq} o su comportamiento en función del grado de ionización α respectivo.

Básicamente, en el estudio del equilibrio ácido-base en medio acuoso, se tienen dos constantes: la temperatura del sistema y la constante de equilibrio del disolvente común en éste estudio, el agua a la temperatura dada. Todas las ecuaciones matemáticas y sus representaciones gráficas estarán analizadas a una sola temperatura, tratándose entonces de *isotermas*.

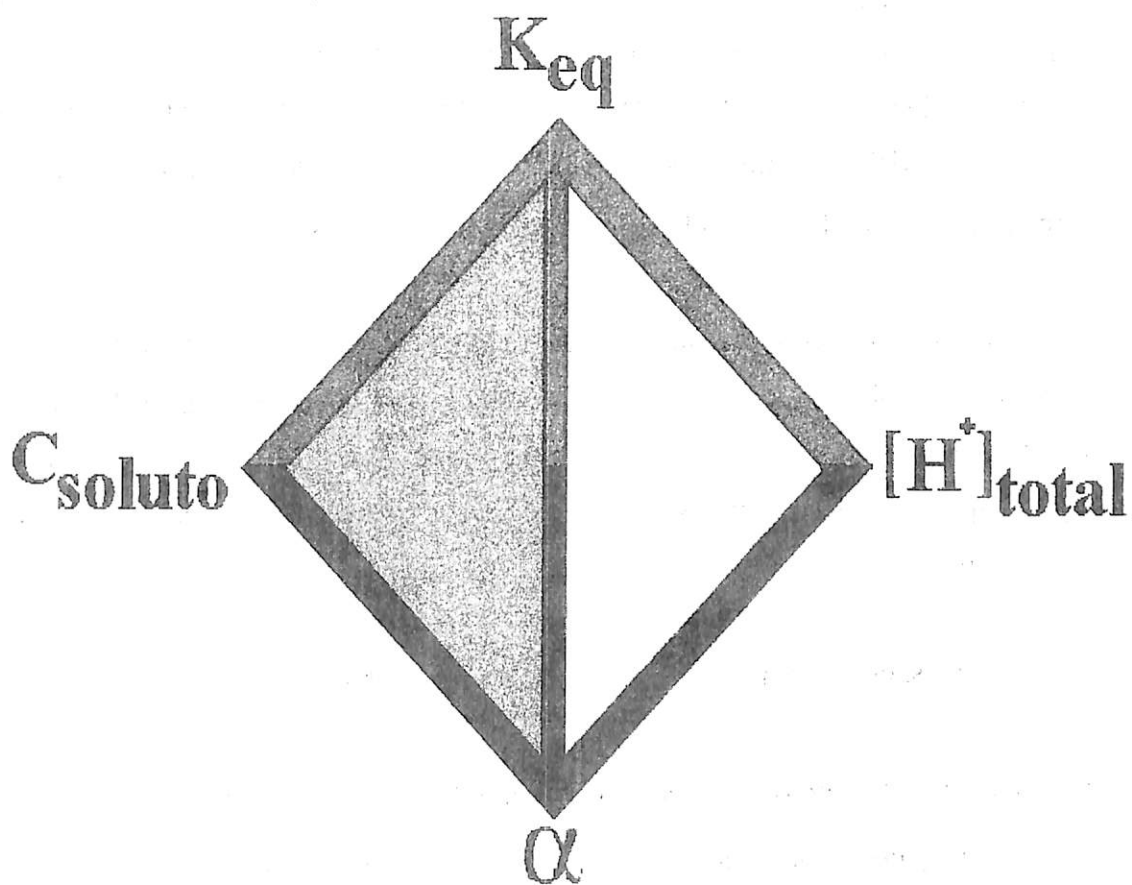
Además, es inherente la inclusión de cuatro variables:

- La constante termodinámica de ionización K_a o K_b , ácido o base respectivamente.
- La concentración inicial o analítica del soluto, C_a o C_b , ácido o base respectivamente.
- La concentración total de iones H^+ (hidrónios provenientes del soluto más los de origen acuoso).
- El grado de ionización α_n o fracción de soluto ionizado.

2.2 Combinación de variables

Estas variables se presentan en tríadas para su análisis. Es decir, se estudia el comportamiento de una de ellas en función de otras dos. El más común de los casos es el de la dependencia de $[H^+]_{total}$ de C_{soluta} y K_{eq} . Véase la figura 5.

Figura 5 Cuatro tríadas posibles entre variables del equilibrio ácido-base en agua



2.3 Métodos para el análisis del equilibrio ácido-base en medio acuoso

Para describir un estado de equilibrio ácido-base en medio acuoso deben calcularse grados de libertad, f , mediante la regla de fases. Si el sistema está conformado por un ácido o una base en medio acuoso, experimentando el soluto una reacción de disociación, entonces f es igual a:

$$f = 2 - 1 + 2 - 1 = 2$$

componentes # fases # reacciones

↑ ↑ ↑

Constante

Con lo anterior se deduce que debe contarse con un mínimo de dos de las siguientes variables para sistemas como los de este estudio: K_{eq} , C_{soluto} , $[H^+]_{total}$ y α ; estas variables pueden trabajarse también como pK , pC , pH y $p\alpha$. Con la información anterior, los cálculos y estimaciones se realizan mediante las siguientes tres alternativas:

- Ecuaciones matemáticas: deducidas para obtener el mínimo de error en sus resoluciones. El análisis de un caso en particular puede auxiliarse de las gráficas ya que con ellas es posible observar la condición alrededor de dicho caso y así elegir la ecuación más apropiada.
- Tablas: propiedades de soluciones acuosas obtenidas experimentalmente.
- Diagramas: diagramas de Flood, de Sillen y curvas de disociación.

Las condiciones alrededor de una situación en particular de soluto en medio acuoso pueden ser analizadas mediante gráficas, en las cuales, las curvas representadas dependen de un tercer valor considerado constante.

Por ejemplo, en el diagrama de Flood, la representación más común es la ordenada pH y abscisa pC de un soluto para un valor K_{eq} constante.

Con el empleo de tablas se observa únicamente el comportamiento de una variable en función del cambio de una segunda y esto puede llevar a errores de aproximación matemática. Las ecuaciones son las de menor riesgo de error matemático siempre y cuando se esté empleando la más apropiada para una situación en particular. Las representaciones gráficas consisten en el análisis del comportamiento de las expresiones de cualquier triada manteniendo sin cambio (constante) el tercer valor.

Con lo anterior se tienen varias posibilidades para graficar las triadas tratadas en la sección 2.2:

pC vs pK a pH cte.

pH vs pC a pK cte. ← La más empleada en el diagrama de Flood.

pK vs pH a pC cte.

pC vs pK a $p\alpha$ cte.

pK vs $p\alpha$ a pC cte.

$p\alpha$ vs pC a pK cte. ← Empleada en el diagrama de Flood

$p\alpha$ vs pH a pK cte. ← Empleada en las curvas de disociación

pK vs pH a $p\alpha$ cte.

$p\alpha$ vs pK a pH cte.

Por cuestiones de simplificación, los cálculos a realizar en los capítulos posteriores se harán a una temperatura del sistema de 25°C. Si en la práctica, el lector se enfrenta a un equilibrio con temperatura distinta de 25°C se recomienda aplicar la corrección de Van't Hoff para cada valor termodinámico a tratar (K_w , K_a etc.), siempre y cuando se trate de un rango entre 5 y 95°C (por razones explicadas en el capítulo 1).

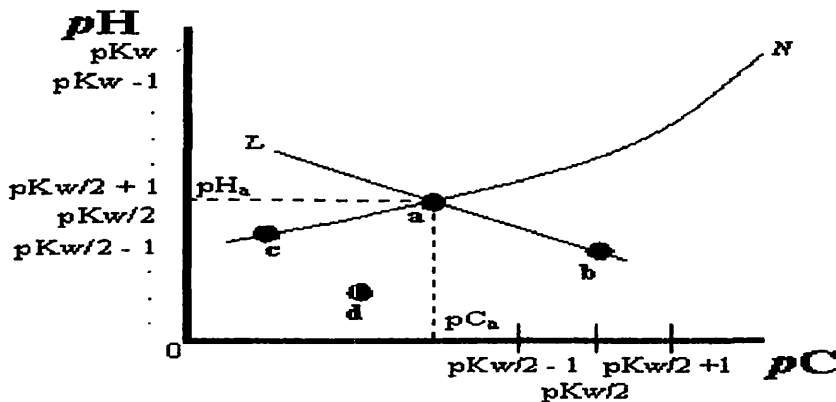
3. DIAGRAMA DE FLOOD

El diagrama de Flood consiste en una representación gráfica de los valores pH (ordenada) contra valores pC (abscisa) de uno o varios solutos, ácidos o bases en disolución acuosa, manteniendo constantes valores tales como α y K_{eq} . Con este diagrama es sencillo el análisis de las condiciones de acidez, alcalinidad o neutralidad de una solución acuosa y el comportamiento de los solutos dependiendo de su constante de equilibrio y concentración inicial en el agua.

3.1 Coordenadas básicas del diagrama de Flood

En la figura 6 se observan las coordenadas básicas de un diagrama de Flood en donde la ordenada tiene, comúnmente, valores desde 0 hasta pK_w ; puede darse el caso que en el diagrama de Flood deban tratarse con pH negativos o mayores de pK_w [†]. Un punto tal como a representa un sistema formado por un soluto en medio acuoso con acidez igual a pH_a y una concentración total pC_a .

Figura 6 Coordenadas básicas del diagrama de Flood



[†] La explicación de esto se ofrece en las secciones 1.8 y 3.4

Asimismo, tanto el grado de disociación, α_1 , como su constante de equilibrio, K_{eq} , pueden obtenerse mediante ecuaciones características que relacionan entre sí las variables en cuestión.

Estas ecuaciones serán deducidas en las secciones posteriores. Un punto como el **b**, puede representar otro estado del soluto **a**, es decir, el mismo soluto pero a una concentración total pC_b y una acidez pH_b , siempre y cuando exista una ecuación válida que conecte ambos puntos.

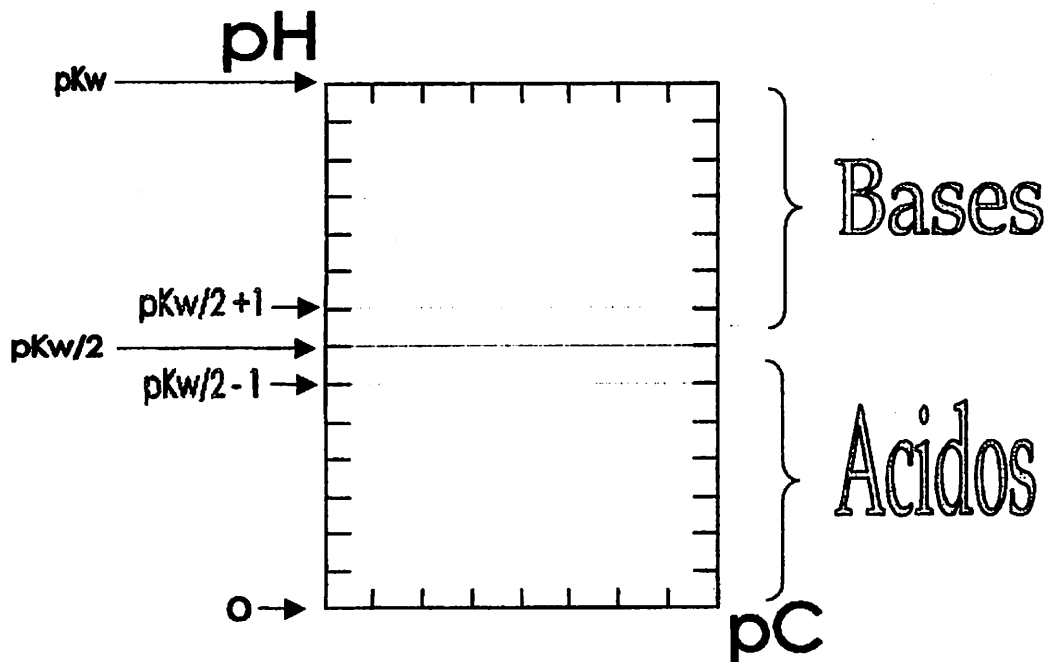
La ecuación en cuestión correspondería a la curva L y su validez depende de consideraciones como las realizadas en las secciones 3.5 en adelante. Algo semejante ocurre para puntos como **c** en los que se trata del mismo soluto siempre y cuando exista una curva N que los relacione entre sí. Si no existe una curva en común, entonces se está tratando de un soluto distinto al sistema del punto **a**. Este es el caso del punto **d**. Lo anterior se comprenderá conforme el lector avance en este estudio.

3.2 Regiones de comportamiento ácido y básico

Bajo un valor de $pH = pK_w/2$ está la región correspondiente al comportamiento de solutos ácidos y sobre dicho valor, la región del comportamiento de bases, como se muestra en la figura 7. Recordar que a un $pH = pK_w/2$, el establece la neutralidad ideal exacta en el sistema. En el intervalo de pH correspondiente a la neutralidad del sistema, $pK_w/2 \pm 1$, el aporte protónico del agua al sistema es significativo. El pH en dicha región depende del aporte de iones H^+ u OH^- provenientes del soluto pero en mayor proporción de los que provienen de la autoprotólisis del agua. Fuera del intervalo $pK_w/2 \pm 1$, el aporte protónico del agua es despreciable, esto es porque este aporte acuoso es menos del 10% del aporte total de iones H^+ (provenientes del soluto más los del agua).

La escala más común de pH está entre 0 ($[H^+]_{total} = 1 M$) y pK_w ($[H^+]_{total} = K_w M$). Debido a la dependencia de K_w con respecto a la temperatura del sistema, en un rango $[5..95]^\circ C$, el límite en $pH = pK_w / 2$ puede tomar valores entre 7.35 y 6.069; el valor de $pH = 0$ no varía respecto a la temperatura porque en dicho punto la influencia del agua y en consecuencia la dependencia respecto a K_w es despreciable o nula.

Figura 7 Región $pK_w/2 \pm 1$ del diagrama de Flood a temperatura T

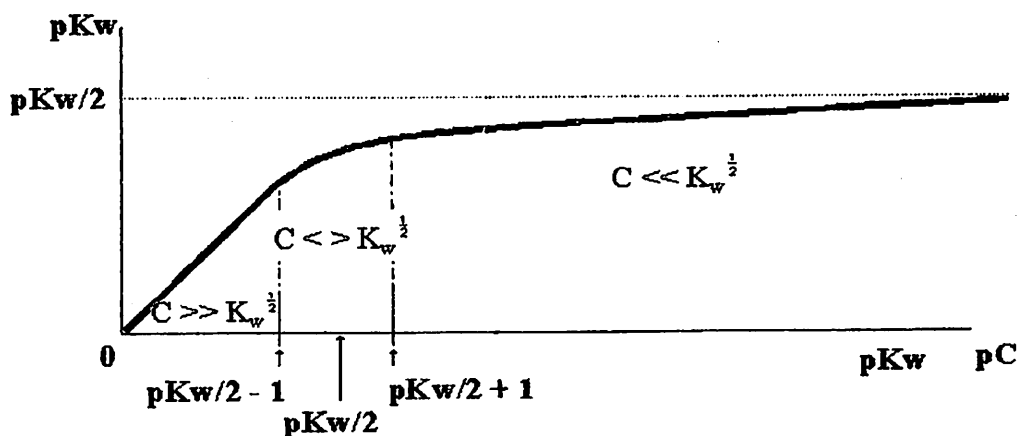


3.3 Magnitud de la concentración inicial pC

La magnitud de la concentración inicial C de un soluto en solución acuosa, representada en el diagrama mediante la cantidad pC , puede compararse de una manera peculiar con la magnitud de la constante K_w (producto iónico del agua) si el soluto tiene la característica de disociarse idealmente al 100%. Si esto ocurre, en la condición de un sistema concentrado, la concentración $C \gg K_w^{1/2}$, pero conforme el sistema se va diluyendo la concentración llega a un intervalo representativo en el que $[pK_w/2 - 1] < pC < [pK_w/2 + 1]$ y C es cercano en magnitud a $K_w^{1/2}$.

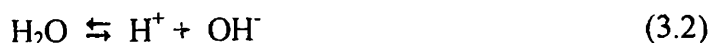
Se debe notar que dicho intervalo corresponde al estado de neutralidad descrito en la sección 1.8 en función de valores de pH. Cuando la solución está muy diluida, $pC > [pK_w/2+1]$ y la concentración $C \ll K_w^{1/2}$. Ahora bien, si el valor de pC excede la magnitud pK_w , entonces puede considerarse poco significativa la existencia de soluto en el medio acuoso. Estas situaciones pueden observarse en la figura 8.

Figura 8 Efecto del aporte de H^+ del solvente (agua) con relación al aporte de H^+ del soluto para constar la acidez total.



3.4 Tratamiento de solutos fuertes

El comportamiento típico de un soluto fuerte es la ionización completa o reacción protolítica con el disolvente desplazada totalmente a la derecha (productos); por ello, las concentraciones de los iones producidos en la disociación son el equivalente a la concentración inicial del soluto. Obviamente, lo anterior se aplica tanto para solutos fuertes como para muy fuertes. Para comenzar el análisis de este tipo de solutos, se considerará la disolución acuosa de un ácido fuerte designado por HA con una concentración inicial o analítica C_a , en la que se llevan a cabo dos equilibrios ácido-base:



Note que tanto el ácido HA como el agua aportan iones H^+ al sistema; la concentración de hidrónios aportados por el ácido será denotada por $[H^+]_a$. En el equilibrio, un balance de masa implica que la suma de las concentraciones de soluto ionizado ($[A^-]$) más el que quedó sin ionizar ($[HA]$) es igual a la concentración inicial o total C_a del soluto.

$$C_a = [HA] + [A^-] \quad (3.3)$$

De acuerdo a la ecuación (3.1), estequiométricamente $[A^-] = [H^+]_a$ y la (3.3) se reexpresa así:

$$C_a = [HA] + [H^+]_a \quad (3.4)$$

El término $[H^+]_a$ de la ecuación (3.4) equivale a la concentración total de hidrónios $[H^+]_{\text{totales}}$ menos los $[H^+]_w$ provenientes del agua. Así:

$$[H^+]_a = [H^+]_{\text{totales}} - [H^+]_w = [H^+]_a - [OH^-]_w \quad (3.5)$$

Por lo anterior y debido a que la reacción (3.1) se desplaza totalmente hacia la derecha, por tratarse de un ácido fuerte, $[HA]$ es igual a cero. Con esta consideración y sustituyendo $[H^+]_a$ de (3.5) en la ecuación (3.4) se obtiene:

$$C_a = 0 + [H^+]_a - [OH^-]_w \quad (3.6)$$

$$C_a = [H^+] - K_w/[H^+] \quad (3.7)$$

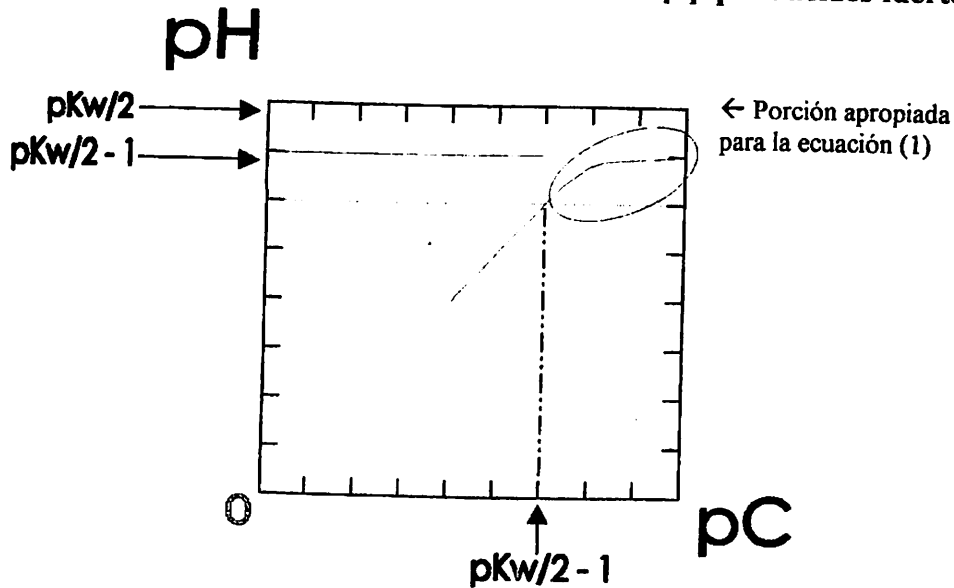
En lo sucesivo, por cuestiones de simplificación, el término $[H^+]_T$ será tratado simplemente como $[H^+]$.

Cuando el pH del sistema está en el intervalo $[pK_w/2-1, pK_w/2]$ y la concentración del ácido fuerte HA es muy baja ($pC > pK_w/2 - 1$), se tiene un sistema con aporte significativo de protones provenientes del agua y la ecuación (3.7) reexpresada en función de $[H^+]$ se convierte en la ecuación [1] del diagrama de Flood:

$$[H^+]^2 - C_a[H^+] - K_w = 0 \quad [1]$$

Para representar gráficamente la ecuación [1], así como cualquier otra ecuación que se deduzca en este estudio y que se le califique como del diagrama de Flood[†], primero se deben encontrar las soluciones con sentido físico y luego aplicarles el operador "p" de Sørensen. Por ejemplo, en el caso de la ecuación [1], se hallan las soluciones reales positivas de $[H^+]$ a determinada concentración C_a y se calcula luego su valor pH; éste será la ordenada del punto con abscisa pC_a . Las soluciones de [1] a distintas concentraciones iniciales C_a se representan en la figura 9 como una curva continua.

Figura 9 Representación gráfica de la ecuación [1] para ácidos fuertes



[†] Todas las ecuaciones a representar en el diagrama de Flood serán enumeradas entre corchetes "[] "

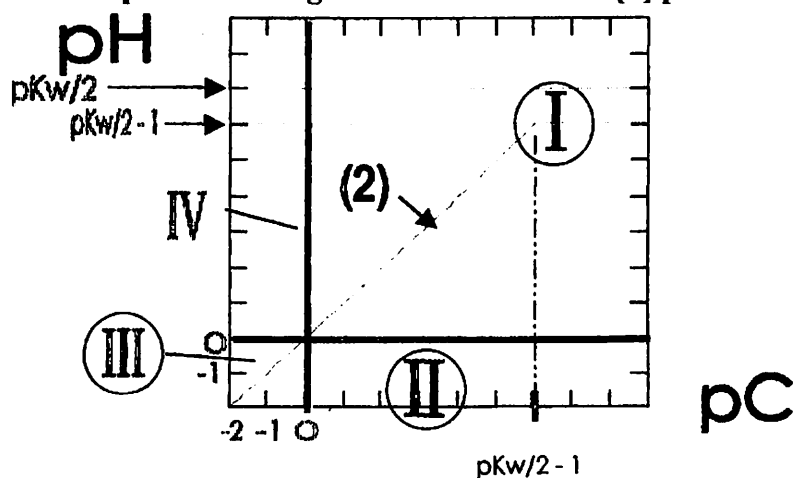
Notar que la curva es una hipérbola con ejes rotados y debido a que la aplicación de la ecuación [1] es para un rango de pH entre $pK_w/2 - 1$ y $pK_w/2$, sólo una porción de la curva será apropiada en el análisis.

Cuando el aporte protónico del agua al sistema no es significativo ($pH < pK_w/2 - 1$) se entiende que $[OH^-]_w \approx 0$. Por lo anterior, la ecuación (3.6) se simplifica y forma la ecuación [2] del diagrama de Flood:

$$C_a = [H^+] \quad [2]$$

La representación gráfica de la ecuación [2] se muestra en la figura 10; hay que notar que esta es una recta $pH = a \cdot pC + b$, donde a es la pendiente +1 y b es el intercepto en el eje pH ($b = 0$). También en la figura 3.5 el diagrama de Flood puede extenderse a los cuadrantes III y IV. En estos dos cuadrantes se extienden los ejes pH y pC a sus valores menores que cero (negativos). En la realidad, la extensión mencionada se trabaja hasta valores no menores que pH o $pC = -2$ debido a que corresponden a concentraciones nada usuales (pH o $pC > 100$ M?).

Figura 10 Representación gráfica de la ecuación [2] para Acidos Fuertes



El tratamiento para bases fuertes es análogo al de ácidos y las ecuaciones [1] y [2] en función de $[\text{OH}^-]$ resultan:

$$[\text{OH}^-]^2 - C_b[\text{OH}^-] - K_w = 0 \quad [1]_{\text{bases}}$$

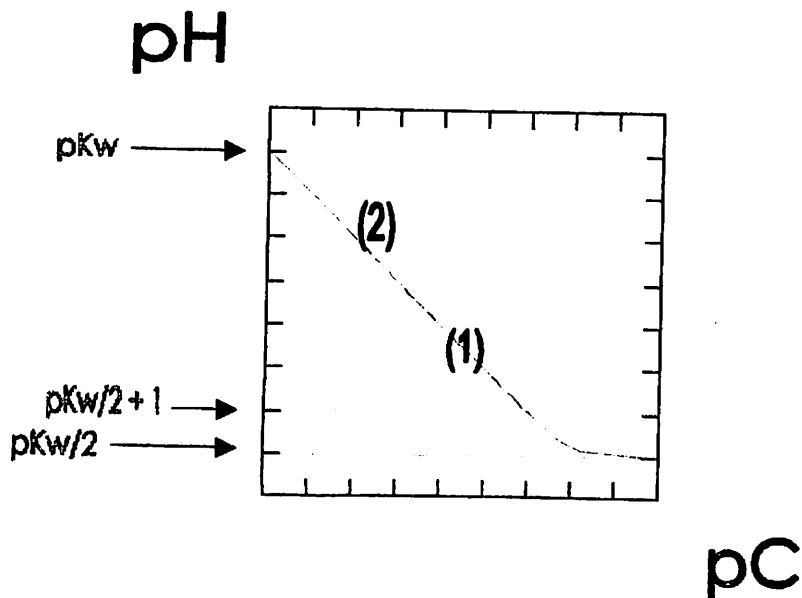
$$C_b = [\text{OH}^-] \quad [2]_{\text{bases}}$$

Para graficar las ecuaciones $[1]_{\text{bases}}$ y $[2]_{\text{bases}}$ en el diagrama de Flood, primero se encuentran las soluciones $[\text{OH}^-]$ correspondientes y aplicando el producto iónico del agua, se calculan los valores $[\text{H}^+]$ dividiendo K_w entre las concentraciones $[\text{OH}^-]$ obtenidas, así:

$$[\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-]$$

La representación gráfica de las ecuaciones $[1]_{\text{bases}}$ y $[2]_{\text{bases}}$ se muestra en la figura 11:

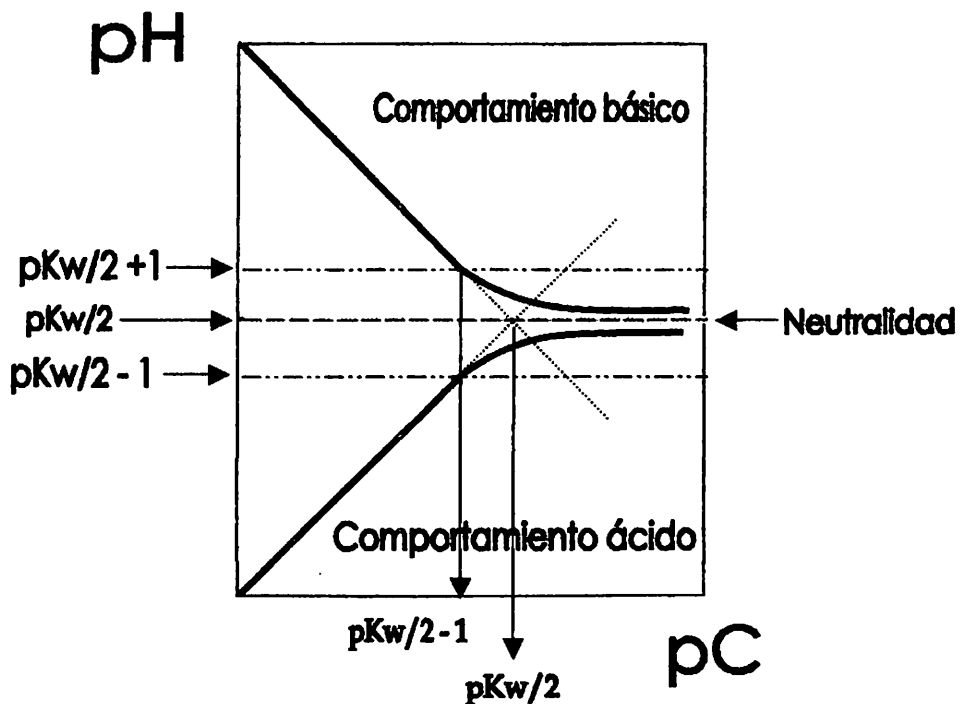
Figura 11 Representación gráfica de $[1]_{\text{bases}}$ y $[2]_{\text{bases}}$ (bases fuertes)



3.5 Simplificación del diagrama de Flood

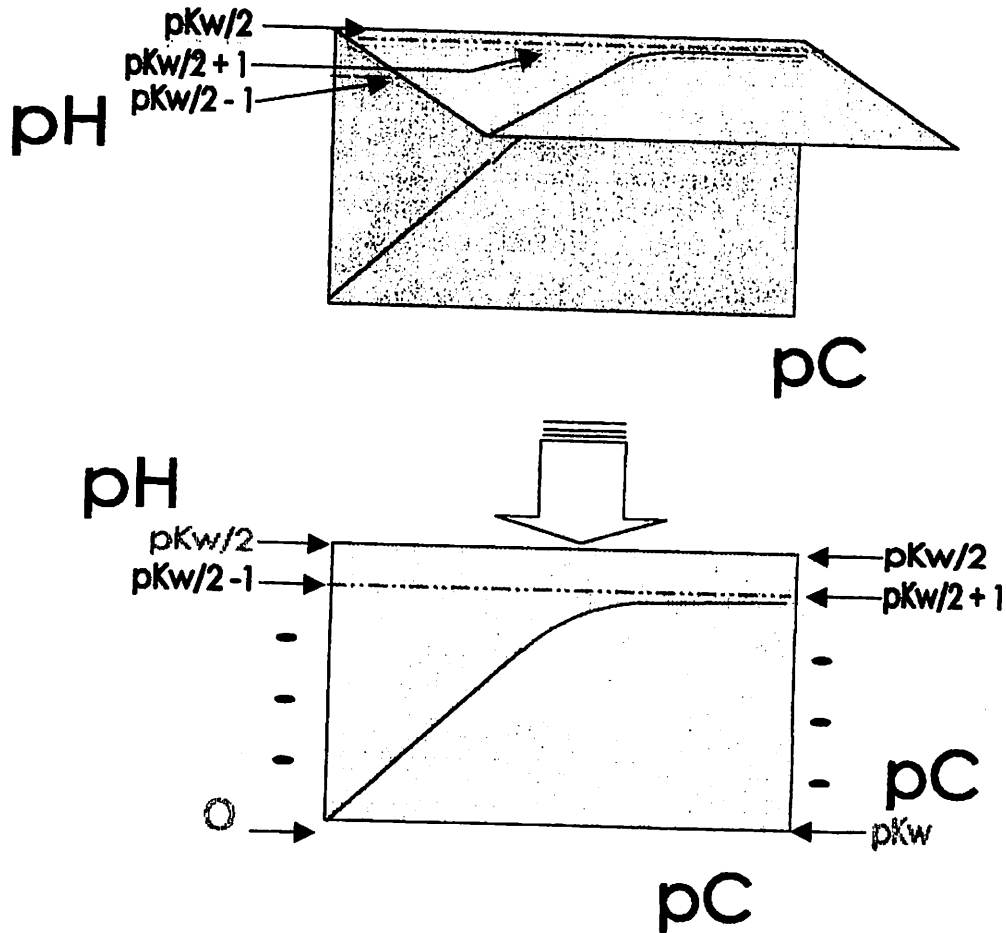
En las figuras 9, 10 y 11 se observa que en el primer cuadrante del plano pH vs pC, se forma una equivalencia entre el comportamiento ácido y el básico, dando la impresión de un espejo en la horizontal $\text{pH} = \text{pK}_w/2$ como se muestra en la figura 12.

Figura 12 Descripción gráfica de la equivalencia de los comportamientos de ácidos y bases



El fenómeno anterior da la pauta para una simplificación del diagrama de Flood doblándolo en la horizontal de $\text{pH} = \text{pK}_w/2$ y trasladando la escala de pH de la región básica al lado derecho del diagrama simplificado, en función decreciente.

Figura 13 Explicación gráfica de la simplificación del diagrama de Flood

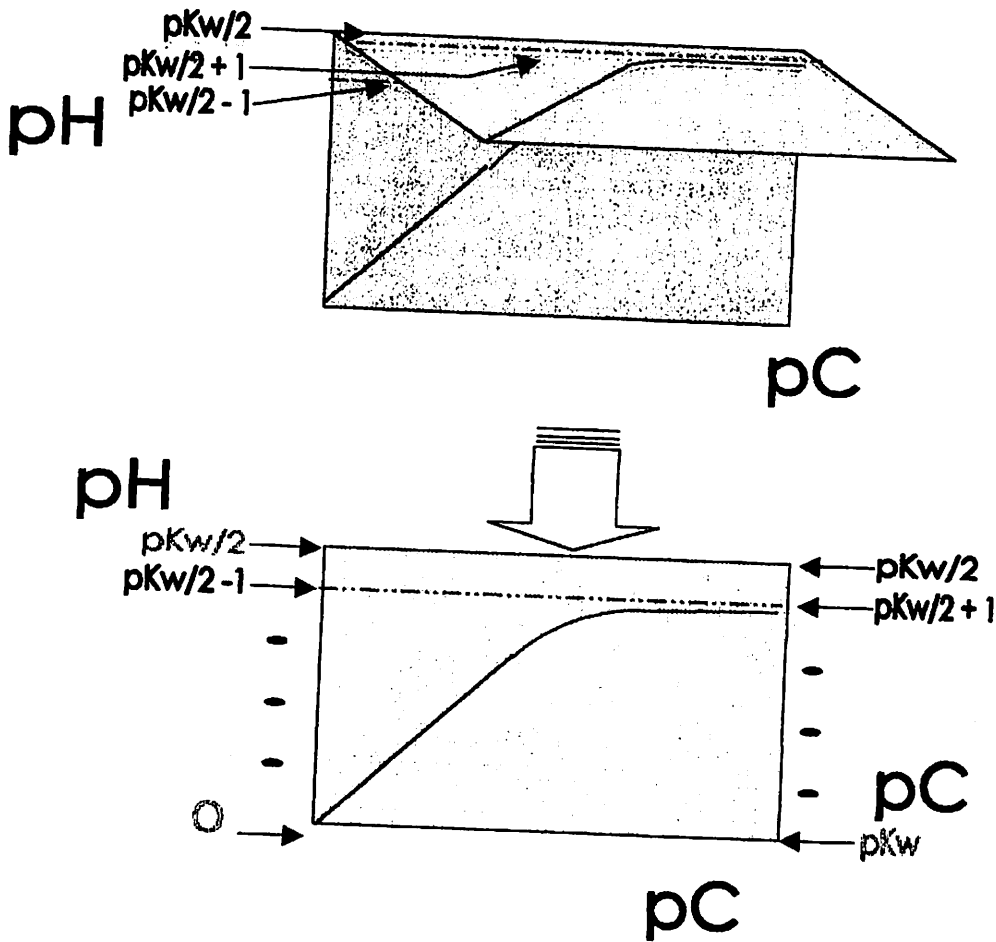


3.6 Fronteras del diagrama de Flood según el grado de disociación

En la sección 3.4 se obtuvo una recta tipo $pH = pC$ (ecuación [2] del diagrama de Flood) al considerar una disociación completa o al 100%. Esta a su vez tiene el intercepto en la ordenada $pH = 0$ y es aplicable únicamente fuera del intervalo $pK_w/2 - 1 < pH < pK_w/2 + 1$. Ahora bien, ¿qué tipo de recta se obtendría, si la disociación del soluto ocurriera en tan sólo 20%? Esta pregunta será fácil de responder si se planteara de nuevo un balance de masa para la disociación de un soluto, por ejemplo, un ácido débil HA con concentración inicial C_a :

$$C_a \equiv [HA] + [A^-] \equiv [HA] + [H^+]_a \quad (3.8)$$

Figura 13 Explicación gráfica de la simplificación del diagrama de Flood

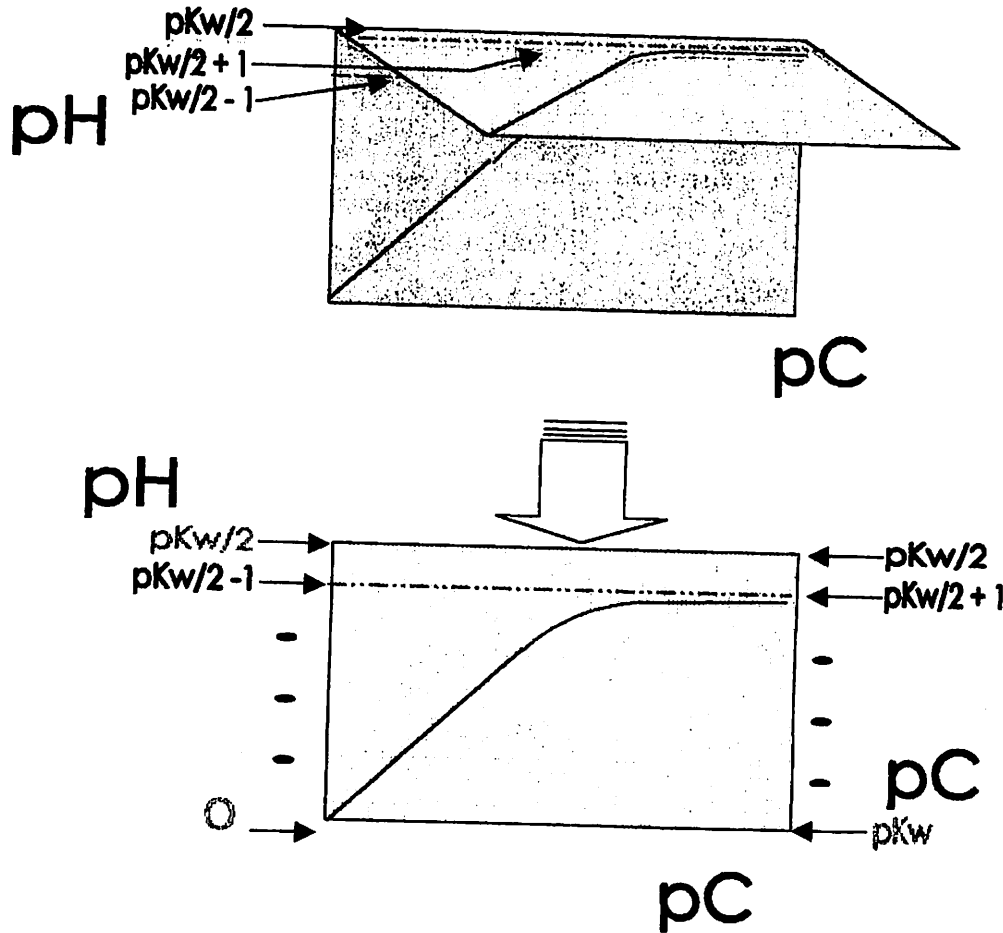


3.6 Fronteras del diagrama de Flood según el grado de disociación

En la sección 3.4 se obtuvo una recta tipo $pH = pC$ (ecuación [2] del diagrama de Flood) al considerar una disociación completa o al 100%. Esta a su vez tiene el intercepto en la ordenada $pH = 0$ y es aplicable únicamente fuera del intervalo $pKw/2 - 1 < pH < pKw/2 + 1$. Ahora bien, ¿qué tipo de recta se obtendría, si la disociación del soluto ocurriera en tan sólo 20%? Esta pregunta será fácil de responder si se planteara de nuevo un balance de masa para la disociación de un soluto, por ejemplo, un ácido débil HA con concentración inicial C_a :

$$C_a \equiv [HA] + [A^-] \equiv [HA] + [H^+]_a \quad (3.8)$$

Figura 13 Explicación gráfica de la simplificación del diagrama de Flood



3.6 Fronteras del diagrama de Flood según el grado de disociación

En la sección 3.4 se obtuvo una recta tipo $pH = pC$ (ecuación [2] del diagrama de Flood) al considerar una disociación completa o al 100%. Esta a su vez tiene el intercepto en la ordenada $pH = 0$ y es aplicable únicamente fuera del intervalo $pK_w/2 - 1 < pH < pK_w/2 + 1$. Ahora bien, ¿qué tipo de recta se obtendría, si la disociación del soluto ocurriera en tan sólo 20 %? Esta pregunta será fácil de responder si se planteara de nuevo un balance de masa para la disociación de un soluto, por ejemplo, un ácido débil HA con concentración inicial C_a :

$$C_a \equiv [HA] + [A^-] \equiv [HA] + [H^+]_a \quad (3.8)$$

Si se considera de nuevo tan solo la región en la cual el aporte protónico del agua no es significativo (pH entre $pK_w/2-1$ y $pK_w/2$), entonces, de la ecuación (3.5),

$$[H^+]_w \approx 0 \text{ y } [H^+]_a = [H^+]_{\text{totales}} - 0$$

Con lo anterior (3.8) resulta

$$C_a = [HA] + [H^+]_{\text{totales}} \quad (3.9)$$

Una disociación al 20 % implica que la concentración en el equilibrio de $[H^+]_a$ es igual a $0.2C_a$ y por consiguiente $[HA] = (1 - 0.2)C_a$; al sustituir dichos valores en (3.9) se obtiene:

$$C_a = 0.8 C_a + [H^+]_{\text{totales}} \quad (3.10)$$

$$\therefore 0.2 C_a = [H^+]_{\text{totales}} \quad (3.11)$$

Al aplicar el operador "p" se obtiene una recta con intercepto en $-\log(0.2)$:

$$-\log(0.2) + pCa = pH$$

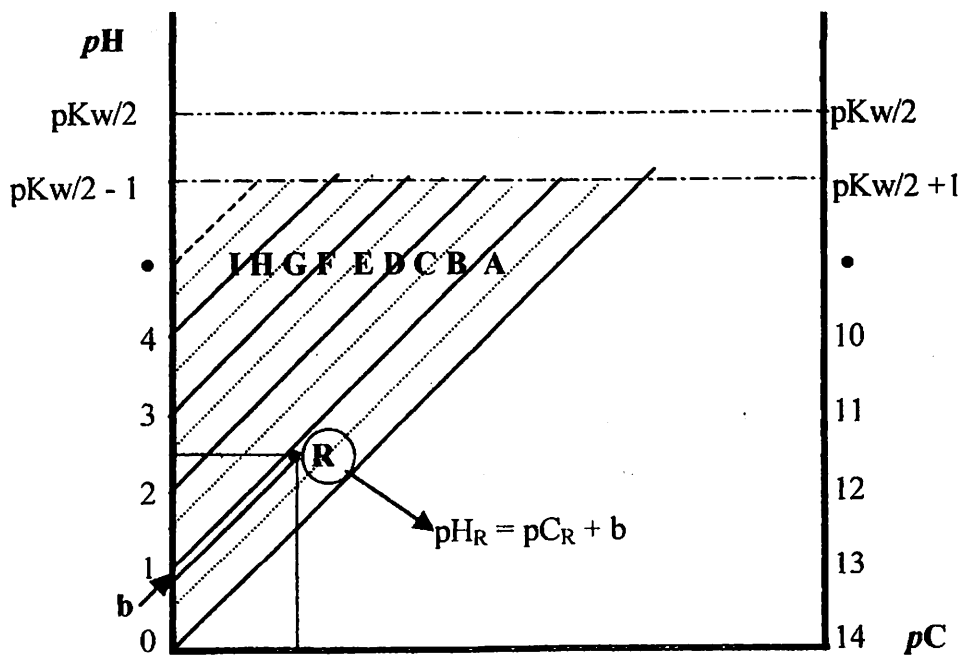
$$pH = pCa + 0.69897$$

En la tabla V se muestran los valores de las pendientes obtenidas a distintos porcentajes de disociación y a una temperatura del sistema igual a 25°C . Las representaciones gráficas se muestran en la figura 14.

Tabla V Fronteras tipo $pH = pC + b$ para distintos porcentajes de disociación.

Recta	% de disociación	Recta pH vs $pC + b$	Intercepto (b)
A	100	$pH = pC$	0
B	31.6228	$pH = pC + 0.5$	0.5
C	10	$pH = pC + 1.0$	1
D	3.1623	$pH = pC + 1.5$	1.5
E	1	$pH = pC + 2.0$	2
F	0.3162	$pH = pC + 2.5$	2.5
G	0.1	$pH = pC + 3.0$	3
H	0.0316	$pH = pC + 3.5$	3.5
I	0.01	$pH = pC + 4.0$	4

Figura 14 Fronteras tipo $pH = pC + b$ para los distintos porcentajes de disociación

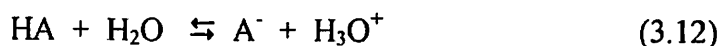


Puede observarse en la figura 14 un diagrama de Flood donde se muestran las líneas o fronteras de las regiones según el porcentaje de disociación del soluto. Cualquier estado de un sistema ácido-base en medio acuoso denotado por un punto como G (véase la figura en cuestión), representa un porcentaje de disociación igual a $10^{-b} \cdot 100\%$, donde b es el intercepto de una recta con pendiente +1 que pase por el punto R. Para de las bases se debe leer la escala de pH de la derecha de la figura 14.

3.7 Tratamiento de solutos débiles

Un soluto se considera débil si su reacción protolítica con el disolvente es parcial, es decir, su porcentaje de disociación es menor que un 100%. Cabe recalcar que cuando el soluto se disocia en menos del 10% se considera como "muy débil" y a soluciones muy diluidas del mismo o de un soluto débil, se puede lograr una disociación casi completa, advirtiéndose un comportamiento semejante al de solutos fuertes.

Para simplificar la introducción al tratamiento de solutos débiles puede suponerse la disolución acuosa de un ácido débil designado por HA y su reacción protolítica con el agua:



Según la ley de acción de masas, la constante de acidez K_a de la reacción (3.12), considerando al agua como estado patrón y la expresión $[\text{H}^+]$ como equivalente a $[\text{H}_3\text{O}^+]$, puede expresarse así:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (3.13)$$

En el equilibrio, el ácido débil HA con concentración inicial C_a , estará presente en parte como especie sin ionizar [HA] y en parte como anión $[A^-]$ o especie ionizada. Un balance de masa para esta situación se plantea de la siguiente manera:

$$C_a = [HA] + [A^-] \quad (3.14)$$

De forma análoga se plantea el balance de cargas, así:

$$\sum \text{cargas}^+ = \sum \text{cargas}^-$$

$$[H^+] = [A^-] + [OH^-] \quad (3.15)$$

Como $[OH^-]$ representa el aporte protónico equivalente del agua, entonces (3.15) puede reescribirse como:

$$[H^+] = [A^-] + K_w/[H^+]$$

$$\therefore [A^-] = [H^+] - K_w/[H^+] \quad (3.16)$$

Al sustituir (3.16) en (3.14), se puede despejar [HA] en función de C_a , $[H^+]$ y K_w , así:

$$[HA] = C_a - \{[H^+] - K_w/[H^+]\} \quad (3.17)$$

La sustitución de (3.16) y (3.17) en (3.13), genera la ecuación general de la disociación de un ácido débil en medio acuoso:

$$K_a = \frac{[H^+] \{[H^+] - K_w/[H^+]\}}{C_a - \{[H^+] - K_w/[H^+]\}} \quad (3.18)$$

Cuando el sistema tiene un pH entre $pK_w/2 - 1$ y $pK_w/2$, la ecuación (3.18) se aplica en su totalidad debido a que ésta considera significativo el aporte protónico del agua. Al reordenar la ecuación (3.18) se obtiene la ecuación [3] del diagrama de Flood:

$$[H^+]^3 + K_a[H^+]^2 - (K_w + K_a C_a)[H^+] - K_w K_a = 0 \quad [3]$$

3.7.1 Región de aporte significativo de protones del agua

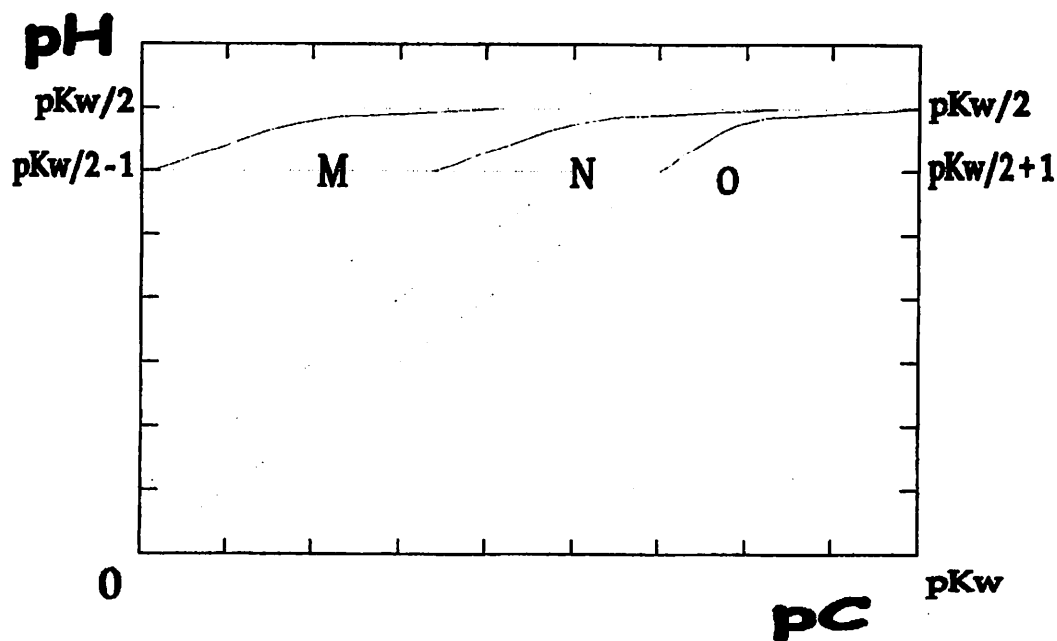
La representación gráfica de la ecuación (3) se muestra en la figura 15 donde las curvas M, N y O, corresponden a ácidos débiles con constantes de acidez $K_a = 1.3 \times 10^{-12}$, 2.3×10^{-9} y 1.8×10^{-5} respectivamente.

La escala de pH que debe leerse para ácidos débiles es la que está a la izquierda de la figura ya que se trata de un diagrama de Flood simplificado como el de la figura 13. Note que las curvas M, N y O están truncadas por los límites de pH entre $pK_w/2 - 1$ y $pK_w/2$, ya que a valores de pH debajo de $pK_w/2 - 1$, el aporte protónico del agua no es significativo y en $pK_w/2$ se forma una asíntota horizontal. La ecuación [3] es aplicable únicamente en el intervalo $[pK_w/2 - 1, pK_w/2]$ para los ácidos y $[pK_w/2, pK_w/2 + 1]$ para las bases. Recuerde que ambas regiones corresponden al aporte significativo de protones provenientes del agua al sistema.

Si la lectura de pH en la figura 15 se realiza en la escala de la derecha del diagrama se estarán tratando las curvas M, N y O como las correspondientes a las bases débiles con constantes de basicidad $K_b = 7.69 \times 10^{-3}$, 4.35×10^{-6} y 5.55×10^{-10} . En este caso, el aporte protónico del agua no es significativo a valores de pH "sobre" $pK_w/2 + 1$.

Note que los valores de las constantes K_b son obtenidos al dividir K_w entre la constante K_a del ácido conjugado, como se concluyó en la sección 1.10 dada la ecuación (1.22); por ejemplo, el valor K_b de N es igual a $10^{-14} \div 2.3 \times 10^{-9}$.

Figura 15 Representación gráfica de la ecuación [3] para solutos débiles



En la figura 15 se observa que a mayor valor de la constante de equilibrio de un soluto débil, sin pasar el límite de 10^{-2} , su representación gráfica será más similar a las curvas representativas de solutos fuertes, como ocurre con los solutos semejantes a O. Algo similar ocurre con las soluciones muy diluidas de solutos débiles, como M y N, las cuales tienen un comportamiento parecido al de los solutos fuertes, cuando el valor pC es mayor que $pK_w/2-1$.

3.7.2 Región de aporte no significativo de protones del agua

Si el pH de la solución acuosa del ácido HA es menor que $pK_w/2 - 1$, el aporte protónico del agua puede despreciarse y en consecuencia $[H^+]_w$ es casi cero, así también $[OH^-]_w \approx 0$; tomando en cuenta lo anterior, la ecuación (3.18) se simplifica, obteniéndose así la ecuación [4] del diagrama de Flood para ácidos débiles en la región de pH en cuestión:

$$K_a = \frac{[H^+] \{ [H^+] - 0 \}}{C_a - \{ [H^+] - 0 \}} \quad (3.19)$$

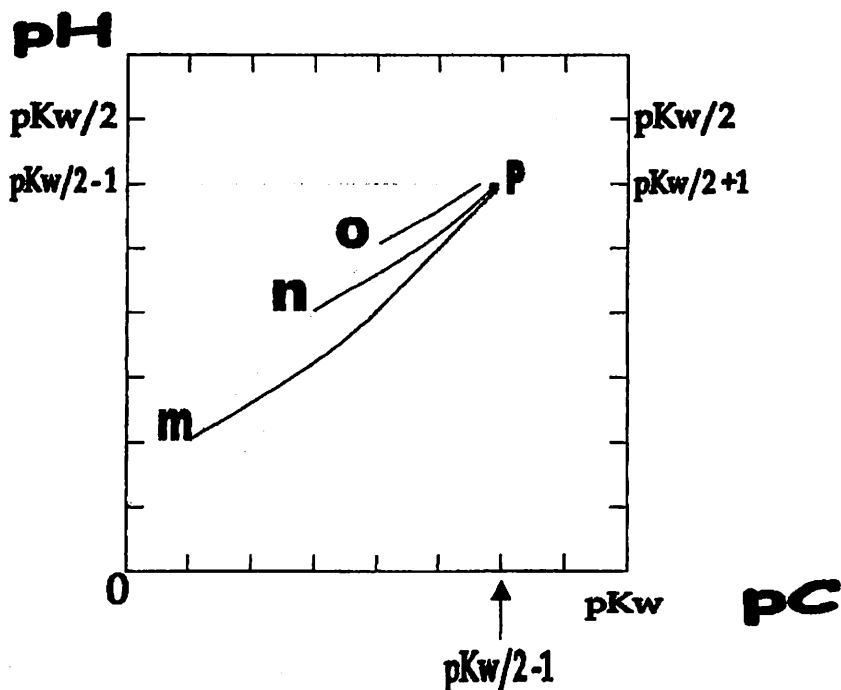
Al reordenar (3.19) se obtiene:

$$[H^+]^2 + K_a[H^+] - K_a C_a = 0 \quad [4]$$

En la figura 16 están representadas las ecuaciones [4] para ácidos débiles **m**, **n** y **o** con constantes de acidez $K_a = 10^{-3}$, 10^{-5} y 10^{-6} , respectivamente. Para el caso de ácidos débiles con constante de acidez relativamente alta, como el ácido **m**, se observa que entre más diluido esté el soluto, más semejante será su comportamiento con el de solutos fuertes, representado con la recta **F**. Se debe recordar que **F** no es más que la representación gráfica de la ecuación [2] del diagrama de Flood para solutos fuertes. Para ácidos débiles como **o**, la semejanza con el comportamiento de solutos fuertes también ocurre, pero sin interceptar la recta **F** sino describiendo la curva de la ecuación [3] del diagrama de Flood, la cual, a valores de pC mayores que $pK_w/2$ se comienza a hacer similar a la representación de la ecuación [1] para solutos fuertes.

Los ácidos débiles como **n**, llegan a un punto conocido como *punto crítico P*, en el cual existe el mismo error de aproximación matemática al aplicar tanto las ecuaciones [1], [2], [3] como la [4]. De nuevo, si la lectura de pH se realiza en la escala de la derecha del diagrama (figura 16) para las curvas **m**, **n** y **o**, se trata del comportamiento de bases débiles con constante $K_b = 10^{-11}$, 10^{-9} , 10^{-7} , respectivamente. Dichos valores fueron obtenidos al aplicar la ecuación (1.22). La ecuación [4] es aplicable únicamente en la región de porcentaje de disociación menor que 100 % y mayor de 10% inclusive.

Figura 16 Representación gráfica de la ecuación (4) para solutos débiles



3.7.3 Región del grado de ionización menor al 10%

Los ácidos muy débiles se ionizan, como se dijo anteriormente, en menos del 10%, por lo tanto, $\alpha_1 \leq 0.1$.

Si $\alpha_1 = [A^-]/C_a$, entonces $[A^-]$ debe tener un valor muy pequeño en relación a C_a para que α no sobrepase a 0.1.; para ello, $[A^-] \cong 0$ y la concentración del soluto sin ionizar $[HA]$ será considerada como la concentración inicial del soluto sin cambio alguno, es decir, $C_a \cong [HA]$. Con lo anterior, (3.18) se simplifica para obtener la ecuación [5] para ácidos muy débiles, considerando únicamente la región bajo valores pH del sistema menores que $pK_w/2 - 1$ (aporte protónico no significativo del agua).

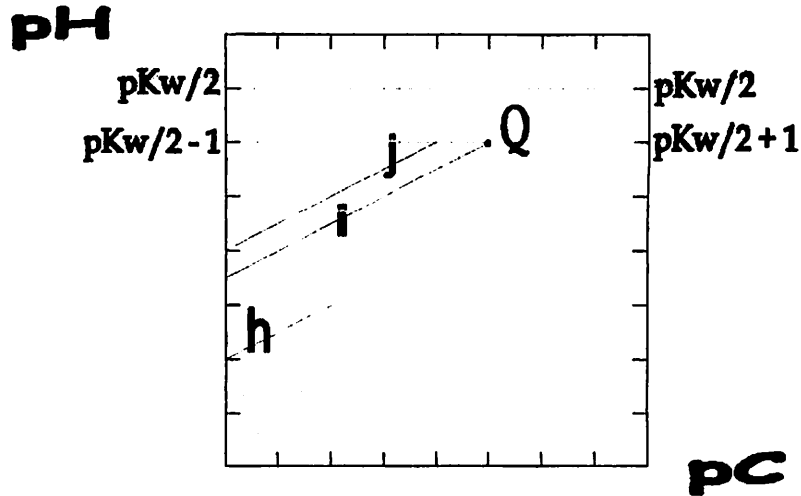
$$K_a = \frac{[H^+] \{ [H^+] - K_w/[H^+] \}}{C_a - \{ [H^+] - K_w/[H^+] \}} = \frac{[H^+] \{ [A^-] \}}{C_a - \{ [A^-] \}} = \frac{[H^+] \{ [H^+] \}}{C_a - 0} \quad (3.20)$$

En el equilibrio, $[A^-]=[H^+]$ aunque el valor de $[A^-]$ sea muy cercano a cero. Por ello, la simplificación de (3.18) para ácidos muy débiles se manifiesta de diferente forma para el numerador que para el denominador de la misma. En otras palabras, sólo en el denominador se hace despreciable la sustracción de $[A^-]$ a C_a , no así para el numerador en el que la sustitución de cero en vez de $[A^-]$ contribuiría a valores de K_a incoherentes ($K_a = 0$?). De la expresión (3.20) se obtiene la ecuación [5] del diagrama de Flood para ácidos muy débiles:

$$[H^+]^2 - K_a C_a = 0 \quad [5]$$

La representación gráfica de la ecuación [5] para los ácidos muy débiles **h**, **i** y **j** con constantes $K_a = 10^{-4}$, 10^{-7} y 10^{-8} respectivamente, se muestra en la figura 17. Al igual que en la figura 16, aquí también aparece un **punto crítico Q** en el cual las ecuaciones [3], [4] y [5] tendrán el mismo error matemático para el cálculo de pH correspondiente a un valor $pC_Q = pK_w/2 - 2$.

Figura 17 Representación gráfica de la ecuación [5] solutos muy débiles



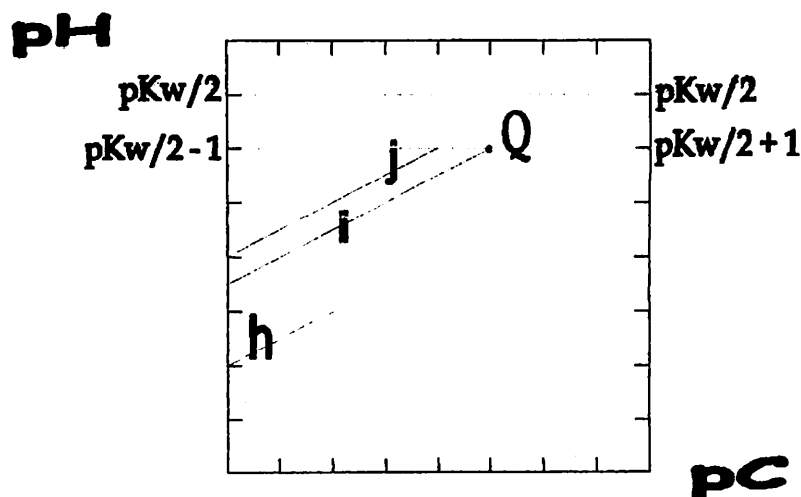
3.7.4 Desplazamiento entre ecuaciones del diagrama de Flood

Un soluto, ácido o base, en un diagrama de Flood simplificado (figura 13) puede representarse por medio de varias ecuaciones conforme cambia su valor pC, manteniendo constante su valor K_{eq} . Estas ecuaciones se presentan en ordenes lógicos, de los cuales existen 3 casos o desplazamientos como se describirán en las siguientes secciones.

3.7.4.1 Desplazamiento a través de las ecuaciones [5]→[3]→[1].

Este es el caso de los solutos con $K_{eq} \leq 10^{-7}$. La transición de la ecuación [5] a la [3] ocurre a un $pH = pK_w/2 \pm 1$ como se muestra en el punto **a** de la figura 18. Cuando pC llega a un valor $pK_w/2 + 1$ la ecuación [3] se hace muy semejante a [1], como se muestra a partir del punto **b**.

Figura 17 Representación gráfica de la ecuación [5] solutos muy débiles



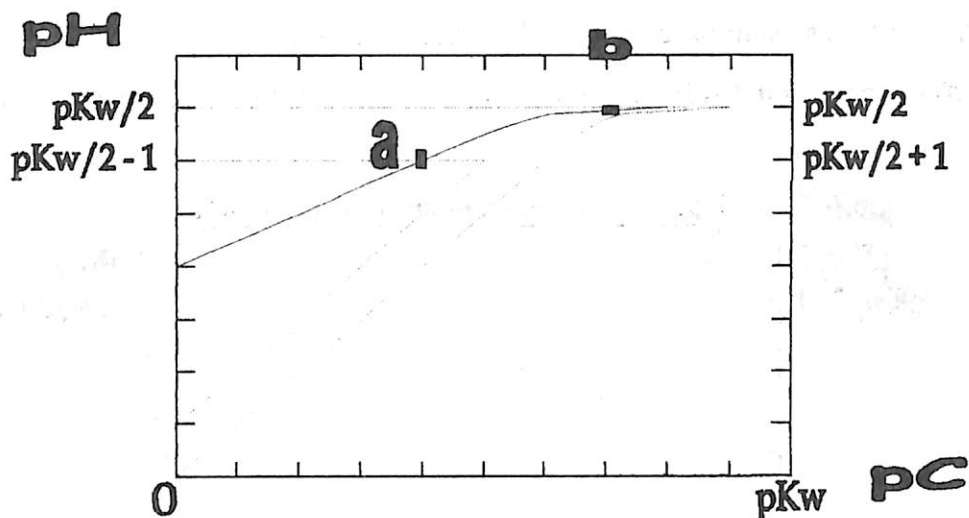
3.7.4 Desplazamiento entre ecuaciones del diagrama de Flood

Un soluto, ácido o base, en un diagrama de Flood simplificado (figura 13) puede representarse por medio de varias ecuaciones conforme cambia su valor pC, manteniendo constante su valor K_{eq} . Estas ecuaciones se presentan en ordenes lógicos, de los cuales existen 3 casos o desplazamientos como se describirán en las siguientes secciones.

3.7.4.1 Desplazamiento a través de las ecuaciones [5]→[3]→[1].

Este es el caso de los solutos con $K_{eq} \leq 10^{-7}$. La transición de la ecuación [5] a la [3] ocurre a un $pH = pKw/2 \pm 1$ como se muestra en el punto a de la figura 18. Cuando pC llega a un valor $pKw/2+1$ la ecuación [3] se hace muy semejante a [1], como se muestra a partir del punto b.

Figura 18 Desplazamiento [5]-[3]-[1]



3.7.4.2 Desplazamiento a través de las ecuaciones [5] → [4] → [3] → [1]

Caso de los solutos con K_{cq} en el intervalo de $(10^{-7}, 10^{-5}]$. La transición de [5] a [4] ocurre cuando el soluto se ioniza al 10 % (punto c de la figura 19). Cuando el sistema llega a un $pH = pK_w/2 \pm 1$, ocurre la transición [4] a [3], observándose una influencia significativa del agua (punto d). A grandes diluciones ($pC \geq pK_w/2 + 1$) el comportamiento del soluto es el de un soluto fuerte (paso [3] → [1] en el punto e).

Figura 19 Desplazamiento [5]-[4]-[3]-[1]

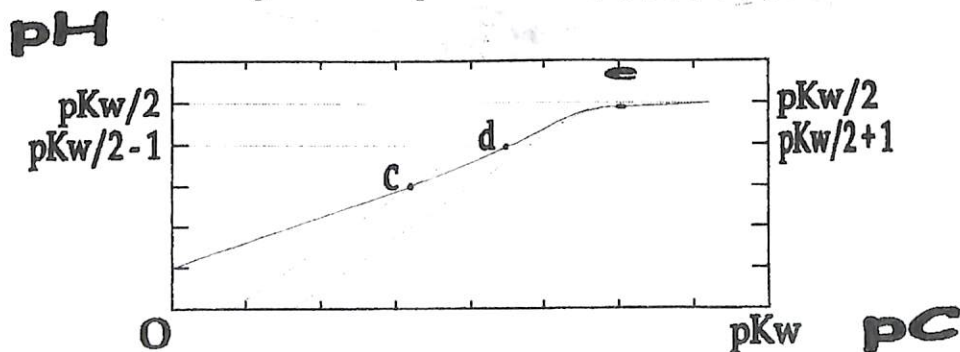
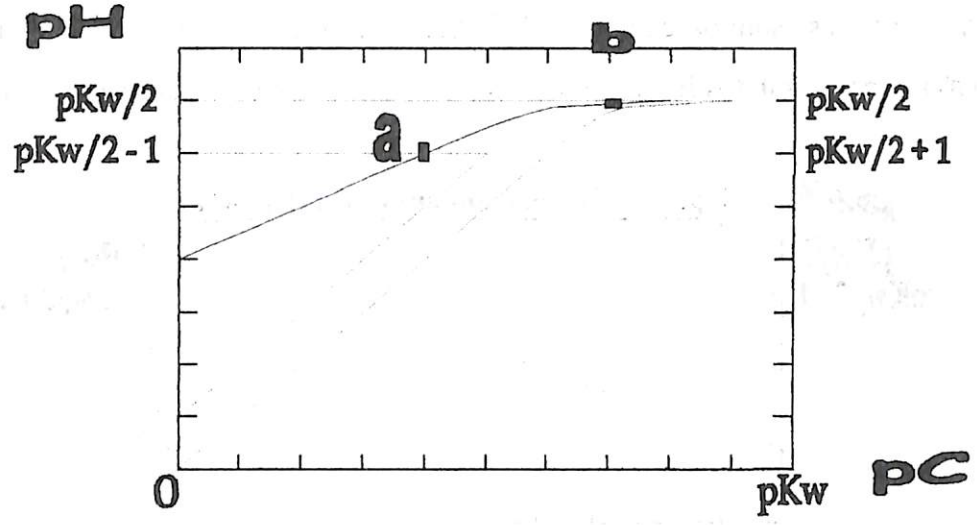


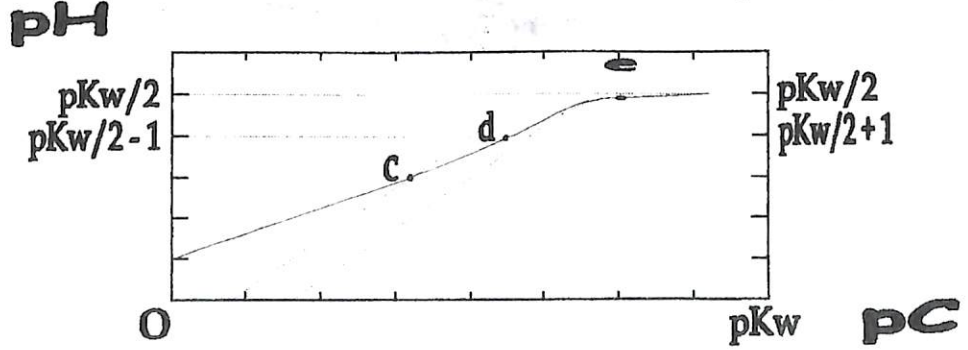
Figura 18 Desplazamiento [5]-[3]-[1]



3.7.4.2 Desplazamiento a través de las ecuaciones [5] → [4] → [3] → [1]

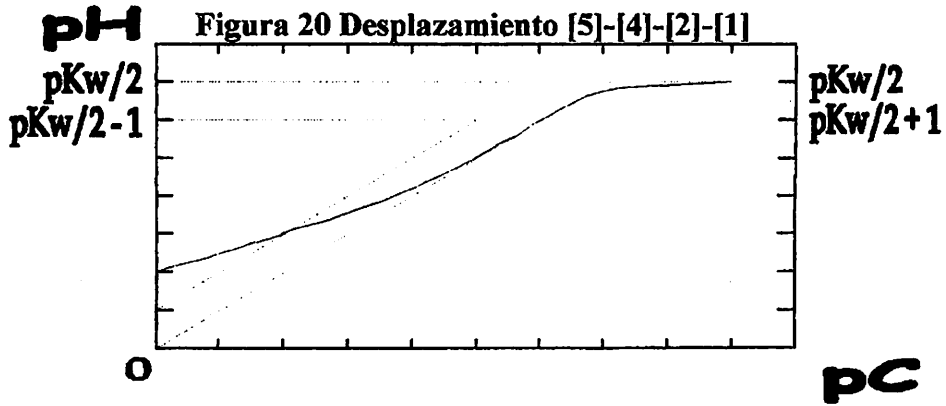
Caso de los solutos con K_{eq} en el intervalo de $(10^{-7}, 10^{-5})$. La transición de [5] a [4] ocurre cuando el soluto se ioniza al 10 % (punto **c** de la figura 19). Cuando el sistema llega a un $pH = pKw/2 \pm 1$, ocurre la transición [4] a [3], observándose una influencia significativa del agua (punto **d**). A grandes diluciones ($pC \geq pKw/2+1$) el comportamiento del soluto es el de un soluto fuerte (paso [3]→[1] en el punto **e**).

Figura 19 Desplazamiento [5]-[4]-[3]-[1]



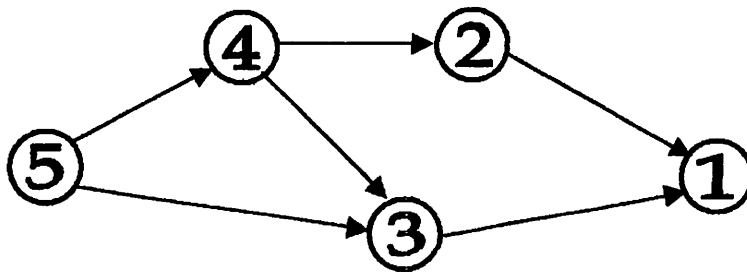
3.7.4.3 Desplazamiento a través de las ecuaciones [5]→[4]→[2]→[1]

Caso de los solutos con $K_{eq} \geq 10^{-5}$. Estos solutos tienen la peculiaridad de comportarse como solutos fuertes (ecuaciones [2] y [1]) a medida que se diluyen.



En resumen, los desplazamientos pueden describirse con la figura 21:

Figura 21 Red sistematizada del uso de las primeras cinco ecuaciones del diagrama de Flood



3.8 Tratamiento de solutos débiles en función de su grado de disociación α_1

Puede notarse que las fronteras expuestas en la figura 14 son distintas a las representaciones gráficas de la ecuación [5] para solutos débiles mostradas en la figura 17. Esta diferencia se demuestra al observar la figura 22 en la cual, las pendientes de las rectas **F**, **G**, **H** (fronteras) y **E** (ecuación [5]) son +1 y +1/2, respectivamente. Las fronteras **F**, **G** y **H** son las correspondientes a grados de disociación de 0.1, 0.316 y 3.16 % , respectivamente. Conviene entonces caracterizar a las rectas **F**, **G**, **H** y **E** mediante ecuaciones de pH en función de pC de la siguiente manera:

Recta F (0.10%)

$$\text{pH} = \text{pC}_s + 3.0$$

Recta G (0.316 %)

$$\text{pH} = \text{pC}_s + 2.5$$

Recta H (3.16 %)

$$\text{pH} = \text{pC}_s + 1.5$$

Recta E

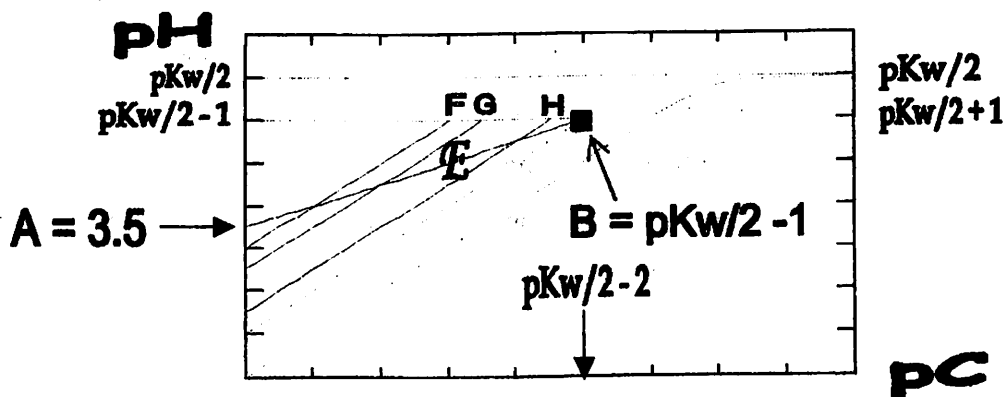
$$[\text{H}^+]^2 - K_{\text{eq}}C_s = 0$$

$$2 \text{pH} = \text{pK}_{\text{eq}} + \text{pC}_s$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{eq}} + \frac{1}{2} \text{pC}_s$$

Donde K_{eq} es la constante de equilibrio de un soluto cualquiera, sea ácido o base a una concentración inicial o analítica C_s

Figura 22 Comparación entre las fronteras de grado de disociación y la representación de la ecuación [5]



Matemáticamente, el intercepto de la recta E con la ordenada pH (a un $pC_s = 0$) proporciona el valor $pK_{eq}/2$ y por consiguiente se puede obtener el valor de K_{eq} , así:

$$pK_{eq}/2 = 3.5$$

$$pK_{eq} = 7$$

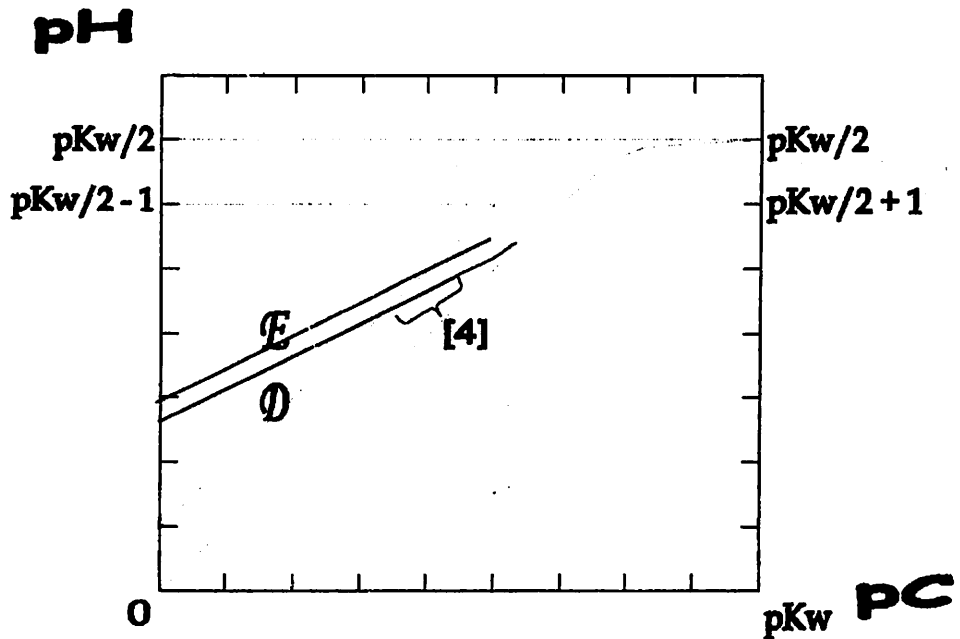
$$K_{eq} = 10^{-7}$$

Ahora bien, dicho intercepto de E con la ordenada pH representa físicamente a un sistema conformado por un soluto con constante $K_{eq} = 10^{-7}$ y a una concentración analítica $C_s = 1$ M ($pC_s = 0$). Conforme el sistema se diluye, la representación gráfica de éste toma la trayectoria \overrightarrow{AB} , es decir sobre la recta E ya que se trata del mismo soluto pero a distinta concentración analítica; al sobrepasar su pC el valor $pK_w/2 - 2$, el desplazamiento es el descrito en la sección No. 3.8.4.1.

Al analizar de nuevo el intercepto en cuestión se deduce que el soluto está ionizado un 0.0316 % como se puede comprobar con la discusión de la figura 14 y la tabla V; si éste sistema se diluye a 0.1 M ($pC_s = 1$), 0.01 M ($pC_s = 2$), 0.0001 M ($pC_s = 4$) y 0.00001 M ($pC_s = 5$) se estarán logrando grados de disociación de 0.10, 0.316, 3.16 y 10% respectivamente. Estos grados de disociación obtenidos para el sistema se representan gráficamente como las intersecciones de E con F, G, H y el punto B.

Si se representa la ecuación [5] para un soluto con $K_{eq} > 10^{-7}$ como la recta D de la figura 23 se observa que al diluir un sistema de éste a concentraciones menores que 0.00001 ($pC_s \geq pK_w/2 - 2$) se logran grados de disociación mayores que el 10%; note que con dichas condiciones se aplica el sistema a los requerimientos de la ecuación [4] (grados de disociación entre 10 y 100 %). Con esto se demuestra que los solutos muy débiles son todos aquellos cuya constante K_{eq} es menor o igual que 10^{-7}

Figura 23 Limitación de solutos muy débiles en función de su valor K_{eq}



3.8.1 Definición de α_0 y α_1

En el tratamiento de solutos monopróticos es necesario a veces definir la cantidad relativa de especie ionizada y sin ionizar. Esto se logra al comparar la magnitud de la concentración de dichas especies con la concentración inicial del soluto. Suponga un sistema conformado por el soluto AB con concentración inicial C_{AB} M en medio acuoso y que experimenta una reacción de disociación parcial:



A la fracción de concentración total de soluto en forma de especie sin ionizar ($[AB]$) se le asigna la variable α_0 y es igual a:

$$\alpha_0 = \frac{[AB]}{C_{AB}} \quad (3.22)$$

Un balance de masa indica que $C_{AB} = [AB] + [A^+]$ [‡] y (3.22) resulta:

$$\alpha_0 = \frac{[AB]}{[AB] + [A^+]} \quad (3.23)$$

Ahora bien, a la fracción de concentración total de soluto en forma de especie ionizada($[A^+]$) se le asigna la variable α_1 y es igual a:

$$\alpha_1 = \frac{[A^+]}{C_{AB}} \quad (3.24)$$

Un tratamiento análogo a (3.22), en cuanto al balance de masa, convertirá a (3.24) en :

$$\alpha_1 = \frac{[A^+]}{[AB] + [A^+]} \quad (3.25)$$

De las variables α_0 y α_1 , solamente la segunda es empleada en el diagrama de Flood mientras que ambas son indispensables en la curvas de disociación, las cuales serán desarrolladas en el capítulo 4.

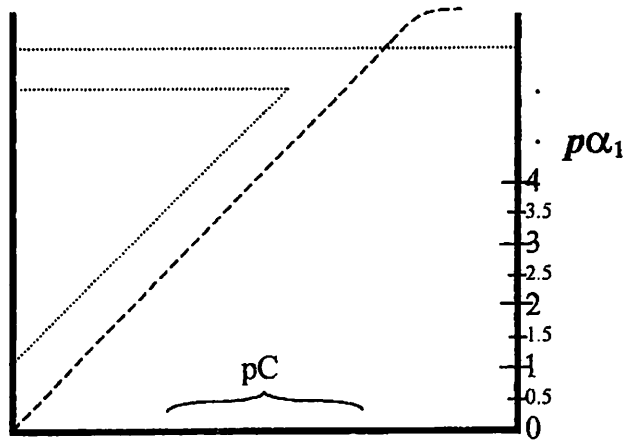
3.8.2 Introducción de la escala $p\alpha_1$

En las secciones anteriores se observó que el diagrama de Flood contaba con la escala de pH como ordenada y la escala pC como abscisa. Alternativo a dicha ordenada, en el diagrama de Flood también se puede adaptar una escala, siempre logarítmica, en función del grado de disociación o α_1 . Esta escala está en términos de $p\alpha_1$ y se coloca en lado derecho del diagrama de Flood simplificado como se muestra en la figura 24.

[‡] En el balance de masa no se incluye $[B^-]$ puesto que son equimolares con $[A^+]$, la cantidad de moles se duplicaría.

Los valores de $p\alpha_1$ más comunes se encuentran entre 0 y 4 aproximadamente debido a que los valores $p\alpha_1$ menores que 0 no tienen sentido físico. Para los valores $p\alpha_1$ mayores que 4, el grado de disociación deja de ser significativo.

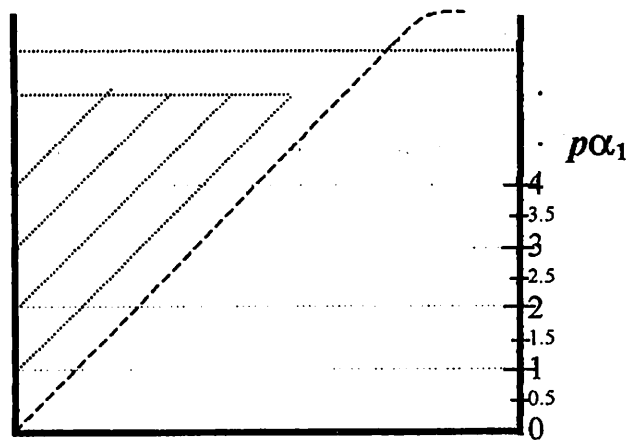
Figura 24 Introducción de la escala $p\alpha_1$ al diagrama de Flood



3.8.2.1 Fronteras del diagrama de Flood en función de $p\alpha_1$

Las fronteras del diagrama de Flood en función del grado de disociación con escala $p\alpha_1$ se deducen y discuten de manera análoga a las fronteras de la figura 14 al trazar las primeras como líneas horizontales que surgen de cada punto de dicha escala correspondiendo a un grado de disociación de $\alpha_1 \cdot 100\%$. Puede observarse en la figura 25 que las fronteras en cuestión intersectan la ordenada pH en el mismo punto donde lo hacen las fronteras en función de la escala pH de la sección No. 3.6 (interceptos de las rectas inclinadas a 45°). Con estos elementos puede decirse que un punto como el J de la figura 25 es un sistema acuoso a un $\text{pH} = \text{pH}_J$ y cuyo soluto está a una concentración total pC_J y un grado de disociación $p\alpha_{1,J}$. La constante $K_{eq,J}$ no puede obtenerse por simple inspección y por ello deben deducirse ecuaciones que relacionen dos de las tres variables α_1 , C o pH con K_{eq} como se discutió en el capítulo 2.

Figura 25 Fronteras de grado de disociación en función de la escala $p\alpha_1$



3.8.3 Tratamiento de solutos débiles en función de $p\alpha_1$

Si se trata un soluto AB en medio acuoso experimentando una reacción de disociación como (1.23) puede definirse su estado en el equilibrio mediante la expresión proveniente de la Ley de la dilución de Ostwald (1.24):

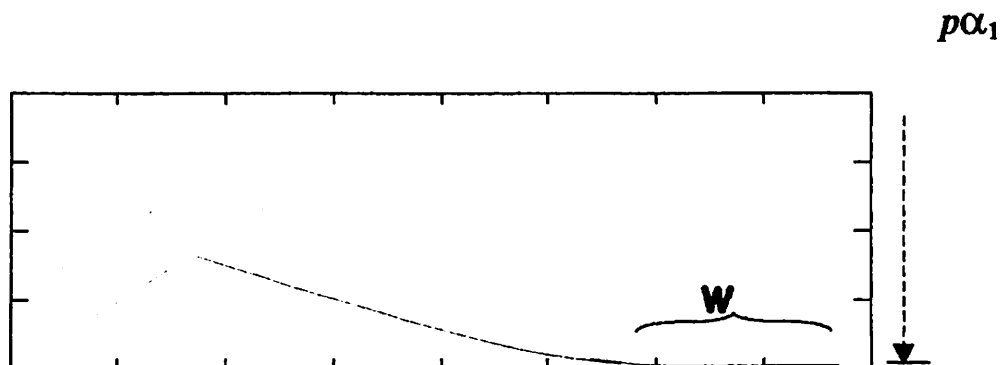
$$K_{eq} = \frac{C\alpha_1^2}{(1 - \alpha_1)} \quad (1.24)$$

La ecuación anterior puede aplicarse para los solutos débiles en general ($0.10 < \alpha_1 < 1$) con concentración analítica logarítmica pC_s menor que un valor $pK_w/2 - 1$ y al reordenarse genera la ecuación [6] del diagrama de Flood.

$$C_s \alpha_1^2 + K_{eq} \alpha_1 - K_{eq} = 0 \quad [6]$$

En la figura 26 se observa la representación gráfica de la ecuación [6] para solutos débiles. Notar que cuanto más diluido esté el soluto mayor será el grado de disociación y por consiguiente menor el valor $p\alpha_1$ en la escala discutida en la sección No. 3.8.2; el sistema representado en la figura 26 es un soluto con $K_{eq}=10^{-5}$. Una dilución infinita del mismo ($pC \gg pK_w/2+1$) o de cualquier otro soluto sería representado por una horizontal en $p\alpha_1=0$ como la recta W

Figura 26 Ecuación [6] del diagrama de Flood y su dilución infinita



3.8.4 Tratamiento de solutos muy débiles en función de $p\alpha_1$

Cuando se tratan solutos muy débiles, el término α_1 es relativamente pequeño y la sustracción en el término $(1 - \alpha_1)$ se aproxima a la unidad. Con la consideración de que $(1 - \alpha_1) \cong 1$, la ecuación (1.24) genera la ecuación [7] del diagrama de Flood para solutos con grado de disociación menor al 10%

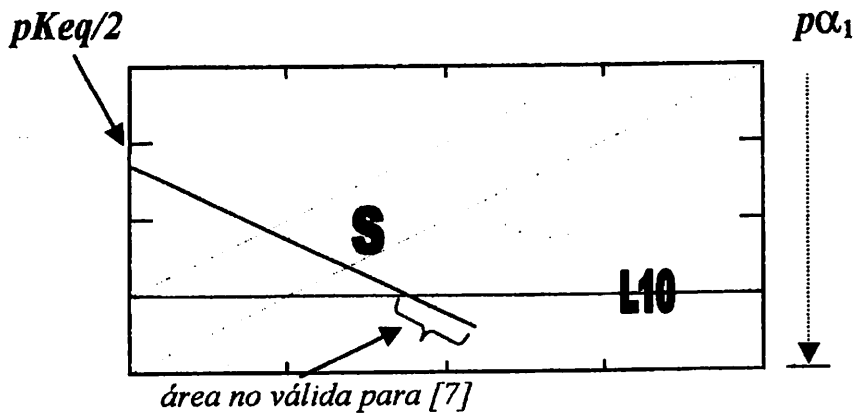
$$C_s \alpha_1^2 - K_{eq} = 0 \quad [7]$$

La representación gráfica de la ecuación [7] se muestra en la figura 27 como la recta S para un soluto con $K_{eq}=10^{-5}$.

Como la aplicación de [7] se restringe a solutos con disociación menor al 10 %, la recta S es válida únicamente en la región superior a la horizontal en $p\alpha_1$ (frontera del 10% de disociación mostrada como L10). Notar que cuanto más diluido esté el soluto mayor será el grado de disociación y por consiguiente menor el valor $p\alpha_1$ en la escala discutida en la sección No. 3.8.2

Si se caracteriza la ecuación [7] como una recta $p\alpha_1$ vs pC , se puede demostrar que el intercepto de dicha recta equivale al valor $pK_{eq}/2$ como se discutió en la sección No. 3.8, es decir, transformando la ecuación [7] a su forma logarítmica (operador "p") a partir de su forma general.

Figura 27 Ecuación [7] del diagrama de Flood



3.8.5 Ecuaciones pC vrs $p\alpha_1$ en sistemas con aporte significativo de protones provenientes del agua

Cuando el soluto está muy diluido su pC_s es mayor que $pK_w/2 - 1$ y el agua aporta protones al sistema de manera significativa. Por ello, la concentración de protones totales en el sistema $[H^+]_{\text{totales}}$ es igual a la suma de los protones provenientes del agua más los provenientes del soluto, así:

$$[H^+]_{\text{totales}} = [H^+]_w + [H^+]_s \quad (3.26)$$

En el equilibrio $[H^+]_s = C_s \alpha_1$ ^ξ y $[H^+]_w = Kw^{\frac{1}{2}}$ ^ψ; con esto (3.26) se expresa de nuevo:

$$[H^+]_{\text{totales}} = Kw^{\frac{1}{2}} + C_s \alpha_1 \quad (3.27)$$

Para simplificar el análisis, se supone un sistema como el descrito en la ecuación (3.12) y por lo tanto, con las consideraciones anteriores, la ecuación (3.13) puede expresarse de la siguiente manera:

$$K_a = \frac{(Kw^{\frac{1}{2}} + C_s \alpha_1)(C_s \alpha_1)}{(1 - \alpha_1) C_s} \quad (3.28)$$

La ecuación (3.28) puede generalizarse sustituyendo K_{eq} por K_a ; al reordenar la ecuación (3.28) generalizada, se obtiene la ecuación [8] del diagrama de Flood:

$$C_s \alpha_1^2 + (Kw^{\frac{1}{2}} + K_{eq}) \alpha_1 - K_{eq} = 0 \quad [8]$$

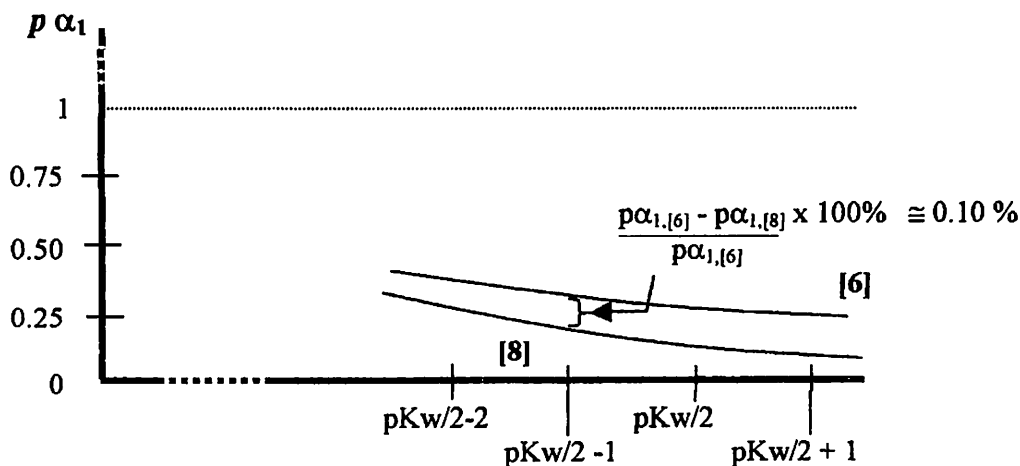
Al comparar las ecuaciones [6] y [8] se observa que la única diferencia es la adición de $Kw^{\frac{1}{2}}$ a K_{eq} del segundo término.

La aplicación de [8] en la región propia de [6] puede ser válida cuando el criterio aceptación de error matemático sea menor que 0.10 %. Lo anterior se comprende mejor si se calculan los valores $p\alpha_1$ mediante las dos ecuaciones y se determina el porcentaje que representa su diferencia con respecto al valor mayor de $p\alpha_1$. Dicho criterio puede expresarse gráficamente mediante la figura 28. Ahora bien, [6] no debe aplicarse en la región propia de [8] porque a partir de valores de pC mayores que $pKw/2 - 1$ se obtiene errores matemáticos mayores que 0.10 %.

ξ véase la ecuación (1.23)

ψ véase la sección No. 1.8

Figura 28 Ecuación [8] y comparación con la [6]



Lo anterior puede demostrarse matemáticamente al comparar los valores α_1 a partir de las ecuaciones [6] y [8] independientemente para valores comunes de pC entre 0 y $pKw/2 + 2$. Sea $\alpha_1^{[6]}$ el valor de α_1 obtenido a partir de la ecuación [6] y $\alpha_1^{[8]}$ a partir de [8]. Si se grafican los valores de error matemático en términos de porcentaje $\%_e$ en función de los pC empleados se obtiene una curva como la mostrada en la figura 29 en el que se deduce que a valores de pC mayores que $pKw/2 - 1$ el uso de la ecuación [6] ocasiona errores matemáticos mayores que un 10% relativo al uso correcto de la ecuación [8].

Figura 29 Error porcentual ocasionado por el uso incorrecto de [6]

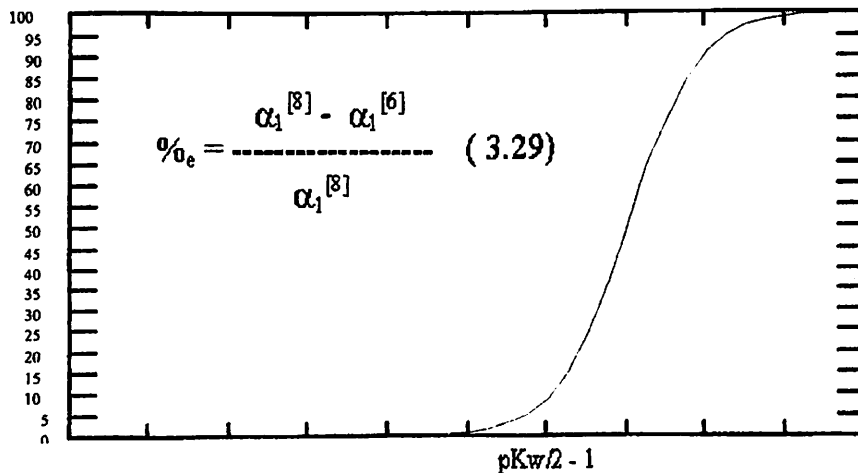
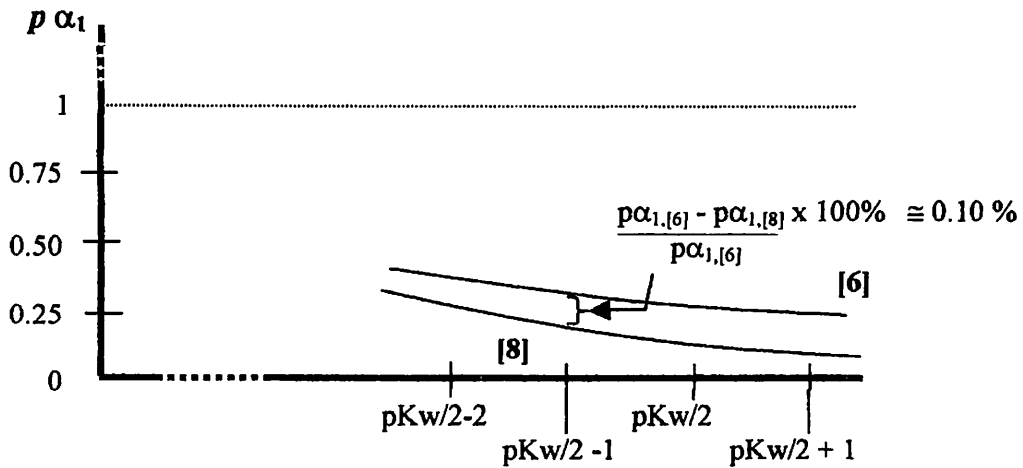
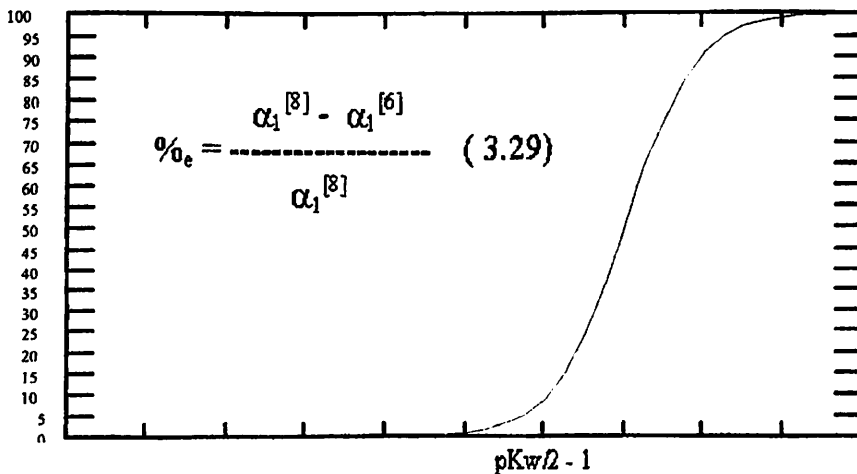


Figura 28 Ecuación [8] y comparación con la [6]



Lo anterior puede demostrarse matemáticamente al comparar los valores α_1 a partir de las ecuaciones [6] y [8] independientemente para valores comunes de pC entre 0 y $pKw/2 + 2$. Sea $\alpha_1^{[6]}$ el valor de α_1 obtenido a partir de la ecuación [6] y $\alpha_1^{[8]}$ a partir de [8]. Si se grafican los valores de error matemático en términos de porcentaje $\%_e$ en función de los pC empleados se obtiene una curva como la mostrada en la figura 29 en el que se deduce que a valores de pC mayores que $pKw/2 - 1$ el uso de la ecuación [6] ocasiona errores matemáticos mayores que un 10% relativo al uso correcto de la ecuación [8].

Figura 29 Error porcentual ocasionado por el uso incorrecto de [6]

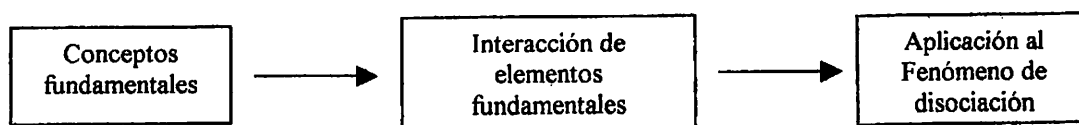


4. METODOLOGÍA

Para que un programa tutorial funcione como tal es condición necesaria que el mismo presente al usuario, el conjunto de conocimientos y temas del fenómeno de interés, ordenados de una manera lógica y gradual, desde lo más sencillo hasta lo más complejo. Esto obliga a que el tutorial abarque en su enfoque a todos los conocimientos y temas necesarios para tener un punto de partida y uno de finalización, estableciendo así un sistema de aprendizaje integrado.

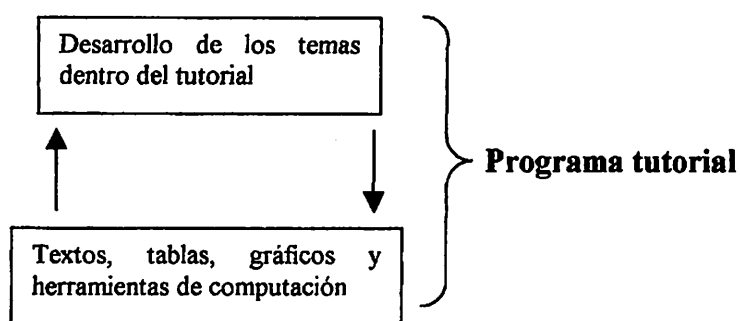
Dentro de un sistema pueden observarse tópicos sencillos y complejos que deben explicarse en una secuencia gradual según su importancia. Por ejemplo, los conceptos fundamentales tales como las definiciones de disoluciones acuosas, solutos monopróticos, ácidos y bases deben plantearse antes de analizar la interacción entre estos elementos (equilibrio iónico y solvatación) y en consecuencia, estudiar el fenómeno de disociación. Véase la figura 30.

Figura 30 Grupos generales de información para el estudio de un sistema de interés



Esta secuencia es parte del contenido del tutorial que se desarrolla para la explicación del fenómeno de disociación de ácidos y bases en medio acuoso y se auxilia con textos, tablas, gráficos y herramientas de computación. Véase la figura 31.

Figura 31 Recursos generales del programa tutorial



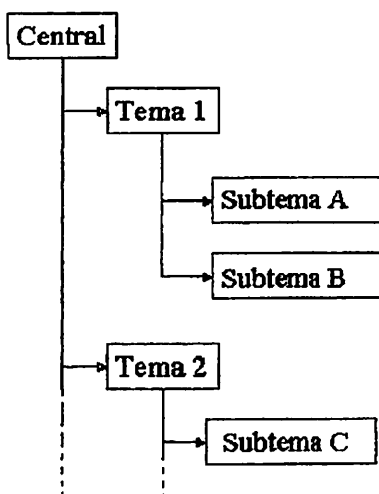
Al lograr toda la información necesaria para el tutorial debe tomarse en cuenta siempre que el orden de su sistematización esté en función del hecho lógico de que para comprender el significado de AB dentro de C, se deben entender antes los conceptos de A, B y C incluyendo las interacciones entre sí.

Por ejemplo, para explicar el concepto de solución acuosa de un ácido HA, el tutorial debe presentar antes la clara definición de solución, el término acuosa y ácido, sin ser demasiado escueto o en extremo, detallista. En el primer extremo, los tópicos dentro del tutorial son muy generales y dejarían en el usuario lagunas conceptuales con malas consecuencias en la comprensión final del tema central. En el otro extremo, los detalles exagerados resultan engorrosos para el usuario e inservibles para la comprensión adecuada del tema del tutorial. Por ejemplo, para comprender el fenómeno de solvatación no es preciso que el usuario deba revisar términos como los números cuánticos de los electrones de un elemento de la molécula del solvente.

Con lo anterior puede desarrollarse una red de presentaciones creadas en el programa de computación PowerPoint 2000[®] mediante diapositivas conectadas entre sí en el orden lógico de la sistematización.

Las diapositivas diseñadas con PowerPoint quedan estructuradas con una dinámica tal que una diapositiva central pudiera referir al usuario hacia una o varias diapositivas o series de diapositivas hipervinculadas (conectadas) a la central, empleando una lógica semejante a la interpretación de organigramas organizacionales como se muestra en la figura No. 32 en forma de red.

Figura 32 Organización de la información hipervinculada presentada en el tutorial.

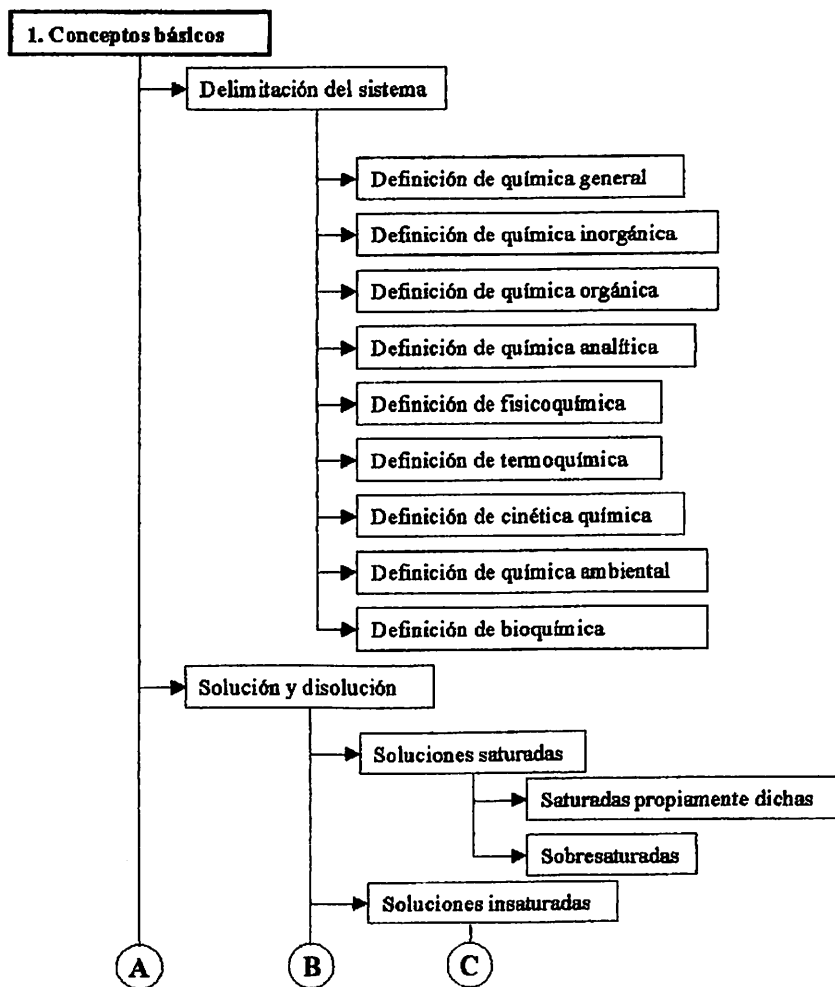


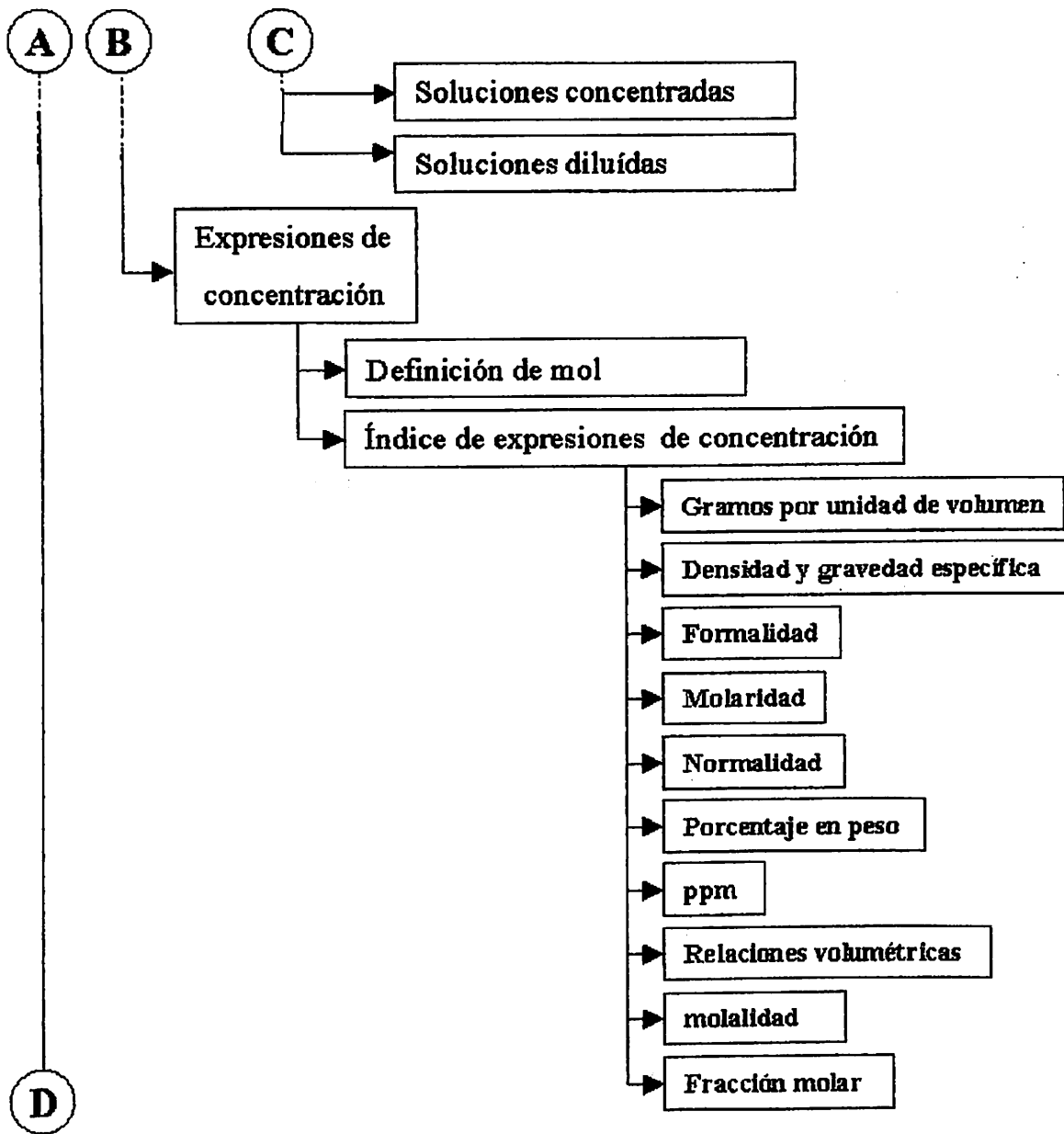
De esta manera se interpreta que los subtemas A y B pertenecen o se derivan de tema 1; además, los temas 1 y 2, con sus capítulos, pertenecen al tema central. No solamente diapositivas de PowerPoint 2000 pueden hipervincularse, sino también hojas electrónicas (Excel 2000), textos (Word 2000), imágenes (*.bmp), películas (*.AVI) y otras aplicaciones del ambiente Windows 95. Cabe mencionar que Office 2000® es compatible en ambiente Windows 95®.

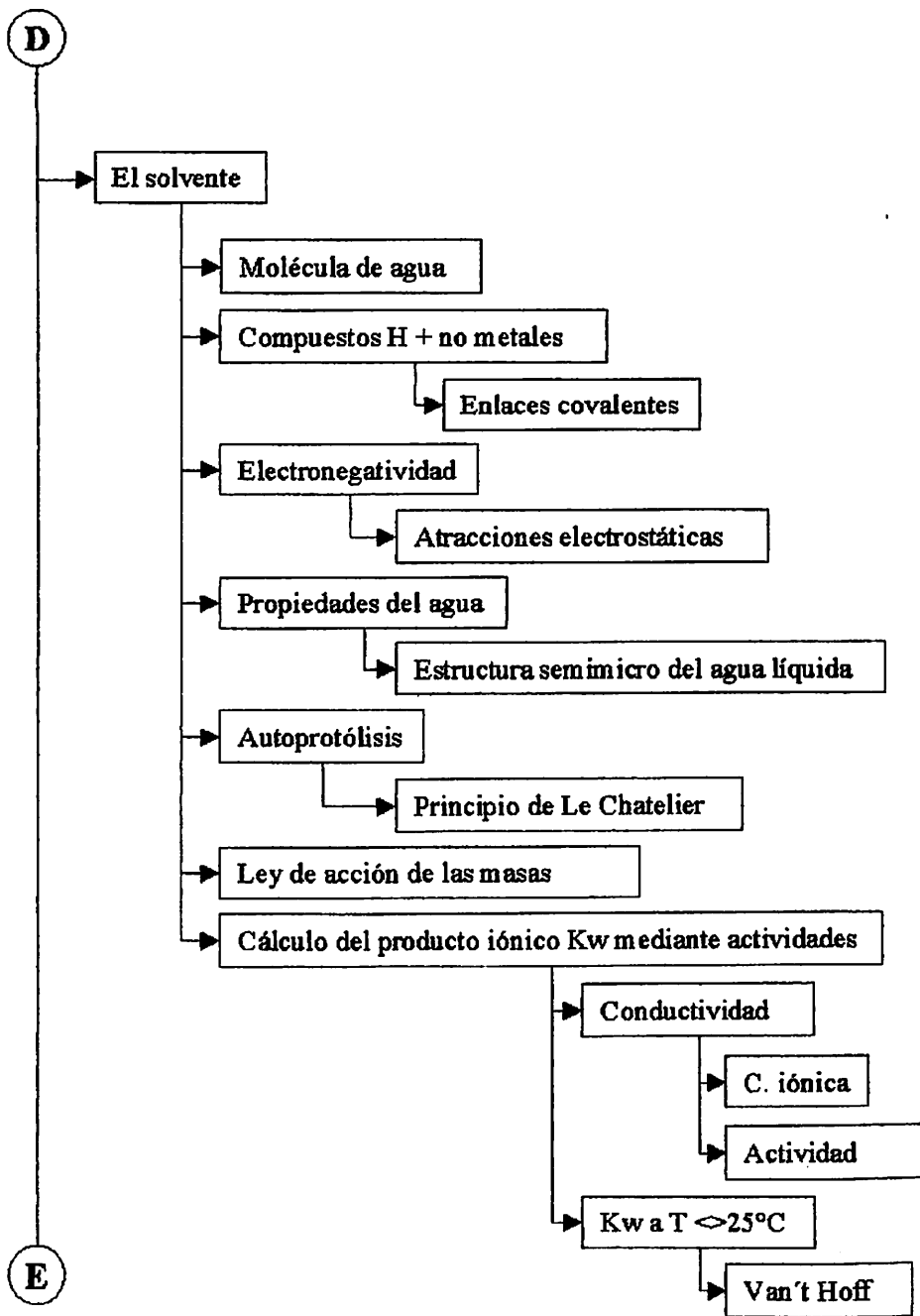
5. RESULTADOS

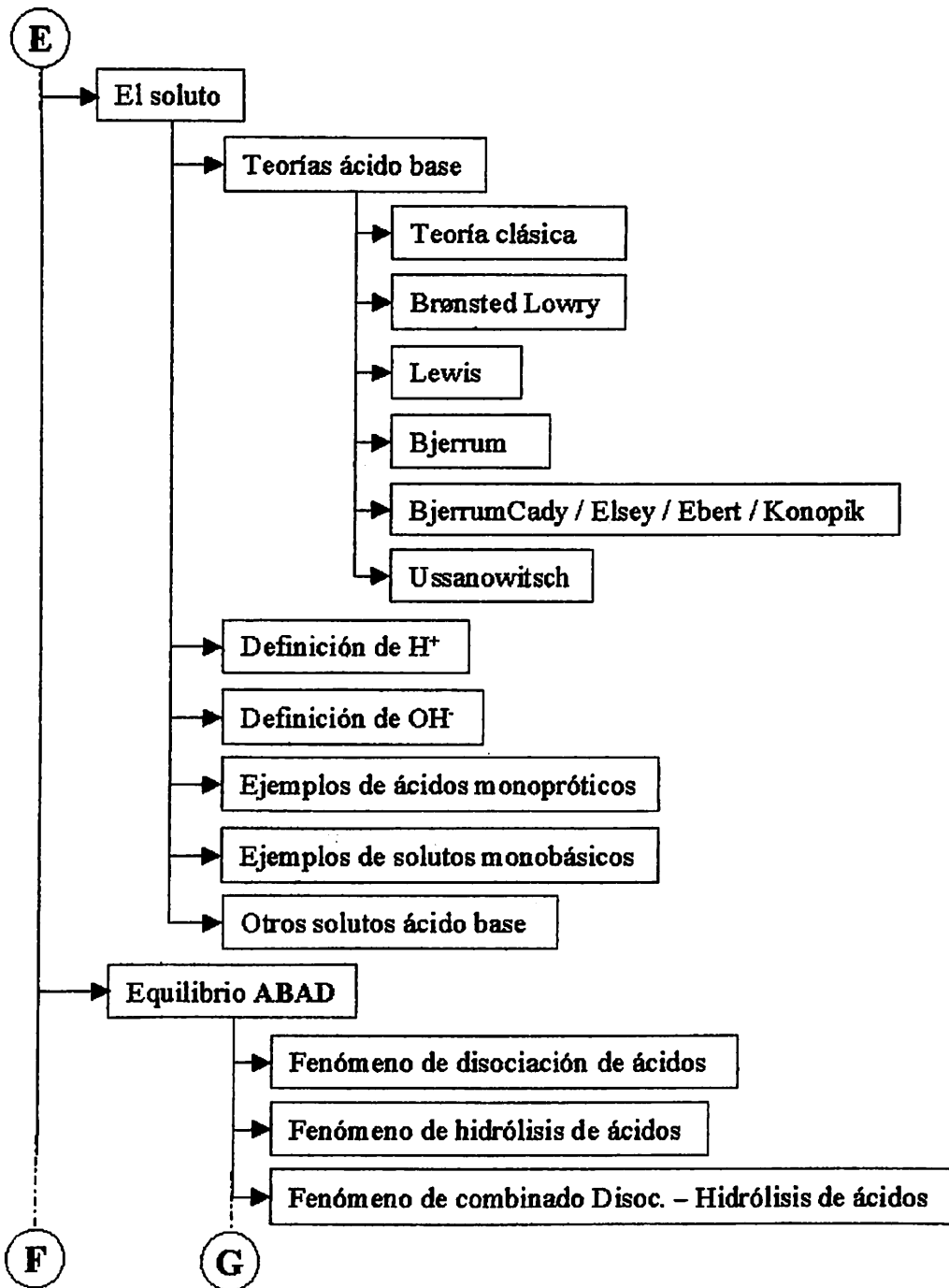
- Los conocimientos recopilados del equilibrio iónico de ácidos y bases en solución acuosa se utilizaron para crear la siguiente sistematización temática para el estudio y comprensión de dicho equilibrio mediante un programa tutorial con énfasis en la disociación y la aplicación del diagrama de Flood y las curvas de disociación.

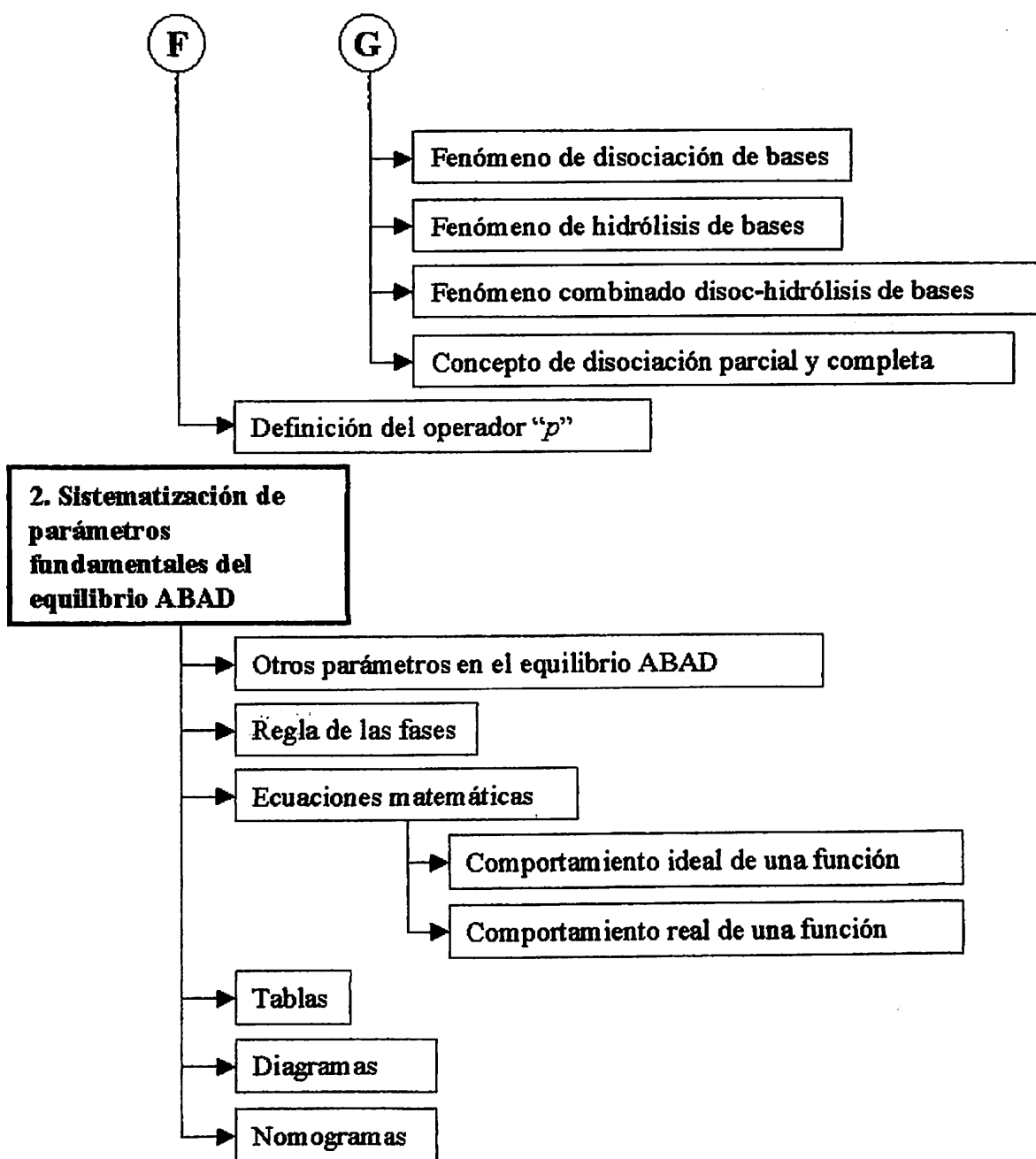
Figura 33 Sistematización de conocimientos del equilibrio ABAD



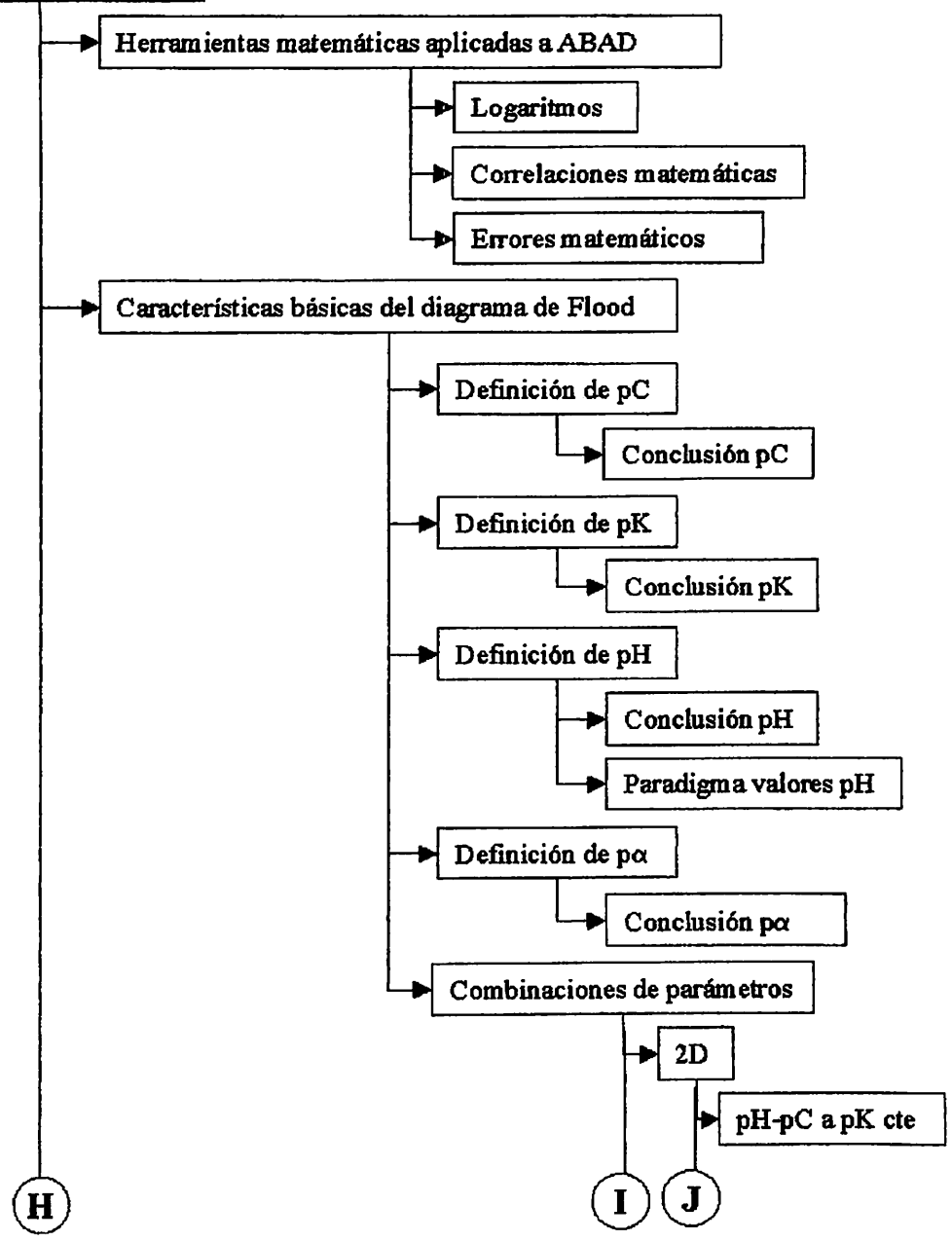


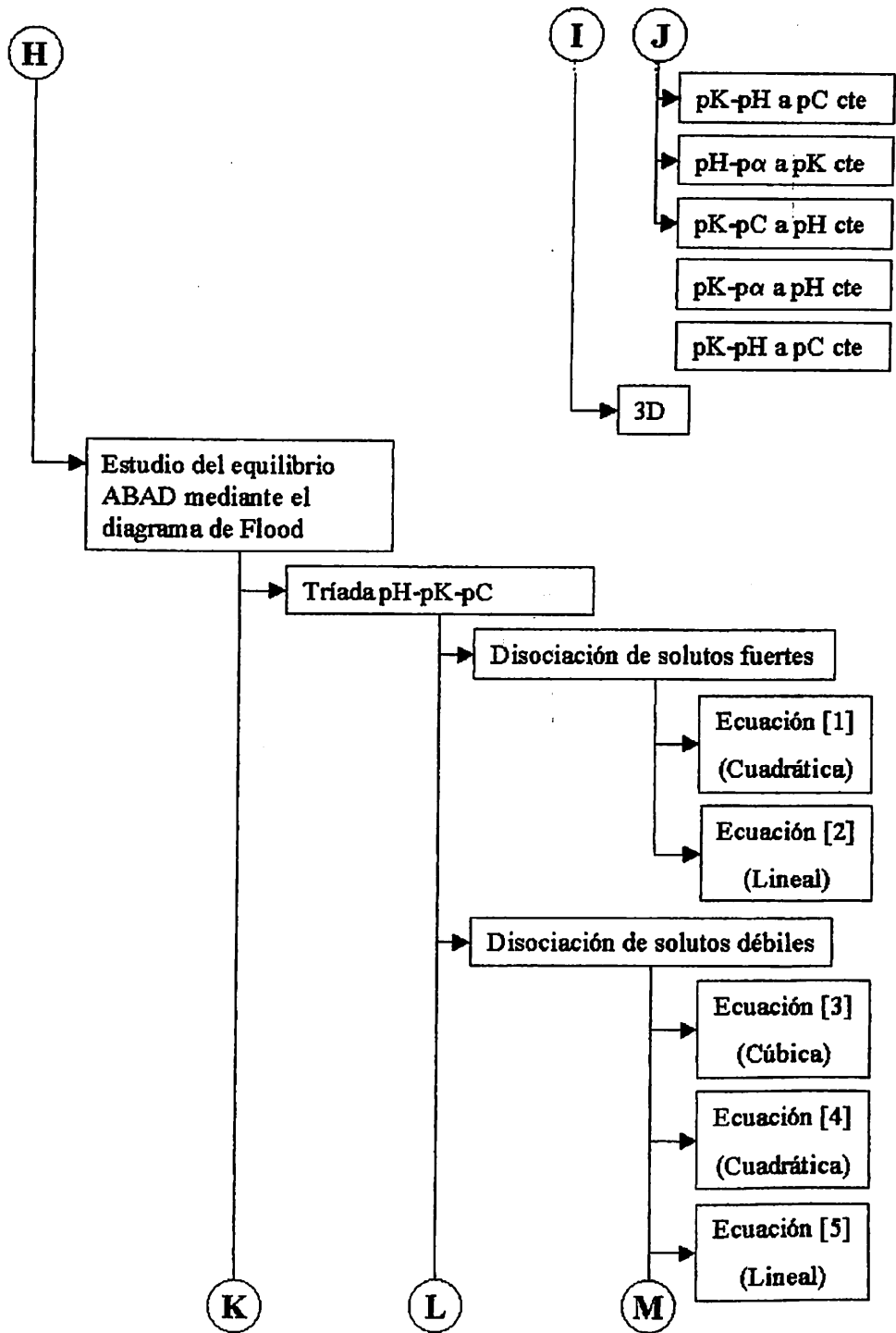


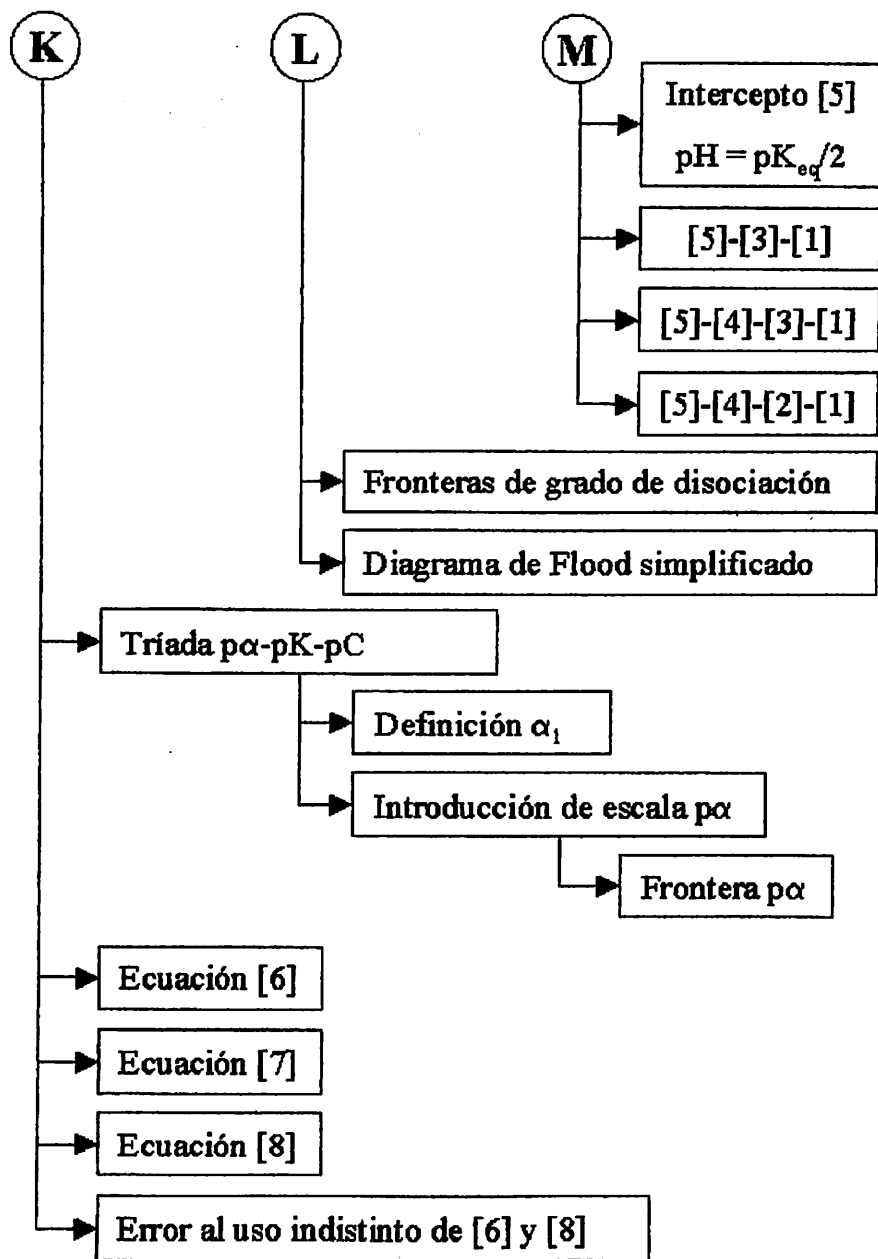




3. Diagrama de Flood







- El programa tutorial destinado al estudio del equilibrio iónico ácido base en solución acuosa con énfasis en la disociación cuenta con una estructura o lógica interna de la siguiente forma:

A. Introducción
B. Estudio del equilibrio ABAD mediante el diagrama de Flood y curvas de disociación <ul style="list-style-type: none">• Conceptos básicos• Sistematización de variables fundamentales del equilibrio ABAD• Diagrama de Flood• Curvas de Disociación (Triada alfa-pH-pK)
C. Ayuda
D. Comentarios vía Internet
E. Créditos
F. Anexos

El inciso A consiste en la presentación del panorama de aplicaciones y conocimientos alrededor del contenido de este programa tutorial y una especie de bienvenida amistosa al usuario del mismo. El cuerpo del tutorial (inciso B) consta de cuatro capítulos de teoría en los cuales se desarrollan los conceptos y definiciones del estudio del equilibrio ABAD de tal manera que el usuario comience desde los conocimientos más sencillos hasta los más complicados.

El inciso C es básicamente un archivo de texto en donde se dan indicaciones para el buen uso del tutorial. El inciso D es un apartado en el que cualquier usuario puede enviar sus comentarios, sugerencias y dudas a las direcciones vía Internet pertenecientes a personas o entidades que están involucradas en el desarrollo y mantenimiento de este tutorial.

El inciso E es la sección que presenta nombres de personas y entidades que hicieron posible el desarrollo de este programa tutorial. El inciso F consiste en una compilación de tablas de propiedades de ácidos y bases, artículos de temas afines al equilibrio ABAD traducidos del idioma inglés al español, hojas electrónicas interactivas para cálculos matemáticos y gráficos del equilibrio ABAD, entre otros.

- Paralelo a este documento se elaboró un programa de computación tutorial elaborado con más de 140 archivos “presentaciones” en PowerPoint2000, 10 hojas electrónicas en Excel2000, 8 documentos de texto en Word2000, más de 6 MB atribuidos a imágenes digitalizadas de revistas de temas afines a la química y 3 grabaciones digitales en formato *.AVI enlazados entre sí a manera de red informática, ordenada y lógica para el estudio y la comprensión progresiva del equilibrio iónico ácido base en solución acuosa con énfasis en la disociación. El programa ocupa aproximadamente 20 MB de memoria RAM y cuenta con un acceso directo denominado “Tutorial ABAD – Flood”:
- Se logró elaborar un diagrama de Flood pH-pC a pK constante con todas sus simplificaciones y anotaciones explicativas del equilibrio ABAD en dos dimensiones. Véase la figura 34.
- Se logró elaborar un diagrama de Flood pH-pC a pK variable con todas sus simplificaciones y anotaciones explicativas del equilibrio ABAD en tres dimensiones. Véase la figura 35.

Figura 34 Diagrama de Flood pH-pC a pK constante
(resolución bidimensional)

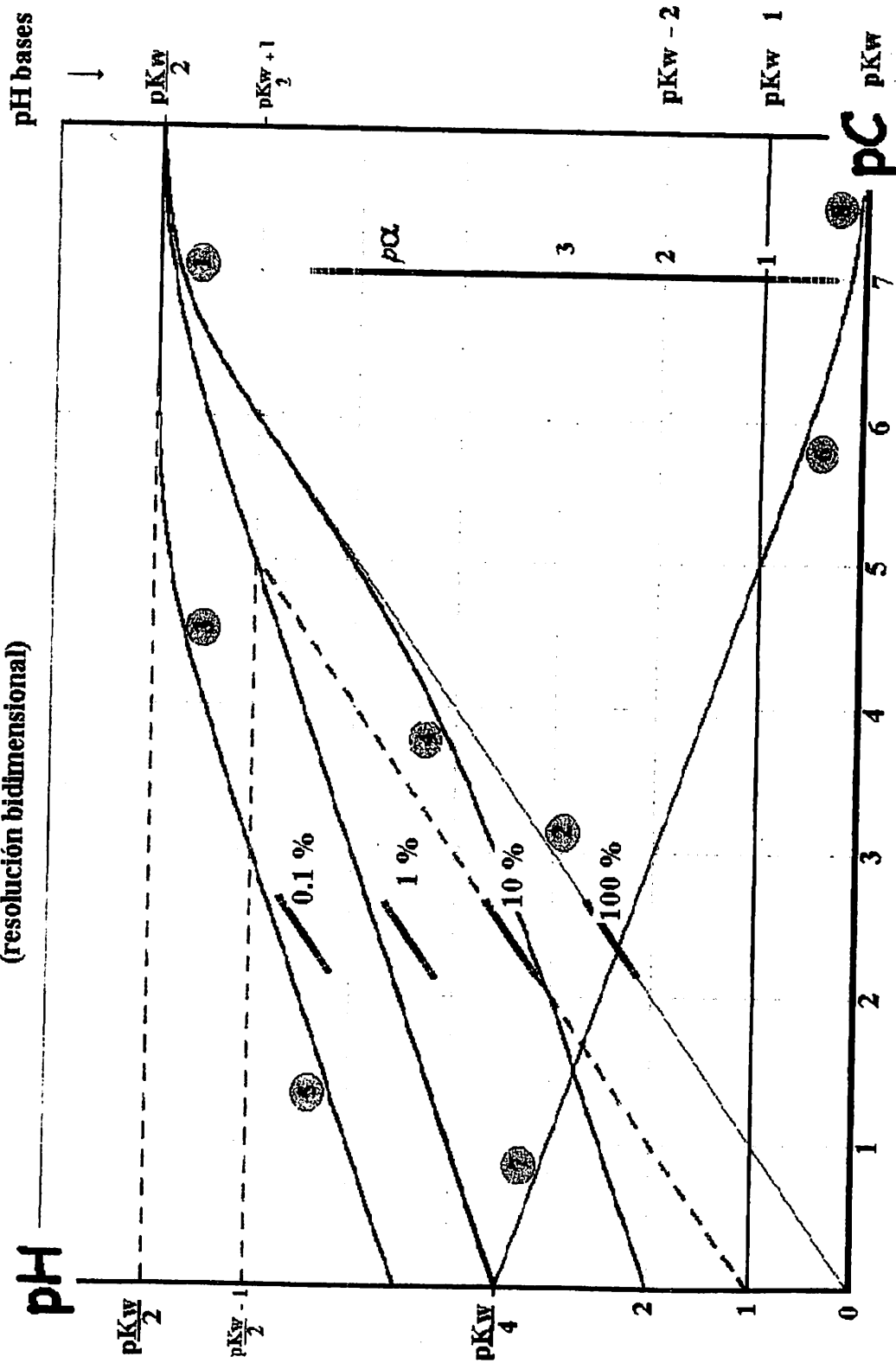


Figura 34 Diagrama de Flood pH-pC a pK constante
(resolución bidimensional)

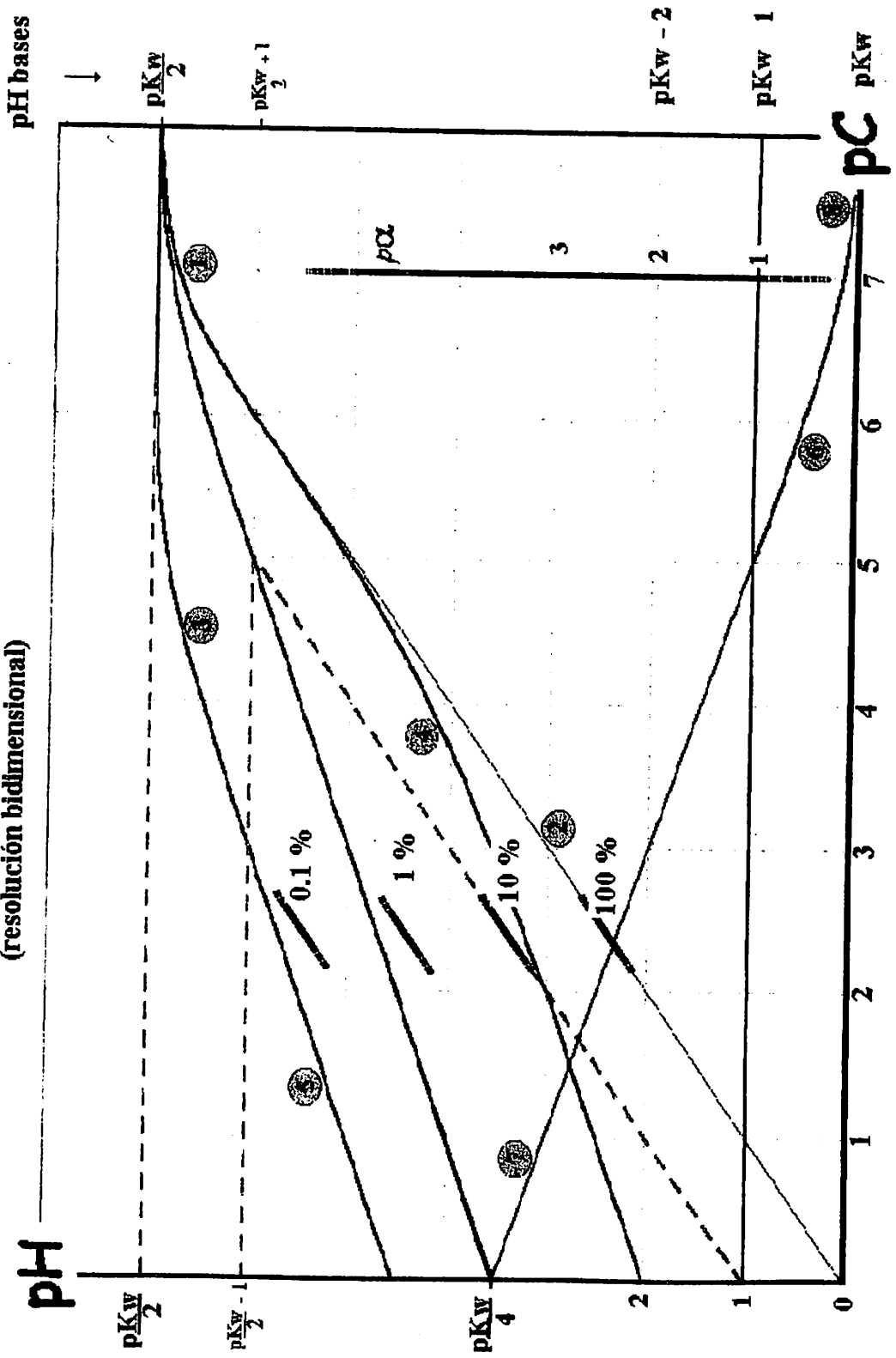


Figura 35 Representación gráfica del Diagrama de Flood en sus tres dimensiones

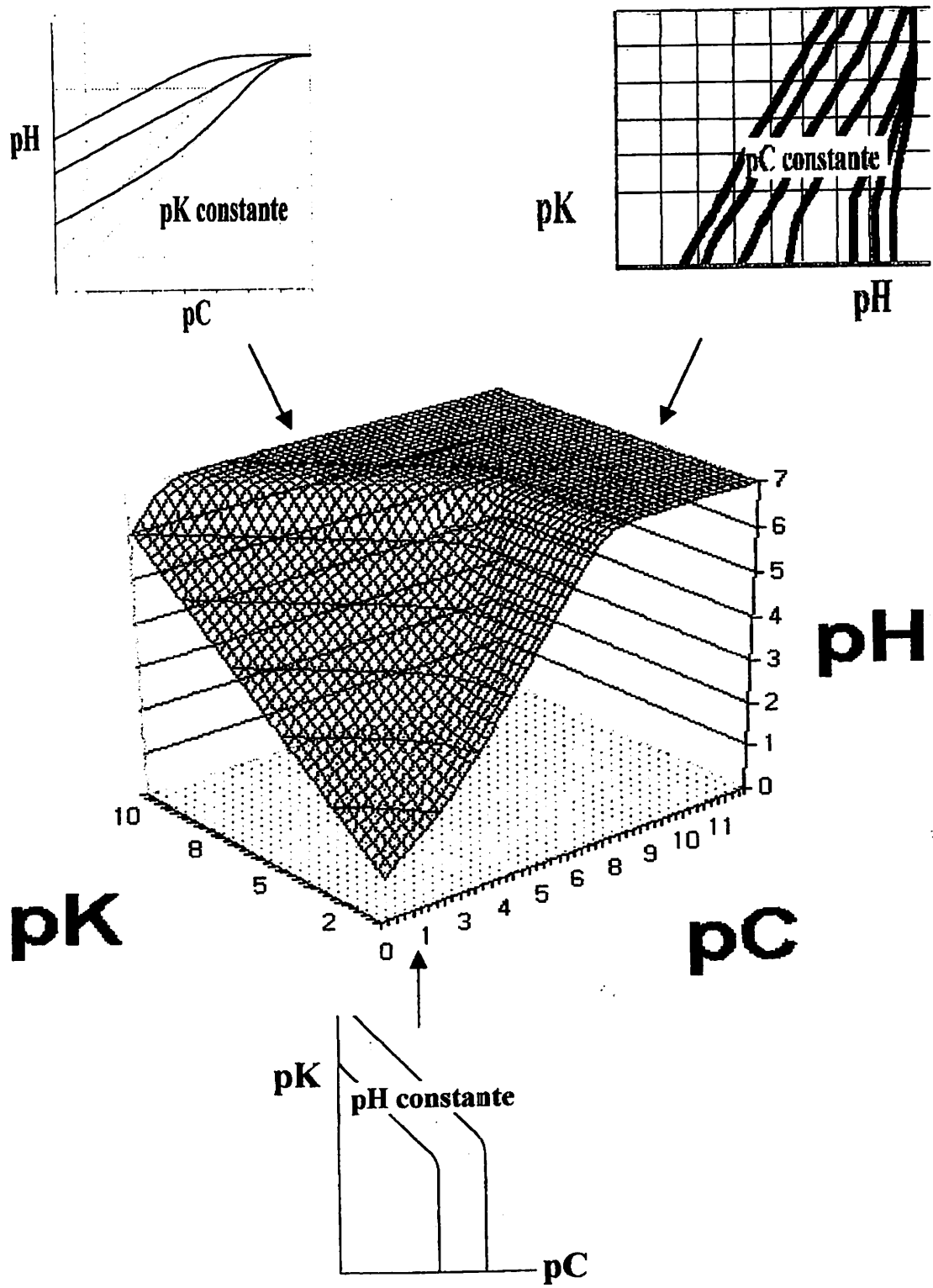
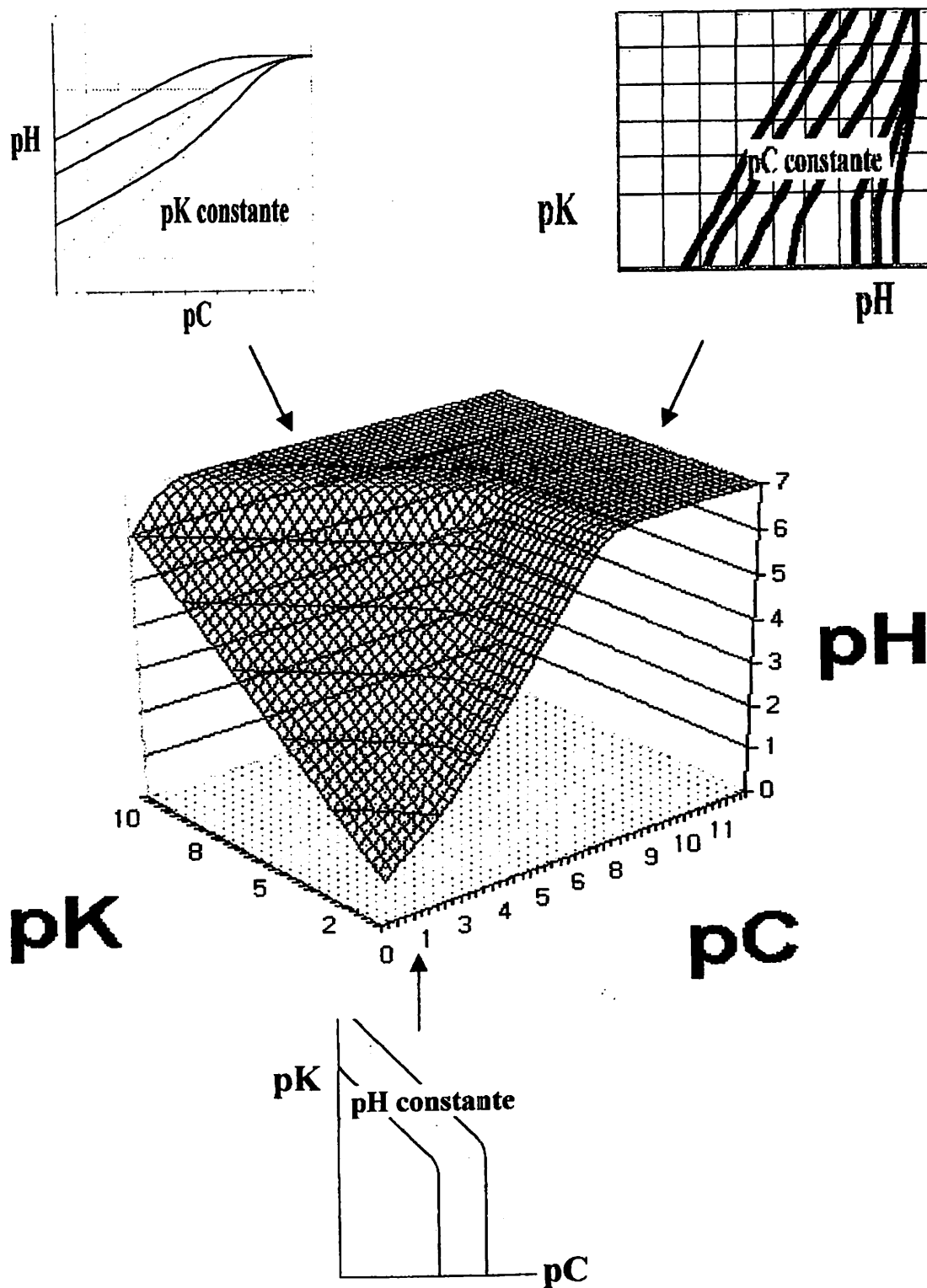


Figura 35 Representación gráfica del Diagrama de Flood en sus tres dimensiones



6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La mayoría de conocimientos, conceptos y definiciones sobre el fenómeno de disociación de ácidos y bases en solución acuosa y su estudio mediante diagramas de Flood y curvas de disociación pueden organizarse de tal manera que se facilite la comprensión global y específica del tema. Esto se desarrolla comenzado por elementos sencillos (básicos) y terminando con temas más complejos. El fin de esta sistematización lograda para el estudio del equilibrio ABAD (ácido base en medio acuoso con énfasis en la disociación) es el de asegurar en el interesado, una comprensión total y sin lagunas cognitivas, mediante el desarrollo lógico, progresivo e integral del tema. Este desarrollo es basado en la idea de la incapacidad de comprender satisfactoriamente el tema AB si antes comprender sus partes A y B.

Para la elaboración de este tutorial, el tratar únicamente el tema de equilibrio iónico de solutos ácidos y bases en medio acuoso (equilibrio ABAD) pudo ser una mejor opción que la de incluir capítulos previos. Estos capítulos serían titulados conceptos básicos y sistematización de variables pero su exclusión dejaría en el usuario de este programa, dudas sobre tópicos utilizados y conocimientos alrededor de los sistemas en equilibrio ABAD. Además, existen pocas opciones en Guatemala sobre este tipo de programas y mucho menos, tan específicos para los estudiantes del curso de Análisis Cualitativo de la Facultad de Ingeniería de la universidad San Carlos de Guatemala. Esta sistematización de conocimientos sobre el equilibrio ABAD no es la única forma de organizar dichos tópicos, varían según el nivel académico al cual se dirija el programa tutorial, la especialidad de la carrera o bien las capacidades económicas para elaborar pequeños programas tutoriales en vez de uno mayor y general.

En este proyecto de investigación se logró diseñar una red organizada de los conocimientos acerca del equilibrio ABAD. Esta red se convierte en una especie de mapa que un estudiante debe seguir para obtener información específica del equilibrio en cuestión. Así, varios temas específicos pueden provenir de un tema general que los abarque y en lenguaje de ingeniería de sistemas, a este tipo de relación se le conoce como hipervinculación. Existe también otro de tipo de hipervínculo, el cual se da en temas dados que necesitan de otros temas específicos para complementar una aseveración, teoría o concepto.

La red de conocimientos lograda en este tutorial comienza desde el concepto de química hasta la explicación de las curvas de disociación para sistemas en equilibrio ABAD y una vez lograda el problema que se presentó fue: ¿cómo se debe diseñar ahora el programa tutorial?. La respuesta a esta pregunta fue la elaboración de una estructura temática interna del tutorial en sí mismo: una introducción, marco teórico, archivos de ayuda para el buen uso del tutorial, comentarios mediante correo electrónico, créditos y anexos.

Todas estas partes del tutorial son importantes pero la que tiene prioridad es la del marco teórico debido a que contiene la esencia del estudio del equilibrio ABAD. Además, de nada sirve que el tutorial contenga una fabulosa presentación de introducción si el desarrollo de los conceptos y definiciones es deficiente, escaso y desorganizado. Esta deficiencia invalidaría al programa de su propiedad de ser tutorial para el estudiante. El resultado de este trabajo de graduación (tutorial) contiene un balance de prioridades entre sus partes que lo componen, dando más importancia al planteamiento y desarrollo ordenado y gradual de los conceptos y definiciones del equilibrio ABAD.

Por otro lado, si existen muchas formas de organizar los conocimientos, así también existirán muchas maneras de presentarlos debido a la gran variedad de alternativas que existen actualmente, como un artículo fotocopiado y distribuido a los interesados, un programa en televisión, la radio, el Internet, los cursos por correo, las cátedras impartidas por profesores, los juegos infantiles, música, etc. Este tutorial se desarrolla en el uso de alternativas de computación de la actualidad.

Luego de contar con un diseño de la estructura temática del programa tutorial y una red organizada de conocimientos del tema de interés se procedió a elaborar un conjunto de archivos de computación hipervinculados destinados para la presentación de ideas, resultados y explicaciones propios del estudio del equilibrio ABAD. Esta presentación se desarrolla en un ambiente de computación agradable, manejable, interactivo y lógico para el usuario. La alternativa para presentar esta sistematización consiste en un programa de computación de uso común en este tiempo: Microsoft Office 2000.

De *Microsoft Office 2000* el subprograma que más se utilizó fue PowerPoint2000 mediante el cual se diseñó una red de diapositivas siguiendo la lógica de la sistematización de conocimientos tratada anteriormente. Cada diapositiva fue desarrollada con el lenguaje más concreto y sencillo para la comprensión de cada mensaje presentado. Este lenguaje consistió en gráficos, textos, señales, sonidos, etc.

El punto final del estudio del equilibrio ABAD mediante el tutorial diseñado y elaborado para dicho fin, consiste en la interpretación del diagrama de Flood más común: pH versus pC a pK constante y su versatilidad en $\text{p}\alpha$ versus pC a pK constante. Por ello, se presenta el diagrama de Flood en cuestión como una gráfica con dos etapas: la del parámetro pH como variable dependiente y la del $\text{p}\alpha$ también como variable dependiente.

La comprensión de cada uno de los elementos que componen el diagrama de Flood permite al estudiante trasladar las condiciones de un problema o situación de química (análisis químico) a dicho gráfico para poder solucionarlo. Este tutorial no omitió algunos conceptos, generalidades, definiciones ni gráficos con el fin de que su función no cayera en el mero hecho de ser una lista de soluciones de problemas de química.

Esta comprensión se mejora aún más con la presentación y explicación de un diagrama en tres dimensiones en el que se observa el comportamiento en conjunto de tres parámetros fundamentales del equilibrio ABAD. En sí, el resultado es una representación gráfica de la interrelación entre las variables pH, pC y pK y también de la tríada $p\alpha$, pC y pK (todas variables).

Entiéndase que estos resultados son más que un juego de matemática y geometría. Es la representación más cercana o en algunos casos la más exacta de los diferentes estados del sistema ácido – base monoprótico en medio acuoso. Su observancia permite ver más allá de una solución matemática como una rutina mecánica y proporciona al estudiante un mapa en el cual se definan las variaciones de uno o varios estados del sistema en cuestión a cambiar sus condiciones intrínsecas.

CONCLUSIONES

1. El tutorial para el estudio del equilibrio ABAD es un *recurso tecnológico o actualizado* debido a que hace uso de la computación para contener, procesar y presentar las explicaciones de conceptos y definiciones del tema de interés.
2. El tutorial puede ser consultado siempre y cuando se cuente con una computadora que tenga instalado al menos Windows'95 y posea 32 MB de memoria RAM necesarios para una ejecución satisfactoria.
3. El tutorial se basa en una red de conocimientos sobre el equilibrio ácido base en medio acuoso con énfasis en la disociación. Por ello es trascendente que exista una *interrelación o hipervinculación de elementos* de dicha red.
4. La interacción objetivo del tutorial es la de usuario-máquina y su sistema de despliegue de imágenes, sonidos, textos y movimientos convierte al programa en un *método dinámico para el estudio del equilibrio ABAD*. Esto es por consiguiente, una alternativa de *Educación a Distancia* o *Aprendizaje Autodidacta*.

RECOMENDACIONES

1. El tutorial para el estudio del equilibrio ABAD incluye en su temática conceptos fundamentales y en su contenido existe un límite de cobertura que lo sitúa en el tema del fenómeno de disociación. Se sabe que aparte de este fenómeno existen otros de importancia como lo son la hidrólisis y el amortiguamiento. Es ahora factible sugerir la continuación de este tutorial con otros proyectos de investigación para el estudio de ellos.
2. Este tutorial queda abierto a mejoras de contenido y forma. El nivel y la profundidad del contenido puede mejorarse debido a que existe una extensa gama de investigaciones y publicaciones sobre la mayoría de conceptos y definiciones en el estudio del equilibrio ABAD. La forma del tutorial puede mejorarse en muy diversas vías. Por un lado, la creatividad de varios autores y por el otro, las opciones tecnológicas hoy en día van aumentando abruptamente.
3. Parte integral del estudio y comprensión del equilibrio ABAD lo constituye también la resolución de problemas del tema presentados al estudiante de forma también *gradual, lógica y completa*. Esto se sugiere con la lógica de que luego de comprender un tema se necesita también ponerlo en práctica ante diversas situaciones o estados del sistema en cuestión. Una fase adicional al proyecto de investigación puede ser la apertura de un capítulo de problemas sugeridos y resueltos tomando como apoyo este tutorial.

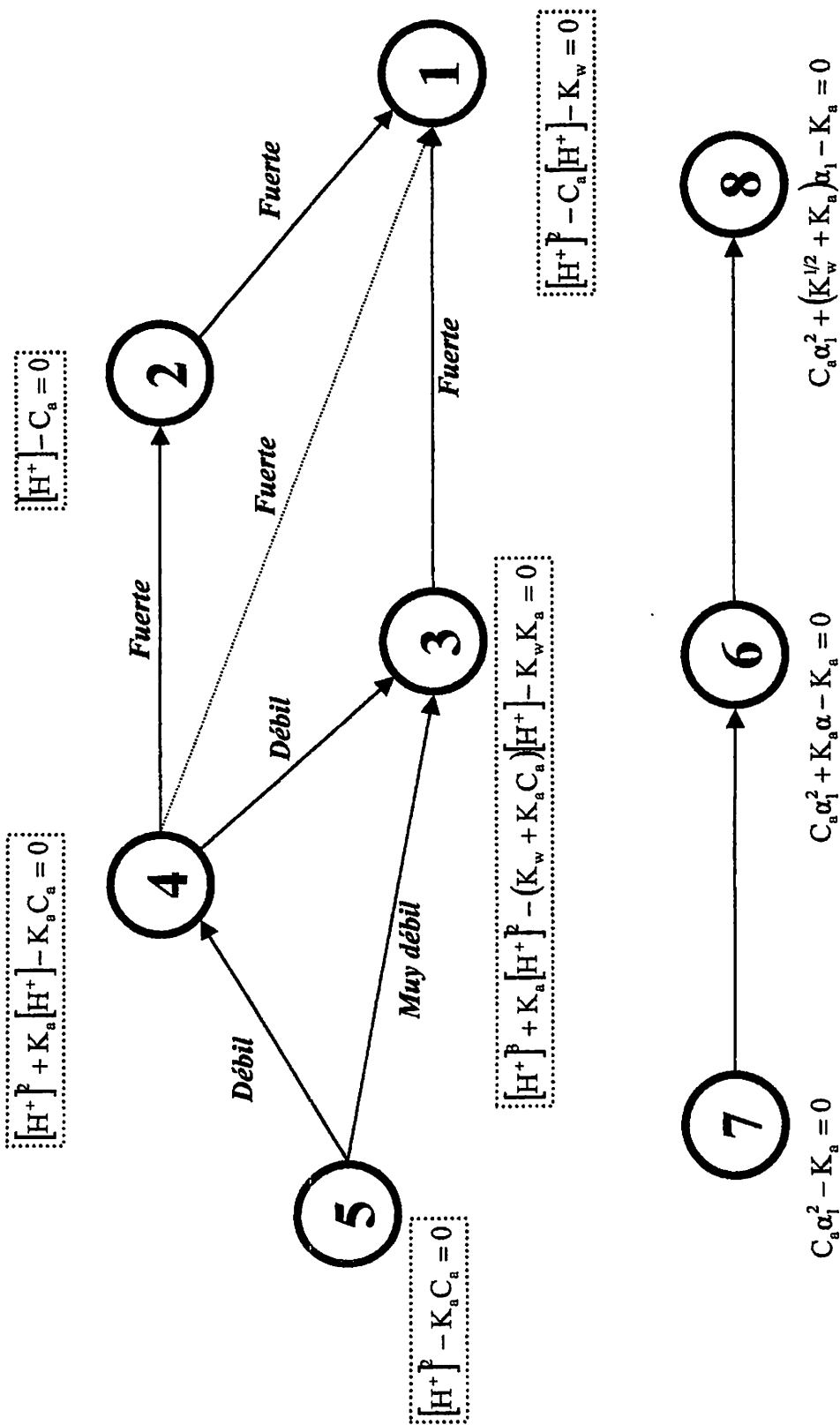
BIBLIOGRAFIA

1. Allen J. Bard. **Equilibrio químico**. España: Ediciones del Castillo, 1970.
2. Ayres, Gilbert H. **Análisis químico cuantitativo**. México: Editorial Harla, 1970.
3. Dick, John G. **Química analítica**. México: Editorial El manual moderno S.A., 1979.
4. Flaschka H.A., Barnard A. J. y Sturrock P.E. **Química analítica cuantitativa**. Volumen I Introducción a los principios. México: Editorial Continental, S.A., 1982.
5. Fritz, Seel. **Grundlagen der analytischen chemie**. [VII] New York: s.e., 1979
6. Hamilton, Leicester *et al.* **Cálculos de química analítica**. México: Editorial Mc Graw Hill, 1988.
7. Harris, Daniel C. **Quantitative chemical analysis**. Third edition, New York: W.H. Freeman and Company, 1991.
8. Kunze Udo R. **Grund lagen der quantitativen analyse**. Stuttgart: s.e., 1986.
9. Miller G. & Augustine. **Química básica**. México: Editorial Harla, 1978.
10. Morlaës, P. et Morlaës J.C. **Solutions aqueuses**. Vuibert. París, 1981
11. Russell, T.M.F. & Denn M.M. **Introducción al análisis en ingeniería química**. México: Editorial Limusa, 1976.

12. Snoeyink Vernon L. y Jenkins, David. **Química del agua**. México: Editorial Limusa, 1987.
13. **Journal of Chemical Education** No. 27, p. 683 (1950)
14. **Journal of Chemical Education** No. 29, p. 198, 600 (1952)
15. **Journal of Chemical Education** No. 34, p. 341 (1957)
16. **Journal of Chemical Education** No. 39, p. 384 (1962)
17. **Journal of Chemical Education** No. 42, p. 35 (1965)

APÉNDICE

Figura 36 Flujoograma de ecuaciones para el estudio del equilibrio ABAD



ANEXOS

Título: *Carta descriptiva del curso (Análisis Cualitativo)*
Autor: *Ing. Qco. César García*

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
ÁREA DE QUÍMICA

**CARTA DESCRIPTIVA DEL CURSO
DE ANÁLISIS CUALITATIVO**

PREREQUISITO: Química General IV (Código 356)

Catedráticos: Ing. Q. César Alfonso García G. (Mat./Vesp.)

Teoría: Ing. Q. Víctor Manuel Monzón V. (Nocturna)

INTRODUCCIÓN:

Para el estudio del equilibrio iónico en solución acuosa el estudiante deberá utilizar los conocimientos previos adquiridos de Química, Matemáticas y Física y combinarlos con las observaciones del mundo real. De esa manera comprobará que es posible utilizar las matemáticas como un lenguaje descriptivo para elaborar información relativa a los fenómenos de equilibrio iónico.

Lo importante del análisis en el estudio de la química es que se puede convertir un problema de equilibrio iónico en un enunciado matemático y, después, utilizar dicho enunciado lógico para obtener información útil. Esto significa que se hace necesario aprender a interpretar las fórmulas matemáticas.

Título: *Carta descriptiva del curso (Análisis Cualitativo)*
Autor: *Ing. Qco. César García*

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
ÁREA DE QUÍMICA

**CARTA DESCRIPTIVA DEL CURSO
DE ANÁLISIS CUALITATIVO**

PREREQUISITO: Química General IV (Código 356)

Catedráticos: Ing. Q. César Alfonso García G. (Mat./Vesp.)

Teoría: Ing. Q. Víctor Manuel Monzón V. (Nocturna)

INTRODUCCIÓN:

Para el estudio del equilibrio iónico en solución acuosa el estudiante deberá utilizar los conocimientos previos adquiridos de Química, Matemáticas y Física y combinarlos con las observaciones del mundo real. De esa manera comprobará que es posible utilizar las matemáticas como un lenguaje descriptivo para elaborar información relativa a los fenómenos de equilibrio iónico.

Lo importante del análisis en el estudio de la química es que se puede convertir un problema de equilibrio iónico en un enunciado matemático y, después, utilizar dicho enunciado lógico para obtener información útil. Esto significa que se hace necesario aprender a interpretar las fórmulas matemáticas.

El lenguaje matemático es parte particularmente conveniente por su estructura simbólica y las reglas lógicas que permiten poder describir un fenómeno químico de un problema en forma concisa y sistemática.

El estudiante al familiarizarse lo suficiente con esta forma de pensar, al emplearla le resultará ser un procedimiento facilitado. Sin embargo, como sucede con cualquier lenguaje nuevo, las etapas iniciales del aprendizaje pueden parecer difíciles. Y aún quien tenga experiencia debe leer concienzudamente el lenguaje matemático.

La Ingeniería Química es la profesión que requiere de la aplicación creativa de principios científicos tales como los conceptos de balance de masa y energía, cantidad de movimiento y del estudio del cambio químico y físico de la materia. Para comprender todo lo que implica esta definición basta considerar el tipo de problemas que los ingenieros químicos resuelven al dedicarse a la Química de los Procesos Industriales.

ENFOQUE DEL CURSO

La resolución analítica utilizada para el estudio de los problemas de equilibrio iónico requiere que esta se describa cuantitativamente o se modele el comportamiento de los elementos de una solución acuosa. Esto se logra aplicando los principios de Química y Matemáticas para obtener las ecuaciones matemáticas. Dichas ecuaciones pueden utilizarse para describir y/o predecir lo que sucede en determinadas condiciones reales. El proceso de análisis es así objetivo y sistemático.

La descripción matemática es importante en el estudio del fenómeno químico no sólo porque es una forma concisa y efectiva de comunicar la información, sino porque la descripción matemática de un fenómeno, como el equilibrio Iónico en solución acuosa, puede manejarse conforme a las reglas matemáticas predefinidas para proporcionar información esencial concerniente al comportamiento y características esperados.

Por eso es necesario comprender perfectamente el uso de los modelos matemáticos para definir apropiadamente, organizar y entender los problemas de la Ingeniería Química.

En forma más específica, esto significa que en el análisis intervienen técnicas sistemáticas que conducen a las siguientes capacidades analíticas:

1. Descripción de una situación real mediante una formulación matemática.
2. Manejo del modelo matemático para determinar el comportamiento deseado en condiciones reales.
3. Comparación del modelo matemático con la situación real del fenómeno.
4. Evaluación objetiva de las limitaciones del modelo matemático.

Para el alcance de estas metas es esencial tener la capacidad de expresar claramente los procesos químicos del equilibrio iónico en términos cuantitativos. Solo en esta forma es posible que el estudiante de Ingeniería Química formule correctamente, interprete y utilice tanto los experimentos fundamentales (práctica de laboratorio) como los principios químicos (teoría) y los aplique en el desempeño real, fuera del contexto de sus estudios profesionales. Esta capacidad es diferente de su habilidad matemática y es lo que se llama análisis.

La mayoría de las descripciones matemáticas representaran una combinación esencial de la complejidad inherente en la descripción detallada de un caso real (ecuación más exacta) y la sencillez requerida (ecuación con error aceptable), de tal manera, que el modelo matemático pueda comparar sus resultados con las medidas experimentales.

Por eso es necesario comprender perfectamente el uso de los modelos matemáticos para definir apropiadamente, organizar y entender los problemas de la Ingeniería Química.

En forma más específica, esto significa que en el análisis intervienen técnicas sistemáticas que conducen a las siguientes capacidades analíticas:

1. Descripción de una situación real mediante una formulación matemática.
2. Manejo del modelo matemático para determinar el comportamiento deseado en condiciones reales.
3. Comparación del modelo matemático con la situación real del fenómeno.
4. Evaluación objetiva de las limitaciones del modelo matemático.

Para el alcance de estas metas es esencial tener la capacidad de expresar claramente los procesos químicos del equilibrio iónico en términos cuantitativos. Solo en esta forma es posible que el estudiante de Ingeniería Química formule correctamente, interprete y utilice tanto los experimentos fundamentales (práctica de laboratorio) como los principios químicos (teoría) y los aplique en el desempeño real, fuera del contexto de sus estudios profesionales. Esta capacidad es diferente de su habilidad matemática y es lo que se llama análisis.

La mayoría de las descripciones matemáticas representaran una combinación esencial de la complejidad inherente en la descripción detallada de un caso real (ecuación más exacta) y la sencillez requerida (ecuación con error aceptable), de tal manera, que el modelo matemático pueda comparar sus resultados con las medidas experimentales.

Se puede utilizar el modelo matemático para observar como interaccionan entre sí las variables del fenómeno en estudio y cuál es el efecto de los parámetros de los modelos sobre el comportamiento del mismo.

El desarrollo de la capacidad para escribir las descripciones matemáticas (ecuaciones) depende de la comprensión total de la estructura lógica y del proceso de análisis del fenómeno real mediante la identificación plena de las variables independientes y dependientes y sus interacciones.

EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL pH DE UNA SOLUCIÓN ACUOSA DE ÁCIDOS FUERTES

El pH de una solución acuosa en donde está disuelto un ácido fuerte HA está determinado por el aporte de iones H^+ del ácido ($[H^+]_a$) y los provenientes de la autoionización del agua ($[H^+]_w$).

Matemáticamente lo anterior puede expresarse como (véase la sección 3.4):

$$\begin{aligned} [H^+]_{\text{solución}} &= [H^+]_a + [H^+]_w \\ [H^+]_{\text{solución}} &= [H^+]_a + K_w^{1/2} \end{aligned}$$

La concentración de iones H^+ aportados por el agua puede ser insignificante en comparación a la concentración de los aportados por el ácido fuerte (véase sección 3.3).

En la figura 37 se muestra el comportamiento del pH total de una solución acuosa de ácido fuerte en función de la concentración analítica del soluto (pC) y la temperatura del sistema. Para el cálculo de K_w en función de la temperatura se empleó la ecuación (1.12) de la sección 1.6 de este tutorial.

Note en la figura 37 que el estado de neutralidad al que se tiende en una dilución infinita de ácido fuerte, denotado por el valor de pH del sistema, no es el mismo a diferentes temperaturas.

Figura 37 Representación gráfica del pH de una solución acuosa de un ácido fuerte en función de la concentración del soluto y la temperatura del sistema.

