

**Equilibrios en sistemas homogéneos**

**El Agua**

Las reacciones que se estudiarán en las bolillas III y IV tendrán lugar en medio acuoso, por lo tanto es necesario conocer las características de este compuesto. Por otra parte, y desde el punto de vista geológico, **el agua es un factor importantísimo en la evolución de la superficie y de la corteza terrestre**. Es protagonista principal en los procesos de meteorización y erosión; la formación de rocas sedimentarias se produce principalmente en medios acuosos, sea por precipitación química o depositación física. En los procesos ígneos y metamórficos también desempeña un rol importante, aunque no en la dimensión del que tiene en los procesos sedimentarios.

El agua es un líquido con **propiedades muy particulares**, formado como está por átomos livianos, agrupados en moléculas simples. Difiere considerablemente de otros líquidos de composición y peso molecular semejantes; si se lo compara con el  $\text{NH}_3$  o con el  $\text{HF}$ , que incluyen elementos contiguos al O en la Tabla Periódica, o con los hidruros de su mismo grupo ( $\text{H}_2\text{S}$ ;  $\text{H}_2\text{Se}$  y  $\text{H}_2\text{Te}$ ) **se podría esperar un punto de ebullición de (-)  $110^\circ\text{C}$**  a la presión de 1 atmósfera, en cambio éste es de  $100^\circ\text{C}$ . Este valor, junto con su punto de fusión ( $0^\circ\text{C}$  a esa presión), fueron utilizados para establecer la escala centígrada (justamente la temperatura de los cambios de estado para el agua). Además su **calor de vaporización** (energía requerida para vaporizar un gramo de sustancia a la temperatura de su punto de ebullición y a una atmósfera de presión), es también muy grande. Su **calor específico** (cantidad de calor necesaria para elevar en un grado la temperatura de un gramo de sustancia) es también muy alto, lo que lo convierte en un muy conveniente regulador térmico.

Para explicar estas características peculiares del agua veamos otras que nos permitan echar luz sobre todo esto.

**Constante dieléctrica:**

de acuerdo con la Ley de Coulomb:

$$F = \frac{1}{D} \frac{q_1 \times q_2}{d^2}$$

donde: **F** = fuerza de atracción o repulsión.

**D** = constante dieléctrica, característica de cada medio.

**Q** = valor de las cargas eléctricas

**d** = distancia que separa dichas cargas.

Para el vacío  $D = 1$ , para el aire  $D = 1,0006$  y **para el agua  $D \sim 80$** , es decir que la fuerza entre cargas es 80 veces menor que en el aire, o sea que los iones disueltos en el agua pueden existir con gran libertad, lo que explica su capacidad como solvente.

### **Estructura**

Los átomos de H se ligan al O compartiendo electrones de manera que se complete la última órbita, con ocho (8) e<sup>-</sup> para el O y dos (2) e<sup>-</sup> para el H, formando así un ángulo de casi 105°, pero en el O quedan aún dos pares de electrones libres. Esto da a la molécula de agua una **distribución asimétrica de sus cargas positiva y negativa, convirtiéndola en un dipolo**, las moléculas con estas características se denominan moléculas polares. Como medida del valor de este dipolo tenemos el **momento dipolar**:

$$m = q \times d$$

que es el producto de la distancia que separa dos cargas de igual magnitud y de signo opuesto, por la magnitud de dicha carga. El momento dipolar se expresa en unidades de Debye (1 debye = 10<sup>-18</sup> u.e.s. x cm).

Si comparamos los m para el O y sus vecinos el N y el F, cada uno en sus respectivos enlaces con el H, tenemos que: m<sub>NH<sub>3</sub></sub> = 1,30; m<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 1,84; m<sub>HF</sub> = 1,91.

**Esta estructura dipolar hace que las moléculas de agua se atraigan entre sí.** La atracción mínima se ejerce al estado de vapor, a altas temperaturas y bajas presiones, donde las moléculas estarán más dispersas. A medida que baja la temperatura y/o asciende la presión comienzan a influir las fuerzas de Van der Waals, a las que se suman las de atracción de los dipolos.

En el estado sólido (hielo) las moléculas están dispuestas, como en todo cristal, en un retículo cristalino. En ese estado vemos que **cada molécula de agua está unida a otras cuatro por uniones denominadas puentes de hidrógeno**, que son mucho más fuertes que las uniones residuales de Van der Waals. Esta estructura deja grandes espacios vacíos (por ejemplo 1 g de hielo puede ser compactado en un volumen de 0,5 ml, en lugar de 1 ml para el agua líquida), lo que hace que **el hielo tenga baja densidad** (la máxima densidad del agua se da a los 4°C y es igual a 1 g/cm<sup>3</sup> ó 1g/ml, de manera que éste flota sobre el agua).

Cuando el hielo comienza a fundir, la estructura cristalina comienza a colapsar, dando un líquido de mayor densidad, después de los 4°C, y a medida que aumenta la T, la densidad decrece por el aumento de la agitación térmica de las moléculas. Sin embargo **los puentes de H subsisten aun a los 100°C** y la existencia de estas uniones es lo que explica los **puntos de fusión y ebullición anormalmente altos** que presenta el agua, pues para romperlos es necesaria una energía mayor que la requerida para destruir las uniones de Van der Waals.

**La alta D del agua mantiene alejados a los iones disueltos en ella y el m hace que las moléculas polares disueltas tiendan a unirse a las del agua (solvatación), lo que la convierte en un solvente muy importante para sustancias de carácter iónico.**

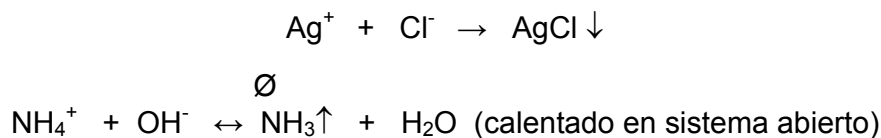
El m del agua no es excepcionalmente alto (el del HF es mayor), aunque sí lo es la D, pero se debe considerar que m es propiedad de una sola molécula, mientras que D lo es de una asociación de moléculas, este valor de D viene explicado por la existencia de los puentes de H, que une a una gran cantidad de moléculas, originando así un m total mucho mayor que el correspondiente a una sola molécula y esto lleva a la alta D.

**Cátedra de Geoquímica – Bolilla 3**  
**pH- Constante de equilibrio- Hidrólisis- Buffer**

**Equilibrio químico**

Como hemos visto gran número de reacciones naturales se desarrollan en medio acuoso, fundamentalmente en la superficie y en la corteza terrestres. Así, después de haber visto las propiedades químicas del agua pasaremos a estudiar las reacciones que en ella se producen y las leyes que las rigen.

**Las reacciones químicas tienden a completarse o no, de acuerdo con la naturaleza de las sustancias que intervienen y las condiciones en las que las mismas se realizan.** Por ejemplo, las reacciones en las que se forma un compuesto insoluble (precipitado), o hay desprendimiento gaseoso en un sistema abierto o generación de un compuesto escasamente ionizado, tienden a completarse, pues los productos mencionados eliminan de la solución a los iones que reaccionan. Por ejemplo:

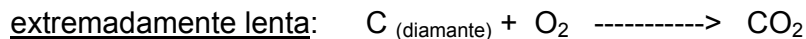


Para que estas reacciones lleguen a completarse deben darse las condiciones adecuadas, pues sino se alcanza el equilibrio, convirtiéndose en una reacción reversible.

**Velocidad de una reacción**

La velocidad de las reacciones es estudiada por la Cinética química.

Dicha velocidad está dada por el **cambio de concentración en la unidad de tiempo** y su margen es muy amplio, así hay reacciones infinitamente rápidas y otras infinitamente lentas:



Entre ambos extremos hay una gran cantidad de reacciones con velocidades mensurables. Hay **factores que afectan la velocidad de reacción**, estos son:

- 1) presencia de catalizadores (positivos o negativos).
- 2) temperatura.
- 3) concentración de las especies reaccionantes.
- 4) naturaleza de los reactivos.

**Estos factores afectan fundamentalmente las velocidades de las moléculas y por ende el número de choques efectivos posibles.**

**Leyes**

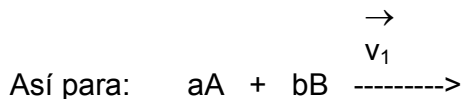
**Ley de acción de masas (de Guldberg y Waage- 1864)**

***“La velocidad de una reacción química es directamente proporcional a las concentraciones de las masas activas (actividades) de los reactivos, cada una de ellas elevada a un exponente numéricamente igual al coeficiente***

### Cátedra de Geoquímica – Bolilla 3

#### pH- Constante de equilibrio- Hidrólisis- Buffer

*que afecta a la especie química, iónica o molecular, en la ecuación química balanceada de la reacción”.*



$$v_1 \propto [A]^a \times [B]^b$$

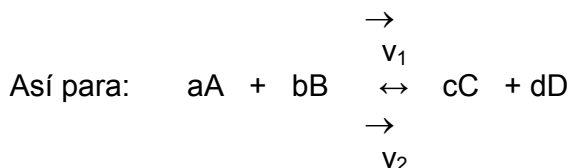
$$v_1 = K_1 [A]^a \times [B]^b$$

siendo:  $K_1$  = velocidad específica, afectada por catalizadores y por la temperatura.

$$v_1 = \text{velocidad [moles/seg]}$$

#### Ley del equilibrio químico

Es una consecuencia de la ley anterior, aplicada a una reacción química en equilibrio dinámico, así:



$$v_1 = K_1 \times [A]^a \times [B]^b$$

$$v_2 = K_2 \times [C]^c \times [D]^d$$

En el equilibrio:  $v_1 = v_2$  luego:  $K_1 \times [A]^a \times [B]^b = K_2 \times [C]^c \times [D]^d$   
por lo tanto:

$$K_e = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

**La  $K_e$  es función sólo de la temperatura.**

Esta ley queda enunciada así: **“Para una reacción química reversible en estado de equilibrio el producto de las concentraciones activas (o actividades) de los productos de reacción, dividido por el producto de las concentraciones activas (o actividades) de los reactivos, cada una de ellas elevada a una potencia numéricamente igual a los coeficientes que afectan a cada especie química, iónica o molecular, en la ecuación balanceada de la reacción es una constante a temperatura constante”.**

**Conceptos de fugacidad y actividad**

En estas ecuaciones se utilizan generalmente valores de presiones parciales (pp) para los gases y de concentración para sustancias solubles, que son datos obtenidos experimentalmente. Esto da sólo una aproximación, pues los valores a utilizar deben ser los **de fugacidad para gases y actividad para soluciones**.

La **fugacidad (f)** de un gas puede ser considerada como **su presión parcial corregida por su desviación del comportamiento de un gas ideal**. La **relación entre f y pp se hace cercana a 1 cuando la pp tiende a 0** (pp→0). A presión de 1 atmósfera la diferencia entre presión parcial y fugacidad es prácticamente nula, por lo tanto **para cálculos geoquímicos en medios supergénicos se pueden utilizar los valores de presiones parciales**.

La fugacidad también es **aplicable al vapor que está en equilibrio con líquidos y sólidos**, así se la puede representar como la presión de vapor de una sustancia cuyo vapor se comporta como un gas ideal.

Más comúnmente **las concentraciones corregidas de líquidos o de sólidos en solución** se expresan en términos de **actividad (a)**, siendo ésta una relación de fugacidades:

$$a = \frac{f}{f^{\circ}}$$

lo que da como resultado un número adimensional, que es una relación de fugacidades, siendo  $f^{\circ}$  la fugacidad estándar, tomada para el líquido o el sólido puro a  $P = 1\text{atm}$  y a una  $T$  definida. En el caso de los gases puros en condiciones estándar y a presiones bajas o presiones parciales corregidas  $a = pp$ .

Para solventes, como por ejemplo el agua, la actividad será:

$$a = \frac{f_{\text{H}_2\text{O}}}{f^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}}$$

siendo  $f^{\circ}$  el valor para el agua pura. A presiones moderadas  $f_{\text{H}_2\text{O}}$  será aproximadamente igual a la presión parcial del agua y así

$$a = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Para electrolitos disueltos en agua será:

$$a = \frac{p_{\text{de vapor del elect.}}}{p^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}}$$

La **actividad tiende a ser igual a la concentración analítica**, expresada en **molalidad** ( $[m] = [\text{moles de soluto/kg de solvente}]$ ) **cuando ésta tiende a cero** ( $m \rightarrow 0$ ), o sea cuando una solución es diluida. La diferencia entre actividad y

**Cátedra de Geoquímica – Bolilla 3**  
**pH- Constante de equilibrio- Hidrólisis- Buffer**

concentración da una medida de la desviación respecto del comportamiento ideal. En general:

$$a = \gamma \cdot m$$

siendo  $\gamma$  = coeficiente de actividad.

Si  $\gamma = 1$ ,  $a = m$ , así en soluciones ideales  $\gamma$  es 1, y es una función compleja de la T, la pp y la concentración de todas las sustancias presentes en la solución. Así, si

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

en realidad será:

$$K_e = \frac{(a_C)^c \times (a_D)^d}{(a_A)^a \times (a_B)^b}$$

ó

$$K_e = \frac{(m_C \gamma_C)^c \times (m_D \gamma_D)^d}{(m_A \gamma_A)^a \times (m_B \gamma_B)^b}$$

El coeficiente de actividad  $\gamma$  está ligado a la **fuerza iónica I** de la solución según:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2$$

siendo I = fuerza iónica.

$c_i$  = concentración de cada ión presente en la solución.

$Z_i$  = carga eléctrica de cada ión.

La I está ligada al  $\gamma$  por la siguiente ecuación (Ley de Debye-Hückel, 1923), siempre y cuando la fuerza iónica (I) sea < 0,005 mol/kg:

$$\log \gamma = -A (Z_i)^2 (I)^{1/2}$$

en donde **A** es una constante que depende de la T y de la constante dieléctrica (D) del solvente (por lo tanto depende del medio); para una muestra de agua con una densidad de 1 g/cm<sup>3</sup>, y a 25°C; A es igual a 0,51 y B a 0,33.

Si la fuerza iónica es < 0,1 mol/kg:

$$\log \gamma_i = \frac{-A Z_i^2 (I)^{1/2}}{1 + B a_i (I)^{1/2}}$$

Esta fórmula es válida para valores de I < 0.1, pero cuando I es > 0.1 entonces la fórmula se amplía a:

$$\log \gamma_i = \frac{-A Z_i^2 (I)^{1/2} + bI}{1 + B a_i (I)^{1/2}}$$

**Cátedra de Geoquímica – Bolilla 3**  
**pH- Constante de equilibrio- Hidrólisis- Buffer**

Donde:

$\gamma_i$  = coeficiente de actividad del ión  $i$

$Z_i$  = carga eléctrica del ión

A, B = constantes que dependen de la temperatura y que están tabuladas (Tabla 1).

a, b = constante que depende de cada ión (radio hidratado y carga). (ver Tabla 1)

I = fuerza iónica de la disolución

T °C	A	B	ión	$a_i$ (Å)	$b_i$ (Å)
10	0.4975	0.3262	Ca <sup>+2</sup>	4.86	0.15
12	0.4989	0.3265	Mg <sup>+2</sup>	5.46	0.22
14	0.5004	0.3268	Na <sup>+</sup>	4.32	0.06
16	0.5019	0.3272	Cl <sup>-</sup> , K <sup>+</sup>	3.71	0.001
18	0.5034	0.3275	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5.4	0
20	0.5050	0.3279	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	5.31	-0.07
22	0.5066	0.3283	Sr <sup>+2</sup> , Ba <sup>+2</sup>	5.48	0.11
24	0.5083	0.3287	Fe <sup>+2</sup>	5.08	0.16
26	0.5100	0.3291	H <sup>+</sup>	4.78	0.24

Tabla 1: valores de A, B, b y a para distintos iones y T °C .

Si la temperatura del sistema en estudio fuese superior a los 26 °C entonces se deberán calcular A y B a partir de las siguientes ecuaciones empíricas:

$$A = \frac{1,82483 \cdot 10^6 \times (d)^{1/2}}{(\epsilon \times T_K)^{3/2}}$$

$$B = \frac{1,82483 \cdot 10^6 \times (d)^{1/2}}{(\epsilon \times T_K)^{3/2}}$$

$$d = 1 - \frac{T_c - 3,9863}{508929,2 \times (T_c + 68,12963)} \times (T_c + 288,9414) + 0,011445 \times e^{-374,3/T_c}$$

$$\epsilon = 2727,586 + 0,6224107 \times T_K - 466,9151 \times \ln(T_K) - \frac{52000,87}{T_K}$$

Donde: d = densidad (para T entre 0 y 100°C)

$\epsilon$  = constante dieléctrica (para T entre 0 y 100°C)

$T_c$  = temperatura en ° Celsius

$T_K$  = temperatura en Kelvin

Ejemplo: Cálculo de I para un agua natural

<u>Ion</u>	<u>ppm</u>	<u>molalidad</u>
Na <sup>+</sup>	2187	0,0951
Ca <sup>++</sup>	39	0,00097
Mg <sup>++</sup>	57	0,0023
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	232	0,00242
Cl <sup>-</sup>	1680	0,0474
CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>	84	0,014
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2850	0,0467

**Cátedra de Geoquímica – Bolilla 3**  
**pH- Constante de equilibrio- Hidrólisis- Buffer**

Nota: m = ppm. $10^{-3}$ /PM

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i (Z_i)^2$$

$$I = \frac{1}{2} [(0,0951 \times 1^2) + (0,00097 \times 2^2) + (0,0023 \times 2^2) + (0,00242 \times 2^2) + (0,0474 \times 1^2) + (0,014 \times 2^2) + (0,0467 \times 1^2)]$$

$$I = \frac{1}{2} [0,0951 + (3,88 \times 10^{-3}) + (9,2 \times 10^{-3}) + (9,68 \times 10^{-3}) + 0,0474 + 0,056 + 0,0467]$$

$$I = \frac{1}{2} 0,26796 = \underline{0,134}$$

Con este valor de I podemos obtener el valor de  $\gamma$ , y así calcular la actividad de cualquiera de los iones presentes.

Cálculo de la actividad del ión  $\text{Na}^+$

$$\log \gamma_i = \frac{-A Z_i^2 (I)^{1/2}}{I + B a_i(I)^{1/2}} + b_i I$$

Si la temperatura del agua es de 18 °C:

$$\log \gamma = \frac{-0,5034 (1)^2 (0,134)^{1/2}}{0,134 + 0,3275 \times 4,0 (0,134)^{1/2}} + (0,075 \times 0,134)$$

por lo tanto  $\gamma = 0,51$

$$y \quad a_{\text{Na}^+} = \gamma_{\text{Na}^+} \cdot m_{\text{Na}^+}$$

$$a_{\text{Na}^+} = 0,51 \times 0,0951$$

$$a_{\text{Na}^+} = \underline{0,049}$$

Este será el valor de la concentración activa (actividad) del  $\text{Na}^+$  presente en esa solución, o sea que la concentración que va a actuar efectivamente es un 51% de la concentración analítica.

El valor de I que ha sido calculado es similar al promedio para aguas subterráneas, en ríos y lagos es, en general, 1/10 de este valor, mientras que en el mar es unas 5 veces mayor.

En soluciones diluidas con valores de I inferiores a 0,001, la actividad puede considerarse igual a la concentración analítica.

**En medios geológicos lo correcto es usar actividades.**

**Principio de Le Chatelier**

La ley del equilibrio químico es un caso particular de una ley más general conocida como **“Principio de Le Chatelier”**, que enuncia lo siguiente: **“Cuando se aplica un esfuerzo a un sistema en equilibrio, la reacción se desplazará en el sentido de anular ese esfuerzo”**.

En una reacción química el equilibrio se modificará por la variación de tres factores: presión, temperatura y concentración.



**Cátedra de Geoquímica – Bolilla 3**  
**pH- Constante de equilibrio- Hidrólisis- Buffer**

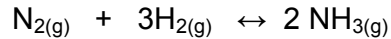
a) La **presión** es un factor importantísimo en los equilibrios que involucran sustancias gaseosas. Por ejemplo:

1-



El aumento de P desplaza el equilibrio hacia la izquierda, es decir hacia la formación de reactivos, donde el volumen es menor.

2-



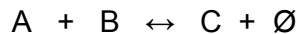
Un aumento de P desplaza el equilibrio hacia la derecha, donde el número de moles gaseosos es menor.

3-

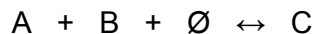


el aumento de P desplaza el equilibrio hacia la izquierda, dado que la densidad del agua líquida es mayor que la del hielo.

b) **Temperatura:**



Es una reacción exotérmica, por lo tanto un aumento de T desplaza el equilibrio hacia la izquierda.



Es una reacción endotérmica, por lo tanto un aumento de T desplaza el equilibrio hacia la derecha.

En general **el cambio de T varía las velocidades de la reacción directa ( $v_1$ ) e inversa ( $v_2$ ) en distinta proporción, alterando así el valor de la constante de equilibrio.**

c) **Concentración** ha sido visto al estudiar la ley del equilibrio químico. En general un aumento de la concentración de alguno de los reactivos desplaza el equilibrio hacia la derecha (formación de productos), e inversamente, un aumento en la concentración de alguno de los productos favorece la formación de reactivos.

**Concepto de ácido y base: pH y pOH**

Es importante conocer la **concentración de protones** en un medio para determinar su acidez. Por ello es necesario definir los conceptos de acidez y basicidad.

Según la **teoría de Arrhenius** un **ácido** es una sustancia capaz de **ceder protones** y una **base** es una sustancia capaz de **ceder oxhidrilos**.

**Cátedra de Geoquímica – Bolilla 3**  
**pH- Constante de equilibrio- Hidrólisis- Buffer**

De acuerdo con la **teoría de Brønsted-Lowry** un **ácido** es toda sustancia capaz de **ceder protones** y una **base** es toda sustancia capaz de **captarlos**. Así, por ejemplo, en el caso del HCl, el carácter ácido está dado por su capacidad de ceder el protón y su base conjugada será el anión Cl<sup>-</sup>, capaz de captarlo.

De acuerdo con la **Teoría de Lewis** (1923) un **ácido** es una **sustancia capaz de captar electrones**, sin importar que ésta tenga protones para ceder o no los tenga, por lo tanto, es un concepto mucho más general, aplicable a muchas otras sustancias como los óxidos ácidos u oxácidos en general (de ahí su denominación), por ejemplo el SiO<sub>2</sub> que puede incorporar una molécula de H<sub>2</sub>O a través de los 2 pares de electrones libres que ésta posee en su átomo de O y formar así el ácido silícico (H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) o el ácido ortosilícico (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>), con 2 moléculas de H<sub>2</sub>O.

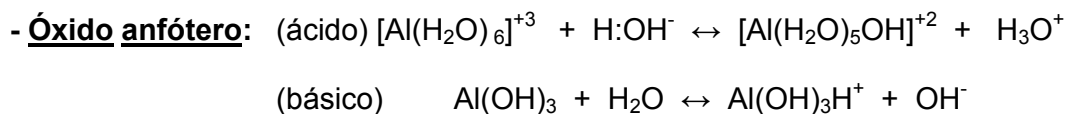
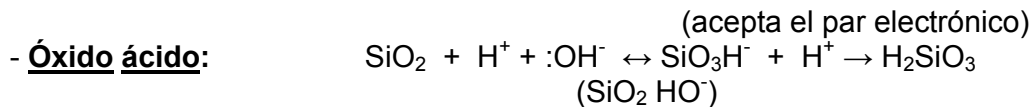
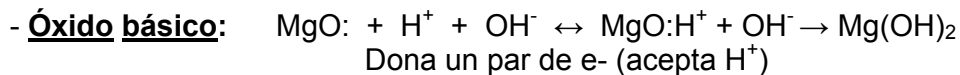
Según la Teoría de Lewis una **base** es toda sustancia capaz de **donar electrones**.

Esta definición es semejante a la de Brønsted y Lowry, pues al ceder un H<sup>+</sup> está aceptando el par electrónico, formando una unión covalente.

Así:

- **Óxidos básicos**: son los de los metales alcalinos y alcalino-térreos
- **Óxidos anfóteros**: los de Al; Ga; In; H; Be; Ge; Sn; Pb; As; Sb; Bi.
- **Óxidos ácidos**: los de C; N<sub>2</sub>; Si; P; O, S; Se; Te; halógenos.

**Ejemplos:**



Los **valores de concentración** están expresados en términos de **potencias negativas en base 10**, por ello, **Sørensen** (1909) introdujo los conceptos de **pH** y **pOH** que permiten trabajar con números pequeños, abarcando un amplio intervalo de concentraciones. Definió:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \log [\text{H}_3\text{O}^+]^{-1} = \log \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

**Cátedra de Geoquímica – Bolilla 3**  
**pH- Constante de equilibrio- Hidrólisis- Buffer**

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = \log [\text{OH}^-]^{-1} = \log \frac{1}{[\text{OH}^-]}$$

También puede aplicarse a los valores de  $K_e$ , así:

$$\text{p}K_e = -\log K_e = \log (K_e)^{-1} = \log \frac{1}{K_e}$$

**Equilibrios en sistemas homogéneos**

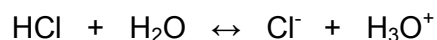
Los sistemas homogéneos están formados por **una única fase**, en el curso de los trabajos prácticos se verán soluciones acuosas; lo que significa que estarán constituidas por un disolvente (el agua) con especies iónicas (electrolitos) disueltas. Las especies disueltas son iones, poseen carga eléctrica y por lo tanto sus disoluciones son conductoras de la corriente eléctrica.

Según su comportamiento en solución los electrolitos se dividen en fuertes y débiles.

**1) Electrolitos fuertes**

Son los que están **totalmente disociados en solución**, de este tipo son las **sales verdaderas** (con pocas excepciones) **y los ácidos y bases fuertes**, como por ejemplo: NaCl; KCl; MgSO<sub>4</sub>; HCl; HNO<sub>3</sub>; HClO<sub>4</sub>; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; NaOH; KOH; etc.

El HCl se disociará según:



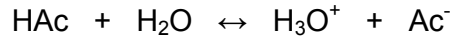
Si se establece la constante de equilibrio para esta ecuación, ésta carecerá de sentido dado que el denominador ([HCl]), por estar totalmente disociado, es igual a cero y, por lo tanto, el cociente infinito.

**2) Electrolitos débiles**

Son sustancias **poco disociadas en solución**, o sea que sólo parte de ellas está en forma iónica. Son los **ácidos y bases débiles**, como por ejemplo: HC<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>3</sub> (HAc); HCN; HF; H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>; H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; NH<sub>4</sub>OH; (CH<sub>3</sub>)NH<sub>2</sub> (metilamina); C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N (piridina), etc. Éstos establecen reacciones de equilibrio y por lo tanto es posible aplicar la ley del equilibrio químico.

**Cátedra de Geoquímica – Bolilla 3**  
**pH- Constante de equilibrio- Hidrólisis- Buffer**

**a) Disociación de ácidos monopróticos débiles** (Ej: HAc)



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HAc}]}$$

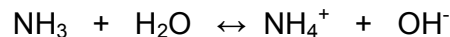
Es posible reemplazar el numerador por  $[\text{H}_3\text{O}^+]^2$  debido a que las concentraciones de ambas formas disociadas ( $[\text{H}_3\text{O}^+]$  y  $[\text{Ac}^-]$ ) son iguales. A temperatura constante (por ej 25°C) la  $K_a$  es constante y para el HAc vale  $1,75 \times 10^{-5}$ , de aquí es posible despejar el valor de la  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  y así averiguar la acidez del medio, conociendo la  $[\text{HAc}]$ :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_a \times [\text{HAc}])^{1/2}$$

Generalizando, para todos los **ácidos monopróticos débiles**:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_a \times C_a)^{1/2}$$

**b) Disociación de bases débiles** (Ej:  $\text{NH}_3$ )



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{NH}_3]}$$

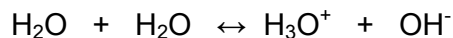
De allí se puede obtener la  $[\text{OH}^-]$ , sabiendo que la  $K_{\text{NH}_3} = 1,75 \times 10^{-5}$ , a 25°C.  
Ésta será:

$$[\text{OH}^-] = (K_b \times [\text{NH}_3])^{1/2} = K_b \times [\text{NH}_3]$$

$$[\text{OH}^-] = (K_b \times C_b)^{1/2}$$

**Ionización del agua**

El agua puede considerarse como un **electrolito débil**, pues **aún pura es conductora de la corriente eléctrica**. Además es un **anfótero**, dado que actúa como ácido o como base.



Luego, se puede establecer la constante de equilibrio para dicha reacción, que se denomina  $K_w$  (w por water):

**Cátedra de Geoquímica – Bolilla 3**  
**pH- Constante de equilibrio- Hidrólisis- Buffer**

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

La molaridad del agua es  $1000/18 = 55,5$  M y puede ser considerada constante, quedando incluido su valor en el valor de  $K_w$ .

Para el agua a 25°C

$$K_w = [H_3O^+] \times [OH^-] = 10^{-14}$$

y dado que:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

el pH del agua pura será 7.

**Obtención de  $[H_3O^+]$  conociendo la  $[OH^-]$**

Dado el valor de la  $[OH^-]$  y utilizando  $K_w$ , es posible averiguar la  $[H_3O^+]$ , según:

$$K_w = [H_3O^+] \times [OH^-] = 10^{-14} \Rightarrow$$

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]}$$

Expresando  $K_w$  como  $pK_w$  será:

$$pK_w = -\log K_w = -\log\{[H_3O^+] \times [OH^-]\} = -\log 10^{-14}$$

$$pK_w = -\log [H_3O^+] - \log [OH^-] = -(-14) \log 10 = 14$$

$$pK_w = pH + pOH = 14$$

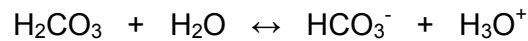
Así, en **soluciones neutras**,  $pH = pOH = 7$ . Las **soluciones ácidas** tendrán **pH menor a 7** y las **alcalinas**, **pH mayor a 7**.

***“El producto iónico del agua es constante a temperatura constante e independiente de la presencia de un ácido, una base o una sal, siempre que la solución sea diluida”.***

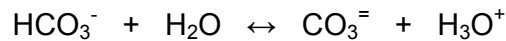
**Cátedra de Geoquímica – Bolilla 3**  
**pH- Constante de equilibrio- Hidrólisis- Buffer**

**c) Disociación de ácidos polipróticos débiles**

Ácidos polipróticos son aquellos que tienen **más de un protón** en su molécula. Ej:  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ;  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ;  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ . Estos ácidos reaccionan en solución para dar más de un ion  $\text{H}_3\text{O}^+$ .



$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,3 \times 10^{-7} \quad (1)$$



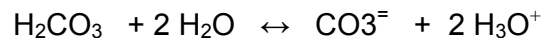
$$K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{=}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = 5,6 \times 10^{-11} \quad (2)$$

Como  $K_1$  es mucho mayor que  $K_2$ , la  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  se puede obtener a partir de la ecuación (1), es decir, de la primera disociación del ácido y así

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_1 \times [\text{H}_2\text{CO}_3])^{1/2}$$

Además como  $[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ , en la ecuación (2) quedará  $K_2 = [\text{CO}_3^{=}]$

La  $K_t$  estará dada para:

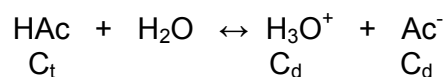


$$K_t = \frac{[\text{CO}_3^{=}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \times \frac{[\text{CO}_3^{=}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_1 \times K_2$$

Por lo tanto  $K_t = (4,3 \times 10^{-7}) \times (5,6 \times 10^{-11}) = 2,41 \times 10^{-17}$

**Grado de ionización ( $\alpha$ )**

Es la **relación que existe entre la parte disociada y la sin disociar**, por ejemplo:



siendo  $C_t$  = concentración total (original). Es la  $[\text{HAc}]$

**Cátedra de Geoquímica – Bolilla 3**  
**pH- Constante de equilibrio- Hidrólisis- Buffer**

$C_d$  = concentración de disociación. Es la  $[H_3O^+] = [Ac^-]$

Luego

$$\alpha = \frac{C_d}{C_t} \Rightarrow \alpha = \frac{[H_3O^+]}{C_t} = \frac{[Ac^-]}{C_t}$$

de allí:

$$C_d = \alpha \times C_t$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times [Ac^-]}{[HAc]} = \frac{(\alpha \times C_t) \times (\alpha \times C_t)}{C_t} = \alpha^2 \times C_t \Rightarrow \alpha = \frac{(K_a)^{1/2}}{(C_t)^{1/2}} = \sqrt{\frac{K_a}{C_t}}$$

El grado de disociación  $\alpha$  se suele expresar como  $\alpha\%$  y será  $\alpha$  multiplicado por 100.

### **Hidrólisis**

Es la **reacción del agua frente a los iones producidos al disolverse una sal**. Es muy importante en los procesos de meteorización. Las sales verdaderas están totalmente ionizadas en solución acuosa, estos iones pueden reaccionar con las moléculas de agua dando soluciones con pH ácido (acidez de hidrólisis) o pH básico (basicidad de hidrólisis) o mantener la neutralidad.

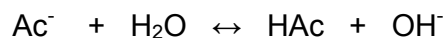
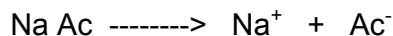
Los distintos casos posibles son los siguientes:

#### **1) Sales cuyos iones son apróticos**

Estas sales tienen iones (catión y anión) que **no tienen tendencia ni a ganar ni a perder protones y por lo tanto no afectan al equilibrio  $\{[H_3O^+] \times [OH^-]\}$** . Ejemplo de ello son: NaCl; KCl;  $KNO_3$ ;  $Na_2SO_4$ . Son sales provenientes de un ácido fuerte y una base fuerte, y los iones que forman no tienden a reaccionar con las moléculas de agua. No hay reacción de hidrólisis, luego el **pH de la solución es 7**.

#### **2) Sales cuyos aniones son bases** (receptores de $H_3O^+$ )

Son sales que **proviene de un ácido débil y una base fuerte**. Algunos ejemplos son:  $NaC_2O_4$  (NaAc); KCN; NaF. Su comportamiento en solución es el siguiente:



Esta es una reacción en equilibrio y por lo tanto tendrá una  $K_e$ , a ésta la denominamos constante de hidrólisis o  $K_h$  y su valor será:

**Cátedra de Geoquímica – Bolilla 3**  
**pH- Constante de equilibrio- Hidrólisis- Buffer**

$$K_h = \frac{[\text{HAc}] \times [\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]}$$

Multiplicando numerador y denominador por  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  la ecuación no varía. Así:

$$K_h = \frac{[\text{HAc}] \times [\text{OH}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Ac}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

Por otro lado  $[\text{HAc}] = [\text{OH}^-]$ , por lo tanto:

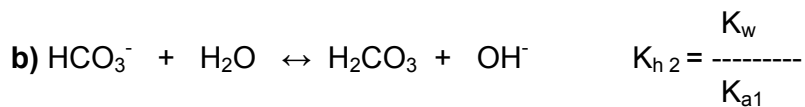
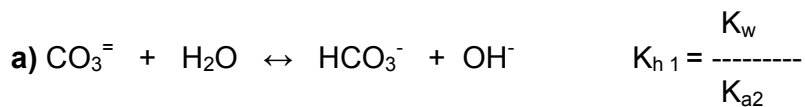
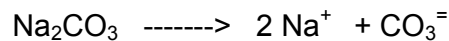
$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{Ac}^-]}$$

En general:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{C}_{\text{sal}}]}$$

Al liberarse  $\text{OH}^-$  la reacción de hidrólisis de esta clase de sales adquiere un **pH básico**.

Si la sal proviene de un **ácido diprótico**, como  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , será:



Como  $K_{a1} \gg K_{a2}$ , entonces  $K_{h1} \gg K_{h2}$ ; así es posible calcular la  $K_h$  directamente en base a la  $K_{h2}$ , por lo tanto:

$$K_h = \frac{K_w}{K_{a2}}$$

Este tipo de reacciones, donde las sales provienen de ácidos polipróticos débiles, son muy comunes en Geología, por ejemplo en los **procesos de meteorización de rocas ígneas**. Se producen en minerales como Forsterita



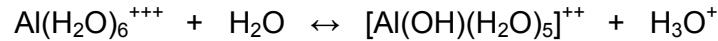
**pH- Constante de equilibrio- Hidrólisis- Buffer**

Pueden darse **dos tipos distintos de hidrólisis**: congruente e incongruente. La **hidrólisis congruente** responde a las reacciones vistas anteriormente. Es el caso de la meteorización de la Forsterita, donde se obtiene el catión soluble, el ácido débil y el medio se torna alcalino por la liberación de oxhidrilos:

**Cátedra de Geoquímica – Bolilla 3**  
**pH- Constante de equilibrio- Hidrólisis- Buffer**

La reacción de hidrólisis será **ácida**. La ecuación anterior permite calcular el pH.

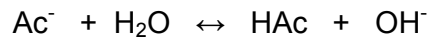
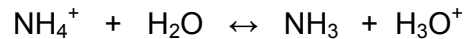
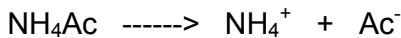
Un caso especial de este tipo de reacciones en medios naturales es el caso de los **iones hidratados**, por ejemplo:



Al igual que en el ejemplo anterior la reacción tiene **pH ácido**.

**4) Sales cuyos aniones son base y sus cationes son ácido**

Estas sales provienen de un ácido débil y una base débil, como por ejemplo  $\text{NH}_4\text{Ac}$ . En este caso, al disociarse, ambos iones reaccionan con el agua.



Obviando la demostración, en estos casos la  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  es independiente de la concentración de la sal y está en función de la relación entre  $K_a$  y  $K_b$ , según:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_w \times K_a / K_b)^{1/2}$$

**Grado de hidrólisis ( $\beta$ )**

Es un concepto equivalente al de grado de disociación. Se define como la **relación entre la concentración de una de las especies formadas como producto de la hidrólisis respecto de la concentración de la especie sin disociar**. Así:

$$\beta = \frac{C_h}{C_t}$$

y por lo tanto

$$C_h = \beta \times C_t$$

Es posible expresar la  $K_h$  usando las siguientes relaciones:

$$K_h = \frac{\beta C_t \times \beta C_t}{C_t} = \beta^2 \times C_t \quad \text{luego:}$$

**Cátedra de Geoquímica – Bolilla 3**  
**pH- Constante de equilibrio- Hidrólisis- Buffer**

$$\beta = (K_h/C_t)^{1/2} = \sqrt{\frac{K_h}{C_t}}$$

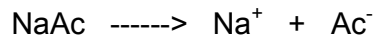
**Sistemas Buffer**

También se denominan **soluciones reguladoras o tampones**; son soluciones que **se oponen al cambio de pH frente al agregado de cantidades más o menos apreciables de un ácido o una base**. Son muy importantes, no solo en Química sino también en Geología y Biología. El buffer más importante en los ambientes geológicos es el **agua de mar**.

Existen distintos tipos de buffer, de acuerdo a su composición. A saber:

**1) Buffer constituido por un ácido débil, y una sal de ese ácido débil y una base fuerte**

Por ejemplo: HAc- NaAc (sistema ácido-sal)



sal verdadera, totalmente disociada



ácido débil, parcialmente disociado, puede establecer un equilibrio, cuya constante será:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

pero en este caso  $[\text{Ac}^-]$  no será igual a  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , pues al estar presente el NaAc que está totalmente disociado, la gran concentración de  $\text{Ac}^-$  es aportada por la sal, a su vez el HAc que de por sí está poco disociado lo estará menos aún en presencia del  $\text{Ac}^-$  provisto por la sal (Principio de Le Chatelier). Así se puede considerar como  $[\text{Ac}^-]$  a la concentración de la sal únicamente ( $C_s$ ) y a la  $[\text{HAc}]$  igual a la concentración del ácido ( $C_a$ ). De este modo para un buffer de este tipo la  $K_a$  será:

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] \times \frac{C_s}{C_a}$$

de aquí se puede despejar la  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , cuyo valor será:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times \frac{C_a}{C_s}$$

Ecuación de Henderson

Expresándola en función del pH, la ecuación correspondiente será:

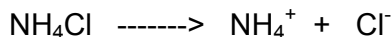
**Cátedra de Geoquímica – Bolilla 3**  
**pH- Constante de equilibrio- Hidrólisis- Buffer**

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{C_a}{C_s} \quad \text{ó} \quad \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_s}{C_a}$$

Ecuación de Hasselbach

**2) Buffer constituido por una base débil, y una sal de esa base débil y un ácido fuerte**

Por ejemplo:  $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$  (sistema base-sal)



sal verdadera, totalmente disociada



base débil, parcialmente disociada, puede establecer un equilibrio con sus iones y su constante será:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

Pero al estar presente el ión amonio aportado por el  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , que está totalmente disociado, la  $[\text{NH}_4^+]$  no será igual a la  $[\text{OH}^-]$ , sino que estará dada por la que provee la sal, y el  $\text{NH}_4\text{OH}$ , que de por sí está poco disociado, lo estará aún menos pues la presencia de la sal desplazará el equilibrio hacia la izquierda, según el Principio de Le Chatelier. De acuerdo a lo visto quedará:

$$K_b = [\text{OH}^-] \frac{C_s}{C_b}$$

Despejando de aquí, la  $[\text{OH}^-]$  tendrá un valor de:

$$[\text{OH}^-] = K_b \times \frac{C_b}{C_s}$$

Ecuación de Henderson

Para calcular la  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  conociendo la  $[\text{OH}^-]$  se debe recurrir a la  $K_w$ , sabiendo que  $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]$ . Entonces:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

Poniendo la ecuación de Henderson en función del pOH se obtiene:

$$\text{pOH} = \text{pK}_b - \log \frac{C_b}{C_s} \quad \text{ó} \quad \text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{C_s}{C_b}$$

**Cátedra de Geoquímica – Bolilla 3**  
**pH- Constante de equilibrio- Hidrólisis- Buffer**

Es posible obtener el pH según:  $pK_w = pH + pOH = 14$   
luego  $pH = 14 - pOH$

**3) Buffer constituido por una sal monosustituída y una sal disustituída del mismo ácido poliprótico débil y la misma base fuerte**

Esta clase de sistemas buffer se denominan sistemas salinos. Un ejemplo de ello lo constituye el par  $NaH_2PO_4$ - $Na_2HPO_4$ .

Para los sistemas salinos la  $[H_3O^+]$  se obtiene de la siguiente manera:

$$[H_3O^+] = K_2 \times \frac{C_1}{C_2}$$

Ecuación de Henderson

donde  $C_1$  = [sal monosustituída]

$C_2$  = [sal disustituída]

$$pH = pK_2 + \log \frac{C_2}{C_1}$$

Ecuación de Hasselbach

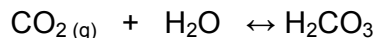
**Efecto regulador del agua de mar**

El agua de mar es una solución diluida, en el sentido de que el total de sales disueltas (~ 3500 ppm = 3500 mg/l) es muy bajo comparándolo con la máxima cantidad que podría aceptar en solución, pero si se lo compara con el tenor de sales de las aguas subterráneas o de los ríos, es una solución concentrada. El pH del agua de mar, en mar abierto superficial, es muy constante y su valor oscila entre **8,1 y 8,3**.

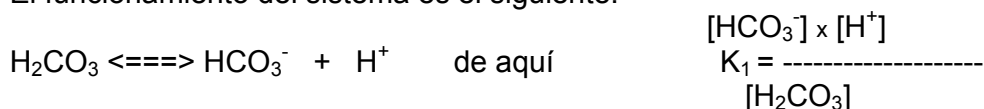
Es una solución buffer muy compleja, por ejemplo si a un litro de agua destilada (A.D.) se le agregan gotas de HCl y la misma cantidad a un litro de agua de mar, se observa que el pH del A.D. pasará a valores de 2 ó 3, en tanto que el agua de mar permanecerá en ~8.

De los varios sistemas buffer que en ella actúan el más importante está constituido por  **$H_2CO_3$ - $NaHCO_3$** .

**El  $H_2CO_3$  se genera por la disolución del  $CO_2$  atmosférico en agua,** según:



El funcionamiento del sistema es el siguiente:

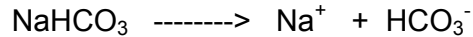


y

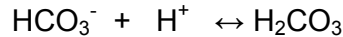
$$[H^+] = \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]}$$

**Cátedra de Geoquímica – Bolilla 3**  
**pH- Constante de equilibrio- Hidrólisis- Buffer**

Además la sal verdadera está totalmente dissociada:



Ante el agregado de  $\text{H}^+$ , éstos se combinarán con el  $\text{HCO}_3^-$  que está en muy alta proporción, pues proviene fundamentalmente de la disociación de la sal:



Cambiará la relación  $[\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{HCO}_3^-]$ , pero el pH no se verá muy afectado. Por otra parte ante el agregado de  $\text{OH}^-$ , el sistema reaccionará según:

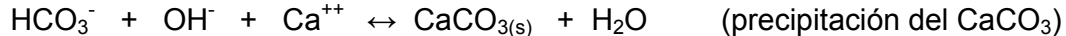


Volverá a cambiar la relación  $[\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{HCO}_3^-]$ , pero el pH tampoco se alterará demasiado, pues al descender la  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ , el  $\text{CO}_2$  se disolverá en el agua, regenerando el ácido.

Otro de los sistemas que actúan es el **sistema salino  $\text{CaCO}_{3(s)}$  poco soluble-  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$** . Ante el agregado de  $\text{H}^+$  el sistema reacciona según:



y ante el agregado de  $\text{OH}^-$ :



**En realidad el control final de todo el equilibrio está dado por el  $\text{CO}_2$  atmosférico y por el  $\text{CaCO}_3$  que se deposita en los fondos marinos.** Si por algún mecanismo se incrementa la acidez, por ejemplo por la presencia de HCl y  $\text{CO}_2$  provenientes del vulcanismo submarino, esto lleva a la disolución del  $\text{CaCO}_3$ . Si se adiciona una base precipitará el  $\text{CaCO}_3$  y se disolverá más  $\text{CO}_2$  atmosférico.

Otros sistemas que actúan son:  **$\text{H}_3\text{BO}_3$ - $\text{NaH}_2\text{BO}_3$ ; coloides; materia orgánica; arcillas** (illita y glauconita) y los **óxidos hidratados**.

Como el  $\text{CaCO}_3$  y el  $\text{CO}_2$  atmosférico han estado en contacto con los océanos por lo menos desde el comienzo del paleozoico es probable que **el pH del agua de mar no haya variado mayormente**.