

PELIGROS DE SOBRESIMPLIFICACIÓN E INCONSISTENCIA DE LOS CÁLCULOS DE SOLUBILIDAD EN EL NIVEL LICENCIATURA

Alberto Rojas Hernández y Ma. Teresa Ramírez Silva*

Con este artículo "inauguramos" una nueva sección de *Educación Química*, la cual llama a nuestros lectores docentes a "pescar" a los autores de libros en patinazos. Para nuestros suscriptores internacionales, hay que aclarar que el "tepache" es una bebida autóctona mexicana producida por la fermentación de la piña o anana. Cuando, por distracción, alguien tira a la mesa un poco de tepache al servirse, se dice que "regó el tepache". Esta expresión se ha generalizado en la jerga común como un sinónimo de "cometer un error". ¡Adelante los valientes! Y...no vayan a regar el tepache.

RESUMEN

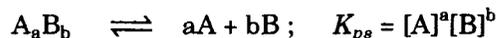
Para realizar cálculos sencillos, la simplificación es muy utilizada en los cursos de las asignaturas de química general y de química analítica en el nivel licenciatura, ¿pero estamos conscientes de que una sobresimplificación no evaluada puede llevarnos a cometer errores de inconsistencia en las respuestas que damos a los problemas de cálculos químicos? En este artículo, se discute este tema sobre un ejemplo común en cálculos de solubilidad: la estimación de la solubilidad del hidróxido férrico en agua a 25 °C.

los estudiantes del nivel licenciatura. Paradójicamente, es uno de los más importante en la formación profesional de un químico, porque constituye un límite para la concentración de cualquier sustancia en una solución, restringiendo los grados de libertad del sistema.

Si se revisan los libros de química general y de química analítica del nivel licenciatura que se utilizan en nuestro país, en los capítulos correspondientes al tema de solubilidad, se encuentra que muchos de ellos ignoran en su exposición el gran número de aproximaciones que puede estar involucrado en los cálculos referentes a la solubilidad.

La presentación del tema y las resoluciones de los ejemplos que se encuentran en esos capítulos es variada y puede ser clasificada, según nuestro punto de vista, en tres grupos: tratamiento simplificado, tratamiento intermedio y tratamiento avanzado.

En los textos que utilizan un tratamiento simplificado del tema [2, 9, 11, 12, 13, 15, 16, 20, 21, 23, 25, 28], se parte de la hipótesis de que la solubilidad (s) de una sustancia puede relacionarse con la existencia de un solo equilibrio de solubilidad, generalmente del tipo de producto iónico



de donde se deduce una expresión para s similar a

$$s = \left[\frac{K_{ps}}{a^a b^b} \right]^{1/(a+b)}$$

Además, también incluyen la hipótesis de comportamiento ideal del sistema.

Los libros que consideran un tratamiento

ABSTRACT

Simplification to make simple calculations is highly used to teach general and analytical chemistry in undergraduate courses. But do we really know that oversimplification can give inconsistent solutions to chemical calculation problems? In this paper we discuss this topic over a common example of solubility calculation: iron (III) hydroxide in water at 25 °C.

INTRODUCCIÓN

El concepto de solubilidad es uno de los temas de mayor dificultad y menor comprensión para

NOTA DEL DIRECTOR: Los autores quieren agradecer al arbitraje por las múltiples discusiones y observaciones que hicieron posible la publicación de esta versión final del artículo.

* Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Departamento de Química. Apdo. Postal: 55-534, 09340 México, D.F.

Recibido: 15 de noviembre de 1991.
Aceptado: 3 de febrero de 1992.

intermedio al mismo tema [1, 6, 24, 26], no sólo plantean el equilibrio de solubilidad, sino un conjunto de equilibrios interferentes sobre los iones disueltos A y B, toman en cuenta posibles desviaciones al comportamiento ideal pero no incluyen los equilibrios de polinucleación en A.

Por último, las obras que utilizan un tratamiento avanzado en su exposición [3, 5, 8, 17], toman en cuenta todos los equilibrios de interferencia sobre los iones A y B, las especies polinucleares de A y B y las desviaciones al comportamiento ideal. Asimismo, son muy cuidadosos en citar las referencias consultadas para el desarrollo del tema.

Por otro lado, el valor de la constante del producto de solubilidad para una misma sustancia en los diferentes textos puede no coincidir, lo que lleva a diferentes resultados para la solubilidad de esa sustancia. Por ejemplo el pK_{ps} del hidróxido de hierro (III) en las obras consultadas aparece desde un valor de 35.0 [1], hasta otro de 41.5 [3] para una fuerza iónica de cero y una temperatura de 25 °C. Esto puede deberse a la fuente que cada autor consultó durante la elaboración de su libro, ya que en cada una el valor encontrado experimentalmente para una constante fisicoquímica en particular depende de las técnicas utilizadas, de la precisión de las determinaciones y de los modelos utilizados para interpretar las propiedades de un sistema.

Esta diversidad de presentaciones y de datos (que no sólo se da en los textos sino también en los cursos), es una de las causas que origina conflictos de aprendizaje en los alumnos.

Aunque anteriormente ya se han escrito artículos en donde se discuten los inconvenientes de presentaciones simplificadas al tema de solubilidad (Meites *et al.*, 1966; Chaston, 1975; Berndt y Stearns, 1975; Hugus y Hentz, 1985), los autores del presente trabajo consideran que en nuestro país no hay conciencia suficiente al respecto.

Este artículo presenta una breve discusión acerca de los errores que comúnmente se cometen al sobresimplificar la descripción del estado de equilibrio en una solución saturada, tomando como ejemplo el caso del hidróxido férrico.

Para darle unidad al presente trabajo se decidió utilizar el conjunto de datos de hidrólisis

Este artículo intenta advertir, a docentes y estudiantes, acerca de los inconvenientes de la sobresimplificación de un sistema químico, cuando no se señalan con claridad cuáles son las hipótesis que se están haciendo en una disertación.

del hierro (III) que se encuentran en el libro de Baes y Mesmer (1976), por ser uno de los juegos de datos de mayor confiabilidad en la actualidad. Por otra parte, se considerará que la fuerza iónica de una solución acuosa saturada de hidróxido férrico es igual a cero que, como se verá posteriormente, es una buena aproximación.

Sólo para el caso de la constante del producto de solubilidad del $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ decidió usarse el dato de $pK_{ps} = 37.4$ que se encuentra en el libro de Skoog y West (1989), con el fin de establecer las comparaciones en los cálculos de la solubilidad del hidróxido férrico con

mayor facilidad. La nomenclatura utilizada para las constantes de solubilidad se representan por K_s con ciertos subíndices numéricos para diferenciarlas.

DESARROLLO

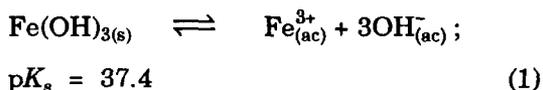
Un problema típico en el cálculo de la solubilidad es el siguiente (Cf. Ayres, 1970. Problema 6-2, p. 110):

■ Pregunta

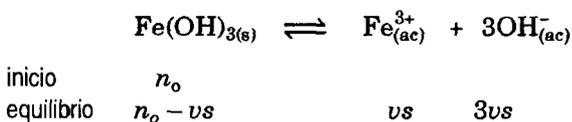
¿Cuál es la solubilidad del hidróxido férrico en agua pura a 25 °C?

Respuesta 1: Una respuesta típica de un libro de química general.

Considerando que el $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ se disuelve según el equilibrio:



se puede hacer la siguiente tabla para determinar el estado de equilibrio del sistema



siendo n_0 la cantidad de sustancia inicial del hidróxido férrico, v el volumen de la solución en el equilibrio y s la solubilidad de dicho hidróxido. Así

$$s = [\text{Fe}_{(ac)}^{3+}] = \frac{1}{3} [\text{OH}_{(ac)}^{-}]$$

$$10^{-37.4} = 27s^4$$

$$s = \left[\frac{10^{-37.4}}{27} \right]^{\frac{1}{4}} = 10^{-9.71} \text{ M} = 1.96(10^{-10}) \text{ M}$$

□ **Respuesta 1**

La solubilidad del hidróxido férrico en agua pura a 25 °C es:

$$s = 1.96(10^{-10}) \text{ M.}$$

DISCUSIÓN DE LA RESPUESTA 1

Aquí termina la respuesta en los libros de química general, **sin hacer ninguna observación adicional acerca de la validez del resultado**. Esto no es conveniente, porque deben verificarse primero las hipótesis (formuladas explícita o implícitamente) durante el procedimiento de solución al problema.

Así pues, en este caso puede verse que $[\text{OH}^-] = 3s = 3[1.96(10^{-10})] = 5.88(10^{-10}) \text{ M}$, por lo que $\text{pOH} = -\log [5.88(10^{-10})] = 9.23$; y como

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (2)$$

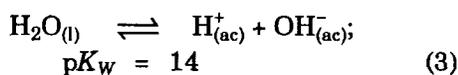
entonces

$$\text{pH} = 14.0 - 9.23 = 4.77$$

En este caso, la respuesta dada al problema dice que el medio debe de ser ácido pero, ¿cómo es esto posible? Si se está suponiendo que el $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ sólo aporta OH^- al medio, éste debería ser básico. ¿Por qué aparece esta contradicción?

Respuesta 2: Una respuesta más elaborada.

Lo que ocurre es que, por ser acuosa la solución, no sólo está presente el equilibrio (1) en el sistema, sino también existe el equilibrio de autoprotólisis del agua (que se considerara **implícitamente** en la ecuación (2), de la respuesta anterior).



(Cf. Skoog y West, 1989. Ejemplo 5.6, p.112-113).

Siguiendo entonces a Skoog y West (1989), por el balance de carga en la solución:

$$3[\text{Fe}^3+_{(ac)}] + [\text{H}^+_{(ac)}] = [\text{OH}^-_{(ac)}] \quad (4)$$

Para resolver el problema en forma aproximada se formula la

□ **Hipótesis 1:** $3[\text{Fe}^3+_{(ac)}] \gg [\text{H}^+_{(ac)}]$

Si $3[\text{Fe}^3+_{(ac)}] \gg [\text{H}^+_{(ac)}]$ y, de acuerdo a la ecuación

(4), $3[\text{Fe}^3+_{(ac)}] \approx [\text{OH}^-_{(ac)}]$, se concluye que (ver respuesta 1)

$$s \approx [\text{Fe}^3+_{(ac)}] = \frac{1}{3} [\text{OH}^-_{(ac)}] = 1.96(10^{-10}) \text{ M}$$

y entonces

$$[\text{H}^+_{(ac)}] \approx \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-_{(ac)}]} = \frac{10^{-14}}{5.88(10^{-10})} = 10^{-4.77} \text{ M}$$

¡lo que contradice totalmente la hipótesis 1!

Por lo tanto, la hipótesis 1 es incorrecta y la respuesta 1 es falsa.

Es por ello que debe formularse la

□ **Hipótesis 2:** $3[\text{Fe}^3+_{(ac)}] \ll [\text{H}^+_{(ac)}]$

Si $3[\text{Fe}^3+_{(ac)}] \gg [\text{H}^+_{(ac)}]$ y, de acuerdo a la ecuación (4),

$$[\text{H}^+_{(ac)}] \approx [\text{OH}^-_{(ac)}]$$

$$[\text{H}^+_{(ac)}] \approx \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ M}$$

por lo que

$$s \approx [\text{Fe}^3+_{(ac)}] = \frac{K_s}{[\text{OH}^-_{(ac)}]^3} = \frac{10^{-37.4}}{(10^{-7.0})^3} = 10^{-16.4} \text{ M} = 3.98(10^{-17}) \text{ M}$$

Como $3[\text{Fe}^3+_{(ac)}] = 10^{-15.92} \text{ M} \ll 10^{-7.0} \text{ M} = [\text{H}^+_{(ac)}]$, la hipótesis 2 se verifica y la respuesta debe ser cierta.

Por lo tanto, se ha deducido la

□ **Respuesta 2:** La solubilidad del hidróxido férrico en agua pura a 25 °C es:

$$s = 3.98(10^{-17}) \text{ M.}$$

DISCUSIÓN DE LA RESPUESTA 2

Este procedimiento de solución formula explícitamente tanto la existencia del equilibrio de autoprotólisis del agua como las hipótesis que permiten poner a prueba la validez de las mismas, por un razonamiento lógico de reducción al absurdo.

Esto demuestra que la respuesta 2 es auto-consistente con la hipótesis 2. Así pues, las fuentes de error de esta respuesta sólo pueden considerarse extrínsecamente al planteamiento del problema; esto es, hipótesis que hayan sido formuladas implícitamente, aun sin el conocimiento del que ha planteado el problema.

Si se revisa un poco más a fondo el asunto, en algunos libros de química general y de química analítica se menciona la hidrólisis de los

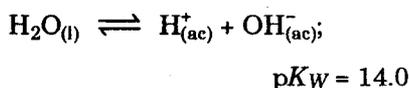
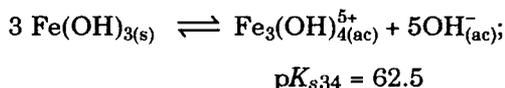
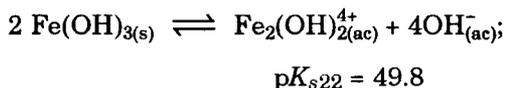
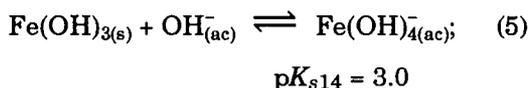
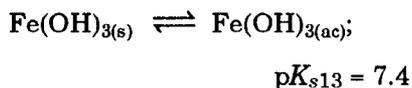
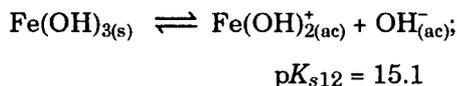
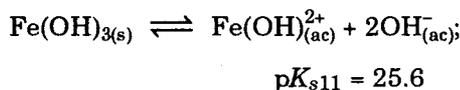
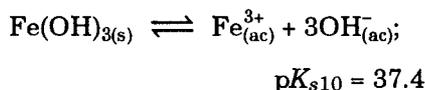
cationes (que es responsable de la redisolución de los óxidos y de los hidróxidos anfóteros al hacer más básico el medio).

Así, Baes y Mesmer (1976) informan que el ion $\text{Fe}_{(\text{ac})}^{3+}$ puede hidrolizarse, dando lugar a las especies $\text{Fe}(\text{OH})_{(\text{ac})}^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{ac})}^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{ac})}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{4(\text{ac})}^-$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_{2(\text{ac})}^{4+}$ y $\text{Fe}_3(\text{OH})_{4(\text{ac})}^{5+}$. ¡Y ninguna de estas especies se ha considerado al dar la respuesta 2!

Además, este procedimiento de solución podría clasificarse más dentro de la lógica formal que dentro de la química; esto es, en este caso se utilizan poco los conocimientos de la química en solución para justificar las hipótesis de partida.

Respuesta 3: Una respuesta "más cercana a la realidad".

Así, al disolverse suficiente hidróxido férrico en agua, a 25 °C, se llega al equilibrio termodinámico de una solución saturada multicomponente y multirreaccionante, que puede describirse mediante los equilibrios de solubilidad y autoprotólisis



Es necesario aclarar que los datos de pK_{sij} que se presentan en el conjunto de equilibrios (5), mostrado anteriormente, fue obtenido por

medio de la ley de Hess, combinando el equilibrio del producto iónico —dato de Ayres (1985)— con los equilibrios de complejación —que se encuentran en el libro de Baes y Mesmer (1976).

En este caso, y de acuerdo al conjunto de equilibrios (5), la solubilidad del hidróxido férrico en agua es

$$s = [\text{Fe}_{(\text{ac})}^{3+}] + [\text{FeOH}_{(\text{ac})}^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{ac})}^+] + [\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{ac})}] + [\text{Fe}(\text{OH})_{4(\text{ac})}^-] + 2[\text{Fe}_2(\text{OH})_{2(\text{ac})}^{4+}] + 3[\text{Fe}_3(\text{OH})_{4(\text{ac})}^{5+}] \quad (6)$$

en tanto que la ecuación de balance de carga queda

$$3[\text{Fe}_{(\text{ac})}^{3+}] + 2[\text{FeOH}_{(\text{ac})}^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{ac})}^+] + 4[\text{Fe}_2(\text{OH})_{2(\text{ac})}^{4+}] + 5[\text{Fe}_3(\text{OH})_{4(\text{ac})}^{5+}] + [\text{H}_{(\text{ac})}^+] = [\text{OH}_{(\text{ac})}^-] + [\text{Fe}(\text{OH})_{4(\text{ac})}^-] \quad (7)$$

Considerando que el hidróxido férrico es una sustancia bastante insoluble, por los valores de las constantes de solubilidad de los equilibrios mostrados en (5), se puede formular la

□ Hipótesis 3

$$3[\text{Fe}_{(\text{ac})}^{3+}] + 2[\text{FeOH}_{(\text{ac})}^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{ac})}^+] + 4[\text{Fe}_2(\text{OH})_{2(\text{ac})}^{4+}] + 5[\text{Fe}_3(\text{OH})_{4(\text{ac})}^{5+}] \ll \ll [\text{H}_{(\text{ac})}^+] \quad \text{y} \quad [\text{OH}_{(\text{ac})}^-] \gg [\text{Fe}(\text{OH})_{4(\text{ac})}^-]$$

Si la hipótesis 3 es cierta, entonces es cierto que

$$[\text{H}_{(\text{ac})}^+] \approx [\text{OH}_{(\text{ac})}^-]$$

y entonces

$$[\text{OH}_{(\text{ac})}^-] \approx \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ M}$$

Por lo tanto, se pueden calcular las concentraciones de equilibrio de todas las especies en la solución saturada

$$[\text{Fe}_{(\text{ac})}^{3+}] = \frac{10^{-37.4}}{(10^{-7})^3} = 10^{-16.4} \text{ M}$$

$$[\text{FeOH}_{(\text{ac})}^{2+}] = \frac{10^{-25.6}}{(10^{-7})^2} = 10^{-11.6} \text{ M}$$

$$[\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{ac})}^+] = \frac{10^{-15.1}}{10^{-7}} = 10^{-8.1} \text{ M}$$

$$[\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{ac})}] = 10^{-7.4} \text{ M}$$

$$[\text{Fe}(\text{OH})_{4(\text{ac})}^-] = 10^{-3.0}(10^{-7.0}) = 10^{-10.0} \text{ M}$$

$$[\text{Fe}_2(\text{OH})_{2(\text{ac})}^{4+}] = \frac{10^{-49.8}}{(10^{-7})^4} = 10^{-21.8} \text{ M}$$

$$[\text{Fe}_3(\text{OH})_{4(\text{ac})}^{5+}] = \frac{10^{-62.5}}{(10^{-7})^5} = 10^{-27.5} \text{ M}$$

De esta forma, la hipótesis 3 es sólo parcialmente cierta porque, si bien

$$[\text{OH}_{(\text{ac})}^-] = 10^{-7.0} \text{ M} \gg 10^{-10.0} \text{ M} = [\text{Fe}(\text{OH})_{4(\text{ac})}^-]$$

también ocurre que

$$\begin{aligned} & 3[\text{Fe}_{(\text{ac})}^{3+}] + 2[\text{FeOH}_{(\text{ac})}^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{ac})}^+] + \\ & 4[\text{Fe}_2(\text{OH})_{2(\text{ac})}^{4+}] + 5[\text{Fe}_3(\text{OH})_{4(\text{ac})}^{5+}] = \\ & = 3(10^{-16.4}) \text{ M} + 2(10^{-11.6}) \text{ M} + 10^{-8.1} \text{ M} + \\ & 4(10^{-21.8}) \text{ M} + 5(10^{-27.5}) \text{ M} \approx \\ & \approx 10^{-8.1} \text{ M} < 10^{-7.0} \text{ M} = [\text{H}_{(\text{ac})}^+] \end{aligned}$$

y no mucho mayor que $[\text{H}_{(\text{ac})}^+]$ como se había supuesto.

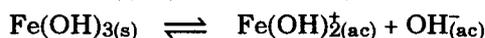
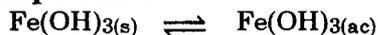
Por otra parte, de la ecuación (6) y de los cálculos de equilibrio mostrados en (8), se observa que

$$\begin{aligned} s &= [\text{Fe}_{(\text{ac})}^{3+}] + [\text{FeOH}_{(\text{ac})}^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{ac})}^+] + \\ & [\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{ac})}] + [\text{Fe}(\text{OH})_{4(\text{ac})}^-] + \\ & 2[\text{Fe}_2(\text{OH})_{2(\text{ac})}^{4+}] + 3[\text{Fe}_3(\text{OH})_{4(\text{ac})}^{5+}] \approx \\ & \approx [\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{ac})}^+] + [\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{ac})}] = \\ & = 10^{-8.1} \text{ M} + 10^{-7.4} \text{ M} = \\ & = 4.78(10^{-8}) \text{ M} \end{aligned}$$

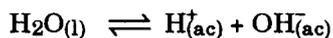
Aunque —como ya se demostró— la hipótesis 3 no es completamente válida, es posible que la importancia relativa de las especies (calculada a pH = 7.0 y mostrada anteriormente) sea similar a la que se obtendría al realizar un cálculo más preciso de la solubilidad; esto será cierto siempre y cuando el pH de equilibrio no esté demasiado lejos de 7.0.

Por lo tanto, como nuevo punto de partida, se puede proponer la

□ Hipótesis 4



y

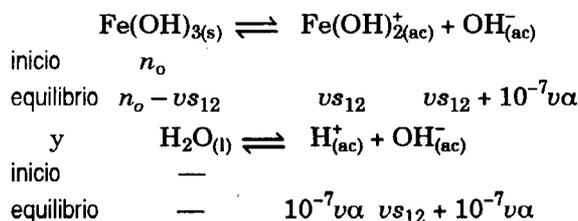


Aunque el modelo propuesto es de tres equilibrios, si la solución está saturada se ha visto en las ecuaciones (8) que, **independientemente del pH de la solución**, $[\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{ac})}] = 10^{-7.4} \text{ M}$.

Así pues, se puede proponer ahora un modelo simplificado con dos equilibrios químicos, y con las

especies $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$, $\text{H}_{(\text{ac})}^+$ y $\text{OH}_{(\text{ac})}^-$ y $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{ac})}^+$ según lo muestra el estudio anterior —ya que estas especies tienen una importancia grande dentro del sistema.

El modelo simplificado de dos equilibrios se propone de acuerdo al siguiente esquema (Pérez Arévalo, 1988). (Ver también Fritz, 1953; Chaston, 1975).



siendo $10^{-7} \alpha$ la concentración de protones que aparece en el equilibrio por la autoprotólisis del agua y s_{12} la concentración de saturación del ion $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{ac})}^+$ por la disolución del hidróxido férrico.

Hay que notar que en este caso se supone que la disolución del hidróxido férrico produce principalmente las especies $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{ac})}$ y $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{ac})}^+$. Esto es diferente a lo que se había supuesto en las respuestas 1 y 2, en donde se supone que se produce principalmente la especie $\text{Fe}_{(\text{ac})}^{3+}$.

Para encontrar la respuesta 3, debe entonces resolverse el sistema de ecuaciones simultáneas

$$Ks_{12} = 10^{-15.1} = s_{12}(s_{12} + 10^{-7} \alpha); \quad (9)$$

$$K_w = 10^{-14} = 10^{-7} \alpha (s_{12} + 10^{-7} \alpha)$$

La resolución de (9) puede encontrarse por aproximaciones sucesivas. En este trabajo se utilizó el programa QPRO —versión 3.00— de Borland para tal efecto.

Los valores que resuelven el sistema son:

$$\alpha = 0.9625, s_{12} = 10^{-8.12} \text{ M} = 7.65(10^{-9}) \text{ M},$$

$$\text{pH} = 7.02 \text{ y } \text{pOH} = 6.98.$$

Como se puede observar, en este caso la solución obtenida es prácticamente la misma que la encontrada con la hipótesis 3.

Por último, de acuerdo a la ecuación (6)

$$\begin{aligned} s &= [\text{Fe}_{(\text{ac})}^{3+}] + [\text{FeOH}_{(\text{ac})}^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{ac})}^+] + \\ & [\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{ac})}] + [\text{Fe}(\text{OH})_{4(\text{ac})}^-] + \\ & 2[\text{Fe}_2(\text{OH})_{2(\text{ac})}^{4+}] + 3[\text{Fe}_3(\text{OH})_{4(\text{ac})}^{5+}] \approx \\ & \approx [\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{ac})}^+] + [\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{ac})}] \\ & = 10^{-8.12} \text{ M} + 10^{-7.4} \text{ M} = \\ & = 4.74(10^{-8}) \text{ M} \end{aligned}$$

Se ha demostrado entonces que la hipótesis 3 es prácticamente cierta y se puede dar la

□ Respuesta 3

La solubilidad del hidróxido férrico en agua pura a 25 °C es

$$s \approx [\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{ac})}] + [\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{ac})}^+] = 4.74(10^{-8}) \text{ M}$$

DISCUSIÓN DE LA RESPUESTA 3

La respuesta 3, al igual que la respuesta 2 y a diferencia de la respuesta 1, es autoconsistente; pero, ¿qué factores no se han considerado todavía?

La respuesta 3 no ha considerado:

a) los efectos cinéticos que pueden afectar el valor de la solubilidad del hidróxido férrico y que son determinables experimentalmente;

b) Las diferentes variedades alotrópicas metastables que puede tener el hidróxido férrico; pues en este caso se ha trabajado con el dato de Skoog y West (1989) y en esa referencia no se informan las fuentes consultadas;

c) las desviaciones del sistema al comportamiento ideal, que deberían tratarse matemáticamente como coeficientes de actividad;

d) otras especies solubles que existan pero que no se hayan considerado;

e) tal vez otros factores importantes, que la ignorancia todavía no ha permitido identificar.

Así, para que la respuesta 3 pueda considerarse como "cercana a la realidad", ninguno de los efectos descritos en los cinco incisos anteriores debe tener una verdadera importancia en el sistema, sea porque el equilibrio se alcanza muy rápidamente, porque se conoce la variedad alotrópica con la que se cuenta (y se sabe que al menos puede alcanzar un equilibrio metastable), porque el conjunto de especies solubles incluidas es completo y porque la fuerza iónica es casi igual a cero.

DISCUSIÓN GENERAL

Las referencias [2, 9, 20, 23] dan un valor para la solubilidad del hidróxido férrico en agua esencialmente igual al de la respuesta 1 (salvo por el valor de pK_s utilizado). Esto es, dan una respuesta inconsistente al problema planteado.

Sólo las referencias [12] y [26] hacen un cálculo de solubilidad del hidróxido férrico en agua siguiendo el método presentado en la respuesta 2. Resulta paradójico que, pese a ser una respuesta autoconsistente, el valor de solubilidad obtenido es mucho menor a lo que se encuentra experimentalmente. Esto se debe a no considerar otras especies solubles presentes en el sistema, además del $\text{Fe}_{(\text{ac})}^{3+}$, que contribuyen más

a la solubilidad.

Las únicas referencias que se consideran con un tratamiento adecuado para los cálculos de solubilidad [3, 5, 8, 17] (equivalente al de la respuesta 3), como puede apreciarse, son pocas y generalmente se utilizan para enseñanza en el nivel posgrado.

En el caso de la respuesta 3, como en las respuestas 1 y 2, la hipótesis de que la fuerza iónica de una solución acuosa saturada de hidróxido férrico es igual a cero es cierta, porque la concentración de saturación del $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ es bastante pequeña —según los cálculos realizados.

Una de las principales críticas a la respuesta 3 es el valor de pK_{s10} utilizado, pues según informan Baes y Mesmer (1976), se han logrado identificar fundamentalmente dos variedades alotrópicas para el hidróxido férrico: el amorfo (variedad alotrópica metastable), con $pK_{s10} = 39.5$, y la fase α (estable termodinámicamente) con $pK_{s10} = 41.5$ (ambas en las condiciones consideradas en el planteamiento del problema). Sin embargo, la cinética de transformación del hidróxido férrico amorfo —según H. Lengweiler *et al.* (1961)— toma varios años; por lo que es posible estimar un valor de pK_s para el hidróxido férrico amorfo.

Rehaciendo los cálculos, utilizando fundamentalmente la metodología mostrada en la respuesta 3 pero con el valor del hidróxido férrico amorfo que se encuentra en la obra de Baes y Mesmer (1976), se obtiene un valor de $s \approx 3.79(10^{-10}) \text{ M}$. Según lo expuesto por Baes y Mesmer (1976), los autores del presente artículo consideran que el valor de la solubilidad del hidróxido férrico amorfo está en el intervalo:

$$10^{-9} \text{ M} < s < 10^{-10} \text{ M}.$$

En la Tabla 1 se muestran los resultados de solubilidad encontrados en el presente artículo y los que se encuentran considerando en todas las respuestas (1, 2 y 3) el valor de $pK_{s10} = 39.5$ para el hidróxido férrico amorfo.

Como puede observarse, el modelo químico seguido en la respuesta 3 siempre arroja resultados de solubilidad mayores que los obtenidos siguiendo los métodos (correspondientes a modelos más simplificados) de las respuestas 1 y 2.

Aparentemente la respuesta 1 da un valor de solubilidad más cercano al experimental (estimado con los datos de Baes y Mesmer (1976) a fuerza iónica de cero) pero esto sólo es debido a que el dato de $pK_{s10} = 37.4$ que se está usando hace que el valor obtenido —en forma fortuita— sea más cercano al experimental.

Al utilizar el valor de $pK_{s10} = 39.5$ —estimado por Baes y Mesmer (1976) para fuerza iónica cero— se observa que la respuesta 3 es más cercana a la realidad. La concordancia entre la solubilidad calculada en la respuesta 3 con la estimada a partir de los datos de Baes y Mesmer (1976) no es fortuita, porque los datos estimados por ellos a fuerza iónica cero provienen de los resultados experimentales de H. Lengweiler (1961).

La otra crítica importante a la respuesta 3 es que, posiblemente, las especies solubles consideradas en el libro de Baes y Mesmer (1976) pueden formar un conjunto incompleto. Sin embargo, hasta donde se sabe no se ha informado de otras especies solubles. (Cf. Martell y Smith (1975).)

Esto sólo demuestra que hay que revisar constantemente la literatura más actualizada para estar al corriente de los avances en un campo en particular.

El problema anterior es sólo un ejemplo de una gran cantidad de problemas propuestos en los libros y en los cursos de química general y de química analítica, en el tema de solubilidad. Muchos de ellos tienden a resolverse en forma parcial o incompleta (con un procedimiento de resolución parecido al de la respuesta 1 de este artículo) y **sin verificar la autoconsistencia** de la respuesta encontrada.

Prácticamente en todos estos casos los errores a la resolución de los problemas se presentan por una **sobresimplificación** (consciente o no) por parte de los docentes o de los estudiantes, sea porque no se consultó literatura actualizada, sea por tratar de simplificar al máximo los cálculos necesarios para resolver el problema o por no verificar posteriormente si las aproximaciones postuladas son autoconsistentes con la respuesta encontrada al problema.

Lo grave del asunto es que los temas se presentan, en los textos y cursos de química general y de química analítica, para estudiantes que todavía no tienen experiencia suficiente para darse cuenta de que hay una sobresimplificación en el tema que el libro desarrolla (o de que no la hay). Por lo tanto, al encontrar respuestas diferentes al mismo problema en diferentes libros se crea confusión, inseguridad y deformación conceptual en el estudiante promedio.

CONCLUSIONES

De todo el desarrollo anterior, a la pregunta: ¿cuál es la solubilidad del hidróxido férrico en agua pura a 25 °C?, los autores del presente artículo consideran:

— que la respuesta 1 es incorrecta (porque no

es autoconsistente) y **no debería aparecer en ningún libro ni debería considerarse como correcta en ningún nivel educativo.**

- que, aunque la respuesta 2 es parcialmente cierta (autoconsistente pero incompleta) podría aceptarse como adecuada para el inicio del nivel licenciatura, **siempre y cuando se señalaran explícitamente las aproximaciones que se están haciendo y se hiciera una crítica posterior a los resultados obtenidos mediante el cálculo.**
- que la respuesta 3 debería ser la respuesta común de cualquier profesional de la química en la actualidad.

Como puede verse, no siempre (y aún más, casi nunca) se puede dar una explicación sencilla al fenómeno de solubilidad de una sustancia. Es necesario tomar en cuenta todas las especies presentes en un sistema, de acuerdo a la información más actualizada posible.

Este artículo intenta advertir, a docentes y estudiantes, acerca de los inconvenientes de la sobresimplificación de un sistema químico, cuando no se señalan con claridad cuáles son las hipótesis que se están haciendo en una disertación.

Así pues, se recomienda a los docentes:

- 1) Acudir a la literatura más actualizada y especializada para conocer la información "más cercana a la realidad".
- 2) Señalar explícitamente las hipótesis aproximaciones e incertidumbres de error aceptables, en el enunciado del problema o en los primeros capítulos de un libro.
- 3) Verificar la autoconsistencia de la respuesta dada a cualquier problema.

Para terminar, queremos plantear el siguiente

■ **Problema:** ¿Podría usted decir, con precisión, cuál es el efecto de un ion común sobre la solubilidad de una sustancia? 

REFERENCIAS

1. Aráneo, A., *Química analítica cualitativa*, McGraw-Hill, Bogotá, 1981.
2. Ayres, G. H., *Análisis químico cuantitativo*, Prentice Hall, México, 1970.
3. Baes, Ch. F., and R. E. Mesmer, *The hydrolysis of cations*, Wiley, New York, 1976.
4. Berndt, A. F., and R. I. Stearns. *J. Chem. Ed.* **50**, 415 (1973).
5. Butler, J. N., *Ion equilibrium*, Addison-Wesley, New York, 1964.

6. Charlot, G., *Curso de química analítica general*, Vol. I, Toray-Masson, Barcelona, 1975.
7. Chaston, S. H. H., *J. Chem. Ed.* **52**, 206 (1975).
8. Day, R. A. y A. L. Underwood, *Química analítica cuantitativa*, 5a. ed., Prentice Hall Hispanoamericana, México, 1989.
9. Dick, J. G., *Química analítica*, El Manual Moderno, México, 1979.
10. Fritz, J. J., *J. Chem. Ed.* **30**, 442 (1953).
11. George, H. G., B. R. Hahn, y V. A. Hartkopf, *Química analítica cuantitativa*, Compañía Editorial Continental, México, 1984.
12. Gordus, A. A., *Química analítica*, Serie Schaum, McGraw-Hill Latinoamericana, Bogotá, 1987.
13. Hamilton, L. F., S. G. Simpson y D. W. Ellis, *Cálculos de química analítica*, 2a. ed., McGraw-Hill, México, 1981.
14. Hugus Jr, Z. Z. and F. C. Hentz Jr., *J. Chem. Ed.* **62**, 645 (1985).
15. Jones, W. N., *Textbook of general chemistry*, C. V. Mosby Co. London. 1969.
16. Keenan, Ch. W. and J. H. Wood, *General college chemistry*, Harper & Row, New York, 1969.
17. Laitinen, H. A. y W. E. Harris, *Análisis químico*, Reverté, Barcelona, 1982.
18. Lengweiler, H., W. Feiknecht and W. Buser, *Helv. Chim. Acta.* **44**, 796 (1961).
19. Meites, L., J. S. F. Pode and H. C. Thomas. *J. Chem. Ed.* **43**, 667 (1966).
20. Moore, J. W., W. Collins y W. G. Davies, *Química*, McGraw-Hill Latinoamericana, Bogotá, 1981.
21. Pauling, L., *General chemistry*, Freeman, San Francisco, 1970.
22. Pérez Arévalo, J. F., *Tesis de licenciatura*, Facultad de Química, UNAM, México, 1988.
23. Porterfield, W. W., *Concepts of chemistry*, W. W. Norton & Co., New York, 1972.
24. Ramette, G. W., *Equilibrio y análisis químico*, Fondo Educativo Interamericano, México, 1983.
25. Sienko, J. M. y A. R. Plane, *Química, principios y aplicaciones*, McGraw-Hill, México, 1979.
26. Skoog, D. A. y D. M. West, *Química analítica*, 4a. ed. McGraw-Hill, Madrid, 1989.
27. Smith, R. M. and A. E. Martell, *Critical stability constants*, Vol. 2, Plenum Press, New York, 1975.
28. Whitten, K. H. and K. D. Gailey, *Química general*, McGraw-Hill México, 1989.

TABLA 1

Comparación de los diferentes valores de la solubilidad del hidróxido férrico calculados según los diferentes métodos mostrados en el presente artículo.

| | Respuesta 1 | Respuesta 2 | Respuesta 3 | |
|--|---|------------------|------------------|-------------------------------|
| | Datos de Baes y Mesmer (1976) para las especies solubles y $pK_{s10} = 37.4$, encontrado en la obra de Skoog y West (1989) | | | Datos de Baes y Mesmer (1976) |
| Solubilidad del $Fe(OH)_{3(s)}$ en mol/L | $1.96(10^{-10})$ | $3.98(10^{-17})$ | $4.74(10^{-8})$ | $3.79(10^{-10})$ |
| | Datos de Baes y Mesmer (1976) para las especies solubles y $pK_{s10} = 39.5$, encontrado en la misma obra | | | Datos de Baes y Mesmer (1976) |
| Solubilidad del $Fe(OH)_{3(s)}$ en mol/L | $5.85(10^{-11})$ | $3.16(10^{-19})$ | $3.79(10^{-10})$ | $3.79(10^{-10})$ |

NOTA:

El valor experimental de la solubilidad del hidróxido férrico amorfo, según estimaciones de Baes y Mesmer (1976) a los datos de H. Lengweiler *et al.* (1961) para fuerza iónica cero, debe estar entre 10^{-9} M y 10^{-10} M.