

3

Aplicación de los diagramas logarítmicos al estudio del producto de solubilidad en el BUP

Por M.^a Cruz CALVO RODRIGUEZ
Isidoro NEVARES DE LA PLAZA
Hípólito GARCIA POSADAS
Vicente ALVAREZ CHOYA (*)

1. INTRODUCCION

La aplicación de los diagramas logarítmicos al estudio del producto de solubilidad se ha realizado con un grupo de alumnos de COU en el I. B. «Villajunco» (Santander) por el Seminario de Física y Química con un resultado satisfactorio.

Quizá haya contribuido al éxito de la experiencia el haber dedicado un mínimo de tiempo a recordar algunos conceptos fundamentales, especialmente dos: ecuación de la recta y concepto de pX. El alumno debe identificar perfectamente cuál es la ordenada en el origen y el coeficiente angular a partir de la ecuación de una recta y debe ser diestro en su construcción, especialmente cuando la ordenada en el origen tenga valor negativo.

En cuanto al concepto de pX no es difícil hacer una aproximación a él a partir del pH (X significa en general cualquier especie química) y hemos insistido en hallar el valor numérico de la concentración de X a partir del valor dado del pX. Esto tiene la ventaja de que facilita la expresión verbal y los cálculos, según veremos posteriormente, en los términos en que se hace habitualmente.

2. OBJETO DE LOS DIAGRAMAS

Con estos diagramas, cuyo trazado se expondrá en el apartado siguiente, no se trata, y esto conviene recalcarlo y tenerlo clarísimo, de exponer ninguna Química nueva ni se evitan o sustituyen los conceptos puramente químicos ya conocidos. Se trata de ofrecer un medio para agilizar los cálculos de una forma precisa o con un error conocido como en otros tipos de diagramas sobre los que ya hemos realizado también experiencias y cuyos resultados expondremos en su día. Podemos asegurar que la precaución inicial debida a la idea de que el alumno pueda olvidar la «Química» y dedicarse a «dibujitos» más o menos prácticos desaparece en el momento en que se comprueba que el alumno es incapaz de trazar los diagramas si no tiene unos conocimientos de química suficientes.

3. TRAZADO DE LOS DIAGRAMAS

Una vez explicado el concepto de producto de solubilidad y de haber hecho un mínimo de ejemplos para su buena comprensión pasamos a la construcción de los diagramas basándonos en ejemplos concretos y no haciendo una formulación general que si bien es sencilla, creemos que so-

brepara los límites del programa en el tercer curso de BUP y, en el caso del COU, supone gastar algún tiempo del que andamos tan escasos dada la amplitud del programa.

3.1. Trazado del diagrama para el AgCl

En solución acuosa se debe cumplir:

$$(\text{Ag}^+) (\text{Cl}^-) = K_{s(\text{AgCl})} = 1,58 \cdot 10^{-10} = 10^{-9,8}$$

Tomando logaritmos en la expresión anterior queda:

$$\log (\text{Cl}^-) + \log (\text{Ag}^+) = \log K_{s(\text{AgCl})} = - 9,8$$

Dado que $-\log (\text{Ag}^+) = \text{pAg}$, la expresión anterior puede escribirse:

$$\log (\text{Cl}^-) = - 9,80 + \text{pAg}$$

Si tomamos unos ejes coordenados cartesianos en los que se represente en abscisas pAg y en ordenadas $\log (\text{Cl}^-)$, la representación gráfica de la ecuación anterior es una línea recta de pendiente 1 y ordenada en el origen $- 9,80$ (en el diagrama, línea recta que pasa por los puntos B y G).

Sobre esta línea podemos hacer diversas consideraciones de las que sugerimos algunas:

a) Si una disolución es 0,01 M en iones cloruro, ¿qué concentración de iones de plata puede existir en esa disolución sin que aparezca precipitado? Gráficamente se observa que el punto de equilibrio es el punto B de la gráfica que corresponde a una ordenada en el origen de $- 2$ ($- 2 = \log 0,01$). La abscisa correspondiente es $\text{pAg} = 7,8$; $(\text{Ag}^+) = 10^{-7,8}$.

b) ¿Qué ocurrirá si a la disolución anterior añadimos más iones plata suponiendo despreciables el efecto aditivo de volúmenes? Al aumentar la concentración de iones plata en la disolución, el valor del pAg es menor, luego la cantidad de iones cloruro presentes en la disolución será cada vez menor. Por ejemplo, cuando el pAg de la disolución sea 5, la cantidad de iones cloruro que pueden coexistir con esa cantidad de plata será $\log (\text{Cl}^-) = - 4,8$; $(\text{Cl}^-) = 10^{-4,8}$.

Esto puede servirnos, por ejemplo, para explicar el efecto del ion común y es fácil calcular la cantidad de plata que ha precipitado en forma de cloruro de plata o la cantidad de plata que ha sido precisa para, desde la situación inicial, llegar a la actual.

c) ¿Qué cantidad de plata debe existir en la disolución

(*) Profesores Agregados del IB Villajunco. Santander.

para reducir la concentración de cloruros a la milésima parte de la que había inicialmente? Cuando la concentración de iones cloruro sea $0,01/1.000 = 10^{-6} M$, según la gráfica, $pAg = 4,8$; $(Ag^+) = 10^{-4,8}$.

Evidentemente, volvemos a señalarlo, aquí no se tiene en cuenta el efecto de dilución y este es el error que se comete pero este error es mínimo en el caso de que se empleen soluciones de reactivo suficientemente concentradas.

3.2. Trazado del diagrama para el AgI

El planteamiento del problema es en todo análogo al anterior, esto es:

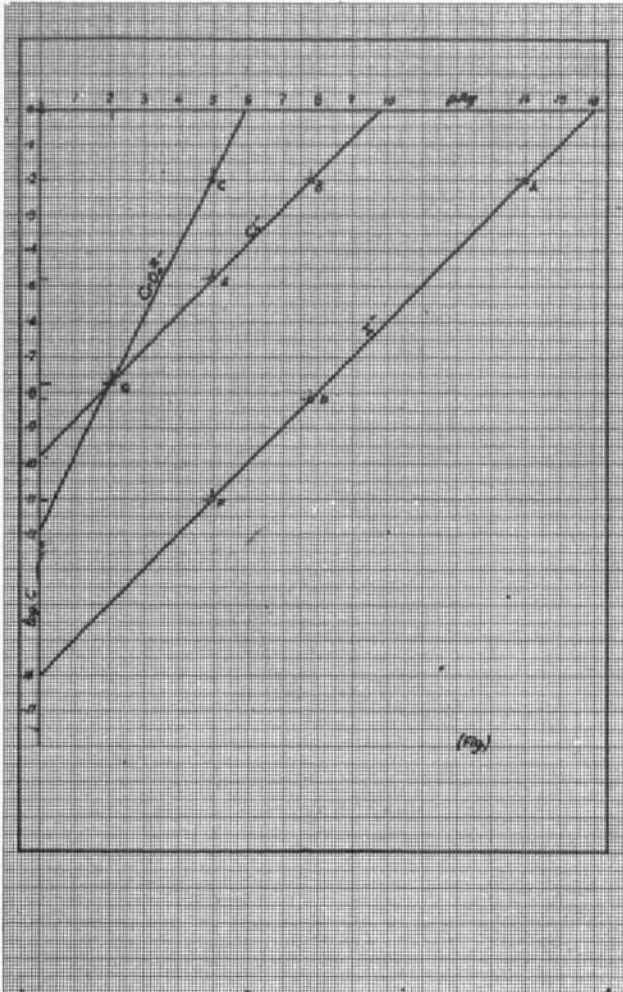
En disolución acuosa se tiene que cumplir:

$$[Ag^+][I^-] = K_{s(AgI)} = 10^{-16}$$

$$\log [I^-] + \log [Ag^+] = \log K_s = -16$$

$$\log [I^-] = -16 + pAg$$

La representación gráfica de la ecuación anterior corresponde como en el caso de 3.1. a una línea recta de pendiente 1 y ordenada en el origen - 16. (En la gráfica, línea que une los puntos A y F.)



Este planteamiento ni siquiera es necesario toda vez que al tratarse de un compuesto de estequiometría semejante a la del AgCl, la representación gráfica del logaritmo de la concentración de iones ioduro será una línea paralela a la representación del logaritmo de la concentración de los iones cloruro que pase por el punto (0, - 16).

Representamos esta línea en el mismo gráfico porque

permite hacer comparaciones entre los dos tipos de precipitados como, por ejemplo:

a) Si tenemos una disolución que es simultáneamente $10^{-2} M$ en iones cloruro y en iones ioduro, ¿quién precipitará primero? Evidentemente precipitará primero AgI porque para esa concentración la concentración de iones plata presentes en la disolución sin que precipite el ión I^- debe ser 10^{-14} (punto A) en tanto que con esa concentración de iones cloruro la cantidad de plata que puede coexistir sin originar precipitado es de $10^{-7,8}$ (punto B).

b) ¿Si vamos añadiendo progresivamente iones plata en qué momento comenzará a precipitar el AgCl? Comenzará a precipitar el AgCl cuando el $pAg = 7,8$ y en ese momento la cantidad de iones ioduro presentes será de $10^{-8,2}$ (punto D). Si hubiéramos partido de un litro de disolución, habrían precipitado $10^{-2} \cdot 10^{-8,2}$ moles, es decir, prácticamente precipitaría todo el ioduro de plata antes de hacerlo el cloruro de plata.

c) Supongamos que una disolución $10^{-2} M$ en iones cloruro es, a la vez, $10^{-10} M$ en iones ioduro. ¿Quién precipitará antes en este caso, el AgCl o el AgI? Evidentemente en este caso precipitaría antes el AgCl ya que el ión Cl^- empezaría a precipitar cuando la concentración de iones plata fuera superior a $10^{-7,8}$, en tanto que en este caso, el ión ioduro empezaría a precipitar cuando la concentración de iones plata fuera superior a $10^{-6} M$.

3.3. Trazado del diagrama para el Ag₂CrO₄

Planteamos este caso únicamente porque su estequiometría es distinta a la de los ejemplos anteriores. Si el producto de solubilidad de esta sustancia es $1,25 \cdot 10^{-12}$ ($= 10^{-11,9}$) fácilmente se llega a la siguiente ecuación siguiendo el proceso anterior:

$$\log (CrO_4^{2-}) = -11,9 + 2pAg$$

La representación gráfica de esta ecuación es una línea recta de ordenada en el origen - 11,9 y pendiente 2 (línea que une los puntos G y C).

Consideraciones análogas a las anteriores se pueden repetir pero no consideramos necesario apuntarlas.

4. PRACTICAS

Hemos elegido estos tres compuestos, entre otras razones, por la facilidad que presenta su coloración para hacer una experiencia.

Según el diagrama siempre que la concentración de iones cloruro sea inferior a $10^{-7,75}$ y la de iones cromato también inferior a ese valor, precipitará antes el cromato de plata que el cloruro de plata pero para concentraciones superiores a ese valor y, sobre todo, para las disoluciones empleadas con más frecuencia en el laboratorio (0,1 y 0,01 M) precipita antes el cloruro de plata que el cromato de plata en una disolución que contenga igual cantidad de ambos aniones.

Disoluciones a preparar:

- Disolución 0,1 M de cromato de potasio.
- Disolución 0,1 M de cloruro de sodio.
- Disolución 0,1 M en cromato de potasio y 0,1 M en cloruro de sodio.
- Disolución 0,1 M de ioduro de potasio.
- Disolución 1 M en nitrato de plata.

a) Tomar pequeñas cantidades de las disoluciones A, B y D y añadirle poco a poco la disolución E. Observar la coloración de los precipitados que aparecen.

b) A una pequeña cantidad de disolución A añadirle unas gotas de la disolución E. Observar el precipitado. Sobre él, añadir gota a gota de disolución D. Observar y justificar la coloración que aparece ahora.

c) A una pequeña cantidad de la disolución A añadirle unas gotas de la disolución E. Observar el precipitado. Sobre él añadirle gota a gota disolución B. Observar y justificar la coloración del precipitado que aparece ahora.

d) A una pequeña cantidad de disolución B añadir suce-

sivamente cantidades de disoluciones E y D. Predecir los resultados. Realizar y justificar los resultados obtenidos.

e) A una pequeña cantidad de disolución C añadimos gota a gota disolución E. Observar que inicialmente aparece un precipitado blanco en disolución amarilla, que luego al añadir más disolución E el precipitado blanco cambia a rojo. Justificar los resultados obtenidos.

BIBLIOGRAFIA

Apuntes Curso «Química de las disoluciones», del Profesor S. Vicente Pérez. Universidad de Santander.
 Unidades didácticas de Química Analítica: UNED.
 Cours de Chimie: M. Garric. Ed. Dunod.

CALCULOS DE COMPROBACION

PUNTO A

$$(\text{I}^-) = 10^{-2} \text{M} \quad (\text{Ag}^+) = 10^{-14} \quad \text{pAg} = 14$$

PUNTO B

$$(\text{Cl}^-) = 10^{-2} \text{M} \quad (\text{Ag}^+) = 10^{-7.8} = 1,58 \cdot 10^{-8} \quad \text{pAg} = 7,8$$

PUNTO C

$$(\text{CrO}_4^{2-}) = 10^{-2} \text{M} \quad (\text{Ag}^+) = \sqrt{\frac{10^{-11.9}}{10^{-2}}} = \sqrt{10^{-9.9}} = 10^{-4.95} \quad \text{pAg} = 4,95$$

PUNTO E

$$(\text{Ag}^+) = 10^{-4.95} \quad (\text{Cl}^-) = \frac{10^{-9.8}}{10^{-4.95}} = 10^{-4.8}; \quad \log (\text{Cl}^-) = - 4,8$$

PUNTO D

$$\text{pAg} = 7,8 \quad (\text{Ag}^+) = 10^{-7.8} \quad (\text{I}^-) = \frac{10^{-16}}{10^{-7.8}} = 10^{-8.2} \quad \log (\text{I}^-) = - 8,2$$

PUNTO F

$$\text{pAg} = 4,95 \quad (\text{Ag}^+) = 10^{-4.95} \quad (\text{I}^-) = \frac{10^{-16}}{10^{-4.95}} = 10^{-11.05} \quad \log (\text{I}^-) = - 11,05$$

PUNTO G

$$\text{pAg} = 2,1 \quad (\text{Ag}^+) = 10^{-2.1}$$

$$(\text{Cl}^-) = \frac{10^{-9.8}}{10^{-2.1}} = 10^{-7.7}$$

$$(\text{Cl}^-) = (\text{CrO}_4^{2-})$$

$$(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{10^{-11.9}}{(10^{-2.1})^2} = 10^{-7.7}$$

4

Algunos fenómenos físicos y sus interpretaciones matemáticas

Por Juan B. ROMERO MARQUEZ (*)

1. En Física, en diferentes partes de la misma que van desde la mecánica clásica, pasando por la teoría de la relatividad, surgen numerosos problemas y teorías, cuyas ecuaciones están dadas por fórmulas entre medias. Esto es, que las magnitudes soluciones del fenómeno son medias de

magnitudes de la misma especie. Nosotros aquí vamos a ver una interpretación de estos hechos a nivel de bachillerato.

(*) Catedrático de Matemáticas del I. B. «Isabel de Castilla» de Avila.