

TRABAJO FIN DE MÁSTER

# La Química no es un pestiño

---

Máster en Profesor de Educación Secundaria, Bachillerato,  
Formación Profesional y Enseñanza de Idiomas

Curso 2013- 2014



---

**Universidad de Valladolid**

**Alba Terán García**  
**Tutor: Enrique Barrado Esteban**

## Índice

<b>Resumen.</b> .....	<b>2</b>
<b>Introducción.</b> .....	<b>3</b>
<b>1. Objetivos.</b> .....	<b>6</b>
<b>2. Planteamiento.</b> .....	<b>6</b>
<b>3. Puesta en práctica.</b> .....	<b>10</b>
<b>4. Reflexión.</b> .....	<b>55</b>
<b>5. Bibliografía.</b> .....	<b>56</b>

### Anexos

- **Anexo I:**

Experimento nº1: Disolución acuosa de ácido acético a partir de vinagre.

- **Anexo II:**

Experimento nº1': Reacción de bicarbonato sódico con vinagre.

- **Anexo III:**

Experimento nº2: Electrólisis del agua.

- **Anexo IV:**

Experimento nº3: Descomposición catalítica del agua.

## Resumen.

En este trabajo se aborda la asignatura de Química de segundo de bachillerato desde un punto de vista que difiere de la enseñanza tradicional. En base a los principios de la Química recreativa se van a desglosar los temas de esta materia con el agua como protagonista, experimentos en los que participa nos van a guiar a través de los distintos contenidos.

## Introducción.

La enseñanza de la ciencia y, en particular la de la química, entraña dificultad importante. Durante los años de enseñanza primaria el alumno debe recibir las nociones elementales relacionadas con la ciencia. Es en esa etapa cuando los alumnos tienen gran capacidad para retener ideas y conceptos, sobre todo si se les muestran de una forma muy visual y entretenida. Esto facilitará el aprendizaje progresivo de años posteriores, impidiendo que sea algo abstracto e incomprensible, como desgraciadamente ocurre con la química para muchos estudiantes de secundaria. La ven como una materia árida e inútil y la palabra química suele resultar ajena e incomprensible (1). En general la población valora de una forma positiva la ciencia, sus logros y los responsables de los mismos, como muestran muchas encuestas (2, 3). Pero la mayoría de los jóvenes muestra muy poco interés por estudiar materias científicas, lo que se ve pronunciado a medida que aumenta la edad de los estudiantes. De modo que aunque la ciencia sea valorada positivamente, a nivel popular se está comenzando a hablar de la química como algo artificial y con connotaciones negativas. Parece estar extendiéndose lo que se podría llamar la “quimiofobia”, que lleva a relacionar esta ciencia con los aspectos más negativos, con frecuencia a causa de la ignorancia y la incomprensión (4, 5).

La falta de interés por el estudio de las materias científicas ha sido constatada por numerosas investigaciones y actualmente parece probado que este desinterés está yendo en aumento. Una causa de dicho desinterés es la visión que tienen los estudiantes de las asignaturas científicas, las que ven como “aburridas”. Esta actitud puede llevar a la desmotivación de los alumnos, y la motivación es uno de los pilares de la didáctica, pues sin motivación no hay aprendizaje efectivo (5).

Tanto en los años de la enseñanza primaria como en secundaria y en bachillerato, las clases de ciencias experimentales, y en concreto las de química deben de tener una dosis de motivación.

La motivación es un factor muy importante en la praxis del proceso de enseñanza – aprendizaje, en los profesores para dar a conocer y enseñar, y en los alumnos para querer averiguar y aprender. Una de las primeras tareas de un docente es la de captar la atención del alumno. La ciencia recreativa puede ayudar a combatir la falta de motivación en el estudio de los contenidos de las disciplinas científicas y la desilusión de los docentes por enseñarlos, también como recurso didáctico para discutir fenómenos, conceptos,... de materias científicas. (1, 5, 6, 7)

La ciencia se hace visible ante la sociedad en las ferias y jornadas de la ciencia mediante la realización de experimentos y talleres científicos ante el público. Estos eventos despiertan expectación entre la población que muestra una gran receptividad pero conviene recordar que para obtener logros destacados en esta materia son necesarias grandes dosis de esfuerzo y dedicación.

En los siglos XVIII y XIX ya existía el formato de las veladas literarias, musicales o científicas, la burguesía se reunía para disfrutar y estar al día de las últimas novedades en estos campos. Las exhibiciones científicas también gozaron de enorme popularidad en demostraciones callejeras (6).

La ciencia recreativa es descrita como:

Experiencias científicas u otras actividades que resulten amenas, sorprendentes, a la vez que formativas, y que pueden emplearse por los docentes para estimular el interés por la ciencia y suscitar preguntas que ayuden a comprender los fenómenos y conceptos científicos. El diseño ha de ser simple, de fácil construcción y presentación, y se ha de hacer uso de materiales sencillos y asequibles.

El adjetivo “recreativa” se refiere a las experiencias que permiten pasar ratos agradables realizando actividades científicas, esto es magnífico para captar la atención y el interés por la ciencia, y también se refiere al hecho de volver a crear experiencias científicas con materiales asequibles (6).

En el contexto educativo la ciencia recreativa se adapta perfectamente en el proceso de enseñanza–aprendizaje para reforzar los factores más destacados que influyen en la efectividad de la docencia, que son: la motivación y el entusiasmo de los profesores, los cuales se contagian a los alumnos, y el empleo de diferentes recursos didácticos durante el desarrollo de las clases, sobre todo de actividades exploratorias por parte de los alumnos (7, 8).

La realización de actividades de ciencia recreativa en diferentes formatos, por ejemplo experimentos breves en clase, pueden lograr estimular a los estudiantes para que tengan una actitud positiva y receptiva hacia la materia, factor importante en el proceso educativo.

La introducción de la ciencia recreativa en la práctica pedagógica cotidiana estimula el deseo de los alumnos por conocer, ya que participan en el mundo científico.

El uso que se hace en docencia de estas actividades genera resultados positivos. Se ha analizado la percepción de alumnos y profesores reconociendo ambos el escaso uso de este tipo de actividades y consideran que es un recurso interesante cuya aparición en los libros de texto va en aumento. (5, 6).

En este trabajo se va a desarrollar un planteamiento diferente de impartir la asignatura de Química de segundo de Bachillerato, un planteamiento basado en los principios de la Química recreativa:

- Experiencias científicas sencillas, amenas y formativas.
- Materiales asequibles.

Destinado a cubrir los contenidos de:

### **El equilibrio químico.**

- Características macroscópicas del equilibrio químico. Interpretación submicroscópica del estado de equilibrio de un sistema químico. La constante de equilibrio. Factores que afectan a las condiciones del equilibrio.
- Las reacciones de precipitación como ejemplos de equilibrios heterogéneos. Aplicaciones analíticas de las reacciones de precipitación.

Aplicaciones del equilibrio químico a la vida cotidiana y a procesos industriales.

### **Ácidos y bases.**

- Revisión de la interpretación del carácter ácido-base de una sustancia. Las reacciones de transferencia de protones.
- Concepto de pH. Ácidos y bases fuertes y débiles. Cálculo y medida del pH en disoluciones acuosas de ácidos y bases. Importancia del pH en la vida cotidiana.
- Volumetrías ácido-base. Aplicaciones y tratamiento experimental.
- Tratamiento cualitativo de las disoluciones acuosas de sales como casos particulares de equilibrios ácido-base.
- Algunos ácidos y bases de interés industrial y en la vida cotidiana, en particular  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{NH}_3$ . El problema de la lluvia ácida y sus consecuencias.

## **Introducción a la electroquímica.**

- Reacciones de oxidación-reducción. Especies oxidantes y reductoras. Número de oxidación.
- Concepto de potencial de reducción estándar. Escala de oxidantes y reductores.
- Valoraciones redox, en particular la permanganimetría. Tratamiento experimental.
- Aplicaciones y repercusiones de las reacciones de oxidación reducción: pilas y batería eléctricas.
- La electrólisis: Importancia industrial y económica. La corrosión de metales y su prevención. Residuos y reciclaje.

Incluidos en REAL DECRETO 42/2008, de 5 de junio, por el que se establece el currículo de Bachillerato en la comunidad de Castilla y León.

## **1. Objetivos.**

Con esta alternativa a la enseñanza tradicional se pretende:

- Un acercamiento a la química de forma clara y accesible, haciendo ver al alumnado que esta ciencia forma parte de nuestro entorno y de nuestra vida.
- Captar la atención y motivar al alumno hacia el estudio de la materia, así como ilusionar y también motivar al docente en la impartición de la misma.
- Facilitar la comprensión de la materia.

## **2. Planteamiento.**

Como ya se ha introducido, en este trabajo se pretende romper con la enseñanza tradicional basada en el desarrollo de los contenidos según el esquema de los libros de texto, dando una alternativa basada en la química recreativa, en la que el protagonista va a ser el agua. Tres experiencias sencillas en las que éste participa van a ser el hilo conductor a través de los diferentes temas.

Centradas en el agua, por ser éste el compuesto químico más familiar para nosotros, el más abundante y el de mayor significado para nuestra vida. La vida depende del agua. Una persona puede sobrevivir más de un mes sin comer, pero sólo algunos días sin agua. La razón

de su importancia se debe no solamente a su abundancia en la biosfera, sino también a sus propiedades fisicoquímicas.

Esta propuesta va dirigida a la asignatura de Química de segundo de bachillerato y se puede llevar a la práctica tras haber desarrollado los contenidos de:

**Estructura atómica y clasificación periódica de los elementos:**

- Del átomo de Bohr al modelo cuántico. Importancia de la mecánica cuántica en el desarrollo de la química.
- Evolución histórica de la ordenación periódica de los elementos.
- Estructura electrónica y periodicidad. Tendencias periódicas en las propiedades de los elementos.

**Enlace químico y propiedades de las sustancias:**

- Enlaces covalentes. Geometría y polaridad de moléculas sencillas.
- Enlaces entre moléculas. Propiedades de las sustancias moleculares.
- El enlace iónico. Estructura y propiedades de las sustancias iónicas.
- Estudio cualitativo del enlace metálico. Propiedades de los metales.
- Propiedades de algunas sustancias de interés biológico o industrial en función de la estructura o enlaces característicos de las mismas, en particular, el agua y los metales.

**Transformaciones energéticas en las reacciones químicas. Espontaneidad de las reacciones químicas:**

- Energía y reacción química. Entalpía de reacción. Procesos endo y exotérmicos. Entalpía de enlace. Cálculo e interpretación de la entalpía de reacción a partir de las entalpías de formación y la aplicación de la ley de Hess.
- Aplicaciones energéticas de las reacciones químicas: los combustibles químicos. Repercusiones sociales y medioambientales.
- Valor energético de los alimentos: implicaciones para la salud.
- Condiciones que determinan el sentido de evolución de un proceso químico. Conceptos de entropía y de energía libre.



Consiste en desarrollar los contenidos citados en la introducción: Ácidos y bases, introducción a la electroquímica y equilibrio químico, a partir de tres experimentos en los que es el agua el protagonista, tres experimentos que van a estar conectados. (Los experimentos empleados se detallan en el apartado de Anexos).

El planteamiento de la propuesta es el siguiente:

Se inicia con una introducción en la que se plantean las características de ácidos y bases, que va a basarse en el jugo de limón, el bicarbonato sódico, etc. A continuación se hace un recorrido por la evolución del concepto de ácido y base, desgranando las teorías de Arrhenius, de Bronsted- Lowry y de Lewis.

Vista la introducción se plantea el primer experimento:

### **- Experimento nº1:**

#### **Disolución acuosa de ácido acético a partir de vinagre.**

En este experimento se plantea el enunciado “Se van a preparar 200 ml de una disolución de ácido Acético 0,1 M, a partir de un vinagre de 6% de acidez.” y son los alumnos los que han de realizar los cálculos necesarios, para así repasar conceptos de cursos anteriores, que los conocimientos previos sean traídos a la memoria de trabajo. Se persigue la implicación de los alumnos tanto en el desarrollo de las clases como en la actividad científica.

En éste y en el resto de los experimentos que se van a plantear el alumno ha de implicarse con el profesor en su realización.

A partir de este experimento se van a desarrollar los conceptos de pH, ácidos y bases fuertes y débiles y cálculo y medida del pH en disoluciones acuosas de ácidos y bases.

Para completar los contenidos del bloque de ácidos y bases se va a realizar un experimento secundario, se trata de la reacción de bicarbonato sódico con vinagre, a partir del mismo se van a exponer los conceptos de hidrólisis, disoluciones tampón y se va a finalizar con las valoraciones ácido – base.

A continuación se va a enlazar la valoración de un ácido fuerte con la necesidad de empleo de éste en la descomposición del agua.

## **- Experimento nº2:**

### **Electrólisis del agua.**

Con este experimento introducimos los conceptos de oxidación, de reducción, los estados de oxidación, las reacciones de oxidación – reducción, su ajuste mediante el método del ión – electrón, haciendo analogías con lo visto en ácido – base, valoraciones redox, de aquí sale el concepto de potencial estándar de reducción, el que vamos a deducir a través de las explicaciones de las celdas electroquímicas, recordando la electrólisis, y por último la ecuación de Nernst.

Haciendo alusión a que la descomposición del agua no es espontánea, llegamos a la cinética química (que no está en el currículo de segundo de bachillerato, pero la vamos a ver a modo repaso para un mejor entendimiento del equilibrio químico, facilitando así la comprensión por parte del alumnado).

La cinética química se va a desmenuzar a partir del tercer experimento:

## **- Experimento nº3:**

### **Descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno.**

Ecuaciones de velocidad, reacciones directa e inversa, factores que influyen en la velocidad de reacción,... De los conceptos de reacción directa e inversa se deduce el equilibrio químico, pasando a la explicación de este contenido y finalizando relacionándolo con lo visto en ácido base.

Para completar los contenidos del equilibrio químico quedaría el ver los equilibrios heterogéneos y las reacciones de precipitación como ejemplo de los mismos, pero aquí no se va a entrar.

En el siguiente apartado se desarrolla lo aquí planteado.

### 3. Puesta en práctica.

Partiendo de unas disoluciones acuosas de limón, bicarbonato sódico... se va a realizar la caracterización de los ácidos y las bases:

Ácidos:

- Sabor agrio.
- Sus disoluciones cambian de color a colorantes vegetales.
- Colores en la gama del rojo en el papel pH.
- Reaccionan con algunos metales desprendiendo hidrógeno.
- Atacan al mármol y a otras rocas carbonatadas ( $\text{CaCO}_3$ ) produciendo efervescencia al desprender  $\text{CO}_2$ .
- Sus disoluciones concentradas son cáusticas y destruyen los tejidos vivos y la materia orgánica.
- Pierden sus propiedades al reaccionar con bases.

Bases:

- Sabor amargo.
- Sus disoluciones cambian de color a colorantes vegetales.
- Colores en la gama del azul en el papel pH.
- Suavidad al tacto, hidrolizan las proteínas de la piel.
- Reaccionan con las grasas para formar jabón.
- Precipitan muchas sustancias solubles en ácidos.
- Sus disoluciones concentradas son cáusticas y destruyen los tejidos vivos y la materia orgánica.
- Pierden sus propiedades al reaccionar con ácidos.

#### **Evolución del concepto de ácidos y bases.**

Muchos han sido los científicos implicados en el estudio de los ácidos y las bases. El químico Boyle realizó la primera descripción de las propiedades de los ácidos, Lavoisier desarrolló la

primera teoría acerca de la naturaleza de los ácidos considerando erróneamente que el oxígeno formaba parte de todos ellos. Fue Humphry Davy el que afirmó que algunos ácidos no contenían oxígeno como era el caso del ácido clorhídrico al que se le conocía por entonces como ácido muriático, y que era el hidrógeno el principio acidificante.

Gay – Lussac, en 1811, planteó que los ácidos debían de definirse en función de las bases y éstas en función de los ácidos, tal y como se entiende en la actualidad.

En 1830, Justus von Liebig expuso que en los ácidos orgánicos el responsable de su acidez era también el hidrógeno y que su sustitución por un metal conducía a la formación de las sales.

En 1884 Arrhenius propuso la teoría de la disociación iónica de ácidos y bases en disolución acuosa, basada en el descubrimiento de Faraday de 1834, las disoluciones acuosas de ácidos y bases conducen la electricidad, son electrólitos.

En 1923 Bronsted y Lowry desarrollaron una teoría más general de ácidos y bases en cualquier disolvente, ésta establecía que en las reacciones ácido – base se intercambiaban  $H^+$ .

Unos años después, Lewis amplió el concepto de ácido y de base, independizó este concepto de la cesión o captación de  $H^+$ , lo relacionó con la aceptación o cesión de pares de electrones para formar enlaces covalentes dativos.

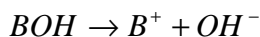
### Teoría de Arrhenius.

Arrhenius propuso:

- Ácido: Cualquier sustancia que en disolución acuosa libera iones hidrógeno,  $H^+$ .

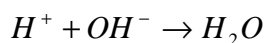
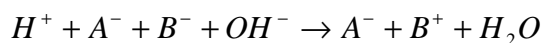
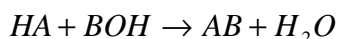


- Base: Cualquier sustancia que en disolución acuosa libera iones hidróxido,  $OH^-$ .



Reacción ácido – base:

Cuando un ácido reacciona con una base, se neutralizan formando una sal y agua.



El concepto de ácido se limita a las sustancias que contienen hidrógeno y el de base a las que contienen iones hidróxido.

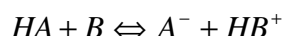
Limitaciones:

- Sólo es aplicable en disoluciones acuosas.
- No explica el carácter ácido – base de muchas sustancias que no poseen  $H^+$ ,  $OH^-$ , como es  $Na_2CO_3$ .

### Teoría de Bronsted – Lowry.

- Ácido: Una sustancia capaz de ceder iones hidrógeno.
- Base: Una sustancia capaz de aceptar iones hidrógeno.

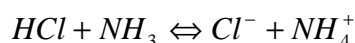
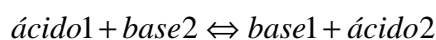
Surge el concepto de pareja ácido – base conjugada:



Cuando un ácido (HA) cede un ión hidrógeno a una base, el resto de la molécula del ácido puede volver a captar el ión hidrógeno, lo que implica que se ha convertido en una base que recibe el nombre de base conjugada ( $A^-$ ). Lo mismo sucede cuando una base (B) acepta un ión hidrógeno, se convierte en un ácido conjugado ( $HB^+$ ).

Reacción ácido – base:

Reacción de transferencia de un  $H^+$  del ácido de un sistema a la base de otro.



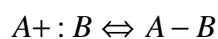
Limitaciones:

- La teoría falla en disolventes apróticos como por ejemplo el benceno.

### Teoría de Lewis.

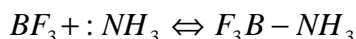
- Ácido: Aceptor de electrones.
- Base: Donador de electrones.

En una reacción ácido – base, el ácido y la base comparten el par electrónico que aporta la base, formando un enlace covalente.



Todos los ácidos y las bases de Bronsted son ácidos y bases de Lewis. La definición de base de Bronsted como aceptora de  $H^+$ ,  $H^+ + B \rightleftharpoons HB^+$  es un caso particular de base de Lewis, donde  $H^+$  es el ácido.

Sin embargo muchos ácidos de Lewis no son ácidos de Bronsted, sustancias que no contienen hidrógeno, por ejemplo  $BF_3$ .



- **Experimento nº1: Disolución acuosa de ácido acético a partir de vinagre.**

El agua como disolvente:

El agua es un disolvente único. Una de sus propiedades especiales es su capacidad para actuar como un ácido o como una base. El agua es un electrólito muy débil, contiene una concentración muy baja de iones que han sido detectados en medidas de conductividad eléctrica muy precisas. Estos iones se forman debido a la naturaleza anfiprótica del agua; algunas moléculas de agua ceden iones hidrógeno, actúan como ácido, se convierten en  $OH^-$  y otras actúan como base aceptando iones hidrógeno convirtiéndose en  $H_3O^+$ .



La constante de este equilibrio es:

$$K_c = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

Debido a que sólo una fracción muy pequeña de moléculas de agua está ionizada, la concentración de  $H_2O$  permanece prácticamente constante.

$$K_c [H_2O]^2 = [H_3O^+][OH^-]$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

Esta constante de equilibrio de la autoionización del agua se denomina producto iónico del agua.

Por la estequiometría de la reacción de disociación, se tiene que  $[H_3O^+] = [OH^-]$ .

A 25°C, en agua pura  $[H_3O^+] = [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} M$

Por lo tanto el producto iónico del agua a 25° C es:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} M$$

Como  $K_w$  es una constante de equilibrio, el producto de la concentración de los iones hidronio e hidróxido debe ser siempre igual a  $1,0 \cdot 10^{-14} M$ . Si se añade un ácido, aumenta la concentración de  $H_3O^+$ , entonces la concentración de  $OH^-$  debe disminuir para mantener el valor  $K_w$ . Si se añade una base, aumenta la concentración de  $OH^-$  y la concentración de  $H_3O^+$  debe disminuir. La ecuación del producto iónico del agua relaciona las concentraciones de  $H_3O^+$  y  $OH^-$  y se aplica a todas las disoluciones acuosas.

Puesto que las concentraciones de los iones  $H_3O^+$  y  $OH^-$  en disoluciones acuosas son generalmente números muy pequeños es difícil trabajar con ellos, por ello Soren Sorensen, en 1909, propuso una medida más práctica denominada pH. El pH de una disolución se define como el logaritmo negativo de la concentración del ión hidrógeno (en mol/l), el pH es adimensional.

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

El logaritmo negativo proporciona un valor positivo para el pH, sino debido al pequeño valor de la concentración de  $H_3O^+$  el pH sería negativo.

Las disoluciones acuosas ácidas y básicas a 25 °C se identifican por sus valores de pH:

Disoluciones ácidas:  $[H_3O^+] > 1,0 \cdot 10^{-7} M$ , pH < 7

Disoluciones básicas:  $[H_3O^+] < 1,0 \cdot 10^{-7} M$ , pH > 7

Disoluciones neutras:  $[H_3O^+] = 1,0 \cdot 10^{-7} M$ , pH = 7

En el laboratorio, el pH de una disolución se mide con un potenciómetro.

Análoga a la escala del pH, con el logaritmo negativo de la concentración de iones hidróxido de una disolución se obtiene la escala pOH.

$$pOH = -\log[OH^-]$$

Al considerar el producto iónico del agua a 25 °C:

$$k_w = [H_3O^+][OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} M$$

Al tomar logaritmos negativos en ambos lados se obtiene:

$$\begin{aligned} -(\log[H_3O^+] + \log[OH^-]) &= -\log(1,0 \cdot 10^{-14} M) \\ -\log[H_3O^+] - \log[OH^-] &= 14,00 \end{aligned}$$

Y a partir de las definiciones de pH y de pOH:

$$pH + pOH = 14,00$$

Esta ecuación constituye otra forma de representar la relación entre las concentraciones de  $H_3O^+$  y  $OH^-$ .

El vinagre empleado contiene un 6% de acidez, principalmente de ácido acético. El ácido acético es un ácido débil, es decir, se ioniza de forma parcial en el agua, es un electrólito débil. La mayoría de los ácidos, son débiles, se ionizan de forma parcial en el agua. Las disoluciones acuosas de los ácidos débiles en el equilibrio contienen una mezcla de moléculas del ácido sin ionizar, iones  $H_3O^+$  y su base conjugada. Esta ionización parcial está relacionada con su constante de equilibrio, que se verá más adelante. Otro ejemplo de ácido débil es el ácido fluorhídrico (HF),...

Por el contrario los ácidos fuertes son electrólitos fuertes, a fines prácticos, se supone que se ionizan completamente en agua. La mayoría de éstos son ácidos inorgánicos como ácido clorhídrico (HCl), ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>).

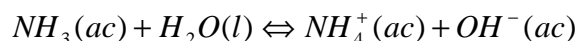
Al igual que los ácidos fuertes las bases fuertes son electrólitos fuertes, se ionizan completamente en el agua. Son bases fuertes los hidróxidos de los metales alcalinos y los de algunos de los metales alcalinotérreos. Todos los hidróxidos de los metales alcalinos son solubles en agua, pero los de los alcalinotérreos, el de bario si es soluble, los de calcio y estroncio son ligeramente solubles y los hidróxidos de berilio y de magnesio son insolubles.

Siendo rigurosos, los hidróxidos de estos metales no son bases de Bronsted pues son incapaces de aceptar un ión hidrógeno, si lo son los iones  $OH^-$  que se forman cuando se ionizan.

Cuando se habla de un hidróxido como base como sería el NaOH se refiere al  $OH^-$  que se deriva del mismo.



Las bases débiles como los ácidos débiles son electrolitos débiles, se ionizan parcialmente en el agua. El amoníaco  $\text{NH}_3$ , es un ejemplo de base débil.



Los pares ácido – base conjugados presentan las siguientes propiedades:

- La fuerza de la base conjugada de un ácido fuerte no puede medirse, es una base muy débil.
- El  $\text{H}_3\text{O}^+$  es el ácido más fuerte que puede existir en disolución acuosa. Los ácidos más fuertes que  $\text{H}_3\text{O}^+$  reaccionan con el agua dando  $\text{H}_3\text{O}^+$  y las bases conjugadas. De la misma forma, los ácidos más débiles que el  $\text{H}_3\text{O}^+$  reaccionan en menor proporción con el agua para formar  $\text{H}_3\text{O}^+$  y las bases conjugadas.
- El ión  $\text{OH}^-$  es la base más fuerte que puede existir en disolución acuosa. Las bases más fuertes que  $\text{OH}^-$  reaccionan con el agua dando  $\text{OH}^-$  y los ácidos conjugados. Del mismo modo, las bases más débiles que el  $\text{OH}^-$  reaccionan en menor proporción con el agua para formar  $\text{OH}^-$  y los ácidos conjugados.

El ácido acético hemos dicho que es un ácido débil, vamos a ver cuál es su fuerza:

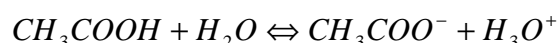
### Fuerza de ácidos y bases.

La fuerza de un ácido será tanto mayor cuanto mayor sea su tendencia a ceder  $\text{H}^+$  a una base.

La fuerza de una base será tanto mayor cuanto mayor sea su tendencia a captar  $\text{H}^+$  de un ácido.

Es necesaria una sustancia de referencia para comparar a todos los ácidos y a todas las bases con ella, en los disolventes prácticos es el propio disolvente, en nuestro caso el agua.

La ionización del ácido acético:



El ión acetato  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  es la base conjugada del ácido acético, aquí el agua actúa como base, su ácido conjugado es el  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

La expresión de la constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH][H_2O]}$$

Como la concentración en agua en disoluciones diluidas es prácticamente constante e igual a la del agua pura:

$$K_c \cdot [H_2O] = K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

La constante de equilibrio  $K_a$  se denomina constante de ionización del ácido.

Para un ácido genérico HA en disolución acuosa le corresponde una constante de ionización:



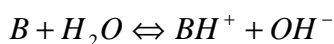
$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

Hay que definir también la cantidad:

$$pK_a = -\log K_a$$

Cuanto mayor sea  $K_a$  mayor es la  $[A^-]$  y  $[H_3O^+]$  por lo que mayor será la fuerza del ácido y menor la de su base conjugada.

De forma equivalente para una base débil, B, se verifica que:



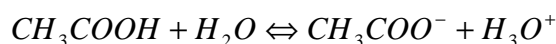
$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

$$pK_b = -\log K_b$$

Cuanto mayor sea  $K_b$  más desplazado está el equilibrio hacia la derecha, mayor es la fuerza de la base, mayor es su tendencia a aceptar  $H^+$  para convertirse en  $BH^+$ .

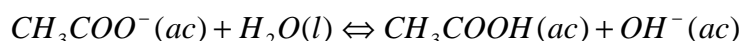
Hay que destacar la existencia de la relación inversa que existe entre la constante de ionización de un ácido y la constante de ionización de su base conjugada.

En el caso del ácido acético:



$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

La base conjugada,  $CH_3COO^-$ , proporcionada por una disolución de acetato de sodio  $CH_3COONa$ , reacciona con el agua:



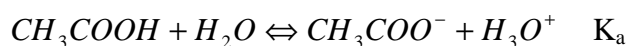
La constante de ionización básica:

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

El producto de estas dos constantes de ionización:

$$K_a \cdot K_b = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \times \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = [H_3O^+][OH^-] = K_w$$

La suma de las dos reacciones corresponde a la autoionización del agua:



Cuando dos reacciones se suman para dar una tercera reacción, la constante de equilibrio de la tercera reacción es el producto de las constantes de equilibrio de las dos reacciones que se han sumado. Ésta es una regla del equilibrio químico. Así, para cualquier par conjugado ácido – base siempre se cumple que:

$$K_a \cdot K_b = K_w \quad \log K_a + \log K_b = \log K_w$$

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} \quad pK_a + pK_b = pK_w$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

Así, cuanto más fuerte sea un ácido, mayor  $K_a$ , su base conjugada será más débil, menor  $K_b$ , y viceversa.

Se puede calcular  $K_b$  de la base conjugada, del acetato, a partir de la  $K_a$  del acético.

$$K_b = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

Constantes de acidez y de basicidad de diversos pares ácido-base conjugados a 25 °C.

Ácido	Nombre	$K_a$	Base conjugada	Nombre	$K_b$
HClO <sub>4</sub>	Perclórico	Muy elevada	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Clorato	Muy baja
HI	Yodhídrico	Muy elevada	I <sup>-</sup>	Yoduro	Muy baja
HBr	Bromhídrico	Muy elevada	Br <sup>-</sup>	Bromuro	Muy baja
HCl	Clorhídrico	Muy elevada	Cl <sup>-</sup>	Cloruro	Muy baja
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfúrico	Muy elevada	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Hidrogenosulfato	Muy baja
HNO <sub>3</sub>	Nítrico	Muy elevada	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Nitrato	Muy baja
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	Hidronio	55,4	H <sub>2</sub> O	Agua	1,85 · 10 <sup>-16</sup>
HIO <sub>3</sub>	Yódico	1,9 · 10 <sup>-1</sup>	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Yodato	5,26 · 10 <sup>-14</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Sulfuroso	1,7 · 10 <sup>-2</sup>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Hidrogenosulfito	5,9 · 10 <sup>-13</sup>
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Hidrogenosulfato	1,2 · 10 <sup>-2</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Sulfato	8,3 · 10 <sup>-13</sup>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Fosfórico	7,5 · 10 <sup>-3</sup>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Dihidrogenofosfato	1,3 · 10 <sup>-12</sup>
HF	Fluorhídrico	7,0 · 10 <sup>-4</sup>	F <sup>-</sup>	Fluoruro	1,4 · 10 <sup>-11</sup>
HNO <sub>2</sub>	Nitroso	4,5 · 10 <sup>-4</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Nitrito	2,2 · 10 <sup>-11</sup>
HCOOH	Metanoico	1,8 · 10 <sup>-4</sup>	HCOO <sup>-</sup>	Metanoato	5,6 · 10 <sup>-10</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	Benzoico	6,6 · 10 <sup>-5</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	Benzoato	1,5 · 10 <sup>-10</sup>
CH <sub>3</sub> COOH	Etanoico	1,8 · 10 <sup>-5</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Etanoato	5,6 · 10 <sup>-10</sup>
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	Propanoico	1,4 · 10 <sup>-5</sup>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	Propanoato	7,1 · 10 <sup>-10</sup>
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbónico	4,2 · 10 <sup>-7</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Hidrogenocarbonato	2,4 · 10 <sup>-8</sup>
H <sub>2</sub> S	Sulfhídrico	1,0 · 10 <sup>-7</sup>	HS <sup>-</sup>	Hidrogenosulfuro	1,0 · 10 <sup>-7</sup>
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Dihidrogenofosfato	6,2 · 10 <sup>-8</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Hidrogenofosfato	1,6 · 10 <sup>-7</sup>
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Hidrogenosulfito	5,6 · 10 <sup>-8</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Sulfito	1,8 · 10 <sup>-7</sup>
HClO	Hipocloroso	3,2 · 10 <sup>-8</sup>	ClO <sup>-</sup>	Hipoclorito	3,1 · 10 <sup>-7</sup>
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Bórico	5,3 · 10 <sup>-10</sup>	H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Dihidrogenoborato	1,7 · 10 <sup>-5</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Amonio	5,6 · 10 <sup>-10</sup>	NH <sub>3</sub>	Amoniac	1,8 · 10 <sup>-5</sup>
HCN	Cianhídrico	4,0 · 10 <sup>-10</sup>	CN <sup>-</sup>	Cianuro	2,5 · 10 <sup>-5</sup>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Hidrogenocarbonato	4,8 · 10 <sup>-11</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Carbonato	2,1 · 10 <sup>-4</sup>
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Hidrogenofosfato	1,7 · 10 <sup>-12</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Fosfato	5,9 · 10 <sup>-3</sup>
HS <sup>-</sup>	Hidrogenosulfuro	1,0 · 10 <sup>-13</sup>	S <sup>2-</sup>	Sulfuro	1,0 · 10 <sup>-1</sup>

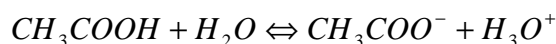
Tabla 1. Constantes de acidez y de basicidad de varios pares ácido – base conjugados a 25 °C.

Es posible calcular la concentración de iones hidrógeno o el pH de una disolución ácida en equilibrio a partir de la concentración inicial del ácido y del valor de su  $K_a$ . También si se conoce el pH de una disolución de un ácido débil y su concentración inicial, es posible determinar su  $K_a$ .

Nosotros como sabemos la concentración inicial de ácido acético y su constante de acidez vamos a realizar el cálculo del pH de la disolución:

Disolución de ácido acético 0,1M a 25 °C.

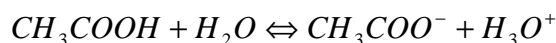
La ionización del ácido acético:



$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Lo primero que hay que hacer es identificar todas las especies en disolución que pueden afectar al pH. Como la ionización de los ácidos débiles es pequeña, las especies presentes son  $CH_3COOH$  sin ionizar y algunos iones  $CH_3COO^-$  y  $H_3O^+$ . El  $H_2O$  también está presente, pero su valor de  $K_w$  es pequeño,  $1,0 \cdot 10^{-14}$ , por lo que no contribuye de forma significativa a la concentración de  $H_3O^+$ , por lo que siempre se van a obviar los iones producidos por la autoionización del agua, a menos que se diga otra cosa. No interesa conocer la concentración de  $OH^-$  pues se va a deducir a partir de la concentración de  $H_3O^+$ .

Se plantean los cambios en las concentraciones de  $CH_3COOH$ ,  $CH_3COO^-$  y  $H_3O^+$ :



Inicial	0,1	0	0
Cambio	- x	+ x	+ x
Final	0,1 - x	x	x

Se sustituyen en la expresión de la constante de ionización las concentraciones de  $CH_3COOH$ ,  $CH_3COO^-$  y  $H_3O^+$  expresadas en función de x:

$$K_a = \frac{x \cdot x}{0,1 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$x^2 = 1,8 \cdot 10^{-5} (0,1 - x)$$

$$x^2 = 1,8 \cdot 10^{-6} - 1,8 \cdot 10^{-5} x$$

$$x^2 + 1,8 \cdot 10^{-5} x - 1,8 \cdot 10^{-6} = 0$$

Aquí se puede aproximar que como el ácido acético es un ácido débil, va a estar poco disociado, de este modo x va a ser muy pequeña frente a 0,1.

$$0,1 - x \approx 0,1$$

$$K_a = \frac{x \cdot x}{0,1 - x} \approx \frac{x^2}{0,1} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{x^2}{0,1} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$x^2 = (1,8 \cdot 10^{-5}) \cdot 0,1$$

$$x^2 = 1,8 \cdot 10^{-6}$$

$$x = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-6}} = 0,00134$$

En el equilibrio:

$$[CH_3COOH] = 0,1 - 0,00134 = 0,0987M$$

$$[H_3O^+] = 0,00134M$$

$$[CH_3COO^-] = 0,00134M$$

El pH de la disolución preparada de ácido acético es:

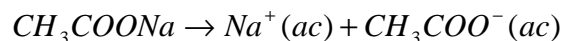
$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(0,00134) = 2,87$$

### - Experimento nº1a: Reacción de bicarbonato sódico con vinagre.

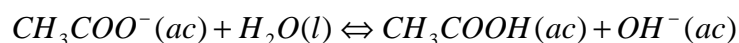
En esta reacción se ha producido la formación de una sal.

Una sal es un compuesto iónico que se forma en la reacción entre un ácido y una base. Son electrólitos fuertes que se disocian completamente en agua. Hidrólisis de una sal es la reacción de un anión o un catión o ambos de una sal, con el agua. La hidrólisis de una sal por lo general afecta al pH de una disolución.

Por ejemplo en nuestro caso, el acetato de sodio. La disolución de una sal que deriva de una base fuerte y de un ácido débil, es básica.



El ión  $Na^+$  hidratado no tiene propiedades ácidas ni básicas, pero si el ión acetato  $CH_3COO^-$ , base conjugada del ácido acético  $CH_3COOH$ , por lo que tiene afinidad por los iones hidrógeno  $H^+$ . La reacción de hidrólisis:



La disolución de acetato de sodio es básica pues se producen iones  $OH^-$ . La constante de equilibrio para esta reacción de hidrólisis es la constante de ionización básica del acetato.

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

Cada ión  $CH_3COO^-$  que se hidroliza produce un ión  $OH^-$ , la concentración de  $OH^-$  en el equilibrio es la misma que la concentración de  $CH_3COO^-$  hidrolizado. Se puede definir el porcentaje de hidrólisis:

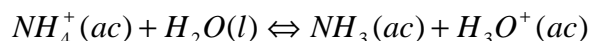
$$\%hidrólisis = \frac{[CH_3COO^-]_{equilibrio}}{[CH_3COO^-]_{inicial}} \cdot 100 = \frac{[OH^-]_{equilibrio}}{[CH_3COO^-]_{inicial}} \cdot 100$$

En los problemas de hidrólisis de sales se sigue el mismo procedimiento que se emplea en los ácidos y las bases.

Si la sal proviene de un ácido fuerte y una base débil, su disolución acuosa es ácida. Por ejemplo:



El ión  $Cl^-$ , es la base conjugada de un ácido fuerte por lo que no tienen afinidad por los  $H^+$ , no se hidroliza. El ión amonio  $NH_4^+$  es el ácido conjugado débil de la base débil  $NH_3$  y se ioniza:

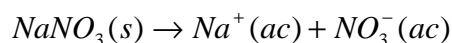


En la hidrólisis del ión amonio se producen iones  $H_3O^+$  por lo que disminuye el pH.

La constante de hidrólisis para este proceso es la siguiente:

$$K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

Las sales que contienen un ión de un metal alcalino o alcalinotérreo, a excepción del  $Be^{2+}$  y la base conjugada de un ácido fuerte, no se hidrolizan de forma perceptible y sus disoluciones son neutras. Por ejemplo la sal  $NaNO_3$ .



El ión  $\text{Na}^+$  hidratado no acepta ni dona iones  $\text{H}^+$ . El ión  $\text{NO}_3^-$  es la base conjugada del ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$ , y no tiene afinidad por los iones  $\text{H}^+$ , por lo que su disolución va a tener un pH próximo a 7, va a ser neutra.

Las sales que derivan de un ácido y de una base débiles, ambos iones se hidrolizan. Una sal de este tipo su disolución puede ser ácida, básica o neutra, para saberlo se hacen predicciones de las constantes de hidrólisis.

Si  $K_b > K_a$ , si la  $K_b$  del anión es mayor que la  $K_a$  del catión, la disolución será básica porque el anión se hidrolizará en mayor medida que el catión, en el equilibrio va a haber una concentración mayor de  $\text{OH}^-$  que de  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Si  $K_b < K_a$ , la disolución será ácida porque la hidrólisis del catión es mayor que la del anión.

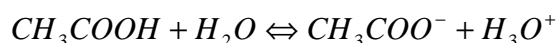
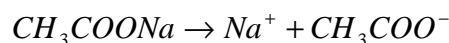
Si  $K_b \approx K_a$ , si las constantes de ionización son parecidas la disolución será aproximadamente neutra.

### Disoluciones tampón.

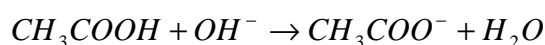
Si en una disolución tenemos ácido acético,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , que ya hemos visto que es un ácido débil, y su sal  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , tenemos una disolución tampón.

Las disoluciones tampón “buffers”, son disoluciones resistentes a la variación del pH cuando se les añade un ácido o una base, lo que es debido a que sus solutos participan en equilibrios de disociación capaces de absorber un exceso de iones hidrógeno  $\text{H}^+$  o de iones hidróxido  $\text{OH}^-$ . Estos solutos deben ser ácidos o bases débiles junto con las sales correspondientes.

En el caso que planteamos habrá los siguientes equilibrios en disolución:

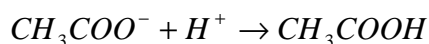


Al añadir una base, los iones  $\text{OH}^-$  reaccionan con el ácido  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , neutralizándose y evitando que la disolución se vuelva básica.



Al añadir un ácido, los iones  $\text{H}^+$  se combinan con los iones  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  evitando así la acidificación de la disolución.





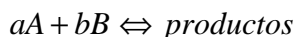
El ácido tampón actúa como fuente de iones hidrógeno y su base conjugada como un sumidero de los mismos. La capacidad tamponadora es mayor cuando las concentraciones del ácido débil y su sal son iguales. El pH se encuentra en la zona ácida y es igual al  $pK_a$  del ácido débil. La mezcla es un tampón ácido que estabiliza el pH a valores cercanos al  $pK_a$ .

Una base débil y su sal estabilizan el pH en la zona básica, cerca del punto en que  $pH = pK_a$ , siendo  $K_a$  la constante de ionización del ácido conjugado de la base. Las mezclas en las que la sal y el ácido o la base tienen concentraciones distintas también actúan como tampones, pero son menos eficaces que las mezclas en que las concentraciones son casi iguales.

### Valoraciones ácido – base.

Para determinar la concentración de un ácido o de una base se recurre a su neutralización con otra disolución de una base o de un ácido, respectivamente, cuya concentración es conocida. La concentración desconocida se deduce a partir de las cantidades gastadas de una y de otra disolución.

Una volumetría consiste en añadir desde una bureta un volumen conocido de una disolución de concentración conocida que reacciona con la sustancia a determinar a través de una reacción química de estequiometría conocida.

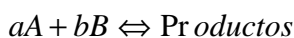


Se consideran tres tipos de valoraciones:

- Valoraciones ácido fuerte – base fuerte.
- Valoraciones ácido débil – base fuerte.
- Valoraciones ácido fuerte – base débil.

Las valoraciones en las que participan un ácido y una base débiles son más complicadas pues hay hidrólisis tanto del anión como del catión de la sal formada. Por eso estas valoraciones casi nunca se llevan a cabo.

En las valoraciones se añade reactivo valorante hasta que se alcanza el punto de equivalencia que es cuando se ha completado la reacción, no sobra analito ni reactivo valorante.



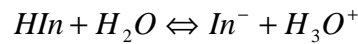
$$\frac{n^\circ \text{ moles } A}{a} = \frac{n^\circ \text{ moles } B}{b}$$

Se detiene la adición de reactivo valorante cuando se considera que la reacción ha terminado, se aprecia un cambio brusco de alguna propiedad del sistema reaccionante (A o B) que se puede detectar mediante un indicador adecuado. Este es el punto final.

El punto final ha de coincidir con el punto de equivalencia para que la valoración se haya realizado correctamente. Si el punto final no coincide con el punto de equivalencia se ha producido un error de valoración.

Para saber cuando se ha completado la reacción es necesario un sistema indicador.

Un indicador ácido – base es un ácido débil de Bronsted que tiene un color cuando está presente en su forma ácida  $HIn$ , en una disolución ácida, y otro color cuando está presente en forma de su base conjugada  $In^-$ , en una disolución básica.



$$K_c = \frac{[In^-][H_3O^+]}{[HIn]}$$

Para apreciar bien el viraje, el cambio de color, es conveniente que los colores de una y otra forma sean muy diferentes y que la concentración de una de las formas (ácida o básica) del indicador sea unas diez veces mayor que la otra. Esto implica que el cambio de color no se produce a un pH fijo, sino en un intervalo de unas dos unidades de pH.

Que predomine la forma ácida o la básica, es decir, que haya uno u otro color, depende del pH del medio y de la constante de equilibrio de cada indicador. Cada indicador tiene su propia constante de equilibrio por lo que cada indicador virará en un intervalo de pH.

El indicador adecuado para una valoración será aquel que cambie de color en el intervalo de pH en el que se llega al punto de equivalencia.

Por ejemplo para una valoración ácido fuerte – base fuerte:

La reacción entre el  $HCl$ , un ácido fuerte, y el  $NaOH$ , una base fuerte:  $HCl(ac) + NaOH(ac) \Leftrightarrow NaCl(ac) + H_2O(l)$

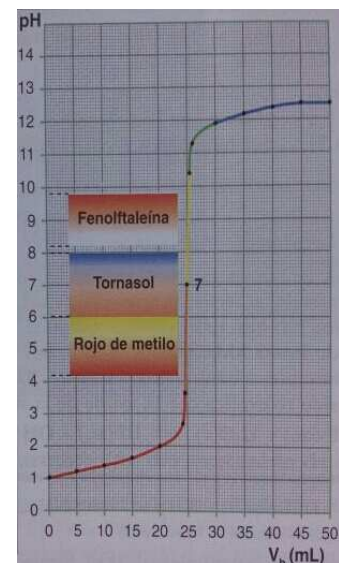


Figura1. Curva de valoración HCl – NaOH.

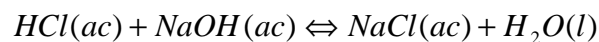
En un matraz Erlenmeyer que contiene 25 ml de HCl de concentración desconocida y se añaden unas gotas de indicador, en este caso se va a emplear fenolftaleína, cuyo intervalo de viraje (8,3 -10,0) está próximo al punto de equivalencia de la reacción. En un principio la fenolftaleína está presente en su forma ácida, HIn, la cual es incolora, el punto final le va a determinar la tinción de violeta de la disolución debido a la formación de In<sup>-</sup> de forma mayoritaria.

Desde la bureta se va a agregar una disolución de NaOH 0,10M.

Antes de agregar el NaOH, el pH de la disolución es muy ácido. Cuando se empieza a agregar NaOH, el pH aumenta muy poco. Sin embargo, cerca del punto de equivalencia, el pH comienza a aumentar más rápido y cuando han reaccionado cantidades equimolares del ácido y de la base, es decir, en el punto de equivalencia, la curva asciende casi verticalmente.

En el punto de equivalencia:

Se han añadido 25 ml de NaOH, por lo que se puede calcular la concentración del HCl que se ha valorado.



$$mmolesHCl = mmolesNaOH$$

$$M_{H^+} \cdot V_{H^+} = M_{OH^-} \cdot V_{OH^-}$$

$$M_{H^+} \cdot 25ml = 0,01M \cdot 25ml$$

$$M_{H^+} = 0,01M$$

La concentración del ácido fuerte valorado, el HCl, es de 0,01M.

Un ácido fuerte se puede emplear en descomponer el agua, el agua puede descomponerse utilizando la energía química para inducir una reacción química que no es espontánea. El agua contenida en un vaso en condiciones atmosféricas de 1 atm de presión y 25 °C de temperatura no se descompone de manera espontánea en hidrógeno y oxígeno gaseosos. Sin embargo, en una celda electrolítica si puede inducirse, esta celda está formada por dos electrodos de un material inerte, pueden ser de carbono como va a ser nuestro caso, o también de platino.

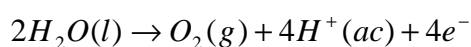
## - Experimento nº2: Electrólisis del agua.

Se inicia el experimento sin la adición de ácido fuerte.

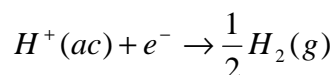
Cuando los dos electrodos se conectan a la batería no sucede nada porque el grado de ionización del agua pura es pequeño, cómo hemos visto anteriormente, no hay suficientes iones para conducir la electricidad, a 25 °C sólo hay  $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$  de iones  $H^+$  y  $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$  de iones  $OH^-$ .

Pero si se añaden unas gotas de  $H_2SO_4$  al ser un electrólito fuerte se disocia completamente en el agua, ya hay la cantidad suficiente de iones para conducir la electricidad, empiezan a aparecer burbujas de gas en los dos electrodos.

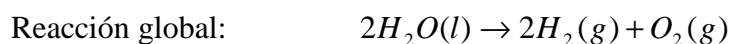
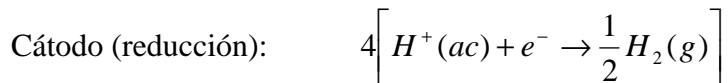
Un electrodo se denomina ánodo y el otro cátodo. El ánodo es en el que se produce la oxidación, en el caso de la electrólisis del agua:



Y en el cátodo la reducción:



La reacción global viene dada por:



¿Qué ha ocurrido aquí? ¿Qué es una oxidación? ¿Y una reducción? ¿Cómo se ajustan?

Las reacciones de oxidación reducción pueden existir en fase sólida, líquida o gaseosa, a distintas velocidades,... pero todas tienen una cosa en común y es que las sustancias que participan se intercambian electrones. Son reacciones de transferencia de electrones.

No puede haber reacciones de oxidación o de reducción independientes unas de otras, si una sustancia pierde electrones otra los tendrá que ganar, los electrones no pueden existir libres en disolución.

Oxidación: Pérdida de electrones. Aumento del número de oxidación por la pérdida de electrones.

Reducción: Ganancia de electrones. Disminución del número de oxidación por la ganancia de electrones.

### Número de oxidación.

El número de oxidación es una carga eléctrica asignada a un átomo considerando:

- Es cero para todos los elementos, cualquiera que sea la forma en la que se presenten. Ejemplos: He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Fe.
- En las especies iónicas monoatómicas coincide con la carga del ión. Ejemplo: el del Na<sup>+</sup> es +1, el del S<sup>2-</sup> es -2.
- En el hidrógeno, en los hidruros metálicos (AlH<sub>3</sub>, LiH,...) es -1; en el resto de compuestos el número de oxidación del hidrógeno es +1. Ejemplo: H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,...
- El número de oxidación del oxígeno es -2 en todos sus compuestos excepto en los peróxidos (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,...) que es -1 y en el F<sub>2</sub>O que es +2.
- El de los metales alcalinos es siempre +1 y el de los alcalinotérreos +2.
- En los halógenos, cuando forman haluros, es -1. En los otros compuestos puede ser positivo, no para el flúor para el que siempre es -1, por ser el elemento más electronegativo.
- La suma de los números de oxidación de los átomos de una molécula neutra es igual a cero y en el caso de un ión es igual a su carga neta.

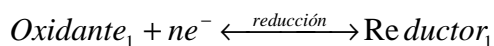
El número de oxidación no representa una carga real, sino la carga neta que adquiriría un átomo si todos sus enlaces polares se convirtiesen en iónicos. En los elementos el número de oxidación es cero porque los enlaces unen átomos idénticos con la misma electronegatividad y no se pueden considerar polarizados.

### Reacciones de oxidación reducción.

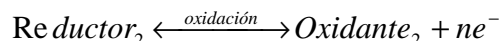
Las reacciones de transferencia de electrones constituyen la suma de un proceso de oxidación y otro de reducción.

Se definen también:

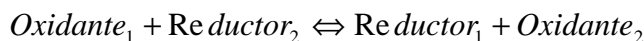
- Oxidante: Sustancia que tiene tendencia a captar electrones. Al captar electrones se reduce.



- Reductor: Sustancia que tiene tendencia a donar electrones. Al donar electrones se oxida.



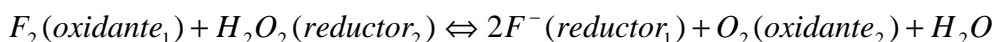
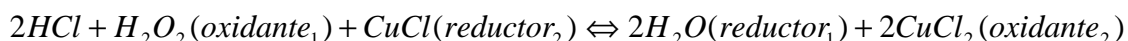
La reacción redox se representa:



Hay una analogía entre las reacciones redox y las ácido – base, de la misma manera que se habla de pares ácido – base conjugados, el par de sustancias oxidante<sub>1</sub>/reductor<sub>1</sub> y el reductor<sub>2</sub>/oxidante<sub>2</sub> son pares redox conjugados:

Un oxidante fuerte tiene como conjugado un reductor débil y al contrario, un reductor fuerte su oxidante conjugado es débil.

Y al igual que el concepto de ácido o de base, el concepto de oxidante o de reductor es relativo, hay sustancias que se pueden comportar como oxidantes o como reductoras dependiendo a las sustancias a las que se enfrenten. Es el caso del agua oxigenada:

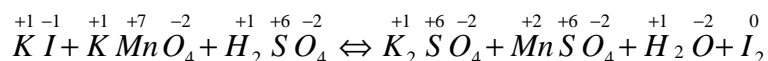


### Ajuste de reacciones redox.

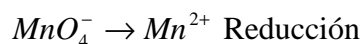
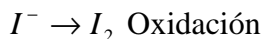
El ajuste de estas reacciones redox se hace a través del método del ión – electrón, hay otros métodos pero preferentemente se emplea éste.

Como ejemplo se va a realizar el ajuste de la reacción entre el permanganato potásico y el yoduro potásico en un medio acidulado con ácido sulfúrico.

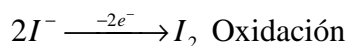
- Se escriben los números de oxidación sobre cada símbolo atómico para así poder detectar los cambios que se producen.



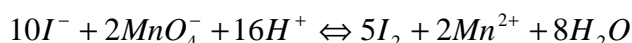
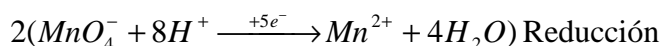
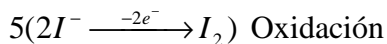
- Así han sido detectadas las especies que se oxidan y las que se reducen, se separan en sus iones constituyentes y se tienen solamente en cuenta los iones cuyos átomos experimentan cambio en el número de oxidación. Ya tenemos así las semirreacciones de oxidación y de reducción.



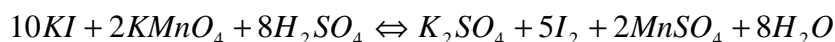
- Se igualan estas semirreacciones atómicamente. Si en algún término falta oxígeno, se añade en forma de  $H_2O$ . Si falta hidrógeno se añade en forma de  $H^+$ . Una vez están igualadas atómicamente hay que hacerlo eléctricamente y esto se hace sumando o restando los electrones que hagan falta. Pero para las reacciones en medio básico se ajustan sumando  $OH^-$  en lugar de  $H_2O$  y sumando  $H_2O$  en lugar de  $H^+$ . También puede ajustarse como si el medio fuese ácido y corregirlas al final, sumando  $OH^-$  a ambos lados de la reacción, hasta anular los  $H^+$ .



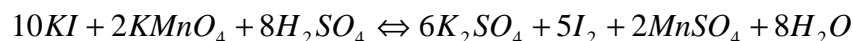
- A continuación hay que multiplicar una o ambas semirreacciones para que el número de electrones ganados en una sea igual a los perdidos en la otra. Hecho esto se suman las dos semirreacciones, el resultado es la ecuación iónica donde aparecen los iones y las moléculas que constituyen estrictamente la reacción.



- Para finalizar, los coeficientes estequiométricos se trasladan de la ecuación iónica redox a la ecuación global. Si se da la circunstancia de que una misma especie química se ve afectada por dos posibles coeficientes, se escoge siempre el mayor y los iones sobrantes se tienen en cuenta al otro lado de la reacción.



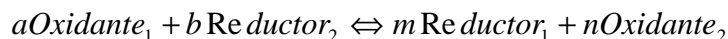
- Y para rematar se hace una igualación final por tanteo, procurando la igualdad eléctrica y atómica de la reacción.



### Valoraciones redox.

Al igual que en las valoraciones ácido – base, aquí se puede calcular la concentración de un reactivo oxidante o reductor a partir de su valoración con otro reactivo de concentración conocida.

En el punto de equivalencia para una reacción:



Se cumple que:

$$V \frac{[\text{Oxidante}_1]}{b} = V' \frac{[\text{Reductor}_2]}{a}$$

Donde V y V' son los volúmenes de reactivo valorante y de analito que se han consumido en la valoración. También se puede expresar con normalidades N y N' o lo que es lo mismo número de equivalentes de soluto por litro de disolución:

$$V \cdot N = V' \cdot N'$$

El número de equivalentes depende de la reacción en la que participa, en el caso que nos concierne, en el de una reacción redox:

Nº de equivalentes = nº de electrones ganados o cedidos · nº de moles

Para que una valoración sea cuantitativa es necesario que el equilibrio esté desplazado hacia los productos, tiene que reaccionar el analito en valores próximos al 100%.

Las sustancias de concentraciones conocidas que se emplean como referencia en las valoraciones son pocas. Estas sustancias son oxidantes y reductores fuertes estables en disolución y sus reacciones redox son estequiométricamente sencillas.

Algunos de los reductores más utilizados son el tiosulfato sódico  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , sales ferrosas  $\text{Fe}^{2+}$ , oxalato sódico  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

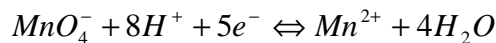
Y algunos de los oxidantes más utilizados son: dicromato potásico  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , yodo  $\text{I}_2$ , sales de cerio (IV)  $\text{Ce}^{4+}$ , permanganato potásico  $\text{KMnO}_4$ .

Este último, el permanganato potásico es protagonista de un caso particular de valoraciones redox, las permanganimetrías.

La permanganimetría es una valoración de especies que pueden oxidarse con permanganato, como es el peróxido de hidrógeno, la materia orgánica,...



El permanganato es un oxidante fuerte que necesita de  $H^+$  que pueden ser suministrados por un ácido no oxidable por el permanganato como es el ácido sulfúrico  $H_2SO_4$ , así el permanganato se reduce según esta semirreacción:

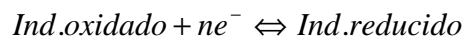


Las permanganimetrías no necesitan indicador puesto que las disoluciones de permanganato presentan un color violeta que pasa a incoloro cuando se reduce.

$MnO_4^-$  violeta

$Mn^{2+}$  incoloro

Las demás valoraciones si necesitan de un indicador redox para saber que una reacción ha alcanzado el punto de equivalencia. Los indicadores redox son sustancias cuya forma oxidada presenta diferente color que su forma reducida.



Ejemplo:



Cada indicador tiene el punto viraje a un potencial determinado, al igual que en las valoraciones ácido – base, hay que elegir el indicar adecuado, el que su punto de viraje sea próximo al punto de equivalencia del sistema que se valora.

También se puede detectar el punto final de una valoración de forma potenciométrica sin necesidad de utilizar un indicador redox.

Existe una medida para el poder oxidante y reductor de las sustancias, es el denominado potencial estándar de reducción y que a continuación explicaremos.

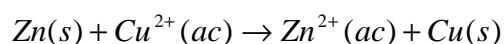
El potencial estándar de la disolución antes de llegar al punto de equivalencia depende del potencial de semirreacción del analito, cuando se alcanza el punto de equivalencia depende de ambos y cuando se sobrepasa sólo depende del reactivo valorante.

Introduciendo un electrodo en el recipiente de valoración se puede ir haciendo el seguimiento del potencial y detectar el punto de equivalencia que se sitúa en el punto de inflexión de la gráfica de valoración. Cuanto mayor sea la diferencia de potencial del analito y del reactivo valorante mayor va a ser la brusquedad de la transición en la gráfica y mejor se va a determinar el punto de equivalencia.

### Celdas electroquímicas.

Al contrario de la electrólisis en el que la electricidad se utiliza para inducir una reacción química, las celdas electroquímicas, también conocidas como galvánicas o voltaicas, son dispositivos para generar electricidad mediante una reacción redox espontánea.

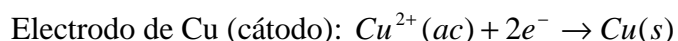
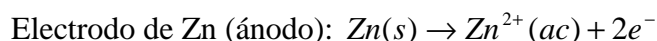
Si una pieza de zinc metálico se sumerge en una disolución de  $\text{CuSO}_4$ , el Zn se oxida a  $\text{Zn}^{2+}$  mientras que el  $\text{Cu}^{2+}$  se reduce a cobre metálico:



Los electrones son transferidos del agente reductor, el Zn, al agente oxidante, el  $\text{Cu}^{2+}$ , en la disolución. Pero si se separan físicamente el agente oxidante del agente reductor, la transferencia de electrones se puede realizar a través de un medio conductor externo. Así, a medida que progresa la reacción, se establece un flujo de electrones que genera electricidad.

Así una barra de zinc metálico se sumerge en una disolución de  $\text{ZnSO}_4$  y una barra de cobre en una disolución de  $\text{CuSO}_4$ . La celda se basa en el principio de que la oxidación de Zn y la reducción de Cu se pueden llevar a cabo simultáneamente, pero en diferentes recipientes, con la transferencia de electrones a través de un alambre conductor externo. Las barras de Zn y Cu son los electrodos. Esto constituye la celda de Daniell.

En una celda electroquímica, el ánodo es el electrodo en el que se efectúa la oxidación y el cátodo el electrodo en el que se efectúa la reducción. Las reacciones de semicelda son:



Las disoluciones se tienen que conectar mediante un conductor por el que puedan pasar los aniones y los cationes desde un compartimento al otro, para completar el circuito eléctrico. Este conductor va a ser un puente salino, su forma más simple consiste en un tubo en forma de U invertida lleno con una disolución de un electrolito inerte por ejemplo KCl, cuyos iones no van a reaccionar con los iones de la disolución o con los electrodos. Durante el transcurso de la reacción, los electrones fluyen de forma externa desde el ánodo que era el electrodo de Zn hacia el cátodo, electrodo de Cu, a través del alambre conductor y del voltímetro. En la solución, los cationes  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{K}^+$  se mueven hacia el cátodo y los aniones  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Cl}^-$  se dirigen al ánodo. Si no hubiese puente salino se acumularían cargas positivas en el

compartimiento del ánodo, por la formación de  $Zn^{2+}$ , y cargas negativas en el del cátodo, cuando parte de los iones  $Cu^{2+}$  se reduzcan a  $Cu$ , la celda no funcionaría.

La corriente eléctrica fluye del ánodo al cátodo por la diferencia de energía potencial eléctrica entre los electrodos, de igual modo que cae el agua en una cascada debido a la diferencia de energía potencial gravitacional. La diferencia de potencial eléctrico entre los electrodos es el voltaje de celda y se puede medir mediante un voltímetro. Este voltaje de celda también se denomina fuerza electromotriz, fem (E) y potencial de celda.

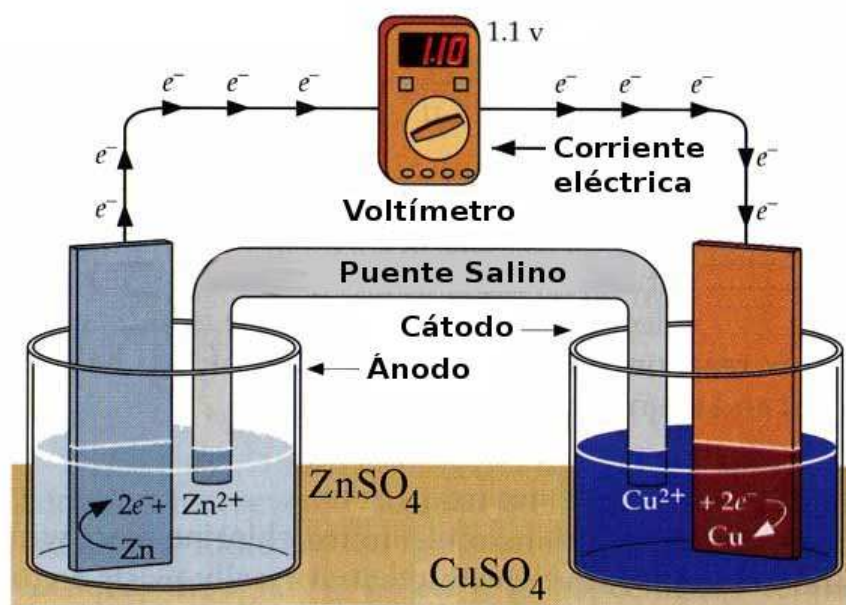


Figura 2. Celda de Daniell.

La notación de estas celdas es la siguiente:



Se han supuesto concentraciones 1 M para los iones  $Zn^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ . Las líneas verticales simples representan los límites de las fases, el electrodo de  $Zn$  es sólido y los iones  $Zn^{2+}$  ( $ZnSO_4$ ) están en disolución, lo mismo en el caso del  $Cu$ . La doble línea vertical simboliza el puente salino. Por convenio se empieza escribiendo el ánodo y se sigue escribiendo de izquierda a derecha los componentes que nos encontramos al movernos del ánodo al cátodo.

### Potencial estándar de reducción.

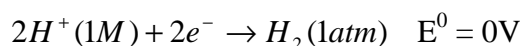
La fem de la celda Daniell es 1,10 V cuando las concentraciones de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  son 1,0 M y a 25 °C. La reacción global de la celda es la suma de las reacciones de semicelda, así se puede tratar a la fem como la suma de los potenciales eléctricos en los electrodos de Zn y Cu. No es posible medir el potencial de un solo electrodo, pero si se le asigna el valor de cero a un electrodo particular de forma arbitraria, este electrodo se puede emplear para determinar los potenciales relativos de otros electrodos, este electrodo va a ser el de hidrógeno:

En una disolución de ácido clorhídrico se burbujea hidrógeno gaseoso a 25 °C y sobre la superficie de un electrodo de platino se disocian las moléculas de hidrógeno:



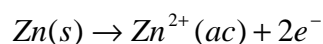
Este electrodo de platino también sirve como conductor eléctrico para el circuito externo.

En condiciones de estado estándar, es decir cuando la presión de  $\text{H}_2$  es de 1 atm y la concentración de la disolución de HCl es de 1 M, el potencial de reducción de  $\text{H}^+$  a 25 °C se define como cero:

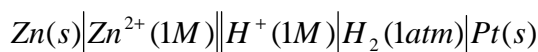


$E_0$  es el potencial estándar de reducción, el voltaje en un electrodo asociado con una reacción de reducción cuando todos los solutos son 1 M y todos los gases están a 1 atm.

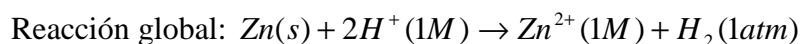
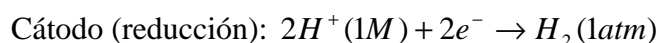
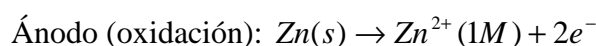
El electrodo de hidrógeno sirve para medir los potenciales de otros electrodos. Por ejemplo construyendo una celda con electrodo de Zn y otro de hidrógeno, el electrodo de zinc es el ánodo pues la masa del electrodo disminuye según la reacción de oxidación:



La celda va a ser:



Las reacciones de semicelda:



Todos los reactivos están en su estado estándar, la fem de la celda es 0,76V a 25 °C.

La fem de la celda viene dada por las contribuciones del ánodo y del cátodo, por convenio:

$$E_{celda}^0 = E_{cátodo}^0 - E_{ánodo}^0$$

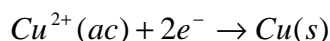
En el caso de esta celda:

$$E_{celda}^0 = E_{H^+ / H_2}^0 - E_{Zn^{2+} / Zn}^0$$

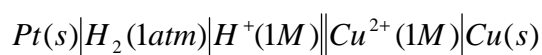
$$0,76V = 0 - E_{Zn^{2+} / Zn}^0$$

Así el potencial estándar de reducción del zinc,  $E_{Zn^{2+} / Zn}^0$  es -0,76V.

El potencial estándar de reducción del cobre se puede obtener de la misma forma, construyendo una celda formada por un electrodo de cobre y uno de hidrógeno. Aquí el electrodo de cobre es el cátodo, pues aumenta su masa, como predice la reacción de reducción:



La celda resultante:



En condiciones estándar y a 25 °C, la fem de la celda es 0,34V. Realizando los mismos cálculos que para determinar el potencial estándar de reducción del cinc se llega a un valor de 0,34 V para el potencial estándar de reducción del cobre.

Así para la celda Daniell de Zn y Cu, el valor de su fem ya está justificado:

$$E_{celda}^0 = E_{cátodo}^0 - E_{ánodo}^0 = E_{Cu^{2+} / Cu}^0 - E_{Zn^{2+} / Zn}^0 = 0,34V - (-0,76V) = 1,10V$$

Si la fem estándar de la celda es positiva, la reacción redox es espontánea en condiciones estándar para reactivos y productos. Por el contrario si la fem es negativa la reacción es espontánea en sentido opuesto.

De esta forma se obtiene el potencial estándar de reducción de cualquier electrodo. En la siguiente tabla se recogen algunos de ellos, que constituyen la serie electroquímica.

Reacción de electrodo	$\epsilon^0$ (V)
$F_2 + 2 e^- \rightarrow 2 F^-$	2,87
$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow 2 H_2O$	1,77
$MnO_3 + 4 H^+ + 3 e^- \rightarrow MnO_2 + 2 H_2O$	1,69
$2 BrO_3 + 12 H^+ + 10 e^- \rightarrow Br_2 + 6 H_2O$	1,52
$MnO_4 + 8 H^+ + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$	1,51
$Au^{3+} + 3 e^- \rightarrow Au$	1,50
$Cl_2 + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-$	1,359
$Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6 e^- \rightarrow 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$	1,33
$Tl^{3+} + 2 e^- \rightarrow Tl^+$	1,28
$MnO_2 + 4 H^+ + 2 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2 H_2O$	1,23
$O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O$	1,229
$2 IO_3 + 12 H^+ + 10 e^- \rightarrow I_2 + 6 H_2O$	1,19
$Br_2 + 2 e^- \rightarrow 2 Br^-$	1,087
$2 Hg^{2+} + 2 e^- \rightarrow Hg_2$	0,907
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0,7994
$Hg_2^{2+} + 2 e^- \rightarrow 2 Hg$	0,792
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0,771
$MnO_4 + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$	0,56
$H_3AsO_4 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow HAsO_2 + 2 H_2O$	0,559
$I_2 (s) + 2 e^- \rightarrow 2 I^-$	0,5345
$I_3 + 2 e^- \rightarrow 3 I^-$	0,5355
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	0,356
$Cu^{2+} + 2 e^- \rightarrow Cu$	0,346
$PbO_2 + H_2O + 2 e^- \rightarrow PbO + 2 OH^-$	0,28
$Hg_2Cl_2 + 2 e^- \rightarrow 2 Hg + 2 Cl^-$	0,2680
$HAsO_2 + 3 H^+ + 3 e^- \rightarrow As + 2 H_2O$	0,248
$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	0,2224
$SbO^+ + 2 H^+ + 3 e^- \rightarrow Sb + H_2O$	0,212
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	0,170
$Hg_2Br_2 + 2 e^- \rightarrow 2 Hg + 2 Br^-$	0,1392
$AgBr + e^- \rightarrow Ag + Br^-$	0,071
$2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$	0,000
$Hg_2I_2 + 2 e^- \rightarrow 2 Hg + 2 I^-$	-0,040
$Pb^{2+} + 2 e^- \rightarrow Pb$	-0,126
$AgI + e^- \rightarrow Ag + I^-$	-0,152
$Sn^{2+} + 2 e^- \rightarrow Sn$	-0,140
$Ni^{2+} + 2 e^- \rightarrow Ni$	-0,23
$Co^{2+} + 2 e^- \rightarrow Co$	-0,28
$Ti^+ + e^- \rightarrow Ti$	-0,336
$In^{3+} + 3 e^- \rightarrow In$	-0,340
$PbSO_4 + 2 e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	-0,3563
$Ti^{3+} + e^- \rightarrow Ti^{2+}$	-0,37
$Cd^{2+} + 2 e^- \rightarrow Cd$	-0,402
$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	-0,41
$Fe^{2+} + 2 e^- \rightarrow Fe$	-0,440
$S + 2 e^- \rightarrow S^{2-}$	-0,48
$Cr^{2+} + 2 e^- \rightarrow Cr$	-0,56
$Zn^{2+} + 2 e^- \rightarrow Zn$	-0,7628
$Mn^{2+} + 2 e^- \rightarrow Mn$	-1,18
$Mg^{2+} + 2 e^- \rightarrow Mg$	-2,37
$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2,713
$Ca^{2+} + 2 e^- \rightarrow Ca$	-2,87
$Ba^{2+} + 2 e^- \rightarrow Ba$	-2,90
$K^+ + e^- \rightarrow K$	-2,925
$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3,02

Tabla 2. Potenciales estándar de reducción de algunas semirreacciones.

### Ecuación de Nernst.

El potencial de un electrodo depende de la concentración de las especies en disolución y de la presión de los gases que participan en la semirreacción. Esta dependencia se va a hallar a partir de las siguientes igualdades:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln J$$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

$$\Delta G = -nFE$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln J$$

Esta ecuación fue enunciada por el químico alemán Walter Hermann Nernst y a él le debe el nombre de ecuación de Nernst.

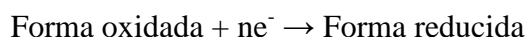
J es un expresión análoga a la constante de equilibrio, pero engloba las presiones o las concentraciones presentes en un momento cualquiera de la reacción, no tiene por qué ser en equilibrio.

Expresada en logaritmos decimales y trabajando a 25 °C, es decir a 298,16 K y sabiendo que la constante de Faraday  $F = 96500\text{C}$  y la constante de los gases  $R = 8,3\text{ JK/mol}$ :

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{n} \log J$$

### Potencial de un electrodo.

Para una reacción elemental como:



La ecuación de Nernst adopta la forma:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Red]}{[Oxid]}$$

Donde  $[Red]$  y  $[Oxid]$  son las concentraciones de las especies reducida y oxidada.

En algunos electrodos intervienen sustancias que no se oxidan ni se reducen pero son decisivas para la marcha de la reacción, así la concentración de estas sustancias también se incluye en la ecuación de Nernst.

### Potencial de una celda.

El potencial o la fem de una celda como ya se ha dicho es igual a la diferencia de potencial entre sus electrodos:

$$E_{celda} = E_{cátodo} - E_{ánodo}$$

$E_{celda}$  también debe cumplir la ecuación de Nernst aplicada a la reacción global de la celda:



El potencial será:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Red_1]^m [Oxid_2]^n}{[Red_2]^b [Oxid_1]^a}$$

Esto permite también calcular la constante de equilibrio de una reacción redox si se conocen los potenciales estándar de las semirreacciones. Cuando la reacción de la celda llega al equilibrio, su potencial se anula  $E_{celda} = 0$  y también  $\Delta G = 0$ . En el equilibrio, la expresión J coincide con la constante de equilibrio.

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln K_{eq}$$

$$E_{celda}^0 = \frac{RT}{nF} \ln K_{eq}$$

Se puede calcular la concentración de un ión en una disolución si se conoce el potencial de un electrodo en cuya reacción participa y se puede emplear la concentración calculada para determinar el valor de una constante de equilibrio.

La reacción de descomposición del agua no es espontánea pero se puede producir mediante electrólisis.

Las transformaciones en un sistema realizadas a presión y temperatura constantes, son espontáneas o no según su variación de energía libre de Gibbs,  $\Delta G$ , sea negativa o no. Así una reacción química tenderá o no a producirse, según su valor de  $\Delta G$ . Para una transformación química, este valor es la diferencia entre la G de los productos, es decir, el estado final, y la G de los reactivos, el estado inicial.

$$\Delta G = G_{productos} - G_{reactivos}$$

En el transcurso de una reacción, las cantidades de reactivos y productos varían. Los reactivos van disminuyendo y los productos van aumentando, así  $\Delta G$  también varía, hasta que llega un momento en que se hace cero, cuando esto ocurre el sistema que constituye la reacción química no tiende a seguir evolucionando, se ha alcanzado el equilibrio químico. Esto ocurre si los productos permanecen en el recipiente de reacción, en el caso de que sean retirados o escapen, la reacción puede progresar hasta que los reactivos se agoten.

Un aspecto es la tendencia de una reacción a producirse o no y otro distinto, la velocidad a la que se produce.

Hay reacciones que son extraordinariamente lentas y otras extraordinariamente rápidas.

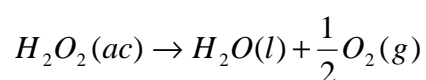


La velocidad de las reacciones químicas no depende de que sean o no espontáneas. Hay que recordar que los principios termodinámicos no se dedican a la variable tiempo por lo que basándose en ellos no se puede afirmar nada de la velocidad a la que se producen las transformaciones.

La velocidad con la que transcurren las reacciones, es decir, la cinética de la reacción es un aspecto muy importante. Algunas sustancias modifican la velocidad de las reacciones sin participar directamente en ellas y sin verse modificadas. Estas sustancias son los catalizadores y normalmente las aceleran; sin embargo, otras sustancias las retardan, son los inhibidores.

### - Experimento nº3: Descomposición catalítica del Peróxido de hidrógeno.

Se ha realizado la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno. La molécula del agua oxigenada es relativamente estable a temperatura ambiente, pero se descompone con facilidad en oxígeno y agua por calentamiento y por exposición a la luz solar y muchas sustancias como metales de transición, álcalis y óxidos metálicos actúan como catalizadoras de su descomposición.



Al añadir el catalizador, el yoduro de potasio, la reacción se acelera y se genera una gran cantidad de espuma debido al oxígeno desprendido. La reacción es fuertemente exotérmica por lo que parte del agua está en fase vapor.

También algunos aniones  $I^-$  se oxidan a yodo molecular  $I_2$  que reacciona con los aniones yoduro para formar el anión triyoduro  $I_3^-$  en la reacción:  $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$  dando una coloración marrón.

#### Cinética química.

##### Velocidad de reacción.

El estudio de las velocidades es importante para saber el porqué de que unas reacciones ocurren a elevada velocidad como es el caso de las etapas iniciales de las reacciones nucleares

en cadena o a una velocidad muy baja como es la conversión del grafito a diamante. También el conocimiento de las velocidades de reacción es fundamental para la industria, en el diseño de fármacos, para controlar la formación y eliminación de contaminantes,...

Es posible seguir el progreso de una reacción observando cómo se produce la desaparición de los reactivos y la aparición de los productos.

La velocidad instantánea de una reacción se puede definir como la derivada de la concentración de un reactivo o de un producto respecto al tiempo, de forma análoga de cómo se define la velocidad de un móvil como la derivada del espacio respecto del tiempo.

Así para la reacción:



$$v_A = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} \quad v_B = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} \quad v_C = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} \quad v_D = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Las velocidades de los reactivos se consideran negativas porque sus concentraciones disminuyen durante el transcurso del tiempo de reacción. En cambio las velocidades para los productos son positivas porque sus concentraciones aumentan con el tiempo.

La velocidad de una reacción se puede expresar mediante una ecuación que expresa la velocidad de una reacción en un determinado instante en función de las concentraciones de las especies presentes en ese momento.



$$v = k[A]^x[B]^y$$

Donde  $k$  es la constante de velocidad y los exponentes  $x$  e  $y$  son los órdenes parciales de la reacción respecto a cada especie, su suma ( $x + y$ ) es el orden global de la reacción.

Los órdenes parciales no son los coeficientes estequiométricos  $a$  y  $b$ , aunque cuando la reacción es elemental, es decir, en una sola etapa son coincidentes.

También se define el parámetro del tiempo de semirreacción que es el tiempo que tarda un determinado reactivo en reducir su concentración a la mitad.

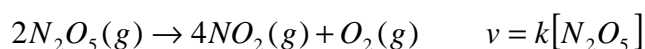
La ecuación de velocidad no es deducible a partir de la estequiometría de la reacción, la ecuación de velocidad se determina experimentalmente.

Algunos ejemplos de reacciones de orden entero.

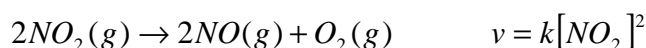
- Reacción de orden cero: Una reacción que tiene una ecuación de velocidad con un orden global cero o con un orden cero respecto alguno de sus reactivos, esto ocurre cuando la abundancia de uno de los reactivos es tal que su concentración apenas varía durante el transcurso de la reacción. Este el caso de la disociación de un ácido fuerte en agua, su velocidad no depende de la concentración del agua, es de orden cero respecto al agua. La descomposición del  $NH_3$  catalizada por platino en caliente es de orden global cero, con este ejemplo vemos que el orden de la ecuación de velocidad no va a coincidir con los coeficientes estequiométricos.



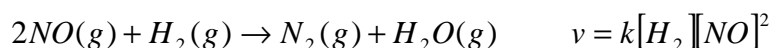
- Reacción de primer orden: La velocidad es directamente proporcional a la concentración de algún reactivo.



- Reacción de segundo orden: La velocidad es directamente proporcional o bien al cuadrado de una concentración o bien al producto de concentraciones.



De reacciones de tercer orden se conocen pocos ejemplos, entre ellos:



En la realización de los estudios de velocidades es conveniente el estudio de la velocidad inicial de la reacción, es decir, cuando no hay productos presentes porque los productos formados pueden reaccionar entre sí o con los reactivos.

Para el cálculo de la velocidad de reacción en un determinado momento se traza la curva que muestra cómo varía la concentración de un reactivo respecto al tiempo y se toma el valor de la tangente en el instante determinado, en el caso de velocidades iniciales, en el momento inicial,  $t = 0$ .

Hasta ahora sólo hemos considerado el paso en el que los reactivos se convierten en los productos, es decir, la reacción directa, pero en el avance de la reacción va habiendo una

mayor cantidad de productos y aumenta la posibilidad de que estos reaccionen entre ellos y regeneren los reactivos, ésta es la reacción inversa.



Si la velocidad de la reacción directa suele depender solo de la concentración de los reactivos la inversa dependerá solo de los productos, pero no tiene porqué ser siempre así.

Y considerando esta reacción como elemental, los exponentes de la ecuación de velocidad coinciden con los coeficientes estequiométricos.

$$v_d = k_d [A]^a [B]^b \quad v_i = k_i [C]^c [D]^d$$

Cuando la velocidad de las reacciones directa e inversa se igualan, la reacción no muestra ninguna variación, la reacción ha alcanzado el equilibrio.

De aquí se deduce una relación entre las constantes de velocidad y la de equilibrio. Esta relación no tiene validez general, solamente para las reacciones que transcurren en una sola etapa.

$$v_d = v_i$$

$$k_d [A]^a [B]^b = k_i [C]^c [D]^d$$

$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$\frac{k_d}{k_i} = K_{\text{equilibrio}}$$

### Teoría de colisiones.

La teoría de colisiones fue introducida por Lewis en 1918 y propone que las reacciones químicas se producen a partir de los choques entre las moléculas, los átomos o los iones de los reactivos.

La velocidad de reacción depende principalmente de dos factores:

- La frecuencia con la que chocan dos moléculas por unidad de volumen. Esta frecuencia se puede calcular a partir de la teoría cinética del gases y depende de las concentraciones de los reactivos, de sus pesos moleculares, de la distancia entre los

centros moleculares en el momento del choque y de la raíz cuadrada de la temperatura absoluta, ya que, cuanto mayor es la temperatura, las moléculas se mueven más rápido y chocan con mayor frecuencia.

- La eficacia del choque. Para que los choques sean eficaces tienen que suponer la ruptura de unos enlaces y la formación de otros.

En un choque eficaz:

- Las moléculas, átomos o iones de los reactivos tienen que tener la energía cinética suficiente para que se puedan romper los enlaces. Esta energía mínima es la energía de activación,  $E_a$ . La fracción de moléculas con energía superior o igual a la energía de activación es de  $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ , fue deducido por Boltzmann.
- El choque se ha de producir con la orientación adecuada. El número de choques con la orientación adecuada es muy bajo, este número disminuye cuando aumenta la complejidad de la estructura de las moléculas.

Todo esto se engloba en la ecuación de Arrhenius que permite calcular la constante de la ecuación de velocidad de una reacción:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

A = Factor de frecuencia, constante relacionada con el número de choques entre las partículas que reaccionan.

R = Constante de los gases ideales.

T = Temperatura absoluta.

$E_a$  = Energía de activación.

### **Teoría del estado de transición.**

Posteriormente, en 1935, se introdujo la idea de un estado intermedio entre reactivos y productos. Fue Eyring el que desarrolló esta idea.

Cuando las moléculas de reactivos chocan, se forma un agregado que no es una simple reunión de moléculas, sino una molécula en sí misma. Este agregado es el complejo activado o complejo de transición, es muy inestable, ya que su energía es superior a la de cualquier

molécula de reactivo o de producto. En él unos enlaces están en proceso de formación y otros de ruptura.

En esta teoría la energía de activación representa la energía necesaria para que se forme el complejo activado. Cuanto menor sea, más fácil será que las moléculas de reactivo dispongan de la energía suficiente para alcanzar la formación del complejo activado y más rápida será la reacción.

Y al igual que en la teoría de colisiones, la expresión de Boltzmann  $e^{-\frac{E_a}{RT}}$  proporciona la fracción de moléculas que tienen energía suficiente para llegar a formar el complejo y la constante de velocidad viene dada por la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

En este caso A si no existe la barrera energética del complejo se identifica con el valor de la constante de velocidad.

Aunque una reacción sea exotérmica  $\Delta H < 0$ , y espontánea  $\Delta G < 0$ , necesita de aporte energético para que comience a producirse. Gracias a la energía de activación este trabajo no se quema espontáneamente en la atmósfera de oxígeno que respiramos.

La energía o entalpía de activación es siempre positiva, ya sea para pasar de reactivos a productos, la reacción directa, o de productos a reactivos, reacción inversa.

El estado activado también explica la existencia de reacciones directas e inversas, pues el choque de dos moléculas de reactivo es tan probable como el de dos moléculas de productos, si éstas chocan con la energía y la orientación adecuada se puede formar el complejo activado y revertir a los reactivos.

### **Mecanismo de reacción.**

Las reacciones pueden producirse:

- En una sola etapa. En estas reacciones las moléculas de reactivos se reúnen y los átomos se reordenan, dando lugar a las moléculas de productos en un solo paso. Son reacciones elementales o de mecanismo concertado.

- O en varios pasos. Cada uno de estos se denomina reacción elemental y en ellos aparecen intermediarios de reacción, especies químicas que no se obtienen como productos al final de la reacción.

### **Factores que influyen en la velocidad de reacción.**

En el experimento presentado hemos visto la acción de un catalizador sobre la velocidad de reacción, es uno de los factores que influyen sobre la velocidad de reacción.

En la descomposición del peróxido de hidrógeno para dar agua y oxígeno la velocidad de reacción depende de la concentración de iones yoduro a pesar de que este ión no aparece en la ecuación global, el  $I^-$  actúa como catalizador. Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de reacción, disminuye la energía de activación sin consumirse, puede reaccionar para formar un intermediario, pero se regenera en un paso posterior de la reacción.

La catálisis puede ser homogénea, cuando el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos, heterogénea cuando se encuentran en distinta fase y también enzimática, las enzimas son catalizadores biológicos, son muy eficaces y altamente específicos, solo actúan en determinadas sustancias, llamadas sustratos.

Otros factores que influyen sobre la velocidad de reacción:

- Naturaleza de la reacción. Energía de activación. La velocidad de la reacción depende de la facilidad con que se rompan unos y se formen otros. Las sustancias covalentes producen reacciones más lentas a temperatura ambiente pues se han de romper enlaces covalentes, mientras que las reacciones iónicas en disolución, como los enlaces ya están rotos, suelen reaccionar a mayor velocidad.
- Concentración de los reactivos. El número de choques entre moléculas, iones y átomos reaccionantes es proporcional a la concentración de los reactivos.
- Estado físico y grado de división de los reactivos. En reacciones heterogéneas la reacción se produce en la superficie de contacto entre un sólido y un líquido o un gas, entonces la velocidad de reacción aumenta si aumenta la superficie de contacto, las sustancias líquidas y sólidas pulverizadas reaccionan más rápido.
- Temperatura. Un pequeño aumento de la temperatura produce un gran incremento del número de moléculas que tienen la energía de activación necesaria para reaccionar. También el aumento de la temperatura produce un aumento de la energía cinética, lo que indica un mayor número de choques entre ellas. Para muchas reacciones la

dependencia de la constante de velocidad con la temperatura viene dada por la ecuación de Arrhenius, operando sobre ésta se puede calcular la energía de activación en función de la constante de velocidad y de la temperatura.

Las reacciones con energías de activación pequeñas tienen velocidades que aumentan ligeramente con la temperatura, mientras que las reacciones con energías de activación elevadas tienen velocidades con fuerte dependencia de la temperatura.

### Equilibrio químico.

Son pocas las reacciones que proceden en una sola dirección, ejemplos de éstas son las disoluciones acuosas de ácidos y bases fuertes. La mayoría son reversibles en cierto grado. Como ya hemos dicho, al comienzo de la reacción ésta transcurre hacia la formación de los productos pero tan pronto como se forman productos, estas moléculas reaccionan y comienza el proceso inverso, forman moléculas de reactivo.

El equilibrio químico se alcanza cuando las velocidades de las reacciones directa e inversa se igualan y las concentraciones netas de reactivos y productos permanecen constantes. El equilibrio químico es un proceso dinámico.

Cuando el equilibrio es entre dos fases de la misma sustancia, como la evaporación de agua en un recipiente cerrado:



Es un equilibrio físico pues los cambios que ocurren son procesos físicos.

El criterio termodinámico para que una reacción a presión y temperatura constantes esté en equilibrio es que:

$$\Delta G = 0$$

Ya se ha visto durante el curso que la diferencia de entalpía libre entre los productos y los reactivos es:

$$\Delta G_{reacción} = \Sigma(n_p G_p) - \Sigma(n_r G_r)$$

Para una ecuación como:



$$\Delta G_{reacción} = cG_c + dG_d - aG_a - bG_b$$



$$\Delta G_{reacción} = (cG_c^0 + \gamma RT \cdot \ln p_c) + (dG_d^0 + \gamma RT \cdot \ln p_d) - (aG_a^0 + aRT \cdot \ln p_a) - (bG_b^0 + bRT \cdot \ln p_b)$$

Al reordenar:

$$\Delta G_{reacción} = cG_c^0 + dG_d^0 - aG_a^0 - bG_b^0 + RT \cdot \ln \frac{p_c^c \cdot p_d^d}{p_a^a \cdot p_b^b}$$

Y resumiendo:

$$\Delta G_{reacción} = \Delta G_{reacción}^0 + RT \cdot \ln \frac{p_c^c \cdot p_d^d}{p_a^a \cdot p_b^b}$$

Cuando la reacción alcance el equilibrio  $\Delta G = 0$ , por lo que:

$$\Delta G_{reacción}^0 = -RT \cdot \ln \frac{p_c^c \cdot p_d^d}{p_a^a \cdot p_b^b}$$

$\Delta G^0$ , R y T son constantes, el cociente de presiones debe ser también una constante.

$$K_p = \frac{p_c^c \cdot p_d^d}{p_a^a \cdot p_b^b}$$

$$\Delta G_{reacción}^0 = -RT \cdot \ln K_p$$

Esta constante  $K_p$  es la constante de equilibrio y relaciona las presiones parciales de los gases reaccionantes cuando la reacción ha llegado al equilibrio. Cuanto mayor sea  $K_p$  más desplazada estará la reacción hacia la derecha, hacia la formación de productos.

En la expresión de  $K_p$  sólo se consideran las sustancias que son gases.

Para un gas ideal se cumple que  $p = \frac{n}{V} RT$  y como  $\frac{n}{V}$  es la concentración:

$$K_p = \frac{[C]^c (RT)^c [D]^d (RT)^d}{[A]^a (RT)^a [B]^b (RT)^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} (RT)^{c+d-a-b}$$

El cociente de concentraciones se denomina constante de equilibrio referida a concentraciones molares,  $K_c$ , y si representamos la diferencia de coeficientes estequiométricos:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

También se puede escribir la constante de equilibrio en función de las fracciones molares. De acuerdo a la ley de Dalton:

$$p_i = p \cdot x_i$$

La presión parcial de un gas en una mezcla de gases es igual al producto de la presión total por la fracción molar de ese gas.

Si aplicamos esto a la expresión de  $K_p$ :

$$K_p = \frac{p^c x_c^c \cdot p^d x_d^d}{p^a x_a^a \cdot p^b x_b^b}$$

$$K_p = \frac{p^c \cdot p^d}{p^a \cdot p^b} p^{c+d-a-b}$$

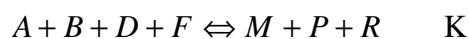
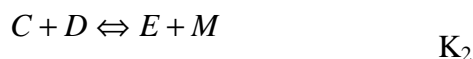
$$K_x = \frac{x_c^c \cdot x_d^d}{x_a^a \cdot x_b^b}$$

$K_x$  es la constante de equilibrio referida a fracciones molares.

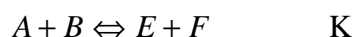
$$K_p = K_x p^{\Delta n}$$

$K_c$  y  $K_x$  son apropiadas para reacciones entre sustancias disueltas en líquidos, aunque también son válidas para gases.

Para las reacciones que transcurren en varias etapas:



La reacción global que puede obtenerse como suma de varias etapas, como ya introdujimos en ácido base, su constante de equilibrio es el producto de las constantes de equilibrio de las etapas:  $K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$



La reacción global puede obtenerse como resta de las dos etapas, así:  $K = \frac{K_1}{K_2}$

- Cuando una reacción se puede expresar como la suma de varias reacciones parciales, su constante de equilibrio es igual al producto de las constantes de las reacciones parciales.
- Y si una reacción se puede expresar como diferencia de dos reacciones parciales, su constante de equilibrio es igual al cociente de las constantes de las reacciones parciales.

### **Factores que afectan al equilibrio. Principio de Le Châtelier.**

El equilibrio químico representa un balance entre las reacciones directa e inversa. Este equilibrio se ve afectado por los cambios en las condiciones experimentales haciendo que se desplace, si se desplaza hacia la derecha la reacción neta iría de izquierda a derecha y lleva a una mayor formación de productos. Las variables que se pueden controlar de forma experimental son la concentración, la presión, el volumen y la temperatura.

El Principio de Le Châtelier nos va a ayudar a predecir el sentido en el que se desplaza el equilibrio cuando se produce un cambio en la concentración, en la presión, en el volumen o en la temperatura.

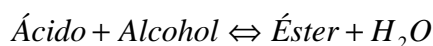
Principio de Le Châtelier:

Cuando hay alguna variación de alguna condición que afecta a un sistema en el equilibrio, el equilibrio se desplaza en el sentido que contrarresta la variación.

### **Efecto de las variaciones de concentración.**

- El aumento de concentración de una sustancia que participa en la reacción produce el desplazamiento del equilibrio en el sentido que propicia la desaparición de dicha sustancia. Por el contrario la disminución de una sustancia desplaza el equilibrio en el sentido de formación de esa sustancia.

Si se añade agua a una mezcla de esterificación en equilibrio:



El equilibrio tiende a ajustarse para minimizar el incremento de la concentración de agua, esto se logra si mediante la reacción inversa se forma más ácido y más alcohol. La adición de agua incrementa su concentración en la mezcla de reacción. Esto incrementa la velocidad de la reacción inversa, así que se descompone más éster, esto continúa hasta que se han formado suficiente ácido y alcohol como para que la velocidad directa equilibre la nueva velocidad inversa. De la misma manera, la adición de ácido a la mezcla de equilibrio eleva la velocidad directa, entonces las concentraciones de los productos se elevan hasta que la velocidad de la reacción inversa equilibra la nueva velocidad directa.

Las concentraciones de equilibrio antes y después de la adición de reactivo deben de satisfacer la expresión de equilibrio, se ha de mantener la constancia de  $K_c$  a la temperatura dada.

$$K_c = \frac{[\text{Éster}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Ácido}][\text{Alcohol}]}$$

Al añadir agua se incrementa el numerador por lo que ha de aumentar el denominador para que  $K_c$  se mantenga constante.

### **Efecto de las variaciones de presión.**

- El aumento de presión desplaza el equilibrio en el sentido en el que disminuya el número de moles de sustancias gaseosas.
- El descenso de presión desplaza el equilibrio en el sentido en el que aumente el número de moles de sustancias gaseosas.

Los cambios de presión no alteran las concentraciones de las especies reactivas en fase condensada, ya que los líquidos y los sólidos son prácticamente incomprensibles. Sin embargo, las concentraciones de los gases son muy susceptibles a los cambios de presión. Al observar la ecuación:

$$PV = nRT$$

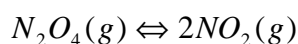
$$P = \frac{n}{V}RT$$

La presión y el volumen se relacionan en forma inversa: a mayor presión menor volumen, y viceversa. El término  $\frac{n}{V}$  es la concentración del gas y varía directamente con la presión.

### Efecto de las variaciones de volumen.

- El aumento de volumen desplaza el equilibrio en el sentido en el que aumente el número de sustancias gaseosas.
- La disminución de volumen lo hace en el sentido en el que disminuya el número de moles de sustancias gaseosas.

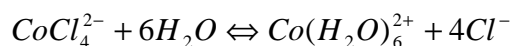
Si el sistema en equilibrio:



Está dentro de un cilindro acoplado a un émbolo móvil, si se aumenta la presión de los gases empujando el émbolo a temperatura constante, el volumen disminuye y la concentración  $\frac{n}{V}$  de  $N_2O_4$  y  $NO_2$  aumenta. El número de moles de producto es el doble que de reactivo, por lo que el equilibrio se va a desplazar hacia la formación de  $N_2O_4$ .

### Efecto de la temperatura.

- El aumento de temperatura desplaza el equilibrio en el sentido en el que la reacción absorbe calor.
- El descenso de temperatura desplaza el equilibrio en el sentido en el que la reacción desprende calor.



azul

rosa

La formación de  $CoCl_4^{2-}$  es un proceso endotérmico, mientras que la formación de  $Co(H_2O)_6^{2+}$  es exotérmica. Al calentar el equilibrio se desplaza hacia la izquierda y la disolución se vuelve azul. Al enfriar se favorece la reacción exotérmica y la disolución se torna rosa.

Los cambios de concentración, presión y volumen, pueden alterar la posición de equilibrio pero no modifican el valor de la constante de equilibrio. Ésta solo se altera con los cambios en la temperatura.

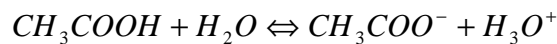
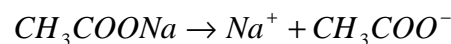
### Dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura.

La ecuación de Van't Hoff es la que nos da la relación de la variación de la constante de equilibrio con la variación de la temperatura.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

Para finalizar el desarrollo, se van a visualizar las disoluciones tampón que se vieron anteriormente a través del equilibrio químico:

En una disolución reguladora formada por ácido acético,  $CH_3COOH$  y su sal  $CH_3COONa$ , en disolución tenemos los siguientes equilibrios:



Ambas especies se disocian para dar iones acetato. La sal es un electrolito fuerte, y se va a disociar por completo en disolución, y el ácido acético es débil, se disocia de forma parcial.

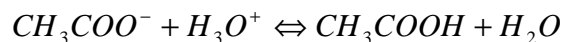
De acuerdo con el principio de Le Châtelier la adición de iones acetato que provienen de la sal hace que disminuya la disociación del  $CH_3COOH$ , así la concentración del ión acetato en el equilibrio, equivale a la concentración inicial de la sal,  $[CH_3COO^-]_{eq} = [sal]_0$ . De la misma manera, la concentración de  $CH_3COOH$  en el equilibrio corresponde a la que se adicionó  $[CH_3COOH]_{eq} = [ácido]_0$ . Se establece:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{[sal]_0[H_3O^+]}{[ácido]_0}$$
$$[H_3O^+] = K_a \frac{[ácido]_0}{[sal]_0}$$

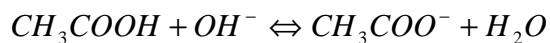
$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{ácido}]_0}{[\text{sal}]_0}$$

El pH depende de la relación de concentraciones de la sal y del ácido.

Si se añade una pequeña cantidad de ácido, aunque éste sea fuerte, la base conjugada, los iones acetato, consumirán los iones  $H^+$  procedentes del ácido de acuerdo con el equilibrio:



Y si se adiciona una base, el ácido neutralizará los iones  $OH^-$  procedentes de la base según el equilibrio:



## 4. Reflexión.

La propuesta que se ha planteado y desarrollado en este trabajo es un ejemplo de cómo hacer más atractiva una asignatura, caben muchas variantes y esta misma se puede amoldar y completar. En su implantación habría de ampliarse con ejercicios y problemas, y con otros puntos a tratar como son el interés industrial de algunos ácidos y bases y de sistemas redox, así como los problemas ambientales, la lluvia ácida, reciclaje, residuos con los que están relacionados.

Se escogió el agua como protagonista además de por su importancia y uso común, por poder dar un carácter interdisciplinar al planteamiento, permitiendo conectar la asignatura de Química de segundo de Bachillerato con la de Biología de ese mismo curso, con el primer bloque temático de esta asignatura, la base molecular y fisicoquímica de la vida, según el Real Decreto 42/2008 por el que se establece el currículo de Bachillerato de la comunidad de Castilla y León, en el que se estudia el agua y las propiedades que le hacen ser tan importante.



## 5. Bibliografía.

- (1) Aguilar Muñoz M., Fernández Tapia M., Durán Torres C. Experiencias curiosas para enseñar Química en el aula. *Educación Química EduQ* 8: 23- 34, 2011.
- (2) Percepción Social de la Ciencia y la Tecnología en España 2012. Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología. 2012.
- (3) Toharia J. J. ¿En quién confían los españoles? *Diario El País* 07.08.11.
- (4) Vázquez A., Manassero M. A. El declive de las actitudes hacia la ciencia de los estudiantes: un indicador inquietante para la educación científica. *Revista Eureka sobre Enseñanza y Divulgación de las Ciencias* 5 (3): 274 – 292.
- (5) Solbes J., Lozano O., García Molina R. Análisis del uso de la ciencia recreativa en la enseñanza de materias científicas y técnicas en educación secundaria. *Enseñanza de las Ciencias*, Número extra VIII Congreso Internacional sobre Investigación en Didáctica de las Ciencias, Barcelona: 1754- 1758.
- (6) García Molina R. Ciencia recreativa: un recurso didáctico para enseñar deleitando. *Revista Eureka sobre Enseñanza y Divulgación de las Ciencias* 8: 370 – 392, 2011.
- (7) Bulger S. M., Mohr D. J., Walls R. T. Stack the deck in favor of your students by using the four aces of effective teaching. *Journal of Effective Teaching* 5 (2), 2002.
- (8) Corona Cruz A. ¿Qué hace el buen maestro? La visión del estudiante de ciencias físico matemáticas. *Latin- American Journal of Physics Education* 2 (2): 148- 151, 2008.

### Libros:

- Francisco Vinagre Arias, M<sup>a</sup> Remedios Mulero y J. Francisco Guerra, “Cuestiones curiosas de química”. Alianza editorial. ISBN: 978-84-206-7621-0
- María Elvira González Aguado (coord.), Begoña Artigue Alonso, M<sup>a</sup> Teresa Lozano Martínez, M<sup>a</sup> Carmen Markina Galíndez, Ana Mendizábal Uliarte, “84 experimentos de química cotidiana en secundaria”. Editorial GRAÓ. ISBN: 978-84-9980-525-2

**El desarrollo teórico del cuarto apartado, Puesta en práctica, está basado en los siguientes libros:**

- ✓ Ralph H. Petrucci, William S. Harwood, E Geoffrey Herring, “Química General”, Editorial Pearson Educación. ISBN: 84-205-3533-8

- ✓ P. W. Atkins, “Química General”. Editorial Omega. ISBN: 84-282-0892-1
- ✓ R. Chang, “Química”. Editorial McGraw-Hill. ISBN: 970-10-3894-0
- ✓ “Química de Bachillerato”. Editorial Bruño. ISBN: 84-216-4830-6

**Ilustraciones:**

<http://aulas.iesjorgemanrique.com/calculus/quimica/practicaslaboratorio/piladaniell/piladaniell.html>

<http://aulas.iesjorgemanrique.com/calculus/quimica/practicaslaboratorio/espuma/espuma.html>

“Química de Bachillerato”. Editorial ECIR. ISBN: 84- 7065- 848- 4

“Química de Bachillerato”. Editorial Bruño. ISBN: 84-216-4830-6

## Anexo I

### Experimento nº1: Disolución acuosa de ácido acético a partir de vinagre.

#### Reactivos:

- Vinagre 6% acidez.

#### Material:

- Vaso de precipitados.
- Probeta.

#### Procedimiento:

Se van a preparar 200 ml de una disolución de ácido Acético 0,1 M, a partir de un vinagre de 6% de acidez.

Realización de los cálculos:

$$CH_3COOH \left\{ \begin{array}{l} Pm = 60,05 \text{ g / mol} \\ \rho = 1,05 \text{ g / ml} \end{array} \right.$$

$$M = \frac{n}{V}$$

$$0,1 \text{ mol / l} = \frac{n}{0,200 \text{ l}}$$

$$n = 0,1 \text{ mol / l} \cdot 0,200 \text{ l} = 0,02 \text{ mol}$$

$$n = \frac{m}{Pm}$$

$$m = n \cdot Pm$$

$$m = 0,02 \text{ mol} \cdot 60,05 \text{ g / mol} = 1,201 \text{ g}$$

$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{1,201 \text{ g}}{1,05 \text{ g / ml}} = 1,14 \text{ ml}$$

Se va a preparar a partir de vinagre con un 6% de acidez, por lo que se han de añadir:

$$1,14ml \cdot \frac{100}{6} = 19ml \text{ de vinagre.}$$

En un matraz aforado de 200 ml se añade el volumen correspondiente de agua y de ácido acético.

## Anexo II

### Experimento nº1': Reacción de bicarbonato sódico con vinagre.

#### Reactivos:

- Vinagre.
- Bicarbonato sódico,  $\text{NaHCO}_3$ .

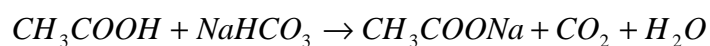
#### Material:

- Matraz Erlenmeyer.
- Globos.
- Cinta adhesiva.
- Balanza.
- Espátula.
- Vial.



#### Procedimiento:

Se pesan aproximadamente 2 g de  $\text{NaHCO}_3$  en un vial y se trasvasan a un globo. A su vez en un matraz Erlenmeyer de 250 ml se añaden 25 ml de vinagre, tras lo cual se coloca el globo en la boca del matraz, con cuidado de que no se vierta el bicarbonato sódico sobre el matraz, y se sella con cinta adhesiva para que no se suelte el globo. Se coloca sobre la balanza y se anota su peso. A continuación se vuelca el bicarbonato sódico sobre el matraz y se observa como ocurre la reacción, cómo se ha hinchado el globo por el desprendimiento de  $\text{CO}_2$ , y la formación de la sal, acetato de sodio.



## Anexo III

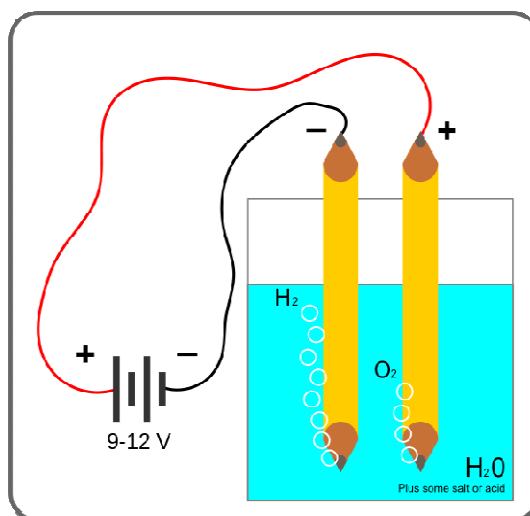
### Experimento nº2: Electrólisis del agua.

#### Reactivos:

- Agua.
- Ácido Sulfúrico concentrado.

#### Material:

- Un vaso de precipitados.
- Dos cables conductores.
- Dos pinzas de cocodrilo metálicas pequeñas.
- Una pila de 9 V.
- Dos lápices.
- Un trozo de cartón.
- Un cuentagotas.



#### Procedimiento:

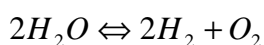
Se cogen dos lápices bien afilados por ambos extremos y con ayuda de dos pinzas de cocodrilo metálicas pequeñas se conectan los cables a uno de sus extremos.

Se llena un vaso con agua del grifo y se añaden unas gotas de ácido sulfúrico concentrado con mucho cuidado.

Se recorta un cuadrado de cartón más grande que la boca del vaso y se hacen dos agujeros por donde se introducen los lápices por los extremos que no tienen cables.

Se pone el cartón con los lápices sobre la boca del vaso y se conectan los extremos libres de los cables a los polos de la pila.

Salen burbujas de los extremos de los lápices que están dentro del agua ¿Qué está ocurriendo?



## Anexo IV

### Experimento nº3: Descomposición catalítica del Peróxido de hidrógeno.

#### Reactivos:

- Peróxido de hidrógeno de 100 volúmenes.
- Detergente lavavajillas.
- Yoduro de potasio.

#### Material:

- Probeta de 250 ml.

#### Procedimiento:

En la probeta se echa aproximadamente 1 ml de detergente lavavajillas, a continuación se vierten unos 25 ml de peróxido de hidrógeno de 100 volúmenes y se añaden los 0,5g del catalizador, yoduro de potasio.



